ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

С.В. Матренин, Б.Б. Овечкин

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ

Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета

Издательство
Томского политехнического университета
2008

УДК 620.22–419.8(075.8)
ББК 30.36:35.71я73
М34

Матренин С.В.

М34 Композиционные материалы и покрытия на полимерной основе / С.В. Матренин, Б.Б. Овечкин. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 190 с.

Основное внимание в данном пособии уделено структуре, свойствам, переработке и применению основных видов современных полимерных материалов конструкционного и функционального назначения. Освещены общие вопросы физики и химии полимеров, рассмотрены также некоторые виды полимерных волокон, в том числе сверхпрочных высокомодульных. В приложениях представлены лабораторные работы по определению механических и тепловых характеристик полимерных материалов, справочная информация о марках и свойствах наиболее широко применяемых термопластичных полимеров.

Разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Материаловедение, наноматериалы и нанотехнологии» и предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 150600 «Материаловедение и технология новых материалов», по магистерской программе 150614 «Материаловедение и технологии наноматериалов и покрытий».

УДК 620.22–419.8(075.8)
ББК 30.36:35.71я73

Рецензенты

Доктор физико-математических наук, профессор ТГУ
С.Н. Кульков

Доктор технических наук, старший научный сотрудник
Института физики прочности и материаловедения СО РАН
С.В. Панин

© Матренин С.В., Овечкин Б.Б., 2008
© Томский политехнический университет, 2008
© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5

1. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ 6
1.1. Физико-химические свойства полимеров.....9
1.1.1. Молекулярная структура 9
1.1.2. Термомеханические свойства 13
1.1.3. Химическая стойкость 21
1.2. Механические свойства полимеров 23
1.2.1. Вязкоупругость 23
1.2.2. Прочность 27
1.2.3. Усталостная прочность и долговечность.....36
1.2.4. Ударная прочность 39
1.2.5. Твердость 41
1.2.6. Влияние температуры и влажности на прочность полимерных материалов.....42
1.3. Теплофизические свойства полимеров 45
1.3.1. Тепловое расширение, теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность.....46
1.3.2. Термостойкость и теплостойкость 51
1.4. Электрические свойства.....55
1.4.1. Диэлектрическая проницаемость.....56
1.4.2. Диэлектрические потери 57
1.4.3. Электрическая проводимость.....58
1.4.4. Электрическая прочность 62
1.5. Специальные свойства.....63
1.5.1. Коэффициент трения и износостойкость.....63
1.5.2. Виброакустические свойства 71
1.5.3. Огнестойкость 75

2. КОМПОНЕНТЫ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....80
2.1. Компоненты полимерных материалов 80
2.1.1. Наполнители 80
2.1.2. Пластификаторы.....84
2.1.3. Смазки и реологические добавки 84
2.1.4. Пигменты и красители.....85
2.1.5. Стабилизаторы и ингибиторы 85
2.1.6. Отвердители.....86
2.1.7. Антистатики и антисептики 88
2.2. Параметры переработки материалов 88
2.2.1. Термопласты 88
2.2.2. Реактопласты 91

3. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ СОВРЕМЕННЫХ ПЛАСТМАСС 95
3.1. Полиэтилен 95
3.2. Полипропилен 96
3.3. Фторопласты 97
3.4. Полистиролы 98
3.5. Поливинилхлорид 99
3.6. Полиметилметакрилат 100
3.7. Полиамиды 101
3.8. Полиформальдегид 102
3.9. Полимеры с повышенной теплостойкостью 103
3.10. Эпоксидные смолы 105
3.11. Фенопласты 106
3.12. Аминопласты 106
3.13. Кремнийорганические полимерные материалы 107
3.14. Армированные полимерные материалы 107

4. ПОЛИМЕРНЫЕ ВОЛОКНА 112
4.1. Волокна и нити общего назначения. Эластомерные нити 116
4.2. Высокопрочные технические нити 120

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 136

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Лабораторная работа 1. Определение прочностных и деформационных характеристик полимерных материалов 137
Контрольные вопросы 144
Список рекомендуемой литературы 144

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Лабораторная работа 2. Определение теплоемкости полимеров 145
Контрольные вопросы 151
Список рекомендуемой литературы 151

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Свойства термопластов 152

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ 189

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные органические материалы делятся на три группы синтетических материалов: полимеры, пластмассы и полимерные композиционные материалы (ПКМ). Общим для них является то, что их обязательной частью является полимерная составляющая, которая определяет основные физико-химические и технологические свойства материала. Полимерная составляющая представляет собой органическое высокомолекулярное вещество, полученное в результате химической реакции между молекулами исходных низкомолекулярных веществ – мономеров.

Полимерами называют высокомолекулярные вещества (гомополимеры), в которые могут быть введены добавки – стабилизаторы, ингибиторы, пластификаторы, смазки и т. д.

Пластмассами называются композиционные материалы на основе полимеров, содержащие дисперсные или коротковолокнистые наполнители и пигменты. Пластмассы представляют собой гетерофазные изотропные материалы.

ПКМ являются разновидностью пластмасс. Они отличаются тем, что в них используются не дисперсные, а волокнистые и листовые армирующие наполнители (волокна, ткани, ленты, монокристаллы). Это позволяет получать пластики с весьма высокими прочностными характеристиками.

Методы переработки полимерных материалов отличаются высокой технологичностью, минимальной энергоемкостью, возможностью получения за один цикл формования сразу нескольких изделий сложной формы, производительностью, высокой степенью автоматизации.

Вследствие перечисленных особенностей полимерные материалы получили исключительно широкое распространение и эффективно используются практически во всех отраслях мирового хозяйства. Мировой объем производства пластмасс к 2005 г. составил более 200 млн тонн. Основными производителями пластмасс являются США, Япония, Германия, Корея и Китай.

Около 90 % всего производства полимерных материалов приходится на несколько их разновидностей. Выпуск полиолефинов, полиэтилена низкой и высокой плотности (ПЭНП и ПЭВП) и полипропилена (ПП) составляет от 35 до 45 % общего объема производства, поливинилхлорида (ПВХ) – от 11 до 20 %, полистирола (ПС) – 9–13 %, полиамидов (ПА) – от 2 до 7 %. Доля производства эпоксидных смол (ЭС), ненасыщенных полиэфиров, полиэтилентерефталата (ПЭТФ), поликарбоната (ПК), полиацеталей составляет примерно 4 %.

1. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Свойства полимерных материалов разделяют на физико-механические, электрические, диэлектрические, специальные, физико-химические, химические и технологические. Определение этих свойств регламентировано соответствующими ГОСТами и ТУ РФ, а также стандартами ASTM. В табл. 1 приведены показатели свойств полимеров и их сокращенные обозначения.

Таблица 1

Показатели свойств полимерных материалов

Показатель	Обозначение	Размерность
Водопоглощение за 24 часа	W_{24}	%
Водопоглощение равновесное	W	%
Дипольный момент	μ	Кл·м
Изменение массы при выдержке в данной среде (степень набухания)	M	%
Среднечисловая молекулярная масса	$M_ч$	–
Среднемассовая молекулярная масса	$M_м$	–
Параметр растворимости	δ	$(кДж/м^3)^{0,5}$
Плотность	γ	$кг/м^3$
Показатель преломления	N^{20}_D	
Температура плавления	$T_{пл}$	°C
Температура разложения (деструкции)	$T_д$	°C
Температура стеклования	$T_с$	°C
Температура хрупкости	$T_{хр}$	°C
Коэффициент Пуассона	$\mu_п$	–
Модуль упругости при кручении	$E_{кр}$	$МН/м^2$
Модуль упругости при растяжении	$E_р$	$МН/м^2$
Модуль упругости при изгибе	$E_{изг}$	$МН/м^2$
Модуль упругости при сгибе	$E_{сг}$	$МН/м^2$
Модуль упругости при сжатии	$E_с$	$МН/м^2$
Модуль эластичности	$E_э$	$МН/м^2$
Напряжение при относительной деформации сжатия (ε, %)	σ_ε	$МН/м^2$
Относительное удлинение при пределе текучести	$\varepsilon_т$	%
Относительное удлинение при разрыве	$\varepsilon_р$	%
Остаточное относительное удлинение	$\varepsilon_{ост}$	%
Предел текучести при растяжении	$\sigma_{тр}$	$МН/м^2$

Продолжение табл. 1

Показатель	Обозначение	Размерность
Предел длительной прочности	$\sigma_{дл}$	МН/м^2
Разрушающее напряжение при растяжении	$\sigma_р$	МН/м^2
Разрушающее напряжение при сжатии	$\sigma_с$	МН/м^2
Разрушающее напряжение при изгибе	$\sigma_{изг}$	МН/м^2
Разрушающее напряжение при срезе (сдвиге)	$\sigma_{ср}$	МН/м^2
Твердость по Бринеллю	НВ	МН/м^2
Твердость по Роквеллу	$Н_р$	–
Твердость по Шору	$Н_ш$	–
Температура размягчения при изгибе при напряжении 0,45 МН/м^2	$Т_{0,45}$	°С
Температура размягчения при изгибе при напряжении 1,8 МН/м^2	$Т_{1,8}$	°С
Ударная вязкость по Изоду без надреза	$а_и$	кДж/м^2
Ударная вязкость по Изоду с надрезом	$а`_и$	кДж/м^2
Ударная вязкость по Шарпи без надреза	$а_ш$	кДж/м^2
Ударная вязкость по Шарпи с надрезом	$а`_ш$	кДж/м^2
Температура размягчения	$Т_{разм}$	°С
Теплоемкость	$с_р$	Дж/(гК)
Коэффициент линейного расширения	α	К$^{-1}$
Теплостойкость по Мартенсу	$Т_м$	°С
Теплостойкость по Вика	$Т_в$	°С
Теплопроводность	λ	Вт/(мК)
Коэффициент температуропроводности	$а_т$	м^2/с
Диэлектрическая проницаемость	ε_v	–
Тангенс угла диэлектрических потерь	$tg\delta_v$	–
Удельное объемное сопротивление	ρ_v	Ом·см
Удельное поверхностное сопротивление	ρ_s	Ом
Длительная электрическая прочность	$Е_{эл.дл}$	кВ/мм
Кратковременная электрическая прочность	$Е_{эл}$	кВ/мм
Горючесть	Г	
Износостойкость	Из	мм^3
Коэффициент прозрачности	$К_{пр}$	%
Коэффициент трения по стали	Ѳ	
Коэффициент диффузии	Д	м^2/с
Коэффициент проницаемости	Р	м^{3}м^2/(с·кг)

Окончание табл. 1

Показатель	Обозначение	Размерность
Коэффициент сорбции	S	$м^3/кг$
Время цикла	$\tau_ц$	с
Время выдержки под давлением	$\tau_Р$	с
Время выдержки без давления	$\tau_{охл}$	с
Давление при переработке	$Р_{уд}$	МПа
Кислородный индекс	КИ	%
Количество включений, не более	В	шт.
Массовая доля атактической фракции, не более	Ат	%
Массовая доля золы	З	%
Массовая доля изотактической фракции, не менее	Ит	%
Массовая доля летучих, не более	Л	%
Массовая доля экстрагируемых веществ	$М_{экстр}$	%
Массовая доля хлора	Х	%
Насыпная плотность	$\gamma_н$	$кг/м^3$
Отклонение массовой доли стабилизаторов от указанной в рецептуре	$М_{ст}$	%
Показатель текучести расплава с указанием условий определения (нагрузки и температуры)	$ПТР_{Р,Т}$	г/10 мин
Разброс показателей для текучести расплава в пределах партии, не более	ПТР	%
Стойкость к термоокислительному старению	$Ст_о$	ч
Стойкость к растрескиванию	$Ст_р$	ч
Стойкость к фотоокислительному старению	$Ст_ф$	ч
Температура прессования	$Т_п$	°С
Температура литья	$Т_л$	°С
Температура экструзии	$Т_э$	°С
Температура формования	$Т_ф$	°С
Другие показатели и сокращения: огнестойкость – Ог; внешний вид и гранулометрический состав – ВГ; чистота поверхности – ЧП; цвет – Ц; высшая категория качества – Вкк; высший сорт – Пкк; первая категория качества – 1 с; вторая категория качества – 2 с.		

1.1. Физико-химические свойства полимеров

Для полимеров характерна неопределенность в значениях температур фазовых переходов, молекулярных масс (ММ), физико-механических и других характеристиках, в отличие от низкомолекулярных веществ. Это обусловлено самой природой полимеров. Если 1 моль низкомолекулярного вещества содержит $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ одинаковых молекул, то для полимера – это совокупность различных молекул. Макромолекулы полимера различаются по длине, конфигурации и конформации. Поведение полимерных материалов при переработке и эксплуатации можно описать термомеханической зависимостью в координатах «температура–напряжение (усилие)», имеющей реперные точки. Эти точки определяют фазовые переходы в полимерах и переходы из одной конформации в другую.

1.1.1. Молекулярная структура

Главная особенность полимеров заключается в цепном строении молекул, состоящих из многократно повторяющихся структурных групп (звеньев). Звенья представляют собой низкомолекулярные вещества (мономеры), молекулы которых в определенных условиях соединяются друг с другом в результате химической реакции. ММ макромолекулы полимера определяется степенью полимеризации мономеров:

$$nM = MM, \qquad (1)$$

где n – число звеньев (молекул мономера), M – ММ мономера.

В зависимости от значений M и n ММ полимеров может изменяться в широких пределах: от 100 до 15 000 000.

По величине ММ полимеры разделяют на:

- олигомеры – ММ < 5000
- полимеры – 5000 < ММ < 500 000
- высокомолекулярные полимеры – 500 000 < ММ < 1 000 000
- сверхвысокомолекулярные полимеры – ММ > 1 000 000.

Ко второй группе принадлежит абсолютное большинство разновидностей полимеров. Свойства олигомеров существенно зависят от ММ и, следовательно, от степени полимеризации. Основные физические параметры полимеров (прочность, теплопроводность, дилатометрические характеристики, характеристические температуры) остаются практически постоянными. ММ полимеров влияет на их технологические и эксплуатационные свойства. Она в значительной мере определяется технологией синтеза полимеров.

ММР отражает неоднородность полимера по ММ составляющих его макромолекул. Значение ММР зависит от технологии производства полимера, характеризующейся различиями условий химической реак-

ции полимеризации (температура синтеза, длительность реакции, давление). Любой полимер представлен набором отдельных фракций, состоящих из макромолекул, отличающихся ММ. Например, в полиэтилене со средней ММ = 50 000 присутствуют макромолекулы с ММ в 20 000, 30 000, 70 000 и 100 000. Процентное соотношение фракций в объеме полимера оказывает существенное влияние на комплекс его свойств. Чем уже интервал ММР, тем определеннее его технологические и эксплуатационные характеристики.

Макромолекулы полимеров подразделяются на линейные, разветвленные и сетчатые (рис. 1).

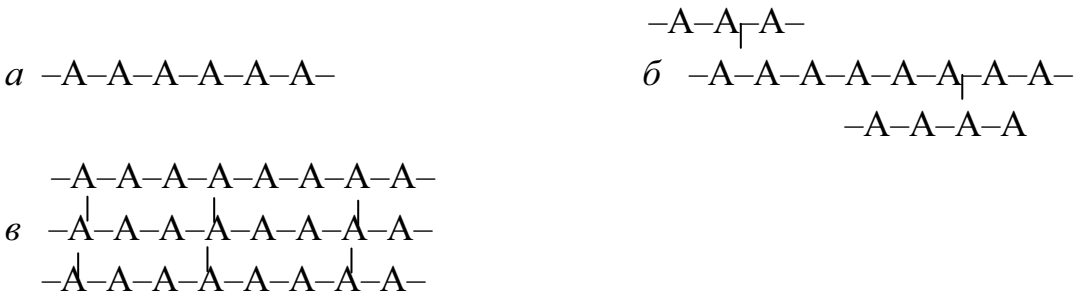

Рис. 1. Структура макромолекул полимеров:
а – линейная; б – разветвленная; в – сетчатая

Соответственно полимеры с той или иной структурой макромолекул называются линейными, разветвленными или сетчатыми. Структура макромолекул полимеров определяет их поведение при нагреве и охлаждении.

Термопластичные полимеры (термопласты) состоят из макромолекул, соединенных между собой связями межмолекулярного взаимодействия. Энергия этих связей составляет 10–40 кДж/моль. При нагревании полимера межмолекулярные связи разрываются, при охлаждении происходит их восстановление. Связь в цепи макромолекулы является ковалентной, ее энергия составляет 200–460 кДж/моль. При нагревании термопласта до температуры плавления ковалентные связи не разрываются, вследствие чего сохраняется химическое строение макромолекул. При охлаждении расплава межмолекулярные связи полимера восстанавливаются. Поэтому технология термопластов основана на формовании изделий из расплава с его последующим охлаждением и затвердеванием, допуская многократную переработку. Это позволяет возвращать в производственный цикл отходы производства и брак.

Термореактивные полимеры (реактопласты) состоят из макромолекул, соединенных поперечными ковалентными связями. Их структура является сетчатой. Нагрев реактопластов приводит не к расплавлению, а к разрушению пространственной сетки. Поэтому реактопласты допус-

кают лишь однократную переработку в изделия, в результате которой формируется сетчатая (сшитая) структура полимера.

Сополимеры содержат в основной макроцепи звенья из двух или более различных мономеров. Если звенья двух мономеров А и В соединены в главной цепи неупорядоченно: –А–В–А–В–В–А–А–, то такой сополимер называется статистическим. Если звенья мономеров А и В располагаются в порядке, например –А–В–А–В–В–В–А–, то такой сополимер называется блоксополимером. Если блоки одного из мономеров присоединены в виде ветвлений к макроцепи из другого мономера

```
     –В–В–В–
     |
–А–А–А–А–А–А–А–А–
                |
                –В–В–В–В,
```

то такой сополимер называется привитым.

Сополимеризация позволяет формировать те или иные характеристики получаемых полимеров. Например, введение в макроцепь фторолефина этилена позволяет получить материал, который, в отличие от фторопласта способен плавиться и перерабатываться в изделия подобно полиэтилену. Сложным сополимером является акрилонитрилбутадиен-стирольный пластик (АБС), получаемый сополимеризацией стирола с акрилонитрилом и бутадиеном.

В результате действия межмолекулярных сил в полимерах возникает надмолекулярная структура. По виду надмолекулярной структуры полимеры разделяют на три группы:

- кристаллические полимеры, они содержат более 70 % кристаллических надмолекулярных структур – кристаллитов;
- частично-кристаллические полимеры, они содержат кристаллическую фазу в количестве 25–60 %;
- аморфные полимеры, в них кристаллическая фаза отсутствует.

Полимеры с линейной структурой макромолекул образуют кристаллические структуры (полиэтилен, ПП, фторопласт, некоторые ПА). Полимеры с разветвленным строением макромолекул, т. е. с затрудненной подвижностью линейных макроцепей образуют аморфно-кристаллическую структуру. Например, полиэтилен, получаемый синтезом при высоком давлении, в главных цепях которого присутствуют многочисленные ответвления, может содержать до 70 % аморфной фазы.

Кристаллические и частично-кристаллические полимеры являются термопластами.

Аморфную надмолекулярную структуру имеют реактопласты, а также ряд термопластов, например, полиметилметакрилат (ПММА), ПС, ПК и др.

Различные виды надмолекулярной структуры полимеров показаны на рис. 2. Макромолекула, многократно повернутая на 180° и сложенная таким образом, что ее соседние участки примыкают друг к другу, образует пачку. Формирование надмолекулярной структуры начинается с образования пачек. Их размеры не превышают долей нанометра. Они могут присутствовать в любых термопластах. На следующей стадии формирования надмолекулярной структуры происходит агрегирование пачек в фибриллы, затем фибрилл в ламели или сферолиты (рис. 2, *а–г*).

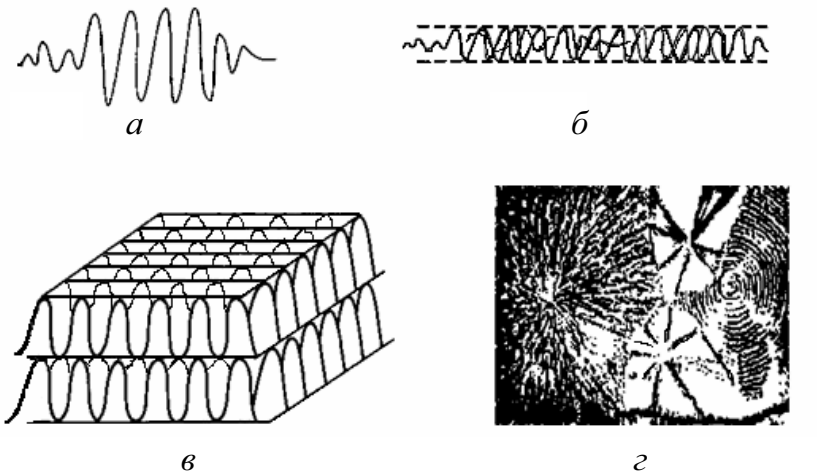

Рис. 2. Формирование надмолекулярной структуры в полимерах: а – пачка; б – фибрилла; в – ламель; г – сферолиты

Формирование надмолекулярной структуры сопровождается образованием структурной микрогетерогенности, сущность которой заключается в следующем: в кристаллах полимера укладка макромолекул компактная, поэтому плотность кристаллической фазы выше плотности межкристаллитных зон, заполненных неупорядоченными макромолекулами и выше плотности аморфной фазы. В табл. 2 приведены значения средней плотности некоторых полимеров $\rho_{ср}$, плотности кристаллической $\rho_{кр}$ и аморфной $\rho_{ам}$ фаз некоторых полимеров. Кристаллы в полимерах характеризуются значительной дефектностью, обусловленной структурой макромолекул, молекулярной полидисперсностью и разделены неупорядоченными межструктурными зонами.

Т. к. плотность полимера в межкристаллической зоне ниже, чем у кристалла, то под действием внешнего механического нагружения материал разрушается в первую очередь по этим низкоплотным участкам, т. е. структурная гетерогенность снижает прочностные характеристики полимеров.

Таблица 2

Плотность некоторых полимеров

Полимер	$\rho_{ср}$, г/см^3	$\rho_{кр}$, г/см^3	$\rho_{ам}$, г/см^3
ПЭНП	920–930	990	850
ПЭВП	940–960	1000	850
ПВХ	1140	1450	1100
ПЭТФ	1380	1450	1330

В аморфных термопластах структура представлена пачками, которые образуются при складывании макромолекулы и параллельном расположении сегментов соседних макромолекул.

Надмолекулярная структура жестких реактопластов выражается в виде сгущений и разряжений пространственной молекулярной сетки (рис. 3).

Сгущения характеризуются увеличенной густотой сетки, имеют изометричную форму и поэтому называются глобулами. Размеры глобул не превышают 10–15 нм. Глобулы разделены участками с меньшей плотностью пространственной сетки. Разрушение густосетчатых реактопластов всегда происходит по межглобулярному пространству.

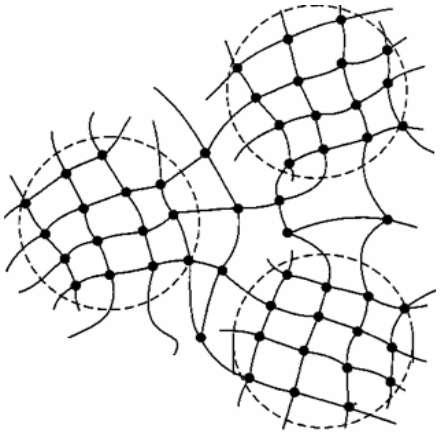

Рис. 3. Надмолекулярная структура сетчатого полимера

1.1.2. Термомеханические свойства

В зависимости от температуры полимеры могут находиться в различных физических состояниях. Характер перехода из одного состояния в другое зависит от химического строения полимера и его структуры. Термомеханические свойства отражают деформационное поведение образца полимерного материала, нагруженного постоянным по величине напряжением при изменении температуры. Полученные количественные зависимости являются графиками, построенными в координатах «температура–деформация». Такие графические зависимости называются термомеханическими кривыми (ТМК), а метод их получения – термомеханическим анализом.

ТМК различных полимеров представлены на рис. 4. ТМК кристаллизующегося полимера имеет вид *а,* для аморфного термопласта кривая имеет вид *б.* На ней наблюдается участок (плато) высокоэластического состояния. Кривая *в* отражает термомеханические свойства сетчатого аморфного по-

лимера, его нагревание завершается термомеханической деструкцией ($T_д$). При $T < T_р$ все полимеры находятся в твердом состоянии, при $T > T_{пл}$ термопласты становятся жидкими, вязкотекучими, в интервале температур $T_р < T < T_{пл}$ ($T_д$) полимерные материалы размягчены.

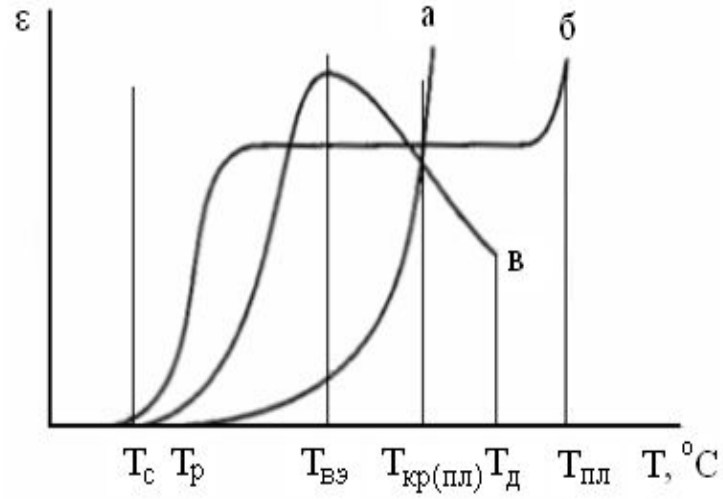

Рис. 4. Термомеханические кривые полимеров:
а – кристаллический термопласт; б – аморфный термопласт;
в – аморфный сетчатый реактопласт.
Температуры: T_c – стеклования; $T_р$ – размягчения; $T_{кр(пл)}$ – кристаллизации (плавления); $T_д$ – деструкции, $T_{пл}$ – плавления

Термомеханический анализ является одним из основных методов исследования полимерных материалов. По ТМК устанавливают аморфность или кристалличность полимера, оценивают влияние пластификаторов и наполнителей, определяют характерные температуры, такие как температуры стеклования, размягчения, перехода в высокоэластическое состояние, деструкции, плавления и кристаллизации.

Термомеханический анализ широко используется и при разработке технологический полимерных материалов. По ТМК возможно оценить влияние условий технологического процесса полимера на его свойства, корректировать температурные условия получения термопластов, оптимизировать режимы формования изделий из расплава и из заготовок, оценить влияние морфологии и физико-химических свойств армирующих волокнистых наполнителей на термодеформационное поведение угле- и стеклопластиков. Решение таких важных задач требует соблюдения ряда условий.

1. Неизменность химического и физического строения полимера.

Это требование предполагает, что при испытаниях, например, термореактивных пластмасс, не должно происходить их доотверждения, физическая структура аморфных и частично кристаллических полимеров должна быть стабильной, что достигается тщательной подготовкой образцов (предварительное термостатирование и медленное отпускание).

2. Неизменность химического и фазового состава и морфологии полимерного материала.

Это условие предполагает, что в процессе снятия ТМК не должно происходить выпотевания из пластмассы пластификаторов и добавок, их разложения; в образце не должно изменяться относительное положение частиц наполнителя, особенно волокнистого или тканого.

3. Завершенность релаксационных процессов.

Требование завершенности релаксационных процессов предполагает, что при снятии ТМК материал должен находиться в состоянии, близком к равновесному. Деформация, как функция температуры, должна развиваться медленно, скорость нагрева не должна превышать 2 град/мин.

4. Постоянство условий напряженного состояния по всему объему образца.

Это требование предполагает, что образец должен испытывать один вид напряженного состояния по всему объему, т. е. это может быть, например, напряжение сжатия или растяжения. Значение напряжения должно быть постоянным. Следовательно, геометрическая форма образца при испытании должна быть неизменной (исключение возникновения бочкообразности или шейки). Напряжение изгиба, являющееся комбинацией напряжений сжатия и растяжения, не обеспечивает корректность испытания.

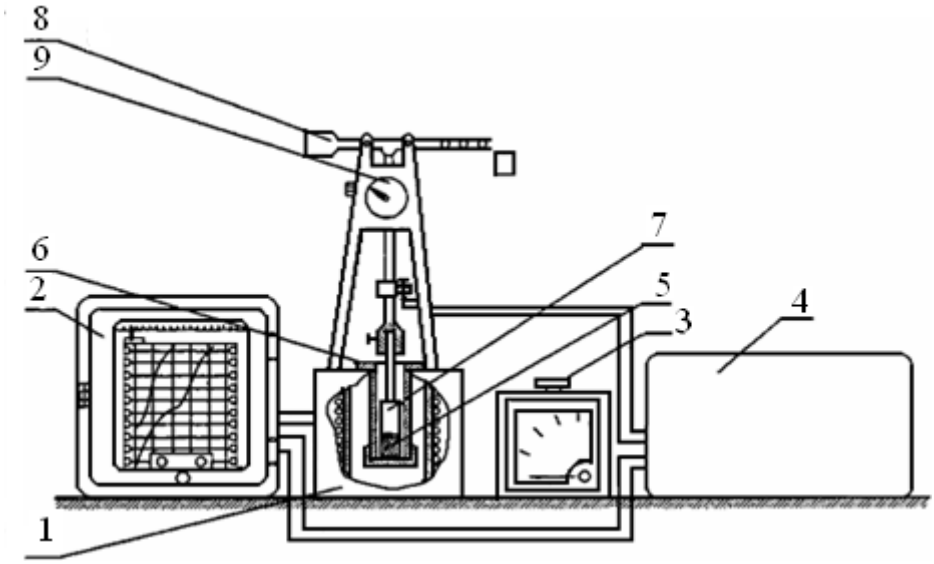

Рис. 5. Схема установки для снятия ТМК полимеров:

1 – консистометр; 2 – потенциометр; 3 – трансформатор; 4 – тензостанция; 5 – образец; 6 – патрон; 7 – наконечник; 8 – рычаг; 9 – индикатор

Установка для термомеханического анализа (рис. 5) состоит из модифицированного консистометра Хепплера (*1*) и измерительно-

регулирующей аппаратуры: электронного потенциометра ЭПП-09 (*2*), лабораторного трансформатора (*3*) и тензостанции (*4*). Образец (*5*), помещенный в камеру консистометра, нагревается электрообогревателем со скоростью, например, 2 град/мин. Его нагружение осуществляется рычажным устройством консистомера. Для замера деформации используют тензобалку и тензоусилитель. Сигналы от термопары и тензометрического устройства передаются на каналы потенциометра и записываются на диаграммной ленте в виде двух кривых (температуры и деформации). Образец в виде цилиндра диаметром 10 мм и высотой не менее 10 мм устанавливают в патроне (*6*) и прижимают наконечником (*7*). Затем опускают рычаг (*8*) и нагружают его выбранным грузом. Порядок выбора груза указан ниже. Для контроля работы электронного устройства, а также при работе «вручную» можно использовать механический индикатор (*9*), установленный в корпусе консистометра.

У аморфных термопластов на ТМК (рис. 6) присутствует область высокоэластического состояния в виде, так называемого, плато. Следует отметить, что экспериментальное выявление плато сопряжено с определенными сложностями, поскольку модуль высокоэластичности ($E_{вэ}$) по крайней мере в 100 раз меньше модуля упругости полимера в твердом состоянии. Если не учитывать эту особенность и проводить испытания при нагрузках, вычисленных по свойствам твердого полимера, то переход его в такое состояние можно просто не заметить.

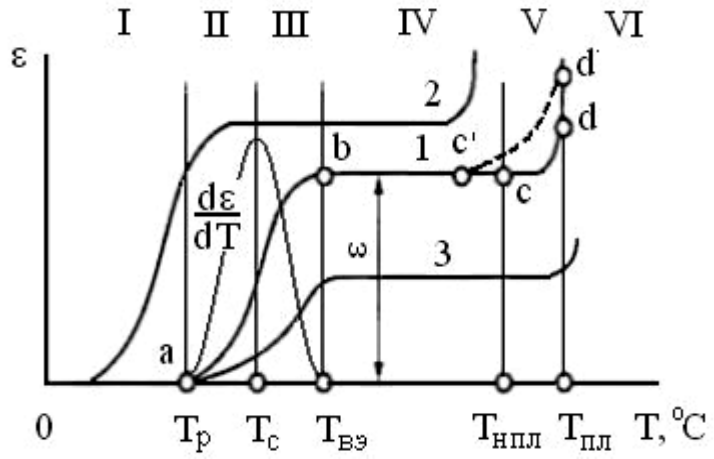

Рис. 6. Термомеханическая кривая аморфных термопластов:
1 – без наполнителя; 2 – пластифицированный; 3 – наполненный

При корректно выбранном механическом напряжении на ТМК аморфного термопласта выделяются следующие критические температуры: температура размягчения $T_р$, при которой начинается деформация, температура перехода в высокоэластическое состояние $T_{вэ}$, температура начала плавления $T_{нпл}$ и температура плавления $T_{пл}$. Химическое

и физическое строение термопласта определяет интервалы I–VI, скорость расплавления полимера.

Определение температуры стеклования полимера T_c, разделяющей области стеклообразного и высокоэластического состояния, до сих пор является дискуссионным. В некоторых случаях считается, что T_c является величиной, отделяемой от температуры размягчения неким температурным интервалом, на котором изменение деформации достигает некоего условного малого значения.

Опыт свидетельствует, что параметром, позволяющим установить более точное значение T_c, является скорость развития деформации на участке *ab* (рис. 6, кривая 1). Учитывая линейный характер изменения температуры во времени, можно считать, что $d\varepsilon/dT = d\varepsilon/dt$. Тогда, графически продифференцировав, например, кривую *ab,* получим изменение скорости деформации во времени. Значение, при которой она становится максимальной и соответствует температуре, отделяющей область преимущественно стеклообразного состояния (II) от области преимущественно высокоэластического состояния (III). Этот параметр приобретает физическое содержание и может обоснованно считаться температурой стеклования полимера.

Пример графического дифференцирования кривой *ab* показан на рис. 7. Проекция *ab* на абсциссу разбивается на отрезки (точки 1–7), через концы которых восстанавливаются перпендикуляры до пересечения с ТМК. Через полученные точки проводят касательные. На абсциссе выбирают полюс *P*, из которого проводят лучи, параллельные соответствующим касательным. На пересечениях лучей с ординатой получают точки 1"–7", через которые проводят линии, параллельные абсциссе до пересечения с соответствующими перпендикулярами. Полученные точки 1'"–7'" соединяют плавной кривой, являющейся графическим решением приведенной выше дифференциальной зависимости. Проекция максимума полученной кривой на абсциссу соответствует температуре стеклования полимера.

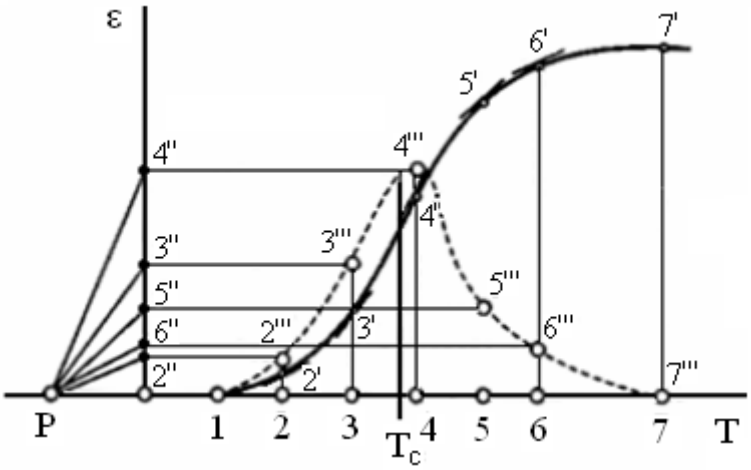

Рис. 7. Определение температуры стеклования аморфного полимера

Таким образом, анализируя ТМК, приведенную на рис. 6, можно выделить следующие физические состояния аморфного термопласта:

- стеклообразное – при $T < T_р$ (участок I);
- преимущественно стеклообразное – при $T_р < T < T_с$ (участок II);
- преимущественно высокоэластическое – при $T_{вэ} > T > T_с$ (участок III);
- высокоэластическое – при $T_{вэ} < T < T_{нпл}$ (участок IV);
- эластопластическое – при $T_{нпл} < T < T_{пл}$ (участок V);
- расплавленное – при $T > T_{пл}$ (участок VI).

Такое частое дробление ТМК позволяет решать ряд практических и технологических задач. Температура размягчения определяет предельную температуру, при которой полимерное изделие, находящееся в напряженном состоянии, не деформируется. Кроме того, по величине $T_р$ назначают рабочую температуру технологической оснастки при получении изделий из расплава и температуру самого изделия, при которой его извлечение из оснастки не будет сопровождаться появлением дефектов.

По значениям $T_{вэ}$ и $T_{нпл}$ назначают температуру нагрева заготовки при получении изделий пневматическим и вакуумным формованием, а значение величины деформации ε позволяет оценить допустимую степень вытяжки заготовки, например, при производстве емкостей из преформ ПЭТФ.

Величина интервала $T_{пл}$–$T_{нпл}$ определяет длительность выдержки полимера при $T_{пл}$ в целях исключения так называемых «непроплавов» (геликов).

Введение пластификатора в термопласт понижает его температуру размягчения, увеличивает способность к деформации, снижает температуру плавления (рис. 6, кривая 2).

При введении дисперсных наполнителей аддитивно уменьшается значение высокоэластической деформации, при этом температура плавления может незначительно измениться в ту или иную сторону в зависимости от теплофизических свойств и содержания наполнителя.

У частично кристаллических термопластов вид ТМК существенно отличается от аморфных. Плато высокоэластичности на них отсутствует. Деформация начинается при температуре размягчения и завершается переходом в вязкотекучее, полностью аморфное состояние при температуре плавления. Если процесс вести в обратном направлении, охлаждая расплав, то при $T_{пл}$ начнется процесс кристаллизации.

Химическое строение молекул полимера определяет значение температур размягчения и плавления, скорость перехода из кристаллического состояния в аморфное. Например, полиэтилен высокой плотности

(низкого давления) (ПЭВП (ПЭНД)) размягчается под нагрузкой при 70–75 °С и расплавляется при 128 °С. Полиэтилен низкой плотности (высокого давления) (ПЭНП (ПЭВД)), который имеет разветвленную структуру макромолекул и меньшую степень кристалличности, размягчается при 65 °С и расплавляется при 105–110 °С. Таким образом, для ПЭНП интервал $T_{пл}$–$T_р$ составляет 40–45 °С, а для ПЭВП, который имеет то же химическое строение, но другую надмолекулярную структуру $T_{пл}$–$T_р$ = 53–58 °С. Изменение химического строения полиолефина заменой одного из атомов водорода повторяющегося звена группой CH_3 (ПП) приводит к возрастанию и $T_р$ и $T_{пл}$ (рис. 8).

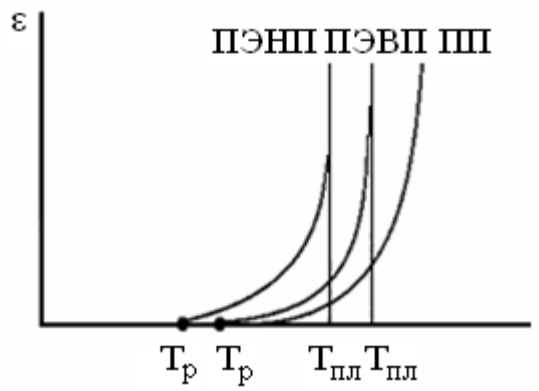

Рис. 8. Термомеханические кривые частично кристаллических полимеров

Следует отметить, что, например, у гетероцепного термопласта ПА температура размягчения $T_р$ под нагрузкой составляет 65–70 °С, а температура плавления $T_{пл}$ – 230 °С, т. е. значение $T_{пл}$–$T_р$, составляет 165 °С. На величину интервала $T_{пл}$–$T_р$ значительное влияние оказывают ММ и ММР макромолекул полимера.

ТМК реактопластов (рис. 9) отличаются некоторыми особенностями. Главными из них являются отсутствие плато в высокоэластическом состоянии и завершение ТМК не плавлением, как в случае термопластов, а разрушением в результате термомеханической деструкции ($T_{тмд}$). Характерным для реактопластов является положение участка *bc*. Его прямолинейность свидетельствует о физическом сходстве с плато ТМК аморфных термопластов. Наклон участка *bc* к оси температур объясняется следующим образом. В соответствие с кинетической теорией высокоэластичности при $T > T_{вэ}$ сетчатые полимеры приобретают свойства несжимаемых жидкостей, являющихся продуктами конденсации газов.

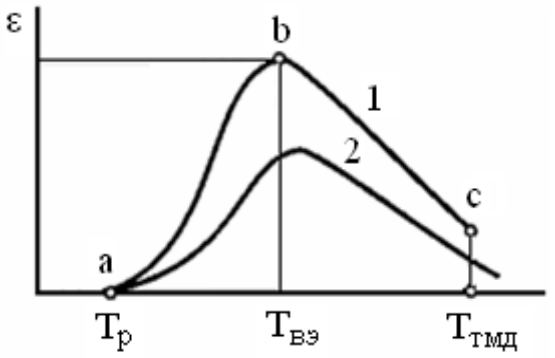

Рис. 9. Термомеханические кривые реактопластов:
1 и 2 – ненаполненный и наполненный реактопласт соответственно

Фрагменты цепей пространственной сетки находятся в колебательном движении, активность которого определяется температурой и при ее возрастании деформация пропорционально уменьшается.

В первом приближении численно оценивают важнейший топологический параметр пространственной сетки – ММ межузлового фрагмента M_c:

$$M_c = \frac{3\rho RT\varepsilon_{вэ}}{\sigma}, \qquad (2)$$

где ρ – плотность полимера, г/м^3, T – температура, K, R – газовая постоянная, Дж/(моль·К), $\varepsilon_{вэ}$ – относительная высокоэластическая деформация, σ – напряжение, МПа.

Информация о параметре M_c позволяет уточнить влияние отвердителя и при необходимости провести его замену на более эффективный, оценить густоту сшивки, прогнозировать прочность и ударную вязкость реактопласта. Параметр M_c определяет технологический режим полимерных изделий (температура отверждения, скорость нагрева и охлаждения, длительность процесса).

Композиционные реактопласты по морфологическим признакам наполнителя подразделяются на дисперсные и волокнистые, которые в свою очередь могут быть либо рублеными, либо ткаными. Соответственно, волокнистые наполнители в той или иной степени армируют полимерную матрицу и влияют на деформационное поведение материала. Поэтому и методика термомеханического анализа дисперсных и армированных пластиков неодинакова.

Пластмассы с дисперсными наполнителями испытываются методически аналогично ненаполненным пластикам. Содержание наполнителя оказывает антибатное влияние на деформацию полимера.

При введении в полимер наполнителя вокруг дисперсных частиц образуется, так называемый, граничный или межфазный слой, свойства которого могут существенно отличаться от свойств матрицы. Взаимовлияние химических особенностей наполнителя и матрицы проявляется в особенностях граничного слоя, который может быть либо более эластичным, либо более жестким по отношению к полимеру связующего. Чем больше содержание в композите полимера граничного слоя, тем большее влияние он оказывает на свойства композита. Как правило, влияние граничного слоя наблюдается при содержании наполнителя более 30 %. На ТМК оно проявляется в смещении температуры размягчения (рис. 9). При армировании пластмасс содержание волокнистого или тканого наполнителя может достигать 85 %. В такой ситуации проводить термомеханический анализ в условиях сжатия или растяжения не имеет смысла, поскольку возникающие при подъеме температуры де-

формации сравнимы с абсолютным тепловым расширением композита. Поэтому термодеформационный анализ армированных пластмасс проводят в условиях изгибных напряжений. Полученные таким способом результаты можно использовать только как сравнительные в пределах широкого класса полимерных материалов.

1.1.3. Химическая стойкость

Перечень агрессивных агентов, влияющих на свойства полимерных материалов, чрезвычайно широк, однако может быть систематизирован в наиболее часто встречающиеся группы. Это минеральные и органические кислоты, а также растворы последних в воде, растворы щелочей и окислителей, алифатические и ароматические растворители, а также горюче-смазочные материалы.

Воздействие агрессивной среды на полимер может сопровождаться его набуханием, диффузией среды в полимер и химическим взаимодействием, приводящим к деструкции пластика. Для определения стойкости полимерного материала к агрессивным средам имеются государственные стандарты, определяющие сопротивляемость в баллах. Чем значительнее балл, тем выше сопротивляемость материала воздействию агрессивной среды. По ГОСТу 12020 стойкость полимеров к агрессивным средам оценивается по изменению их массы по пятибалльной шкале: 5 – высокая стойкость, 4 – удовлетворительная, 3 – материал устойчив не во всех случаях, 2 – стойкость недостаточна, к применению не рекомендуется, 1 – материал не стоек и быстро разрушается. Высокой химической инертностью и стойкостью к деструкции обладают фторопласты. Марки фторопластов Ф-4, Ф-4 НТД, Ф-3, Ф-40 стойки ко всем средам. Значительную химстойкость демонстрируют и такие полиолефины, как ПЭНП, ПЭВП, сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) и ПП, а также непластифицированный ПВХ. Несколько уступает им по химстойкости ПК и ПС. Гетероцепные полимеры типа ПА склонны к гидролитической деструкции и активному набуханию вследствие своей гидрофильности.

Термореактивные пластики чувствительны к щелочным средам и растворам окислителей. Вместе с тем в химическом аппаратостроении широко используются высоконаполненные порошковым графитом или асбестом ангемиты и фаолиты, полученные на основе фенолоформальдегидного или фенолоальдегидного связующего.

Армированные полимерные материалы могут эксплуатироваться длительное время в кислотах и растворах щелочей концентрацией до 10 %, а также в растворителях и горючесмазочных материалах. Компо-

зит на густосетчатом связующем АГ-4В работоспособен во всех агрессивных средах. Модификация фенолформальдегидного связующего нитрильным каучуком СНК 2-27 снижает стойкость высокопрочного реактопласта к бензину, бензолу и ацетону. Изменение механических свойств пластмасс оценивается в соответствии с ГОСТом 12020 по трехбалльной шкале. Хорошей считается сопротивляемость, при которой прочность и деформируемость материала изменяются не более чем на 5 % (для реактопластов – 15 %). Удовлетворительной считается стойкость, когда материал теряет по прочности до 15 % (реактопласты – до 25 %), а по деформируемости до 20 %. И, наконец, одним баллом характеризуются пластики, утратившие более 15 % (реактопласты – более 25 %) прочности и одновременно 20 % деформируемости.

Таблица 3

Сравнительная химическая стойкость полимерных материалов в различных агрессивных средах

Материалы	Кислоты				Растворы					
	средней концентрации	высокой концентрации	органические разбавленные	органические, нерастворимые в воде	минеральных солей	щелочей	окислителей	минеральные масла	растворители алифатические	растворители ароматические
ПЭ	5/5	5/3	5/4	3/2	5/5	5/5	4/2	4/2	3/2	1/1
ПП	5/5	5/3	5/4	5/4	5/5	5/5	4/3	5/4	3/2	1/1
ПВХ	5/4	4/2	4/3	3/3	5/4	5/4	4/2	5/4	4/3	1/1
ПС	1/1	1/1	4/3	4/3	5/4	4/–	4/1	5/4	5/4	4/3
ПФА	2/1	1/1	5/4	1/1	5/4	5/4	2/1	5/4	5/4	5/3
ПА	5/–	3/1	5/–	5/1	5/–	1/1	5/–	5/–	5/–	1/1
ПК	5/4	5/4	5/4	5/4	5/4	5/4	2/1	5/4	5/4	5/4
Фурановые	4/3	3/1	4/3	5/5	5/5	5/4	1/1	5/4	5/4	5/3
ЭС	5/5	5/4	5/4	5/4	5/4	5/4	4/3	5/4	5/5	1/1
Фаолит	5/5	5/4	5/4	4/3	5/5	1/1	2/1	5/5	5/4	5/4
Ангемит	5/5	5/4	5/5	5/5	5/5	2/1	1/1	5/5	5/5	5/5

Примечание: числитель – холодные, знаменатель – горячие среды.

Агрессивные среды в виде органических и неорганических кислот, оснований и их водных растворов, газообразных примесей (CO_2, NH_3, NO_2, SO_2, P_2O_5), содержащихся в воздухе промышленных городов, безусловно, влияют на прочность полимерных материалов, вызывая их химическую деструкцию.

1.2. Механические свойства полимеров

1.2.1. Вязкоупругость

Если образец из ненаполненного полимерного материала подвергается испытанию на растяжение, то в координатах относительная деформация – прилагаемое усилие можно получить графическую зависимость, представленную на рис. 10. На кривой 0*в* выделяют ряд участков.

Участок 0*а* – зависимость практически пропорциональна, характер линии близок к прямолинейному. На этом участке полимерный материал деформируется упруго.

Участок *аб* – графическая зависимость приобретает криволинейный характер с увеличением относительной деформации. Это объясняется тем, что наряду с упругой деформацией возникает и пластическая.

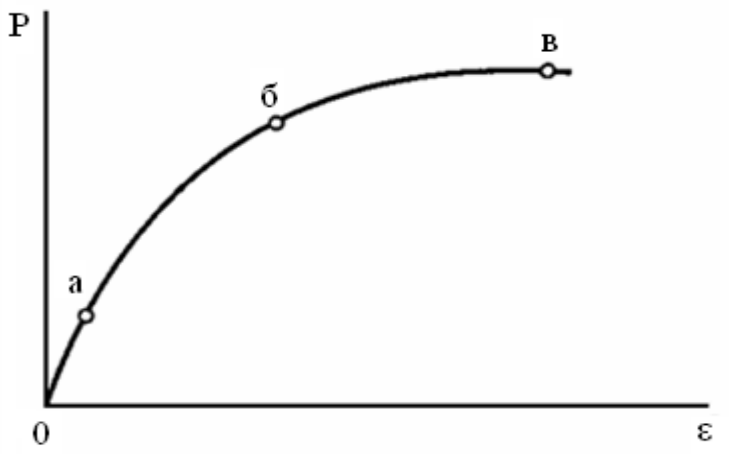

Рис. 10. Диаграмма растяжения полимерного образца

Участок *бв* – пластическая деформация преобладает. Поэтому общая деформация развивается интенсивно, в то время как приращение усилия незначительно.

Приведенный обобщенный пример показывает, что при нагружении пластмасс в них одновременно развивается не один, а, по крайней мере, два вида деформаций – упругая и пластическая. У жестких полимерных материалов преобладает упругая составляющая, у относительно мягких – пластическая. Таким образом, полимерные материалы являются вязко-упругими физическими телами.

Для описания поведения полимеров под нагрузкой используют формализованные модели, описывающие тот или иной вид деформирования и действующие при этом напряжения. В нагруженных пластмассах происходят явления релаксации.

Релаксация – это физический процесс перехода системы в равновесное состояние, адекватное изменившимся внешним энергетическим условиям. Размерность релаксации – время.

Скорость релаксации и ее интенсивность применительно к полимерам зависят от их химического и физического строения, межмолекулярного взаимодействия, параметров внешнего энергетического поля (тем-

пература, механическое напряжение, амплитуда и частота нагружения, напряженность и частота электромагнитного поля, частота и мощность акустического воздействия и др.).

На макроуровне различают релаксацию напряжения и релаксацию деформации или ползучесть.

Релаксация напряжения при неизменной деформации (ε = const) описывается уравнением Максвелла:

$$\sigma_\tau = \sigma_0 \exp(-\tau/r), \qquad (3)$$

где σ_τ – напряжение, действующее в изделии через интервал времени τ; σ_0 – исходное напряжение при $\tau = 0$; r – время релаксации.

Для оценки релаксации деформации при постоянном напряжении (σ = const), ползучести, можно использовать уравнение Кельвина Фойгта:

$$\varepsilon_\tau = \frac{\sigma_0}{E}\left[1 - \exp(-\tau/r)\right], \qquad (4)$$

где ε_τ – относительная деформация изделия за время τ, σ_0 – напряжение, приложенное к изделию (σ = const), E – модуль упругости материала изделия, r – время релаксации.

Уравнение (4) применяется для оценки ползучести жестких термо- и реактопластов.

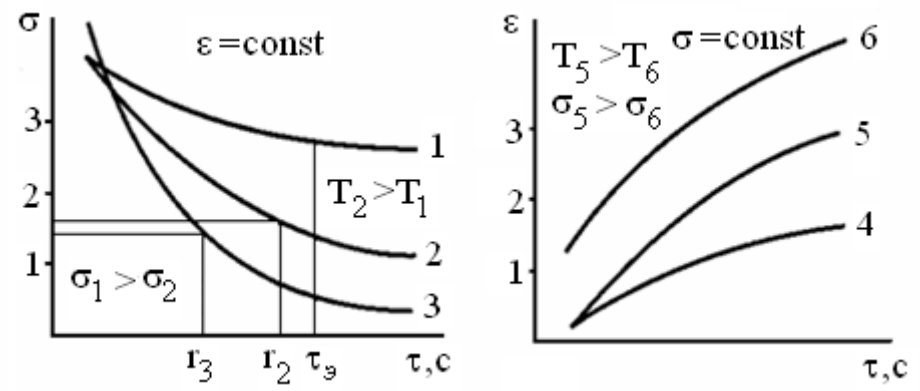

Рис. 11. Релаксация напряжения и деформации полимеров в различных условиях

В зависимости от химического и макромолекулярного строения и от внешних условий процесс релаксации может продолжаться от минут до нескольких десятков часов. Момент его завершения неопределенен. Поэтому со значительной долей условности принято временем релаксации считать время, за которое релаксирующий параметр (напряжение, деформация) изменится в е раз (значение r_2 и r_3 на абсциссе на графике (рис. 11)). Молекулярная подвижность существенно влияет на процесс релаксации, в густостосетчатых полимерах, характеризующихся огра-

ниченностью сегментальных движений, релаксация при прочих равных условиях протекает медленнее, чем, например, в термопластах с разветвленным строением макромолекул. Увеличение температуры способствует ускорению релаксации напряжения (рис. 11, кривые 1 и 2), ползучести (кривые 4 и 5) и более глубокому ее протеканию. Если экспозиция внешнего напряжения составляет $\tau_э$, то, судя по графикам, представленным на рис. 11, полимер при $T = T_2$ перешел в равновесное состояние. Тот же полимер при том же исходном напряжении σ, но работающий при температуре $T_1 < T_2$ в момент времени $\tau_э$ находится еще в состоянии незавершенности процесса релаксации.

Релаксация – это сложный и многоуровневый процесс. По существу, именно релаксационные явления – причина отклонения свойств полимеров от свойств материалов с нецепным молекулярным строением. Для оценки степени завершенности релаксационных процессов по отношению к длительности внешнего энергетического воздействия можно использовать критерий Д, определяемый по выражению

$$Д = \tau/\tau_m, \qquad (5)$$

где τ – экспозиция энергетического воздействия, с; τ_m – время релаксации полимерного материала в условиях энергетического воздействия, с.

Если длительность энергетического воздействия на полимер такова, что процесс релаксации завершился (Д < 1), то тогда полимерное тело находится во внутреннем равновесном состоянии. Если Д > 1, то релаксация не завершилась и состояние полимера остается неравновесным. В нем продолжают действовать внутренние напряжения, сохраняется вероятность возникновения микротрещин, продолжается процесс длительной усадки изделия.

Релаксационные процессы в полимерах представляют существенный практический интерес, что можно показать на следующем примере. В технике, в том числе бытовой, широко распространены металлополимерные подшипники скольжения. В эксплуатации они не требуют смазки, долговечны, обеспечивают низкий коэффициент трения. Одно из конструктивных решений – вал вращается в полимерной втулке, которая в свою очередь закреплена в металлической обойме (рис. 12, *а*). Обойма (*2*) с втулкой (*1*) представляет собой неразъемный узел.

Для обеспечения неразъемности полимерную втулку запрессовывают усилием N в металлическую обойму. Поскольку $d_1 > d$, то при запрессовке между втулкой и обоймой возникает напряжение натяга ($\sigma_н$):

$$\sigma_н = E\varepsilon, \qquad (6)$$

где E – модуль упругости полимерного материала, Па; ε – относительная деформация втулки при запрессовке $\varepsilon = (d_1 - d) / d_1$.

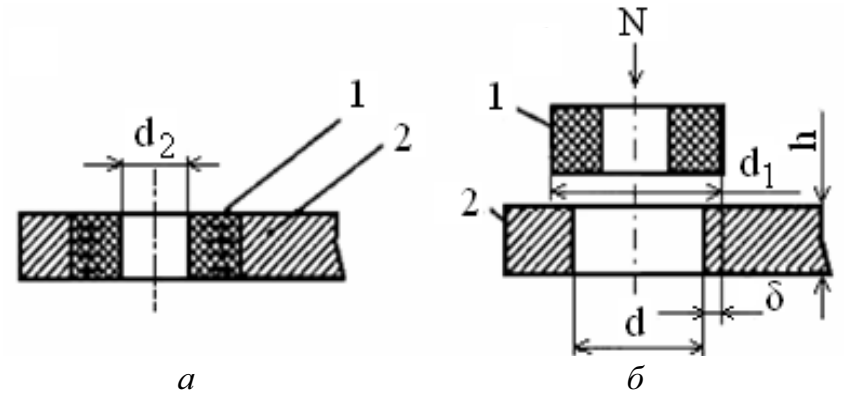

Рис. 12. Металлополимерный подшипник скольжения:
1 – полимерная втулка; 2 - обойма

Нетрудно заметить, что данная конструкция обеспечивает условие ε = const. Используя (3) и считая, что $\sigma_н >> \sigma_0$, получаем:

$$\sigma_i = \sigma_н \exp(-\tau / r), \qquad (7)$$

где σ_i – напряжение натяга, сохранившееся к моменту времени τ; r – время релаксации при $\sigma_н = 0$.

Напряжение натяга изменяется во времени в соответствии с уравнением Максвелла. Если в реальной конструкции внутри полимерной втулки вращается вал диаметром d_2, к которому приложен крутящий момент, то в установившемся режиме движения момент на валу преодолевает момент трения между валом и полимерной втулкой. Сила трения F между валом и полимерной втулкой, приложенная к втулке, равна:

$$F = M_{кр} / 0{,}5 d_2 . \qquad (8)$$

Эта сила стремится провернуть полимерную втулку в обойме. От проворота втулка в обойме удерживается усилием T_i, направленным противоположно силе F. Пренебрегая влиянием толщины втулки, можно записать условие непроворачиваемости втулки:

$$T_i = F . \qquad (9)$$

Усилие T_i определяется из действующего к моменту τ напряжения σ_i, а именно:

$$T_i = \sigma_i / \pi d h . \qquad (10)$$

После подстановки получаем:

$$\sigma_i = 2 M_{кр} \pi d h / d_2 . \qquad (11)$$

Таким образом, если величина остаточного напряжения натяга $\sigma > \sigma_i$, то узел трения не теряет своих конструкционных качеств. В случае, когда $\sigma < \sigma_i$, полимерная втулка (рис. 13) (*1*) начнет проворачиваться под действием $M_{кр}$ на валу (*3*), и конструкция выйдет из строя.

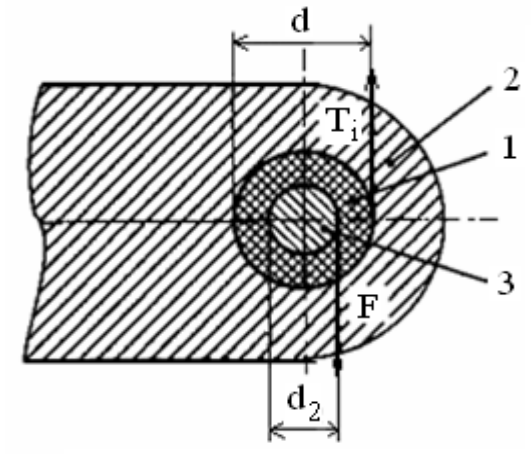

Рис. 13. Схема сопряжения металлополимерного подшипника: 1 – полимерная втулка; 2 – обойма; 3 – вал

Зная значение r, можно количественно оценить работоспособность подобного подшипникового узла. Логарифмируя (7) и решая его относительно τ_i, получаем

$$\tau_i = r(\ln \sigma_н - \ln \sigma_i)\,. \qquad (12)$$

Температурно-временная эквивалентность поведения является одной из важнейших особенностей полимерных материалов. Прикладной смысл ее заключается в следующем.

Влияние фактора времени и фактора температуры на свойства вязкоупругих полимерных материалов эквивалентны (рис. 14). Например, один и тот же эффект варьирования прочности получается либо в результате увеличения длительности силового воздействия при T = const, либо за счет изменения температуры среды, окружающей объект при τ = const.

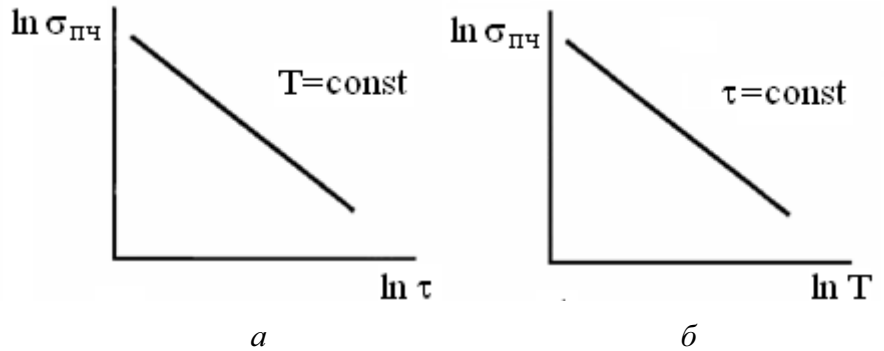

Рис. 14. Схематическая зависимость разрушающего напряжения $\sigma_{пч}$ от времени (а) и от температуры (б)

На принципе температурно-временной эквивалентности основано большинство экспериментов, имеющих целью прогнозирование долговечности полимерных материалов.

1.2.2. Прочность

Статическими называются условия, при которых скорость приращения приложенной к физическому телу нагрузки или, соответственно, скорость развивающейся при этом деформации такова, что оно находится в равновесии, т. е. действующие на него активные (внешние) и реактивные (внутренние) силы равны.

Последнее обстоятельство для длинноцепных веществ особенно важно. Его соблюдение определяет необходимость согласования скорости нагружения деформационной реакцией полимерного материала. Чем меньше деформируемосгь пластмассы, тем ниже должна быть скорость ее нагружения при испытании. Условия проведения статических испытаний пластмасс на прочность определены соответствующими ГОСТами. При испытании пластмасс стабильность и воспроизводимость результатов существенно зависят от методов изготовления образцов, которые также определяются стандартами (ГОСТ 12019 – метод изготовления образцов из термопластов, ГОСТ 12015 – метод изготовления образцов из реактопластов). Отклонение от стандартов в форме, конфигурации, скорости нагружения образцов нередко является причиной необычных и несопоставимых результатов.

1.2.2.1. Растяжение

При испытании пластмасс на растяжение используются образцы в виде двухсторонних лопаток или гантелей. При испытании пленок допускается применение образцов в виде отрезков лент.

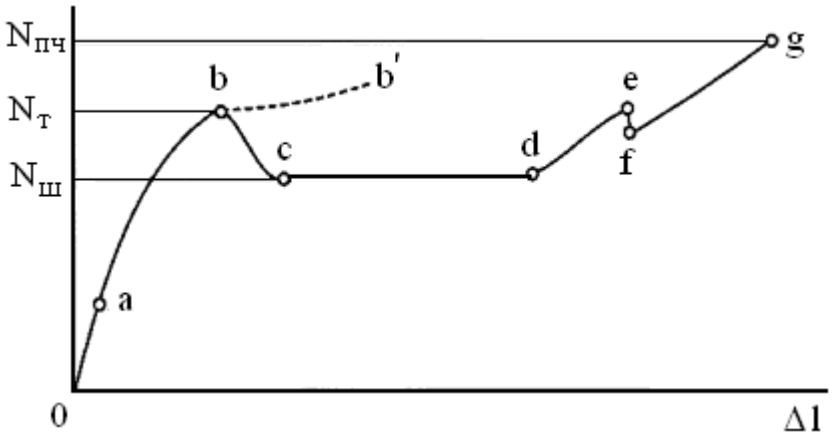

Рис. 15. Схематическое изображение кривой «деформация–усилие» для полимеров

При испытании на разрывной машине получают диаграмму растяжения, записанную в координатах деформация-усилие. В зависимости от свойств полимерного материала диаграмма может иметь вид, представленный на рис. 15, завершающийся в любой из точек записываемой линии *0–a–b–c–d–e–f–g*. Проанализируем представленную зависимость $N = f(\Delta l)$.

0–a – прямолинейный участок, на котором приращение деформации сопровождается прямо пропорциональным приращением приложенного усилия (прямая линия), что соответствует закону Гука. Следовательно, эта деформация упругая. Отметим, что упругие свойства про-

являются пластмассами при очень малых значениях относительных деформаций (единицы процентов). Именно при таких значениях деформаций корректны измерения модуля упругости. Форма образца и размер сечения рабочей части лопатки не изменяются (рис. 16, *a*).

Следующий участок *a–b* криволинеен (рис. 15). Отклонение от прямолинейности свидетельствует о проявлении пластической составляющей, вклад которой по мере приближения к точке *b* возрастает. В точке *b* происходит резкое изменение хода зависимости $N = f(\Delta l)$, когда приращение деформации происходит без увеличения силы N. Это вызвано изменением поперечного сечения образца, которое сужается (рис. 16, *b*). Вообще, конфигурация отрезка *0–b* зависит от соотношения в макромолекулярной системе полимера физических сил межмолекулярного взаимодействия и ковалентных сил, действующих в основной карбо- или гетероцепи.

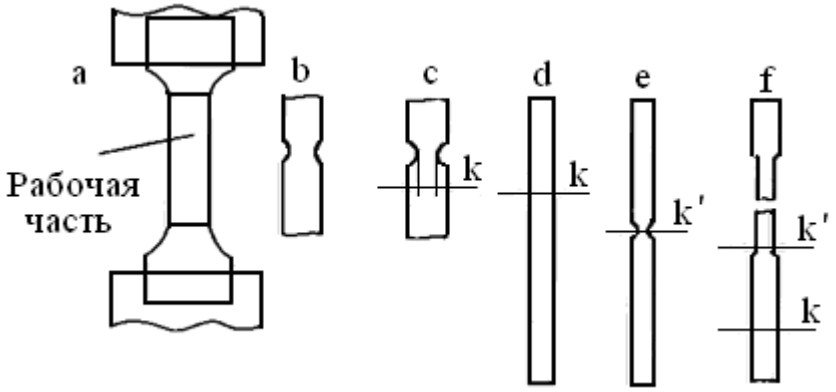

Рис. 16. Последовательность деформирования при растяжении рабочей части образца

Если суммарная энергия межмолекулярных связей в полимере больше ковалентных, то при нагружении такого образца в момент *a* происходит лавинное разрушение межмолекулярных связей, при этом остаются химические, ковалентные связи карбо- и гетероцепей, суммарная энергетика которых, как было сказано ранее, меньше энергетики связей физических. Очевидно, что они не в состоянии противостоять внешнему силовому воздействию, в результате чего образец разрушается.

Такой характер разрушения наблюдается для полимеров, хрупких в стандартных условиях испытаний. Сама по себе хрупкость может быть следствием либо молекулярной структуры полимера (густосетчатые), либо определена физическим состоянием полимерного материала при температуре испытания. Подробнее вопрос влияния температуры на деформационно-прочностные свойства пластмасс будет рассмотрен ниже.

Для хрупких полимеров участок *0–b* имеет вид, близкий к прямолинейному, а полимерный материал проявляет преимущественно упругие свойства практически до момента разрушения.

Участок снижения приложенного усилия *b–c* сопровождается развитием деформации. К моменту *c* в образце появляется, так называемая, шейка. Ее сечение по крайней мере в 10 раз меньше начального. Установлено, что физическая организация полимера в шейке иная, чем в других частях образца. Показано, что в области шейки надмолекулярная структура как частично кристаллических, так и аморфных полимеров становится более ориентированной. В частично кристаллизующихся полимерах происходит процесс рекристаллизации. Если исходная надмолекулярная структура сферолитная, то в шейке она преобразуется в фибриллярно-ламелярную. При дальнейшем развитии деформации ламели могут разрушиться до фибрилл, фибриллы – до пачек. Каждая из ступеней деформации сопровождается образованием новой, уменьшенной по сечению шейки. После образования шейки шириной k вся рабочая часть образца вытягивается до перехода по всей длине шейки шириной k (рис. 16, *c*). Условно, при развитии описанного механизма рекристаллизации, к моменту *d* сферолитная надмолекулярная структура превратилась в фибриллярно-ламелярную. При этом произошло сближение соседних макроцепей полимера, усилилось межмолекулярное взаимодействие и развитие деформации на участке *d–e*, что потребовало увеличения приложенного усилия. В точке *e* происходит переход процесса рекристаллизации к следующей ступени – пачечно-фибриллярной с образованием новой, еще меньшей по сечению шейки шириной k’ (рис. 16, *e*). Далее, отмеченная выше последовательность повторяется, на участке *f–g* происходит развитие шейки шириной k’, сопровождающейся возрастанием приложенного усилия N. Как только размеры сечения перекристаллизованной надмолекулярной структуры становятся соизмеримыми с размерами дефектов, происходит разрушение образца (рис. 15, *g*).

В практике переработки пластмасс рассмотренный эффект ориентационного упрочнения широко используется при производстве волокон, пленок и погонажных изделий.

Ориентационные эффекты, рассмотренные в рамках приведенного примера, не являются полностью необратимыми. После снятия нагрузки восстанавливаются упругие деформации, определяемые, как уже упоминалось, действием физических сил межмолекулярного взаимодействия. Затем, в соответствии с релаксационными процессами, медленно будут восстанавливаться деформации, связанные внутрицепными перемещениями (например, возврат вытянутой молекулы к морфологии пачки). При нагревании этот процесс ускоряется. Полного восстановления

исходного размера не происходит вследствие развития при растяжении необратимых пластических деформаций. Отметим, что и это явление используется полимерной практике, например, при производстве, так называемых, термоусаживающихся пленок или изделий (трубки, герметизирующие рукава, упаковка, кольца, втулки).

В аморфных полимерах также могут наблюдаться ориентационные эффекты, но, как правило, в меньшем объеме. Поэтому на диаграмме растяжения аморфных полимеров участок активной деформации заканчивается точками *c* или *d*, в которых и происходит разрушение.

Способность аморфных полимеров к большим деформациям принято называть вынужденной эластичностью, а сами деформации – вынужденно-эластическими. Слово «вынужденно» подчеркивает способность аморфного полимера после снятия деформирующей нагрузки в большей или меньшей степени восстанавливать исходную конфигурацию образца. Скорость этого релаксационного процесса возрастает при нагреве.

Из приведенного анализа видно, что частично кристаллические и аморфные полимеры деформируются по сходным физическим механизмам, степень проявления которых определяется физико-химическими особенностями полимерных материалов. В прикладном плане это определяет практическую невозможность установить только по испытаниям на растяжение, с каким полимером аморфным или частично кристаллизующимся мы имеем дело. Исключение составляют лишь жесткие, находящиеся в стеклообразном состоянии, непластифицированные и немодифицированные полимерные материалы, например, ПС ПК, ЭС, фенолформальдегидные пластики (ФФП).

Возвращаясь к рис. 15, следует отметить, что прочность полимерных материалов, т. е. разрушающее напряжение при растяжении $\sigma_{пч}$, определяют по соотношению:

$$\sigma_{пч} = N_{пч} / S, \qquad (13)$$

где $N_{пч}$ – наибольшее усилие, приложенное к образцу в момент его разрушения, Н; S – площадь сечения рабочей части образца, замеренная до проведения испытания, м^2.

Иногда можно встретить величину, называемую по аналогии с металлами пределом текучести полимерных материалов σ_m, которая определяется соотношением

$$\sigma_m = N_m / S, \qquad (14)$$

где N_m – усилие образования «горба», Н.

В этом случае значение $\sigma_т$ показывает величину напряжения, превышение которого будет сопровождаться активными пластическими деформациями.

1.2.2.2. Сжатие

В испытаниях на прочность при сжатии используются образцы в виде столбиков круглого или прямоугольного сечения. В зависимости от деформативности разрушение пластмассовых образцов происходит по-разному. При сжатии образцов из высокомолекулярных жестких полимерных материалов они разрушаются по плоскости наибольших касательных напряжений, располагающейся по диагонали. Образцы пластмасс с развитой пластичностью при сжатии приобретают бочкообразную форму (рис. 17, *б*). Очевидно, что в плоскости наибольшей деформации, как и в предыдущем случае, развивается сложнонапряженное состояние с одновременным действием, как сжатия, так и растяжения в поперечном направлении.

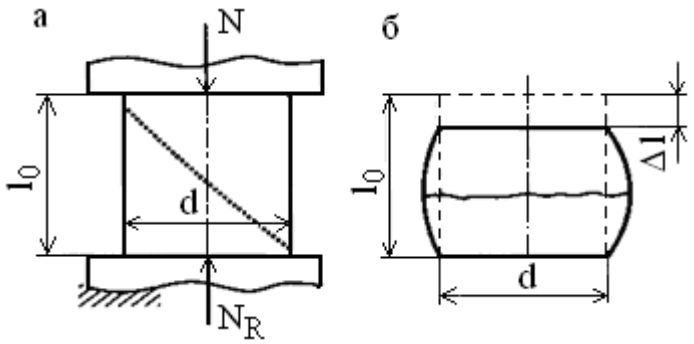

Рис. 17. Схема деформирования при сжатии образца из пластмассы: а – жесткой; б – пластичной

Из вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Внешне образец при сжатии находится в условиях одноосного нагружения. Однако возникающее при этом напряженное состояние имеет сложный характер – одновременно проявляются деформации не только сжатия, но и растяжения, а также сдвига. Это является причиной того, что значения прочности пластмасс при сжатии отличаются от значений прочности при одноосном растяжении.

2. Вследствие принципиальных особенностей испытаний деформация сжимаемых образцов геометрически ограничена. В связи с этим процессы рекристаллизации или вынужденной высокоэластичности не успевают проявиться. Отсюда следует низкая структурная и технологическая чувствительность этого вида испытаний.

3. Образцы должны иметь определенное геометрическое соотношение ширины (диаметра) и высоты, а именно $l_0 / d(b) = (1{,}0 – 1{,}5)$, где b – наименьший размер прямоугольного сечения образца. При $l_0 / d(b) < 1{,}5$ или $> 1{,}5$ отсутствуют условия для формирования плоскости наибольших касательных напряжений. Результаты имеют завышенное значение. Прочность при сжатии рассчитывается по уравнению, аналогичному (13).

1.2.2.3. Изгиб

Деформационно-прочностные характеристики полимерных материалов при изгибе определяются двумя методами: двухопорным изгибом (рис. 18), когда образец располагается на двух опорах и нагружен усилием, действующим по оси симметрии опор, и консольным изгибом, когда нагрузка приложена к свободному концу защемленного образца. Первый метод испытаний получил преимущественное распространение. С точки зрения классической механики образец, испытываемый в условиях двухопорного изгиба, представляет собой балку, лежащую на двух опорах, расстояние между которыми l, и нагруженную посредине усилием N (рис. 19). Тогда в состоянии статического равновесия действует соотношение:

$$\sigma_{изг} = M_{изг}/W, \qquad (15)$$

где $M_{изг} = Nl/4$ – изгибающий момент, Н·мм; $W = bh^2/6$, мм^3, b и h – толщина и ширина образца.

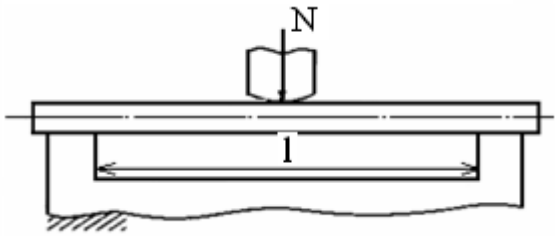

Рис. 18. Схема испытаний полимеров на изгиб

Если образец имеет форму цилиндра с диаметром d, то $W = \pi d^3/12$, мм^3. Прогиб балки при испытаниях определяется с помощью измерительной испытательной машины.

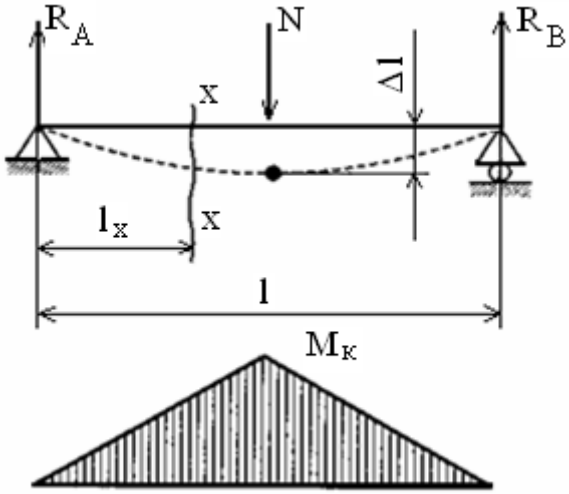

Рис. 19. Схема расчета напряжений изгиба

С материаловедческой точки зрения деформация изгиба интересна тем, что и направление и модуль напряжений по толщине изгибаемого образца или изделия не одинаковы. При изгибе бруса прямоугольного сечения *b–h* (рис. 20, *а*) материал, находящийся над осевой линией 0'–0', сжимается, а часть его, расположенная ниже, растягивается (рис. 20, *б*). По нулевой линии напряжение материала равно нулю, по периферии – возрастает до максимальных значений. Особенность вязкоупругих полимерных материалов, в которых напряжение развивается по степенному закону, состоит в том, что, во-первых, изменение модуля напряжений по мере удаления от нулевой линии нелинейно, и, во-

вторых, сама нулевая линия при изгибе изменяет свое местоположение, смещаясь на Δz (рис. 20, *в*).

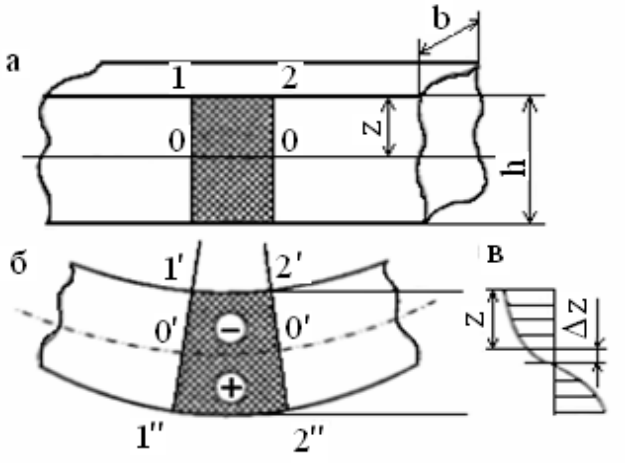

Рис. 20. Схема изгиба бруса с прямоугольным сечением

Из представленных уравнений следует, что по модулю напряжение сжатия при изгибе превышает напряжение растяжения, и, следовательно, разрушающее напряжение изгиба полимерных материалов может существенно отличаться от значений прочности при чистом сжатии или растяжении. В табл. 4 приведены прочностные свойства ряда наиболее распространенных пластмасс, испытанных в одинаковых условиях.

Таблица 4

Механические свойства некоторых полимерных материалов

Материал	Разрушающее напряжение, МПа напряжение, МПа, при			E, ГПа
	растяжении	изгибе	сжатии	
ПС	95	60	70	1,2
Винипласт	55	100	80	0,4
Ф-4	22,5	11–14	20	–
ПС блочный	35–40	100	80	3,2
ПА	50–60	70	70–90	1,5–1,7
ПК	57–60	80–100	80–90	–
ПФ	60–70	70	130	–
Фенопласт	32–54	120	150	7,0–9,0
АГ-4В	80	250	130	–
АГ-4С	500	337	200	35
Стеклотекстолит	340	700	358	21,3
Стеклопластик	450	100	450	21
Гетинакс	80	60	–	12–21
Аминопласт	30–40	–	120–150	–

1.2.2.4. Кручение и срез

Напряжения кручения и среза относятся к группе касательных или тангенциальных. Напряжение, возникающее при кручении, еще называют напряжением сдвига. Как правило, касательные напряжения действуют в нагруженных конструкциях различных технических уст-

ройств, в которых и применяются полимерные материалы с повышенным комплексом физико-механических характеристик. Это главным образом композиционные армированные пластики на основе густосетчатых полимерных связующих.

Напряжения кручения τ, определяются по схеме, представленной на рис. 21, *а*. Крутящий момент М приложен к концу консольного стержня, например, трубчатой формы и закручивает его на угол φ. Величина крутящего момента $M_{кр}$ постоянна по длине стержня (рис. 21, *б*), соответственно, постоянно и значение τ, определяемое по уравнению:

$$\tau_{кр} = M_{кр} / W, \qquad (16)$$

где $M_{кр}$ – крутящий момент при разрушении, Н·мм; $W = \pi D^3 / 16$ – полярный момент сопротивления, мм^3.

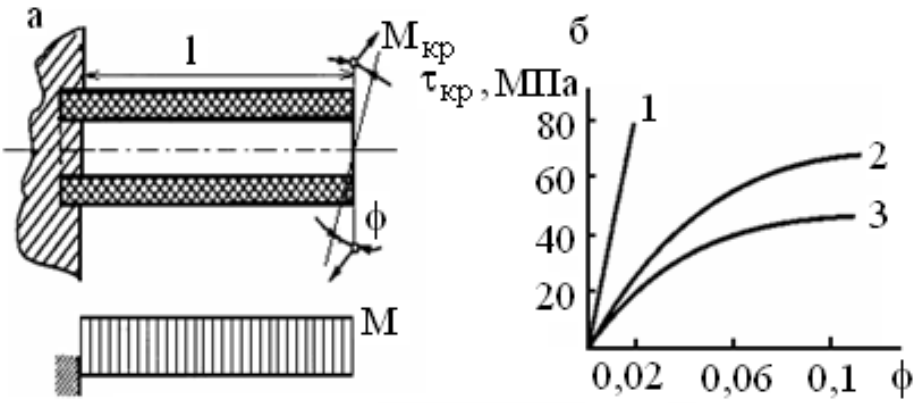

Рис.21. Схема испытания полимеров на кручение:
а – нагружение трубчатого образца и эпюра крутящего момента; б – зависимость напряжения кручения от угла закручивания для стеклопластиков на основе:
1 – эпоксирезольного связующего; 2, 3 – полиэфирной смолы ПН-3 с различной по свойствам стеклотканью

Условный предел прочности при кручении измеряют, нагружая образец до разрушения и фиксируя $M_{кр}$ и максимальный угол закручивания φ_{max} на расчетной длине l, по которому рассчитывают $\gamma_{max} = \varphi_{max}/2$, если сдвиг < 0,1 рад и $\gamma_{max} = \mathrm{arctg}(\varphi_{max}D/2)$, если сдвиг > 0,1 рад.

Величина угла закручивания, подобно значению деформации при одноосном нагружении, может существенно влиять на получаемые результаты, особенно для материалов с выраженной пластичностью (рис. 21, *б*). Большая деформируемость стеклопластиков на основе ненасыщенного полиэфира ПН-3, по сравнению с эпоксифенольным связующим, является причиной нелинейности функции $\tau = f(\varphi)$ (кривые 2 и 3). Отметим, что прочность пластмасс при касательных напряжениях кручения (сдвига) значительно ниже, чем прочность при одноосном нагружении. Так, по данным, если разрушающее напряжение при растя-

жении жесткого стеклопластика составляет 240 МПа, то прочность при кручении всего 123,5 МПа, т. е. вдвое ниже.

Напряжение среза определяют в условиях так называемого двойного среза в приспособлении, обеспечивающем практически беззазорное сопряжение деталей (*1*) и (*2*) (рис. 22), соединенных цилиндрическим образцом. Перед испытанием на срез образцы рекомендуется термостатировать при температуре 20 °С в течение не менее 48 часов в воздушной среде с относительной влажностью 50–60 %.

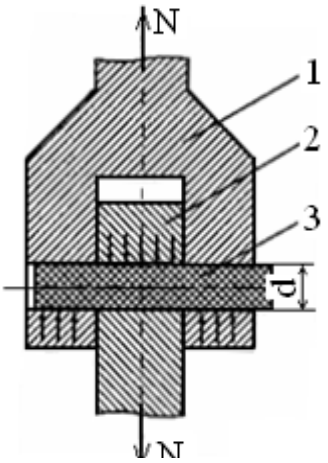

Рис. 22. Схема испытаний полимеров на срез:
1, 2 – верхняя и нижняя обоймы; 3 – образец

1.2.3. Усталостная прочность и долговечность

Динамическими называют условия, при которых внешнее энергетическое воздействие на полимерный материал изменяется по величине и знаку, причем импульс воздействия τ значительно меньше времени релаксации (τ < r).

В динамических условиях полимерный материал находится в неравновесном, нерелаксированном состоянии, поэтому ведет себя иначе, чем при статическом нагружении. Заметим, что динамические условия внешнего воздействия создаются любым внешним энергетическим полем, а именно переменным электромагнитным, акустическим или тепловым. Принято, однако, понимать под динамическим – переменное механическое напряжение, т. е. сжатие, изгиб и другие, изменяющиеся во времени по величине и, возможно, по знаку. Динамические нагружения могут быть многократными циклическими и однократными или ударными.

Напряжения, действующие на полимерный материал длительное время и при этом не постоянные по величине, называются циклическими. Они изменяются, как правило, синусоидально (рис. 23,

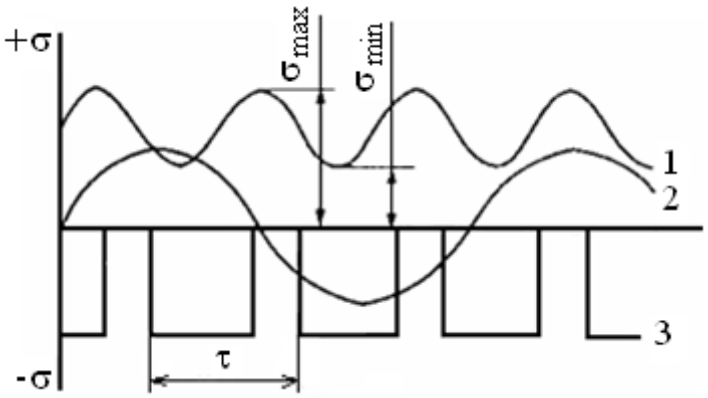

Рис. 23. Диаграмма циклических напряжений

кривые 1 и 2), но могут иметь и более сложный, пульсирующий характер (зависимость 3).

Отношение минимального напряжения к максимальному называется коэффициентом асимметрии цикла $R_\sigma = \sigma_{min} / \sigma_{max}$ и $R_{\tau\tau} = \tau_{min} / \tau_{max}$, а сами циклические напряжения обозначают σ_m или τ_m. Соответственно, при $\sigma_{min} = 0$ коэффициент $R_\sigma = 0$ (кривая 3). Такой цикл называют пульсирующим. При σ_{min} равном $-\sigma_{max}$ (кривая 2) коэффициент $R_\sigma = \sigma_{min} / \sigma_{max} = -1$ и напряжение симметричным. Кроме того, циклические напряжения могут быть знакопостоянными (кривые 1 и 3) и знакопеременными (кривая 2). Знакопеременные напряжения могут быть вызваны усилием, постоянным по величине. Допустим, что имеется фрагмент механической передачи, состоящий из вала и установленного на нем шкива, к которому приложено окружное усилие P_0. После приведения силы P_0 к центру вращения, получаем пару сил, создающих крутящий момент $M_{кр}$ и силу P, действующую на вал и изгибающую его. При этом в сечении вала возникают напряжения растяжения (+) ниже оси вращения и напряжения сжатия (–) выше этой оси. При повороте вала на 180° ранее растянутая зона попадает на зону сжатия, при повороте на 360° возвращается в зону растяжения и т. д. Такое изменение напряжений имеет синусоидальный характер.

Поведение полимерных материалов при циклических напряжениях описывается усталостными кривыми, построенными в координатах «логарифм числа циклов – разрушающее напряжение». Выносливость материала характеризуется пределом выносливости – значением напряжения на горизонтальном участке усталостной кривой. При симметричном цикле предел выносливости обозначают σ_{-1} и τ_{-1}. Предел выносливости всегда меньше разрушающего напряжения $\sigma_{пч}$.

В режиме усталостного нагружения могут эффективно эксплуатироваться только полимерные материалы с определенными деформационно-прочностными характеристиками. Из термопластов на сегодняшний день лучше других зарекомендовал себя ПА. Стеклонаполненный ПА П68-ВС демонстрирует усталостную прочность на уровне металлов (рис. 24, кривая 1). Характеристики ненаполненного ПА (кривая 2) ниже. Жесткий сетчатый эпоксидно-новолачный блоксополимер, статические свойства которого выше, чем у ПА, в режиме симметричного изгиба существенно уступает ему (кривая 3). В то же время армированные стеклопластики на олигомерном связующем даже на базе $n = 10^7$ циклов демонстрируют весьма высокие свойства, существенно превышающие усталостную прочность металлов. Так, если предел выносливости качественной углеродистой стали 35А в этих условиях составляет величину порядка

σ_{-1} = 60 – 70 МПа, то для реактопласта АГ-4С σ_{-1} = 130 МПа, для стекловолокнистого армированного материала СВАМ σ_{-1} = 85 – 90 МПа, а для широко распространенного стеклонаполненного листового материала на основе СП-ПН-1 σ_{-1} = 30 – 35 МПа (рис. 24, *б*).

Именно такое качество – высокая усталостная прочность армированных пластиков – сделало их незаменимыми для авиакосмической техники.

Особенности поведения полимерных материалов при циклических напряжениях определяются прежде всего их релаксационными особенностями. Циклические напряжения сопровождаются увеличением температуры образца. Причина саморазогрева – внутреннее трение, приводящее к отставанию деформации от напряжения и, в свою очередь, зависящее от физико-химических свойств полимера (молекулярная и надмолекулярная организации, межмолекулярное взаимодействие, сегментальная подвижность).

В целом усталостная прочность изделий существенно зависит не только от саморазогрева, но и от наличия у детали концентраторов напряжения, от частоты нагружения, от влажности окружающей среды, наличия в материале пластификаторов и их содержания, от свойств, морфологии и расположения в пластике наполнителей.

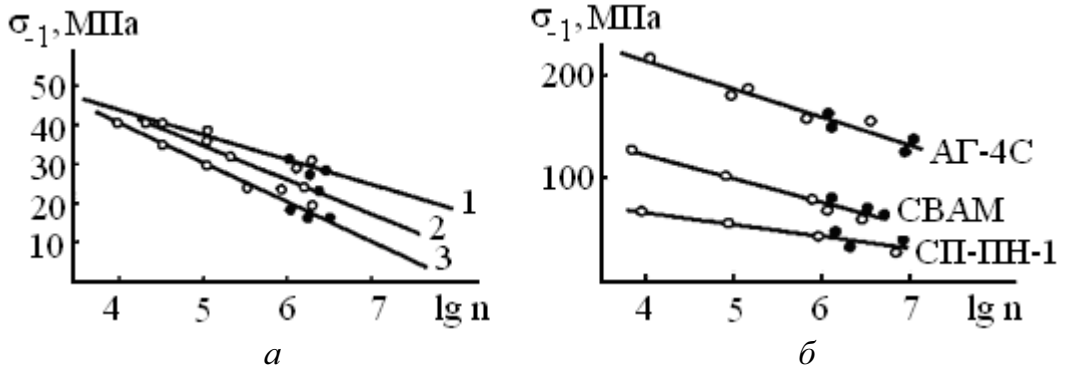

Рис. 24. Графики усталости пластмасс:
а) 1 – стеклонаполненный ПА, 2 – ненаполненный ПА,
3 – эпоксидно-новолачный блоксополимер; б) армированные стеклопластики:
o *– образец разрушился,* **•** *– образец не разрушился*

Оценка работоспособности полимерных материалов во времени позволяет определить важнейшую эксплуатационную характеристику – ресурс изделий и конструкций. Это тем более важно в условиях, когда пластики применяются для изготовления крупногабаритных устройств ответственного назначения (трубопроводы, хранилища, транспортные средства). Но отсюда видна и сложность оценки долговечности, поскольку она многофункциональна. В связи с этим для определения долговечности пла-

стмассы используются в основном эмпирические уравнения в большей или меньшей мере усложненные для повышения точности расчетов. Принципиально большинство уравнений долговечности, так или иначе, отражают явления, описываемые экспоненциальными выражениями с отрицательными показателями степени. Кроме того, в них вводят константы и коэффициенты, отражающие свойства материалов и условия их работы.

В практических инженерных целях нередко необходимо установить не столько долговечность материала, сколько значения допускаемого напряжения, обеспечивающего долговечность изделия.

В настоящее время однозначных методов оценки долговечности (работоспособности) пластмасс не разработано. Экспериментально установлена множественность параметров как структурно-материаловедческих, так и энергетических, в большей или меньшей мере влияющих на долговечность. Численная оценка констант, входящих в уравнения долговечности, представляется громоздкой, кроме того, требующей значительных затрат и специального приборного оформления. С точки зрения практики при острой производственной необходимости, проще оценить влияние какого-либо из энергетических факторов на долговечность или иное оцениваемое качество полимера в их узком временном (силовом, тепловом) диапазоне, экстраполировав установленные закономерности на требуемое значение свойства, например, время достижения нормированной деформации (функция) от внешней температуры (аргумент).

1.2.4. Ударная прочность

Способность полимерных материалов сопротивляться нагрузкам, приложенным с большой скоростью, оценивается их ударной прочностью или, как ее чаще называют, ударной вязкостью. Ударная вязкость – это широко распространенная стандартизованная технологическая характеристика материала, испытываемого на поперечный удар, ударное растяжение, ударное сжатие или на многократный удар, принципиально сходный с циклическими испытаниями, причем скорость приложения нагрузки более 1 м/с.

Основным является метод испытания по ГОСТу 14647-69. В этом случае образец в виде стандартного бруска 6 × 6 × 60 с надрезом (метод Шарпи) или без него испытывают на маятниковом копре, например, КМ-0,5, имеющем две опоры для установки образца. Удар наносится маятником копра по середине образца. Расстояние между опорами должно быть согласовано с сечением образца.

По второму методу образец закрепляется консольно. На образце изготавливают надрез (метод Изода) или обходятся без него (на прибо-

ре ДИНСТАТ, ГОСТ 14235-69). Размеры образца для испытаний на приборе ДИНСТАТ 10 × 15 × 4,5 мм.

На сопротивление пластмасс ударным нагрузкам большое влияние оказывают концентраторы напряжений. Ими могут быть дефекты поверхности образца (шероховатости, резкие переходы расположения поверхностей), внутренние дефекты образца (пустоты, чужеродные включения), дефекты материала (внутренние напряжения, дефекты физической структуры). В связи с этим к качеству образцов предъявляются повышенные требования. Чем меньше размеры образца, тем качественнее он должен быть изготовлен. Особенно требовательно необходимо относиться к изготовлениям надрезов, искусственно уменьшающих живое сечение образца механической обработкой.

Результаты, полученные на приборе ДИНСТАТ или по Изоду нельзя сопоставлять с двухопорным ударным изгибом. Они могут использоваться только для сравнительных характеристик, что удобно в лабораторной практике при ограниченных количествах получаемых материалов.

Ударной вязкостью называют отношение работы разрушения образца к площади его поперечного сечения:

$$a_p = K/S_0 . \qquad (17)$$

Работа разрушения К оценивается по изменению энергии маятника (*1*) (рис. 25). Перед испытанием маятник взводят на определенный угол α, а образец (*4*) закрепляют в держателе. При разрушении образца маятником затрачивается часть накопленной энергии, поэтому угол взлета маятника меньше угла установки (β < α). По показаниям измерительного устройства (*2, 3*) оценивают энергию разрушения. Для приведенной на рисунке схемы

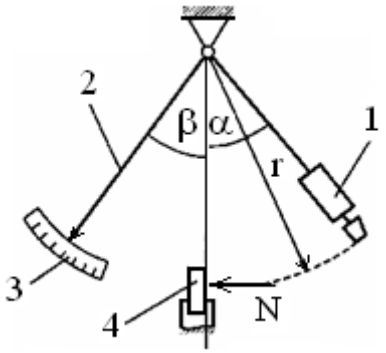

Рис. 25. Схема действия маятникового копра:
1 – маятник; 2, 3 – измерительное устройство; 4 – образец

$$K = Gr[(1 - \cos\alpha) - (1 - \cos\beta)], \qquad (18)$$

где *G* – вес маятника; *r* – радиус дуги движения бойка.

В современных копрах измерительное устройство располагается в маятнике: оно фиксирует усилие разрушения и длительность импульса, которые передаются в компьютер.

При испытаниях в стандартизованных условиях скорость нагружения должна составлять 3,5 м/с.

1.2.5. Твердость

Под твердостью понимают способность материала сопротивляться вдавливанию в него других тел. Твердость характеризует прочностные свойства поверхности материала. В связи с этим ее значение связано с физико-механическими характеристиками материала и, следовательно, с его физико-химическими свойствами, составом и структурой. На величину твердости могут влиять условия внешнего энергетического воздействия (температура, величина и скорость приложения усилия и др.). По значению твердости определяют возможные пути эффективного использования пластмассы. Мягкие эластичные пластмассы, имеющие низкую твердость, могут использоваться в качестве герметизирующих, уплотнительных, прокладочных материалов. Твердые полимерные материалы применяют для изготовления деталей конструкционного назначения: зубчатых колес, тяжело нагруженных подшипников, деталей тормозных систем, резьбовых соединений и т. д.

Метод измерения твердости применяют и в технологических целях, например, для оптимизации содержания пластификатора, количества и вида наполнителя, условий переработки полимера в изделия. По величине твердости можно судить о некоторых важных механических свойствах пластмассы: модуле упругости, значении коэффициента Пуассона, пределе текучести и разрушающем напряжении. Существенные достоинства метода измерения твердости состоят в его простоте, воспроизводимости, малой трудоемкости. Кроме того, измерение твердости не сопровождается разрушением образца или реального изделия.

Известные методы определения твердости отличаются геометрией индентора. По методу Бринелля вдавливают стальной шарик, по методу Роквелла – алмазный или металлический конус, по методу Виккерса – алмазную пирамидку. Замеряют либо глубину вдавливания индентора, либо размеры получаемого отпечатка.

Размер отпечатка измеряют оптическим способом, для чего образец разгружают и индентор убирают. В пластмассовом образце за время этих действий происходит восстановление упругой деформации, вследствие чего размер оцениваемого отпечатка отличается от истинного, достигнутого при внедрении индентора. Как правило, в этих случаях истинное значение твердости оказывается меньше вычисленного по результатам измерений. Кроме того, на величину твердости будут весьма значимо влиять вязко-упругие и релаксационные способности пластика. Поэтому ГОСТ 14670-70 предписывает для определения твердости пластмасс использовать метод Бринелля с замером глубины вдавливания в образец шарика из закаленной стали диаметром 5 мм.

При стандартных измерениях нагрузка на шарик устанавливается из условия вдавливания его на глубину не менее 0,15 мм, но не более

0,35 мм. Продолжительность приложения усилия – 2 мин, точность отсчета глубины вдавливания – не менее 0,01 мм.

При оценке твердости по Бринеллю образец в виде плоскопараллельной пластинки или таблетки толщиной не менее 2 мм устанавливают на столик твердомера и вращением маховика поднимают винт до соприкосновения образца с индентором. При этом возникает усилие предварительного прижатия образца величиной до 10 Н. Далее под действием сменных грузов на нагружающем рычаге на образце создается задаваемое усилие. Для плавного неударного нагружения служит гидравлический тормоз. Глубина вдавливания индентора определяется индикатором часового типа.

Изучение твердости при различных температурах позволяет получить информацию о поведении полимерного материала в разных условиях эксплуатации. Экспериментальная оценка зависимости твердость-температура не представляет существенной сложности.

1.2.6. Влияние температуры и влажности на прочность полимерных материалов

Тепловое поведение полимерных материалов является их важнейшей характеристикой, определяющей выбор пластмасс и их эффективное использование. Большинство пластиков отчетливо реагирует на, как принято говорить, температуру. Причина этого заключается в цепном макромолекулярном строении полимеров. Чем подвижнее кинетические фрагменты макромолекул, тем интенсивнее их реакция на тепловое воздействие. Подвижность же макроцепей и, следовательно, температурная деформируемость и прочность определяются химическим строением, физической организацией полимеров (частично кристаллизующиеся или аморфные), морфологией их надмолекулярной структуры (пачечная, фибриллярная, сферолитная, сетчатая), видом и энергией межмолекулярных связей и, наконец, тем, к какому классу полимеров (термопластичным или термореактивным) они относятся.

Если исходить из параметров деформационно-прочностного поведения, определенных в стандартных условиях, то тепловая реакция полимерных материалов наглядно описывается графическими зависимостями изменения относительного значения параметров свойств в зависимости от температуры. Их сопоставление позволяет сделать следующие практические выводы:

1. Чем ниже физико-механические свойства термопласта, тем он чувствительнее к изменениям температуры. Так, среди полиолефинов ПП, прочность и жесткость которого позволяет отнести его к конструкционным материалам при нагреве до 80 °С теряет около 25 % стандарт-

ной прочности при изгибе, в то время как ПЭВП уже при 60 °С сохраняет лишь половину исходной прочности. Сходные соотношения наблюдаются при испытании полиолефинов на растяжение.

2. Аморфные полимеры в целом демонстрируют меньшую зависимость деформационно-прочностных свойств от температуры. Вместе с тем и в этой группе большая теплостойкость материала определяет соответственно и повышенное сопротивление тепловому воздействию. Такие пластики, как ПК, ПЭТФ, ПСФ при Т > 100 °С сохраняют более 70 % прочности.

3. Жесткость полимерных материалов при стандартной температуре не согласуется с их прочностью при нагреве.

4. Введение рубленого стекловолокна (СВ) в термопласты (содержание до 30 %) способствует снижению теплозависимости свойств, причем не только при нагревании, но и при температурах до –60 °С. И в этом случае свойства полимерного связующего определяют поведение наполненного композита.

5. Температура весьма существенно влияет на жесткость термопластов, характеризуемую их модулем упругости. Деформируемость частично кристаллизующихся термопластов (ПЭВП, ПА-12, ПА-66) резко изменяется в сравнительно нешироком (от –40 до +40 °С) интервале температур. Данную особенность необходимо обязательно учитывать, выбирая пластик для изготовления деталей конструкционного назначения, особенно предназначенных для работы в условиях длительных циклических напряжений (ПА-66, ПК).

6. Ударная вязкость термопластов с возрастанием температуры увеличивается, а с понижением – падает. Введение волокнистого наполнителя повышает ударную вязкость полимерных композитов.

Применительно к ударной вязкости необходимо учитывать, что на получаемые результаты существенно влияет методика оценки этого параметра, даже при испытании по методу Шарли наличие или отсутствие надреза на образце приводит к несовпадающим результатам. Образцы без надреза имеют существенно меньшую теплозависимость, чем образцы с надрезом.

Влияние температуры на прочность термореактивных пластмасс определяется прежде всего поведением сетчатого связующего. Известно, что в области стеклообразного состояния с повышением температуры деформационно-прочностные свойства постепенно понижаются до достижения температуры размягчения, превышение которой сопровождается ускоренным падением свойств. В отдельных случаях в температурном интервале 10–20 градусов значение модуля упругости и разрушающего напряжения уменьшается на два порядка.

Анализ данных по тепловой прочности стеклопластиков показывает, что при изгибе резкое падение разрушающих напряжений происходит при температурах выше температуры размягчения соответствующей ЭС. Большинство реактопластов способны эксплуатироваться в криогенных условиях при температурах до –60 °С, при этом их деформационно-прочностные характеристики, включая и ударную вязкость, даже несколько возрастают.

Один из наиболее распространенных стеклопластиков, материал АГ-4В, получаемый на фенолоформальдегидном связующем, модифицированном поливинилбутиралем (ПВБ), сохраняет высокие значения свойств до температуры 100 °С и не утрачивает их полностью до 300 °С. Применение кремнийорганических связующих позволяет расширить температурный диапазон использования этих материалов от –60 до +400 °С. Введение в состав связующего нитрильного каучука СНК 2-27 способствует сохранению высоких физико-механических свойств в области низких температур.

Под действием влаги и водяных паров в полимерных материалах могут происходить весьма существенные изменения, при этом в гидрофильных пластиках они проявляются резче, чем в гидрофобных. Диффузия влаги в полимер сопровождается уменьшением в нем межмолекулярного взаимодействия. До определенного уровня это может оказаться полезным с точки зрения прочностных свойств, но дальнейшее возрастание влагосодержания оказывает отрицательное воздействие. Так, при испытании на прочность в воде пленок из ПЭТФ, УПС, целлофана и волокон ПА пластифицирующее действие диффундировавшей в полимер воды на начальной стадии испытаний приводит к некоторому увеличению прочности, по-видимому, за счет ускорения процессов релаксации и уменьшения внутренних напряжений (рис. 26).

Интересно, что подобный эффект установлен на примере гидрофобных полимеров (ПЭТФ, УПС), широко используемых в качестве упаковочных материалов в пищевой промышленности, а также в медицине и биотехнологии. В то же время сорбируемая поверхностью полимера

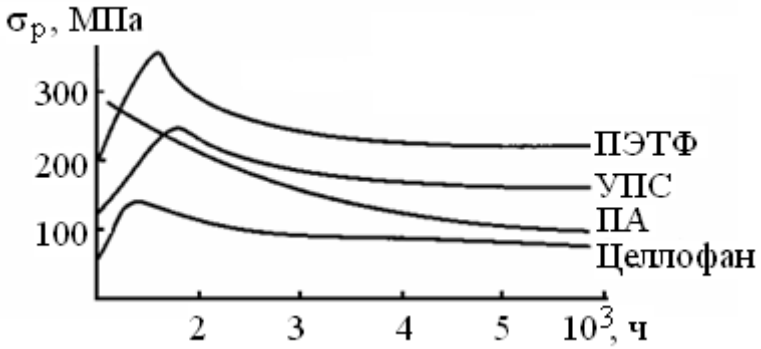

Рис. 26. Влияние воды на прочность ориентированных пленок (ПТЭФ, УПС, ПА, целлофан) и волокна ПА

влага, способствуя образованию новых поверхностей, может облегчать появление микротрещин с последующей утратой изделиями своих потребительских свойств. Такой эффект наблюдается у жестких аморфных термопластов, типа ПК и блочного ПС. ПА относится к гидрофильным полимерам. Он характеризуется гигроскопичностью и способен сорбировать влагу из воздуха даже в стандартных условиях (относительная влажность 50–60 %, температура 20 °С). В зависимости от химического строения и состава влагопоглощение ПА может составлять от 0,7 до 4 %. Деформационно-прочностные характеристики полимеров, определенные после выдержки образцов в воде (содержание влаги около 0,1 %), существенно превышают аналогичные свойства тех же пластиков, но выдержанных в течение 24 ч в стандартных условиях.

Существенное влияние влаги на характеристики отмечается у композиционных пластиков с гидрофильными наполнителями (древесная мука и опилки, некоторые разновидности углеволокна). Так, влагопоглощение древесно-стружечных пластиков может достигать 30 %. В то же время использование фенолокрезоло-формальдегидных связующих уменьшает влагопоглощение ДСП до 1–3 %.

Фено- и аминопласты (АП) с неорганическим наполнителем в среднем поглощают до 3 % влаги. Влагопоглощение термореактивных стеклопластиков не превышает 1 %.

Принято считать, что композиты на термопластичном связующем характеризуются лучшей, по сравнению с реактопластами, влагостойкостью. Стеклонаполненный ПВХ поглощает не более 0,2 % влаги, а композиции на основе фторопластов не поглощают ее вовсе. Стеклонаполненные ПК, ПФА, ПС и его сополимеры характеризуются влагопоглощением в диапазоне 0,08–0,8 %. Однако необходимо учитывать, что применительно к композитам и армированным пластикам процесс сорбции влаги происходит по границе «полимерное связующее – наполнитель» и, следовательно, будет существенно зависеть как от соотношения физико-химических свойств компонентов системы, так и от технологических условий производства композита.

1.3. Теплофизические свойства полимеров

Теплофизические свойства имеют очень большое значение для определения практической ценности полимерных материалов. Такие пластмассовые детали технических устройств, как зубчатые колеса и шестерни, вкладыши подшипников скольжения, фрикционные тормозные системы, уплотнительные конструкции и многие другие, работающие в нестационарных тепловых полях, требуют знания теплофизических характеристик применяемых полимерных материалов. Эти данные необ-

ходимы для выбора параметров процессов переработки пластмасс в изделия с использованием нагревания или охлаждения рабочего тела (расплавление, затвердевание, размягчение и т. д.).

1.3.1. Тепловое расширение, теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность

Для определения теплового расширения полимерных материалов используются следующие характеристики:

- линейный коэффициент теплового (термического) расширения, определяемый по формуле

$$\alpha = (l - l_0) / l_0; \qquad (19)$$

- объемный коэффициент теплового (термического) расширения, определяемый по формуле

$$\beta = (V - V_0) / V_0. \qquad (20)$$

Здесь l, l_0 и V, V_0 – значение длины или объема образца при начальной температуре и конечной температуре измерения.

Для изотропных тел эти величины связаны между собой следующим соотношением:

$$\beta = 3\alpha \qquad (21)$$

Коэффициент теплового расширения подразумевает общее изменение размеров физического тела в функции температуры.

Физическое строение полимера существенно влияет на характер его теплового расширения. При нагревании аморфных полимеров (рис. 27, *а*) объем материала увеличивается пропорционально температуре, однако скорость этого процесса определяется физическим состоянием объекта. По достижении определенной температуры тепловое расширение возрастает. На графической зависимости V = f(T) наблюдается перелом. Соответственно, в точке перелома происходит скачкообразное увеличение значения коэффициента теплового расширения. Температура, при которой наблюдается это явление, называется температурой структурного стеклования ($T_{сс}$). Как правило, $T_{сс} > T_с$.

Для кристаллических полимеров при температуре кристаллизации $T_к$ также характерно скачкообразное возрастание скорости теплового расширения, ему соответствует более высокая температура.

Тепловое расширение частично кристаллизующихся полимеров происходит по иному механизму (рис. 27, *в*). При нагревании последовательно проявляются особенности аморфной и кристаллической составляющих. Поскольку они переменны, то получаемая картина теплового расширения данных материалов достаточно сложна.

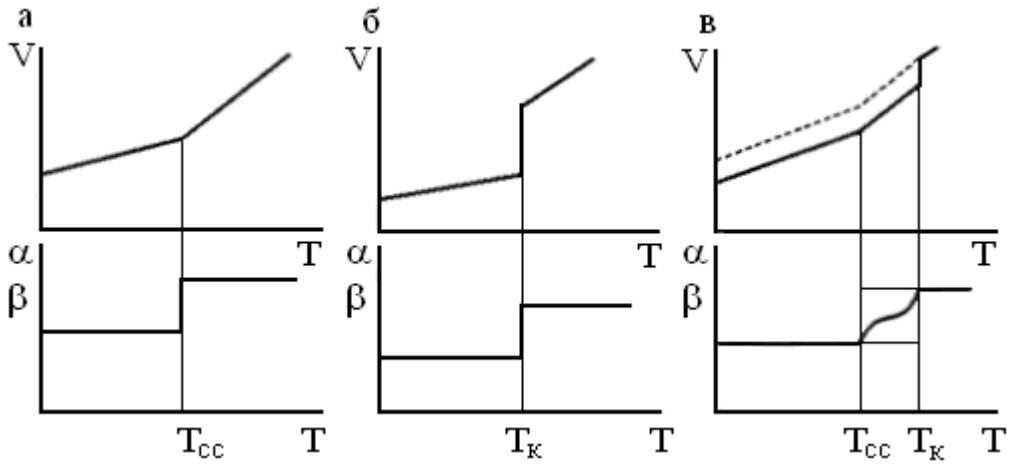

Рис. 27. Изменение объема V и коэффициентов теплового расширения α, β полимеров в зависимости от температуры:
а – аморфный; б – кристаллический; в – частично-кристаллический

При нагревании сетчатых полимеров наблюдаются зависимости, сходные с наблюдаемыми для аморфных термопластов. Разница состоит в том, что процессы сшивки пространственной сетки сказываются не только на значении температуры структурного стеклования, но и на величине $T_{вэ}$. Увеличение плотности сшивки приводит к ограничению кинетической подвижности сегментов макромолекул, которая при определенной величине M_c может полностью исчезнуть. У густосшитых сетчатых полимеров переход в высокоэластическое состояние отсутствует (рис. 28 (3)). Отсюда следует практический вывод: предельная температура эксплуатации пластмасс, не переходящих в высокоэластическое состояние определяется не температурой стеклования, которая просто отсутствует, а температурой термомеханической деструкции.

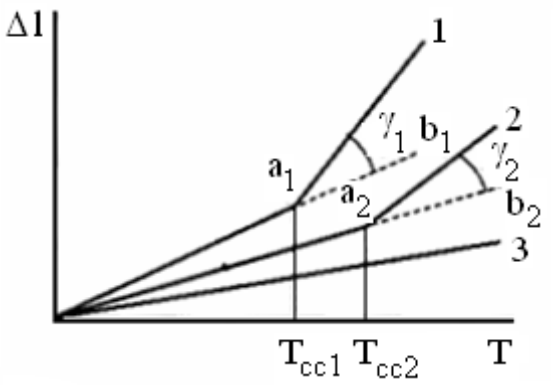

Рис. 28. Тепловое расширение реактопластов с различной плотностью сшивки:
$M_c > M_2 > M_1$.

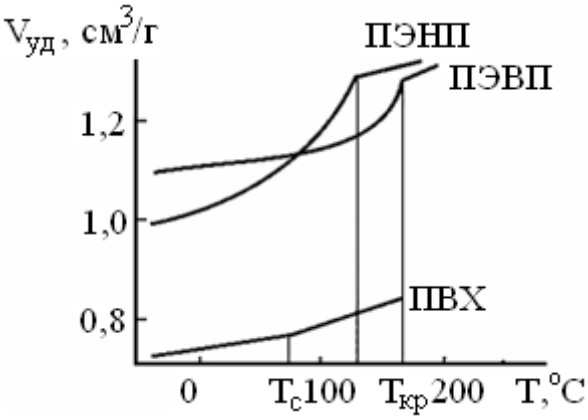

Рис. 29. Зависимость удельного объема некоторых термопластов от температуры

Поскольку $T_{тмд} > T_c$, то наблюдаемый эффект свидетельствует о повышении теплостойкости полимера.

Таким образом, исследуя вопрос о повышении теплостойкости реактопластов при увеличении густоты их пространственной сетки, необходимо помнить, что любое изменение структуры отзывается изменением не одного какого-либо свойства, а всех характеристик полимера. Так, уменьшение M_c, кроме повышения теплостойкости, приведет к охрупчиванию материала, возрастанию его твердости, возможной потере прочностных свойств, особенно динамических.

При оценке дилатометрических свойств большое значение имеет подготовка полимерных образцов. Простейшая тепловая подготовка образца к испытанию заключается в его нагреве до $T > T_c$ и дальнейшем медленном охлаждении со скоростью до 20 К/час.

Тепловое расширение полимеров может быть также оценено по изменению их удельного объема

$$V_{уд} = \rho^{-1}, \qquad (22)$$

где ρ – плотность. Подобная характеристика используется при переработке пластмасс из расплава, когда важно определить некоторые технологические параметры процесса производства изделий (объем впрыска при литье под давлением, сечение экструдата на выходе из формующей головки экструзионного агрегата, динамика усадки изделия при формовании из расплава). Интересно, что в этом случае частично кристаллический состав полимера вызывает непропорциональность зависимости $V = f(T)$ на участке до температуры плавления (рис. 29, кривые ПЭНП и ПЭВП). После перехода в полностью аморфное состояние зависимость становится линейной. Аморфный ПВХ (рис. 29) ведет себя в полном соответствии с ранее отмеченными закономерностями.

Дилатометрия дисперсионно-наполненных композитов имеет свои особенности. Во-первых, наполнитель оказывает аддитивное действие на тепловое расширение композита. Во-вторых, если физическое состояние наполнителя не изменяется в температурном диапазоне, принятом для полимерной матрицы, то его влияние проявляется при испытании равномерно и может считаться фоном. Далее, для оценки теплового расширения полимерной матрицы из результатов, полученных для композита, необходимо исключить вклад наполнителя.

Теплопроводность частично кристаллизующихся термопластов и сетчатых полимеров неодинакова, а в зависимости от температуры изменяется по-разному.

У аморфных термопластов с ростом температуры по мере приближения T_c значения коэффициента теплопроводности γ при растущей ко-

лебательной активности фрагментов макромолекул несколько увеличивается. Затем при $T > T_c$ их теплопроводность уменьшается вследствие резкого возрастания свободного кинетического объема, активизации низкочастотных колебаний крупных сегментов (рис. 30).

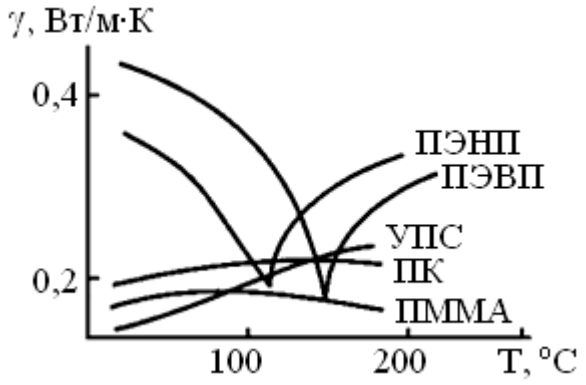

Рис. 30. Зависимость коэффициента теплопроводности термопластов от температуры

У частично кристаллизующихся полимеров повышение температуры сопровождается ослаблением межмолекулярного взаимодействия вследствие возрастания расстояний между соседними макромолекулами.

Кроме того, значительная часть тепловой энергии расходуется на структурные перестроения, что является причиной существенного уменьшения значения γ (рис. 30). После расплавления и перехода, например полиэтилена в аморфное состояние его теплопроводность при $T > T_c$ возрастает.

Теплопроводность сетчатых полимеров в стеклообразном состоянии при возрастании температуры до T_c увеличивается. При переходе в высокоэластическое состояние ($T > T_c$) динамика функции $\gamma = f(T)$ зависит от топологической организации пространственной сетки. У густосетчатых полимеров в высокоэластическом состоянии коэффициент теплопроводности либо увеличивается, либо остается квазипостоянным, у сетчатых с $M_c > 2000$ значение γ в этом физическом состоянии может уменьшаться.

Удельная теплоемкость характеризует приращение внутренней энергии единицы массы физической системы при ее нагреве на 1 градус. Размерность удельной теплоемкости – Дж/кг·К.

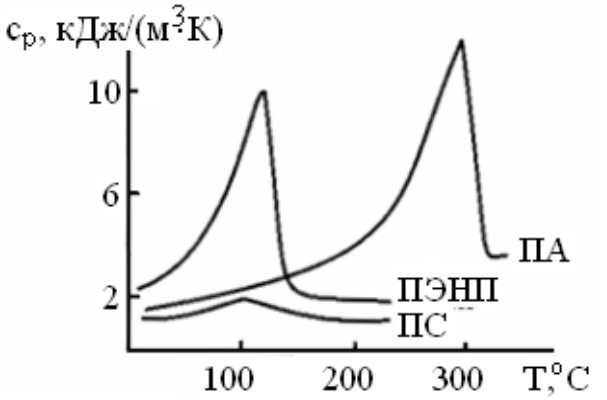

Рис. 31. Зависимость удельной теплоемкости термопластов от температуры

Кроме того, различают объемную теплоемкость c_v (Дж/(м^3·К) и мольную теплоемкость при постоянном давлении c_p и при постоянном объеме c_v (Дж/моль·К). Распределение тепла по массе нагреваемого полимера зависит от колебательной активности кинетических фрагментов макроцепей. В связи с этим переход из одного физического состояния полимера в другое, например, из

стеклообразного в высокоэластическое, сопровождается возрастанием амплитуды и частоты колебательного и вращательного движений сегментов макроцепей, проявляется в локальном увеличении теплоемкости (рис. 31).

Максимум пика колебаний близок к температуре стеклования. У частично кристаллизующихся полимеров амплитуда колебаний и теплоемкость возрастают при приближении к температуре. Так, у полиэтилена ПЭНП амплитуда колебаний и теплоемкость в функции температуры приходится на 105–110 °С, а у ПА – на 270–280 °С. В целом при переходе в высокоэластическое и далее в жидкотекучее состояние теплоемкость полимеров увеличивается. Подобное свойство следует учитывать при проектировании нагревательных устройств переработки полимерных материалов.

Коэффициент температуропроводности *a* является физическим параметром, характеризующим теплоинерционные свойства физического объекта. Чем больше значение *a*, тем быстрее происходит выравнивание температуры во всех точках тела. Соответственно, чем ниже величина *a*, тем лучшим теплоизолятором является материал. Знание температуропроводности необходимо в технологических целях для оценки времени охлаждения изделий, получаемых из расплава полимера или из его размягченной заготовки, для оценки поведения полимерной детали в нестационарных тепловых полях. В неизобарическом режиме температуропроводность полимеров с увеличением давления увеличивается примерно на 5–7 % на каждые 5–6 МПа.

Значения теплофизических характеристик основных разновидностей полимерных материалов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Теплофизические характеристики полимерных материалов

Материал	Теплопроводность γ, Вт/м·К	Теплоемкость с, кДж/кг·К	Температуропроводность $a \cdot 10^7$, $м^2/с$	КЛР $\alpha \cdot 10^5$, $К^{-1}$
ПЭНП	0,32–0,36	1,8–2,5	1,3–1,5	21–25
ПЭВП	0,42–0,44	2,1–2,9	1,9	17–55
ПП	0,19–0,21	1,93	1,3	11–18
ПС	0,09–0,14	1,16–1,3	0,94	6–7
АБС	0,12	1,24	0,9	8–10
ПВА	0,016–0,017	1,63	0,8	8–9
ПВХ	0,16	1,41	0,118	6–8
ПТФЭ	0,2–0,3	1,38	1,16	8–25
ПА	0,38	2,0	1,73	12–30
ПЭТФ	0,2	0,99	1,56	8–13
ПК	0,31	1,37	0,8–0,9	2–6
ПСФ	0,2–0,22	2,5–4,0	0,6–0,7	5–6
Фенопласты	0,2–0,5	1,0–2,3	0,9	1–4
АП	0,28–0,34	1,1–1,9	0,95	1,5–3,3
Эпоксипласты	0,3–0,42	–	–	0,8–2,5

Тепловое сопротивление R характеризует теплоинерционные свойства слоя h конкретного полимера. Эта величина также имеет техническое значение, нескольку позволяет оценить тепловое поведение изделия из пластмассы с толщиной стенки h.

Тепловая активность b характеризует отвод тепла с поверхности внутрь полимерного тела при контактном теплообмене. Ее размерность – $Вт \cdot с^{0,5}/(м^2 \cdot К)$.

Экспериментальное определение теплофизических коэффициентов выполняется различными методами в условиях как стационарного, так и нестационарного теплового режима. Приборы, используемые в последнем случае, по сравнению с серийными, имеют преимущество ввиду универсальности и значительного сокращения затрат времени.

1.3.2. Термостойкость и теплостойкость

Термостойкость характеризует устойчивость полимерного материала к химическому разложению при повышенных температурах. О разложении полимера судят по изменению его массы, исследуемому методом термогравиметрии. Для регистрации изменения массы используют высокочувствительные приборы, называемые дериватографами, главными элементами которых являются прецизионные весы с точностью измерения 0,01 мг и высокоточное нагревательное устройство с программным регулятором температуры.

Термогравиметрию полимеров можно проводить в статическом режиме при заданной постоянной температуре и в динамическом, когда температура изменяется с заданной скоростью.

Статический метод применяют, как правило, для оценки химических превращений в материале во времени. Динамический метод используют значительно чаще, поскольку он позволяет оценить не только структурные и химические изменения в полимере (переход из одного физического или фазового состояния в другое, деполимеризация, окисление), но и определить температуру начала и темп развития процессов деструкции.

Термогравиметрический анализ состоит, таким образом, в непрерывном фиксировании изменения массы нагреваемого образца (рис. 32: TG – кривая потери массы).

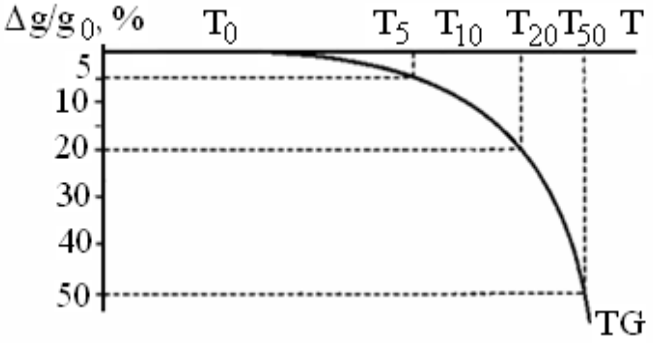

Рис. 32. Термогравиметрическая кривая полимера

При оценке термостойкости определяют температуры начала потери массы, T_0, потери массы в количестве 5 %, T_5; 10 %, T_{10}; 20 %, T_{20}; 50 %, T_{50}. При сопоставлении сведений по термостойкости пластмасс необходимо обязательно учитывать, при какой величине потери массы установлено то или иное значение данного параметра.

Термогравиметрический анализ позволяет решать ряд практических задач, а именно установление предельной температуры переработки пластмассы в изделия из расплава, выбор добавок для регулирования свойств полимера по их поведению при нагревании (добавки не должны претерпевать химических изменений и улетучиваться при нагревании полимера).

Под теплостойкостью понимают способность твердых полимерных материалов сохранять под нагрузкой определенную жесткость при повышении температуры. Подобное определение требует уточнения, т. к. даже незначительное повышение температуры приводит к снижению модуля упругости пластмассы, т. е. в известном смысле к ее размягчению. Поэтому под возможностью сохранять свойства, не размягчаясь при повышении температуры, следует понимать способность материала не превышать определенное дозированное значение размягчения. Таким образом, эта характеристика является условной, принятой для сравнительной оценки поведения различных нагруженных полимеров в нестационарном тепловом поле, что помогает правильно выбрать пластмассу для конкретных условий.

Достаточно распространена характеристика – температура размягчения по Вика (рис. 33, *а*). Методика ее определения приведена в приложении 2. Образец размещается в термокамере (*1*), температура в которой поднимается с определенной заданной скоростью. В образец (*2*) под действием груза (*4*), создающего усилие, вдавливается цилиндрический индентор (*3*) диаметром 1,13 мм. Глубина вдавливания индентора определяется с помощью рычажного устройства с линейкой (*5, 6*).

Температура размягчения по Вика – это температура, при которой индентор внедрился в полимер на глубину 1 мм. Данный метод имеет ряд недостатков. Один из них связан с произвольностью выбора глубины. Следующий состоит в том, что при нагружении индентора под ним создается такое напряжение сжатия, значение которого может превышать предел прочности полимерного материала, и тогда внедрение на глубину 1 мм будет происходить не под действием температуры, а по совсем другой причине – от хладотекучести перегруженного материала.

Действительно, в стандарте на этот метод заложены нагрузки в 10 или 50 Н. Следовательно, под индентором может создаваться напряжение сжатия $\sigma_{сж}$ = 40 МПа. Такие пластмассы, как ПЭНП, ПТФЭ, ПЭВП, СЭВА и др. характеризуются существенно меньшей прочностью.

Температура размягчения по Вика может вводить в заблуждение специалиста, не обладающего достаточным опытом. Убедительным примером может служить ПА. Температура его размягчения составляет в зависимости от химического строения 60–80 °С, в связи с чем и предельная температура эксплуатации изделий из ПА не может превышать этих величин. Между тем часто приводятся данные, где значения температуры размягчения по Вика для таких материалов от 140 °С (ПА-12) до 230 °С (П-66), что должно свидетельствовать об их высокой теплостойкости. При испытании на приборе Вика высоконаполненных композитов глубина внедрения индентора может достигать стандартизованного значения в 1 мм при температуре термодеструкции связующего, хотя его размягчение начинается значительно раньше.

Таким образом, приведенные рассуждения, основанные на немалом практическом опыте специалистов, свидетельствуют о нецелесообразности использования метода Вика.

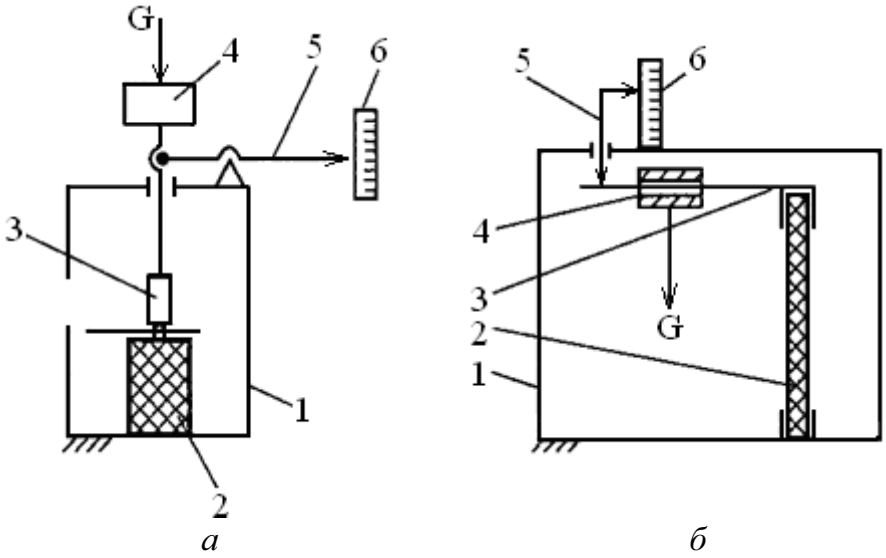

Рис. 33. Схема определения теплостойкости полимеров:
а – по Вика (1 – термокамера; 2 – образец; 3 – цилиндрический интендор; 4 – груз; 5 – рычажное устройство; 6 – линейка);
б – по Мартенсу (1 – термокамера; 2 – образец; 3 – нагружающее устройство; 4 – груз; 5 – измерительное устройство; 6 – линейка)

Теплостойкость по Мартенсу определяется в условиях, когда образец испытывает напряжение изгиба (рис. 33б). Образец (*2*) в виде бруска прямоугольного сечения размером 120 х 10 х 15 мм закрепляется вертикально в термокамере (*1*) и нагружается консольно с помощью нагружающего устройства, положение груза (*4*) на котором обеспечивает создание в образце напряжения изгиба, $\sigma_и = 5$ МПа. Измерительное устройство (*5*) и (*6*) позволяет фиксировать деформацию изгиба об-

разца. Скорость подъема температуры в камере 50 град/ч. За теплостойкость по Мартенсу принимается температура, при которой указатель (*5*) сместится на 6 мм.

Несмотря на очевидную условность испытания, оно, тем не менее, позволяет получить физически осмысленные результаты. Активная деформация образцов, испытываемых на приборе Мартенса, начинается у аморфных и частично кристаллизующихся полимеров вблизи температур размягчения и, следовательно, теплостойкость по Мартенсу можно использовать для оценки наибольшей температуры эксплуатации полимерного изделия.

Морозостойкость помогает оценить способность находящегося под нагрузкой полимерного материала сохранять свои термодеформационные свойства при низких температурах. Ниже температуры морозостойкости пластмасса становится хрупкой и растрескивается, поэтому под морозостойкостью также понимают отсутствие хрупкости и характеризуют температурой хрупкости $T_{хр}$. Этот параметр зависит от свойств полимерного материала (табл. 6). Для эластомеров хрупкость наступает при $T < T_c$. Большинство густосетчатых полимеров склонны к упругому разрушению в стеклообразном состоянии, которое они сохраняют при охлаждении до температуры около –60 °С ($T_{хр}$ от –30 до –60 °С). Термопласты могут выдерживать без хрупкого разрушения температуры от –10 °С до –200 °С.

Таблица 6

Температурные характеристики полимерных материалов

Материал	Пределы рабочих температур, °С		Теплостойкость по Вика, по Мартенсу, °С		Температура плавления, °С
	верхн.	нижн.	В	М	
ПЭНП	60–70	–120	80–90	–	100–108
ПЭВП	70–80	–150	125–128	47–60	120–135
ПП	95–110	–50	140–155	–	160–168
ПВХ	60–85	–20	70–85	65–70	–
ПТФЭ	250–260	–269	100–160	110	–
ПС	65–70	–40	82–105	76–82	160–175
АБС	75–85	–60	99–100	90–104	165–180
ПВБ	48–75	–	115–120	90–95	160–165
ПА 6	60	–60	190–200	52–80	221–223
ПА 66	80–120	–30	220–240	60–90	254–262
ПА 12	70–80	–60	170	55	178–180

Окончание табл. 6

Материал	Пределы рабочих температур, °С		Теплостойкость по Вика, по Мартенсу, °С		Температура плавления, °С
	верхн.	нижн.	В	М	
ПФ	90–100	–40	160–165	80–110	167–172
ПК	115–135	–120	148–153	120–145	220–240
ПЭТФ	150–160	–60	160–180	85–110	250–265
Фенопласты	66–120	–60	–	125–250	–
АП	80–130	–180	–	95–200	–
Стеклотекстолит	130–250	–60	–	160–240	–
Полиакрилат	160	–	–	208–210	360–400
Полиэфиркетон	250–300	–	–	185–200	360–380
Полиуретан	90–120	–60	–	–	–

При проведении технологических испытаний на морозостойкость или для определения температуры хрупкости полимерных материалов применяют образцы двух типов:

- в форме пластинок 25 × 6 × 2 мм, закрепленных консольно;
- в виде полосок 40 × 6 × 0,5 мм, изогнутых в форме петли; образец подвергается деформации консольного изгиба или сжатия.

Приборы для оценки морозостойкости позволяют одновременно охлаждать группу образцов в криокамере. На каждом уровне температуры изгибают или сжимают часть образцов из группы. После деформирования подсчитывают количество разрушенных образцов. Морозостойкостью считается температура, при которой разрушается половина испытываемой группы образцов.

1.4. Электрические свойства

Под электрическими свойствами понимают совокупность параметров, характеризующих поведение полимерных материалов в электромагнитном поле. В прикладном значении наиболее часто используются следующие параметры: диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, электрическая проводимость и электрическая прочность, а также трекингостойкость.

Электрическое поле, действующее на полимерный материал, вызывает его поляризацию (электрическую, дипольно-релаксационную, ионную), связанную с химическим и физическим строением. О величине поляризации судят по диэлектрической проницаемости ε', и тангенсу угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\delta$. Прохождение тока по поверхности

или через объем полимерного тела оценивают по удельному поверхностному ρ_s и удельному объемному ρ_v электрическим сопротивлениям, которые являются обратными величинами по отношению к удельной поверхностной и объемной проводимости.

Значения ε', tgδ, ρ_s, ρ_v определяют граничные условия, в которых полимерные материалы можно эффективно применять. Если параметры внешнего электромагнитного поля превышают предельные для конкретной пластмассы значения, то наступает полная потеря электрических свойств. Поэтому для полимеров также определяют величину электрической прочности Е.

1.4.1. Диэлектрическая проницаемость

Диэлектрическая проницаемость является параметром, равным отношению емкости электрического конденсатора, между обкладками которого находится полимерный материал, к емкости того же конденсатора, между обкладками которого вакуум. С достаточной для практических целей точностью допускается определение ε' в воздушном объеме.

По величине ε' все полимерные материалы условно подразделяются на группы:

- неполярные;
- малополярные;
- полярные;
- сильнополярные.

Условность разделения заключается в том, что электрические свойства пластмасс сильно зависят от внешних условий – температуры, влажности, степени ионизации окружающей среды, напряженности электрического поля, силы тока и других. При стандартизованных измерениях частота электромагнитного поля – 10^3 Гц, температура – 20 °С, относительная влажность воздуха – 60 %. Образец имеет форму диска диаметром 100 мм. Допускается применение квадратных образцов со стороной, равной указанным выше диаметрам.

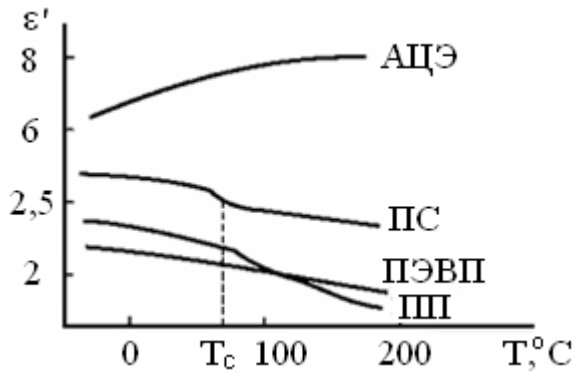

Рис. 34. Зависимость диэлектрической проницаемости ε' полимеров от температуры

Диэлектрическая проницаемость полимеров определяется дипольной электронной и резонансной поляризациями и

зависит от значения полярности. При изменении температуры диэлектрическая проницаемость у полимеров изменяется неодинаково. У частично кристаллизующихся полимеров и слабополярных полимеров с увеличением Т значение ε' убывает (рис. 34, кривые ПЭВП и ПП) почти равномерно. У слабополярных термопластов с ростом Т величина ε' также снижается, при температурах перехода в новое физическое состояние кривая ε' = f(T) приобретает ступенчатую форму (рис. 34, кривая ПС).

С увеличением частоты электрического поля диэлектрическая проницаемость ε' большинства полимерных материалов незначительно снижается (табл. 7).

Таблица 7

Диэлектрическая проницаемость полимерных материалов

Материал	ε' при ν, Гц		
ПЭТФ	3,3	3,2	3
ПБТФ	3,91	3,86	3,74
ПК	3,05	2,9	2,8
ПММА	3,5	2,3	2,6
ПЭНП	2,28	2,28	2,2
ПЭВП	2,3	2,3	2,3
ПА-6	4	3,8	3,6
ПС	2,65	2,6	2,6

1.4.2. Диэлектрические потери

Диэлектрические потери ε'' – это энергия, которая рассеивается в полимерном диэлектрике при прохождении через него электрического тока. Диссипация внешней энергии сопровождается нагревом физического тела. Величина диэлектрических потерь определяется значением тангенса угла диэлектрических потерь tgδ, который составляет от 0,3 для АП до $1 \cdot 10^{-4}$ для ПС. Чем меньше величина tgδ, тем выше возможности полимера как диэлектрика.

Диэлектрические потери полимеров определяются двумя физическими причинами: электрической проводимостью (сквозной ток) и дипольно-релаксационной поляризацией (ток замедленной поляризации). Диэлектрические потери зависят от химического строения, физической структуры, фазового и агрегатного состояния материала.

Поскольку в полимерах отдельные кинетические фрагменты макроцепей, их ответвления, боковые группы и отдельные группы атомов совершают независимые колебательные движения, то и возникающие

диэлектрические потери могут носить различный характер в зависимости от размера кинетических фрагментов и собственной частоты их колебательных движений. Возникают дипольно-сегментальные потери, обусловленные колебательными движениями фрагментов макроцепей и дипольно-групповые потери, вызванные изменением ориентации полярных групп.

1.4.3. Электрическая проводимость

Абсолютное большинство пластмасс обычно обладает очень высокими электрическими сопротивлениями, и поэтому являются диэлектриками. Тем не менее, у всех пластмасс в меньшей или большей степени отмечается и электрическая проводимость, которая описывается тремя механизмами – электронным, ионным и биполярным. Электропроводимость диэлектриков в большинстве случаев носит ионный характер.

Количественно электропроводимость характеризуется удельной объемной проводимостью куба размером 1 × 1 × 1 м, причем постоянный ток проходит через куб между двумя противоположными гранями. Размерность удельной объемной проводимости – См/м.

В прикладных целях электропроводимость или электропроводность полимерных материалов характеризуют величиной, обратной проводимости по физическому смыслу, а именно удельным объемным электрическим сопротивлением ρ_v. Также используют величину ρ_s – удельное поверхностное электрическое сопротивление.

Удельное объемное электрическое сопротивление – это сопротивление между электродами, приложенными к противоположным граням единичного куба с размером стороны 1 м – выражается в Ом·м. Значение ρ_v для пластмасс изменяется в очень широких пределах от 10^{-3} до 10^{18} Ом·м.

Удельное поверхностное электрическое сопротивление – сопротивление между противоположными сторонами единичного квадрата со стороной 1 м на поверхности полимерного образца – выражается в Ом. Значения ρ_s в значительной мере зависят от условий испытания. При 20 °С и относительной влажности воздуха 60 % значения ρ_s для полимеров составляет от 10^{-1} до 10^{16} Ом. В сухой атмосфере и в отсутствие загрязнений величина ρ_s может значительно превышать ρ_v.

Необходимо помнить, что поскольку вода является сильнополярной жидкостью ($\varepsilon' = 81$; $\rho_v = 10–10^2$ Ом·м), то ее сорбция полимерами даже в весьма малых количествах приводит к резкому увеличению электропроводности.

По величине удельного объемного электрического сопротивления все твердые тела подразделяются на три группы, ρ_v, Ом·м:

- диэлектрики (изоляторы) $>10^8$;
- полупроводники 10^2–10^8;
- проводники:
  - проводящие 10^{-2}–10^2;
  - высокопроводящие 10^{-6}–10^{-2}.

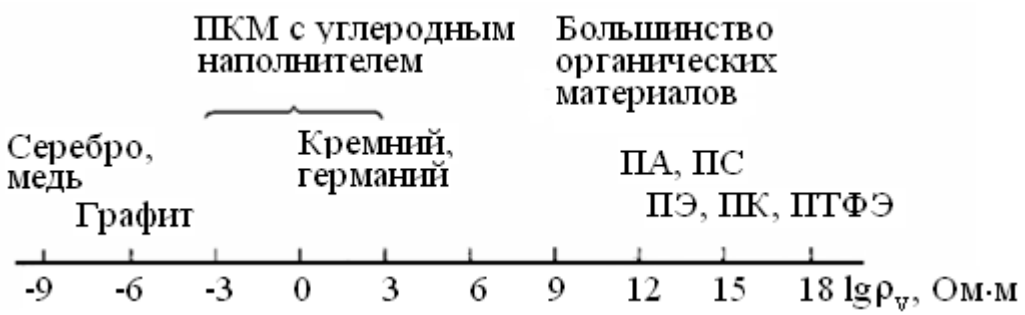

Рис. 35. Удельные объемные сопротивления полимерных материалов и металлов

С учетом шкалы, приведенной на рис. 35, среди полимерных материалов можно обнаружить не только традиционные изоляторы (ПЭ, ПС, ПА, ФП, АП), но и проводящие материалы, у которых проводимость достигается использованием высокопроводящих наполнителей (серебро, раскисленная медь, никель). Измерения удельных объемного и поверхностного сопротивлений проводят методом измерения токов, проходящих через образец (ρ_v) или по поверхности образца (ρ_s) при приложении к нему постоянного по напряжению электрического поля.

Измерительные электроды должны обеспечивать предельно равномерное распределение электрического тока в образце. Обычно используют электроды в виде деков и колец, размеры которых соответствуют диаметру образца. Для обеспечения равномерности электрического контакта используют свинцово-оловянную фольгу на вазелиновом или трансформаторном масле, которую прижимают к образцу через резину твердостью не более 0,4–0,5 МПа под давлением 10^4 Па.

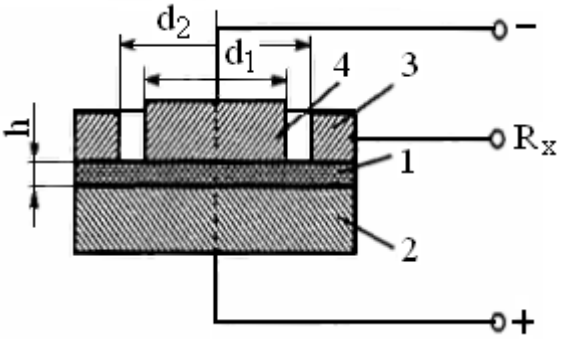

Рис. 36. Схема измерения ρ_s и ρ_v: 1 – образец; 2, 3, 4 – нижний, охранный и верхний электроды

Образцы представляют собой диски диаметром 50 ± 1 мм или $100 + 1$ мм и толщиной 1,5–4 мм. Они не должны иметь видимых невооруженным глазом трещин, вмятин, сколов, заусенцев, загрязнений, царапин. Плоскости образцов должны быть параллельными.

Измерительная ячейка (рис. 36) состоит из трех электродов, которые подсоединяются к измерительному прибору в зависимости от вида измерения. Для определения ρ_v схему собирают по рис. 36. Для измерения ρ_s нижний измерительный электрод подключают к клемме «минус», а охранный электрод подключают к клемме «плюс». Поверхностное сопротивление измеряется по падению напряжения тока, проходящего по кольцевой поверхности образца.

Охранный электрод применяется для компенсации концевого эффекта и выравнивания силового поля по площади электрода. Измерив объемное сопротивление и поверхностное сопротивление, рассчитывают соответственно удельные сопротивления:

$$\rho_v = R_v \pi D_{cp}^2 / 4, \qquad (17/23)$$

где $D_{cp} = (d_2 - d_1) / 2$.

Электропроводность промышленным пластмассам придается введением в них определенных количеств металлосодержащих наполнителей: порошков металлов, металлических волокон и тканей (табл. 8).

Введение дисперсных наполнителей в полимеры позволяет повысить их электропроводность на 13–16 порядков.

Таблица 8

Удельное объемное электрическое сопротивление пленок на основе каучука СКИ-3 с различными металлическими порошками

Металл	ρ_v, Ом·м	Металл	ρ_v, Ом·м
Алюминий	10^{12}	Олово	$3 \cdot 10^{-1}$
Свинец	$4 \cdot 10^{7}$–$6 \cdot 10^{8}$	Сурьма	$5 \cdot 10^{-3}$–$2 \cdot 10^{-2}$
Висмут	$2 \cdot 10^{7}$–$8 \cdot 10^{7}$	Молибден	$4 \cdot 10^{-3}$–$2 \cdot 10^{-2}$
Железо	$3 \cdot 10^{4}$–$6 \cdot 10^{5}$	Вольфрам	$3 \cdot 10^{-3}$–$8 \cdot 10^{-3}$
Хром	1	Никель	$2 \cdot 10^{-3}$–$8 \cdot 10^{-3}$
Цинк	1–8	Медь	$4 \cdot 10^{-5}$–$9 \cdot 10^{-5}$
Серебро	$8 \cdot 10^{-6}$–$9 \cdot 10^{-6}$		

Морфология наполнителя имеет большое влияние на электропроводность композитов. Содержание порошковых наполнителей должно достигать по массе 60–80 %, в то время как содержание металлического волокна, позволяющее получить такой же эффект, составляет 2–10 %.

Органическими проводниками являются полимеры с сопряженными связями, наличие которых определяет образование токопроводящих путей. К таким полимерам относится полиацетилен, полидиацетилен, полифенилен, поливинилфенилен и другие. Их легирование электронодонорными или электроноакцепторными веществами может увеличить электропроводность на 10–12 порядков. Расчеты показали, что полимеры, состоящие из длинных цепей с полностью сопряженными двойными связями, могут обладать почти такой же электропроводностью, как металлы.

Такие полимеры (табл. 9) способны образовывать порошки, хрупкие пленки и волокна, они характеризуются термостойкостью, фотопроводимостью при освещении, возрастанием электропроводности с увеличением температуры.

Наиболее изучены и оценены практические свойства полиацетилена. Установлено, что его производные могут быть использованы в фотографии вместо серебра, в ксерографии вместо селена, в солнечных батареях они могут быть заменителями кремния, а в аккумуляторах – свинца.

Таблица 9

Электропроводность полимеров с сопряженными связями

Полимер	ρ_v, Ом·м		Добавка
	до легирования	после	
Поливинилфенилен	3–10	0,003	AsF_5
ПС:			
Неориентированный	1,0	0,01–0,1	$C10_4$
Ориентированный	3,6	–	AsF_5
Полианилин	0,29	0,02	$C10_4$
Поливиниленсульфид	0,2	0,001	AsF_5

Из полимеров на основе ацетилена возможно получение термостойких углеродных соединений с цепочечной структурой:

- полиины –ОС–С=С–;
- кумулены =С=С=С=С=.

К электропроводящим композициям относятся и некоторые материалы на основе ПЭНП. Так, при введении во время полимеризации этилена технического углерода марки ПМЭ-100В в количестве 15–43 мас. % получают материал, имеющий $\rho_v = 3–5 \cdot 10^{-3}$ Ом·м. Такой же наполнитель, но введенный в расплав ПЭНП, придает композиту $\rho_v = 10^4$ Ом·м, а $\rho_s = 2 \cdot 10^5$ Ом.

1.4.4. Электрическая прочность

Если напряженность электрического поля, в котором находится полимерный диэлектрик, превысит некоторое критическое значение, характерное для каждого вида пластмассы, то она утрачивает свои электроизоляционные свойства. Это явление называется пробоем диэлектрика, а вызвавшее его значение напряженности – электрической прочностью диэлектрика.

Различают несколько видов пробоя: электрический, электромеханический, тепловой и электрохимический.

Зависимость пробивного напряжения от толщины диэлектрика свидетельствует о влиянии как его толщины, так и неоднородности диэлектрического поля, учет которой весьма важен для оценки возможности использования полимеров в качестве изоляции.

Электромеханический пробой возникает под электродами или на участке деформирования пластмассовой детали (крепеж, контактор и другие). С учетом возможного нагрева пластмассы под электродом и усилия его прижатия, возрастающего за счет кулоновского притяжения, разрушение образца может произойти еще до его электронного пробоя.

В целом при оценке электрической прочности полимерных материалов необходимо учитывать их сложный состав, включающий наполнители, пластификаторы и другие добавки. Если они имеют повышенные диэлектрические характеристики, то при эксплуатации такие пластмассы сохраняют высокую электрическую прочность. Понятно, что в других случаях полимер с хорошими диэлектрическими свойствами, находясь в составе композиционной пластмассы, потеряет их. Известно, например, что введение в ПЭВП диоксида титана приводит к снижению электрической прочности материала на 30–50 %, т. е. почти вдвое. Это вызвано формированием в полиэтиленовой матрице большого количества пор, микротрещин, микрозон внутренних напряжений. Отсюда практическая рекомендация – при использовании дисперсных наполнителей для материалов электрического назначения необходимо стремиться к минимальному размеру частиц наполнителя и обеспечивать его равномерное распределение массе композита.

Применение пластификаторов существенно уменьшает электрическую прочность материала. Пористость полимеров также снижает их диэлектрические свойства. Причина состоит в сорбции пластмассой влаги из воздуха и скоплении ее в имеющихся порах. Поглощенная влага резко изменяет все электрические характеристики.

Трекингостойкость является разновидностью показателя сопротивления электрическому разрушению. Трекинг представляет собой пере-

мещение по поверхности диэлектрика «плавающих» разрядов, вызывающих образование искр. Искрение на поверхности сопровождается разрывом покрывающей ее пленки (влага, загрязнения) и разрушением полимера. Искрение тяготеет к одному из электродов, вследствие чего на полимерной поверхности развиваются токопроводящие пути (треки), по которым и разрушается изоляция.

Существуют методы, позволяющие оценить трекингостойкость. Предварительные рекомендаций по выбору трекингостойкой пластмассы основаны на термостойкости, твердости и монолитности, гидрофобности поверхности, величине минимальных диэлектрических потерь.

1.5. Специальные свойства

1.5.1. Коэффициент трения и износостойкость

Под внешним трением понимают процессы, происходящие в подвижных сопряжениях технических устройств при относительном движении их кинематических звеньев. Силы трения возникают и действуют на поверхности физических объектов, совершающих относительное перемещение. Вектор силы трения противоположен вектору относительной скорости. В зависимости от назначения технического устройства сила трения может быть либо вредной, либо полезной. В устройствах, предназначенных для поддержания движения (подшипники скольжения, качения, направляющие, винтовые и зубчатые передачи и пр.), сила трения является вредной. Соответственно, материалы, применяемые в этих узлах, должны способствовать снижению потерь на трение. Такие материалы называются антифрикционными.

В устройствах, предназначенных для прекращения движения (тормозные системы), для передачи движения трением (муфты сцепления, ременные и фрикционные передачи) или для создания разъемных соединений (резьбовые детали), сила трения является полезной. Материалы для таких устройств должны способствовать увеличению трения в сопряжении – их называют фрикционными. Сила трения F определяется известным уравнением:

$$F=\mu N, \qquad (18/24)$$

где N – нормальное усилие, Н; μ – коэффициент трения ($\mu = \mathrm{arctg}\ \alpha$, α – угол трения).

Трение всегда сопровождается нарушением состояния соприкасающихся поверхностей. Если продукты разрушения необратимо выносятся из зоны трения, то такой процесс называется износом. Темп изнашивания оценивается интенсивностью износа, а сопротивление этому явлению называется износостойкостью.

Полимерные материалы, предназначенные для узлов трения, называются трибопластами.

Процессы трения и сопровождающего его износа характеризуются следующими параметрами:

1. Коэффициент трения скольжения $\mu_{тр}$. По его величине все трибопласты подразделяются на фрикционные ($\mu_{тр} > 0{,}3$) и антифрикционные ($\mu_{тр} < 0{,}2$).

2. Интенсивность износа, I, равна отношению изменения размера, массы изнашиваемого изделия или затрат энергии на этот процесс к пути трения, называемого также пробегом. Соответственно различают интенсивность линейного, массового и энергетического износа.

3. Износостойкость J – величина, обратная интенсивности износа. Соответственно различают износостойкость линейную (безразмерная величина), массовую (м/мг) или энергетическую (м/Дж).

4. Параметры режима трения: давление P = N/S, Па, скорость скольжения v, м/с. Произведение Pv имеет весьма важное значение при оценке практической применимости материала в подшипниках скольжения, работающих в определенных энергетических условиях нагрузки и скорости скольжения. Размерность Pv – Вт/м^2. Каждый трибопласт характеризуется своим допускаемым параметром режима, обозначаемым Pv.

Вид трения определяется наличием смазочного слоя на поверхности трения. По этому параметру различают:

- сухое трение – смазочный слой полностью отсутствует (такое трение реализуется в вакууме);
- граничное трение – на поверхности скольжения присутствует молекулярной толщины слой влаги, конденсированной из воздуха или иного смазочного вещества;
- полусухое трение – контрповерхности частично разделены слоем жидкой смазки;
- жидкостное трение – контрповерхности полностью разделены слоем смазки, толщина которого превышает высоту микровыступов шероховатостей сопрягаемых поверхностей.

Условия трения существенно влияют на величину коэффициента трения. Наличие в зоне трения даже граничного смазочного слоя может значительно снижать коэффициент трения.

В качестве полимерных матриц для антифрикционных полимерных материалов нередко используют термопласты, характеризующиеся повышенными физико-механическими свойствами и теплостойкостью. Чаще других применяют ПА, ПФ, ФП, полиимиды (ПИ), полиакрилаты, а также фторопласты. В отдельных случаях используется антифрикционный ПП и ПЭВП.

Термопластичные антифрикционные полимерные материалы перерабатываются в изделия высокопроизводительными способами литья под давлением и экструзии, что важно для массового и крупносерийного производства.

В качестве антифрикционных наполнителей используют дисперсные порошки неорганических веществ, имеющих слоистую кристаллографическую решетку. К ним относятся графит, дисульфид молибдена (природный), диселениды и дихалькогениды металлов, а также нитрид бора, йодистый кадмий и другие. Из органических продуктов используют фторопласт Ф-4, полиэтиленовые воска, а также жидкие антифрикционные добавки. Нередко один антифрикционный полимерный материал содержит несколько разновидностей антифрикционных наполнителей. Содержание наполнителей и добавок составляет от 1 до 15 %. Дальнейшее увеличение количества наполнителей приводит к быстрому снижению физико-механических свойств и износостойкости.

Термодеформационные и теплофизические свойства дисперсно-наполненных антифрикционных полимерных материалов близки свойствам ненаполненных полимеров и поэтому в них отмечаются характерные недостатки пластмасс – низкая теплопроводность, высокий и нестабильный коэффициент линейного теплового расширения, в большинстве случаев недостаточная теплостойкость. Для улучшения свойств антифрикционных полимерных материалов армируют жесткими и прочными наполнителями – углеродными или металлическими волокнами, тканями, лентами, шнурами, коксом. Содержание наполнителей в этих случаях может возрастать до 20–50 % для литьевых марок и 60–90 % для прессовочных. У таких материалов повышается теплопроводность, стабилизируются свойства в функции температуры. Из термореактивных связующих в антифрикционных полимерных материалах используются практически все известные полимеры.

Наиболее популярны ЭС, фенолоформальдегидные олигомеры, ненасыщенные полиэфиры, эпоксидно-новолачные сополимеры. Основные разновидности антифрикционных полимерных материалов и примеры их использования приведены в табл. 10. При лабораторных испытаниях на трение и износ имитируются условия реальных узлов скольжения и прежде всего номинальное давление и скорость скольжения. Результаты трибометрических испытаний антифрикционных пластиков приведены в табл. 11. Температура узла трения оказывает существенное влияние на работоспособность антифрикционных полимерных материалов. В целом, чем выше температура размягчения полимерной матрицы, тем в более жестких тепловых условиях может эксплуатироваться металлополимерный узел трения.

Таблица 10

Разновидности антифрикционных самосмазывающихся пластмасс

Марка материала	Основные компоненты	Способ переработки	Применение
Термопласты			
ВП610-1-109	ПА-6-10, дисульфид молибдена, СВ (30 %)	литье под давлением	подшипники, зубчатые колеса
ВПА-12-21-3	ПА-12, дисульфид молибдена	экструзия	профильные изделия, трубки
	ПА-6, стеклонаполненный, медный порошок	литье под давлением	подшипники карданных шарниров
ВАТМ-1	вторичный полиамид, графит, термоантрацит	то же	втулки, шестерни, уплотнения
КСПЭ	ПА стеклонаполненный, ПЭ, медный порошок	то же	тяжелонагруженные втулки при ударных нагрузках
П15Н	ПА-6, никель	литье под давлением в магнитном поле	подшипники сухого трения при повышенной запыленности
ПА 66 ПЭ	ПА-66, полиэтилен	литье под давлением	подшипники скольжения, шарниры
Фенилон	фенилон, полиимидное волокно	прессование	подшипники для абразивных сред при T > 150 °C
СФД-ДМ	полиформальдегид с дисульфидом молибдена	литье под давлением	подшипники уплотнения для вакуум-систем
Эстеран	ПК, наполнители	прессование	детали скольжения и качения
ПАМ-15-67	ПИ ПМ-67, графит	тоже	тела качения и скольжения для T > 150 °C
Тесан	ПК, дисульфид молибдена	тоже	то же
ПАМ-50-67	ПИ ПМ-67, графит, нитрид бора	прессование, механическая обработка	то же

Окончание табл. 10

Материалы на основе фторопластов			
АФГ-80 ВС	Ф-4, графит, кокс	прессование	подшипники, уплотнительные кольца
Ф-4К20	Ф-4, кокс	то же	подшипники уплотнения для вакуум-систем
Ф-4С15В5	Ф-4, измельченное СВ, нитрид бора	то же	подшипники при повышенных температурах и агрессивных средах
Реактопласты			
АТМ-1	новолачная ФФС, электродный графит, добавки	прессование, карбонизация	детали токосъемников, насосов
Реолар 9	резольная смола, графит, добавки	прессование	подшипники для высоких температур
АФ-3Т-УГЭТ	резольная ФФС, нефтяной кокс, ЭС, углеволокна, тетраглицидил, амин, наполнители	прессование, намотка, горячее прессование	подшипники для работы в агрессивных средах
СТЭН-АФ	эпоксиднофенольная смола, добавки	горячее прессование	подшипники для экстремальных условий
АГЭН	эпоксидно-новолачный сополигомер, углеволокно, добав-	горячее прессование	подшипники стиральных машин
ФАФФ-31Г	резольная смола, графит, отходы ДСП	прессование	подшипники для экстремальных условий, скользуны
ЭНГ-25	эпоксидно-новолачная смола, дисульфид молибдена, добавки	трансферное прессование	кулачки приборных механизмов
ЭДМА-5	ЭС, наполнители	холодное отверждение	антискачковые скользуны
АМС-1	эпоксикремнийорганическая смола, нитрид бора	прессование	подшипники сухого трения
АМС-3	эпоксикремнийорганическая смола, графит	прессование	подшипники, работающие в керосине

Таблица 11

Параметры трения и изнашивания

Марка материала	P, МПа	v,м/с	Pv	$\mu_{тр}$
АМС-1	1,0	0,5	0,01	0,20
АМС-3	1,0	0,5	0,02	0,25
Реолар-9	0,2	2,0	0,1	0,08
Тесан	0,2	2,0	0,07	0,07
АТМ-2	2,0	0,27	0,54	–
Ф-4С15	1,5	0,25	0,18	–
Ф-4К20	1,5	0,25	0,06	–
ПА-66 ПЭ	0,8	0,3	0,57	–
ЭНГ-25	1,0	0,5	0,83	0,23
КСПЭ	1,0	0,5	0,44	–
ЭДМА-5	2,0	0,06	–	–

Инженерное совершенство узла трения определяет оптимальность сочетания режимов работы, т. е. давления на поверхности трения и скорости скольжения с условиями теплоотвода из зоны трения через металлический вал и специальные охлаждающие системы.

Режимный фактор Pv имеет большое значение при работе подшипников скольжения, т. к. характеризует удельную мощность трения и определяет конструкцию охлаждающих устройств.

Коэффициент теплоотвода определяется с учетом параметров теплопередачи между элементами пары трения и активности охлаждения. Допускаемая избыточная температура равна разности между допускаемой температурой эксплуатации полимера и температурой окружающего пространства.

Состав фрикционных полимерных материалов (ФПМ) определяется условиями их эксплуатации. Основные условия следующие: трение происходит в нестационарном тепловом режиме, причем перепад температур между началом и окончанием фрикционного взаимодействия может измеряться сотнями градусов; фрикционные узлы работают в периодическом режиме, частота и нагрузочные особенности которого могут изменяться в весьма широких предела. К фрикционным узлам предъявляются повышенные требования надежности, поскольку их выход из строя может привести к аварийным ситуациям.

По температурным условиям работы различают пять видов эксплуатационных режимов: весьма легкий – до 100 °С, легкий – до 250 °С, средний – до 600 °С, тяжелый – до 1000 °С и сверхтяжелый – более 1000 °С.

Средний режим характерен для тормозных устройств автомобильного и железнодорожного транспорта, тяжелый – для самолетов. В весьма легком и легком режимах работают фрикционные и тормозные устройства стационарного оборудования (накладки ленточных, колодочных тормозных устройств с двигателями мощностью до 5–10 кВт, тормозные и фрикционные устройства приборов и др.).

Основные требования к фрикционным материалам:

- стабильность коэффициента трения в заданных пределах;
- высокая износостойкость;
- быстрая прирабатываемость.

Для повышения коэффициента трения ФПМ используют различные по свойствам и морфологии наполнители: асбест, кварц, стекло, тетрагональный графит, аэросил, сульфат бария, оксиды металлов и др. Повышение теплофизических характеристик достигается применением порошка, стружки или проволоки металлов и сплавов.

Содержание наполнителей в ФПМ составляет 60–90 %, поскольку именно в этом интервале достигаются наиболее высокий и стабильный коэффициент трения и наибольшая износостойкость при средних и тяжелых режимах работы.

Из жестких связующих в ФПМ применяются резольные фенолформальдегидная смола (ФФС), крезолоформальдегидные, фурфурольные и новолачнокрезольные олигомеры. Они используются для получения ФПМ с волокнистым или тканевым наполнителем. Повышенная твердость является одной из причин сравнительно невысокого коэффициента трения (0,3–0,4) таких ФПМ.

Для увеличения коэффициента трения до 0,45–0,6 применяют эластомерное связующее. Из-за низких физико-механических свойств нагрузочная способность и теплостойкость таких материалов ниже, чем у ФПМ на олигомерном связующем.

Определенным выходом из положения является применение комбинированных эласто-олигомерных связующих. На олигомерном связующем выпускается около 25 % всех фрикционных изделий, порядка 35 % – на комбинированном, остальное – на каучуковом. Большинство ФПМ на каучуковом связующем сохраняет износостойкость до 30–250 °С. Для сравнения физико-механические и теплофизические свойства серийных ФПМ на олигомерном и эластомерном связующем приведены в табл. 12.

Таблица 12

Свойства асбестосодержащих ФПМ на олигомерном и эластомерном связующих

Свойство	Олигомерное связующее			Эластомерное связующее		
	НФС-5	НФС-7	Рети-накс Б	НСФ-1	6КХ-16	6КХ-58
Плотность, кг/м^3	2000	2000	2300	2200	2300	2200
Разрушающее напряжение, МПа:						
при срезе	84	90	38	34	62	69
сжатии	104	95	78	89	88	89
изгибе	107	64	42	51	61	78
растяжении	55	19	22	34	32	44
Модуль упругости при изгибе, Гпа	5,6	4,7	6,9	3,2	4,3	4,8
НВ, МПа	320	370	390	190	260	220
Удельная теплоемкость, кДж/кг·К	1,05	1,21	1,05	1,01	0,96	1,05
Теплопровоность, Вт/м·К	0,35	0,45	0,75	0,44	0,52	0,42
Износ за 2ч, мм	0,12	0,11	0,13	0,13	0,16	0,14
Коэффициент трения при P = 0,27МПа, v = 7,5 м/с	0,34	0,41	0,37	0,47	0,45	0,44
Ударная вязкость, кДж/м^2	12,3	6,9	–	3,5	8,1	10,2

Композиционные ФПМ отличаются от асбестосодержащих материалов несколько меньшей износостойкостью, но превосходят их по технологичности, поскольку позволяют получать детали не только компрессионным, но и трансферным прессованием без дополнительной механической обработки. В качестве связующего таких ФПМ используются резольные и новолачные смолы с добавками каучука. Состав наполнителей, как правило, сложный, он включает рубленые стеклянные, высокомодульные углеродные волокна (УВ), оксиды металлов, сульфат бария, глинозем, порошковый или коротковолокнистый асбест. Для улучшения технологичности вводят стеараты бария и лития.

1.5.2. Виброакустические свойства

Акустические свойства характеризуют способность полимерного материала переносить и поглощать энергию звуковых колебаний, которые в зависимости от частоты подразделяются на инфразвуковые (до 20 Гц), звуковые (от 20 Гц до 20 кГц) и ультразвуковые (более 20 кГц). Основная особенность акустического воздействия состоит в малой амплитуде звуковых колебаний при широком диапазоне частот.

Среди акустических характеристик основными являются следующие:

1. Звукопоглощение – способность полимерного материала поглощать звуковую энергию. В численном относительном виде данная характеристика оценивается коэффициентами звукопоглощения и звукоотражения. Коэффициент звукопоглощения является основной физической характеристикой полимерного материала, поскольку его значение зависит не только от структурно-релаксационных и пластических свойств собственно материала, но и от конструктивных особенностей изделий.

Коэффициент затухания является качественной характеристикой процесса звукопоглощения в материале на длине (толщине). По существу, коэффициент затухания определяется логарифмическим декрементом и характеризует диссипацию акустической энергии, вызванную внутренним трением. В связи с этим для оценки диссипирующей способности материала используют тангенс угла механических потерь $\mathrm{tg}\varphi$, где φ – угол сдвига фазы, на который напряжение σ, возникающее при акустическом воздействии, опережает деформацию ε. Для идеально упругого материала $\varphi = 0$ и $\mathrm{tg}\varphi = 0$. Тангенс угла потерь, таким образом, является характеристикой демпфирующих свойств материала. Он связан с физико-механическими, физико-химическими свойствами, составом, структурой и текстурой полимерного материала.

2. Скорость распространения предельных звуковых колебаний. Зависит как от свойства полимерных материалов, так от условий энергетического воздействия на них, поэтому значение скорости распространения звуковых колебаний не постоянно и ее дисперсия может быть существенной.

Под акустическими принято понимать материалы, предназначенные для поглощения акустической энергии в спектре частот от инфразвуковых до ультразвуковых колебаний. В этом диапазоне оказываются и вибрационные колебания, отличающиеся от звуковых главным образом амплитудой. В связи с этим акустические материалы нередко называют виброзвукопоглощающими (ВПМ).

Виброшумовое воздействие на человеческий организм приводит к разнообразным негативным явлениям, в конечном счете, проявляющимся в ухудшении комфортности условий, в снижении производительности труда и сокращении продолжительности жизни. Допустимый уровень шума в жилых помещениях ночью составляет 30 дБ. В то же время уровень виброшумового воздействия на человека может изменяться в очень широких пределах, как это следует из приводимого ниже перечисления эквивалентного уровня шума (дБ):

турбореактивный самолет..... 155–158
метрополитен 100
у железной дороги 72–73
производственный шум 75
автобусы 75
уличный шум..... до 50
шелест листьев 10

Нулевой уровень громкости звука соответствует звуковому давлению 20 мкПа и интенсивности звука 10 Вт/м. Болевой порог шума – 125–140 дБ, смертельный уровень шума – 190 дБ.

Применение полимеров в ВПМ вызвано особенностью их свойств, а именно совмещением в одном материале вязких (пластических) и упругих характеристик. В создании ВПМ сложился эмпирический подход: чем больше вязкость полимера, тем выше его звукодемпфирующая способность. В связи с этим наибольшее распространение получили полимерные мастики или слоистые конструкции в виде листов металлической фольги, между которыми располагается вязкий виброгасящий слой. Для создания у подобных ВПМ большей прочности виброгасящему изделию придается сотовая конструкция, ячейки которой заполнены вязким полимером.

В качестве полимерной составляющей в ВПМ наиболее часто используются поливинилацетат, полиалкилметакрилаты, полисилоксаны, каучуки, полиуретаны, олигоэфиракрилаты и ПВХ. Для повышения вибропоглощающих характеристик в них вводят различные наполнители, лучшими из которых являются диспергированная слюда, технический углерод и чешуйчатый графит. Очень неплохое вибропоглощение демонстрирует дисперсный диатомит (табл. 13).

Таблица 13

Виброакустические характеристики наполненных композиций

Состав композиции	Наполнитель	Виброакустические характеристики (tgφ, температурный интервал демпфирования, °С, ЛДК*)
СЭВА	Слюда	tgφ > 0,2, (0–80)
Сополимер стирола и изопрена	Слюда	ЛДК = 0,67
Сополимер винилацетата и синтетического каучука	Слюда	tgφ = 0,22–0,36
Синтетический латекс	Карбонат кальция	tgφ = 0,88–0,89
Смесь синтетических каучуков	Сажа	tgφ = 0,21
Полибутадиеновый хлорированный бутил-каучук	Оксид цинка	tgφ = 1,4
ПА-6	СВ	ЛДК = 0,117, (25–55)
Сополимер этилена и глицидилметакрилата	СВ	ЛДК = 1,9
Олефиновый олигомер	Диатомит	tgφ > 0,3, (от –10 до +20)
Сложный полимер	Электропроводящий наполнитель	ЛДК = 0,05–5,50, (10–80)
Фторкаучук	Технический углерод	tgφ > 0,45

Примечание. *ЛДК – логарифмический декремент колебаний (ГОСТ 24347-80).

Высокие значения коэффициента механических потерь обеспечивают понижение звукового воздействия на 20–25 дБ. Применение различных наполнителей позволяет регулировать теплопроводность, электропроводность, диэлектрические свойства. Общей особенностью полимерных ВПМ на перечисленных составляющих (табл. 14) являются их низкие физико-механические свойства, вследствие чего они используются как заполнители, прокладки, покрытия.

Таблица 14

Виброакустические характеристики полимеров, используемых для получения ВПМ

Полимер	tgφ	T_{max}, °C
Поливинилацетат	2,4	66
Поливинилбутират	2,1	15
Полибутилметакрилат	1,4	85
Бутилакрилатный каучук (БАК-12)	1,4	–
Бутадиеннитрильный каучук (СКН-40)	1,4	–3
ПВХ	0,8	106
ПС	1,1	120
Бутадиенвинилиденхлоридный каучук (ДВХ6-70)	0,8	8
Резина 1074	0,96	10
ПЭНП	0,5	50

Вибропоглощающие пасты наносятся на шероховатую металлическую поверхность напылением или шприцеванием, листовые ВПМ – приклеиванием. Температура последующей термообработки определяется свойствами органического связующего. Например, для графитсодержащих паст «Антивибрит» она составляет 120 °С. При толщине покрытия в 2–2,5 раза превышающей толщину металлического листа, акустическое воздействие снижается в 2,5–4 раза. Пасты «Антивибрит» стойки к действию воды и горюче-смазочных материалов. Практический интерес представляют ВПМ на поливинилацетальной основе, содержащие полимерное связующее между слоями алюминиевой фольги. Материалы ВПМ мастичного типа негорючи и водоразбавляемы.

При создании конструкционных ВПМ, т. е. таких материалов, которые пригодны для получения корпусных, каркасных, коробчатых изделий, являющихся несущими, нагруженными фрагментами конструкций (кабины и кузова, кровля, днища и пр.), приходится согласовывать два взаимоисключающих качества – жесткость, и, следовательно, высокую звукопроводимость, и вибропоглощение, для чего материал должен быть пластичным, т. е. низкопрочным. В конструкционных ВПМ вибропоглощение достигается максимизацией релаксационно-резонансного механизма. Создание структурной микрогетерофазности путем введения в жесткую сетчатую термореактивную матрицу гибких эластомер-

ных фрагментов каучука позволяет расширить спектр, и увеличить амплитуду механических потерь внутреннего трения олигомероэластомерных матриц при сохранении ими высоких физико-механических характеристик.

В качестве вибро- и звукопоглощающих материалов широко используются различные вспененные пластмассы. Пенопласты получают вспениванием термо- и реактопластов, эластомеров и полимерных композиций. Структурная гетерофазность пенопластов является основой их способности к вибропоглощению. При этом вспененные материалы приобретают и пониженную теплопроводность, что делает их еще и теплоизолирующими. Вспененные материалы характеризуются пористой структурой, газонаполнение которой осуществляется химическим или физическим способом. Химический вариант реализуется в результате термического разложения газообразователей, введенных в состав композиции при ее подготовке. При физическом способе расплав олигомера, полимера или эластомера насыщается газом под избыточным высоким давлением в смесителях различной конструкции.

Акустические свойства пенопластов зависят от свойств матрицы, вида и морфологии наполнителя, условной плотности материала и параметров внешнего энергетического поля.

Сотопласты более удачно сочетают тепло- и звукоизоляционные свойства с прочностными характеристиками конструкционных материалов. Строение сотопластов имитирует пчелиные соты с сечением ячеек в виде правильного шестиугольника или квадратов, кругов, эллипсов. Стенки ячеек выполняются из изоляционно-пропитанной или крафт-бумаги, стеклоткани, алюминиевой фольги и др. По физическим особенностям сотопласты принадлежат к анизотропным пластикам с резко выраженной разницей свойств в продольном к оси сот и в поперечном ему направлениях.

1.5.3. Огнестойкость

Основными показателями, определяющими горючесть пластмасс, являются:

- показатель возгораемости К;
- температура воспламенения $T_в$;
- температура самовоспламенения $T_{св}$;
- кислородный индекс (КИ).

Кроме того, с позиций пожароопасности важны параметры процессов дымообразования и газовыделения при горении пластмассы.

Поскольку все органические вещества горючи, то для снижения пожароопасности полимерных материалов их модифицируют и вводят различные добавки, антипирены, влияющие на механизм горения полимеров или тормозящие этот процесс.

Показатель возгораемости (К) – безразмерная величина, выражающая отношение количества тепла, выделенного при горении к количеству тепла, затраченному на поджигание образца материала. Материалы с К > 0,5 являются горючими.

Температуры воспламенения $Т_в$ и самовоспламенения $Т_{св}$ характеризуют поведение нагреваемого полимерного материала при подводе огня и без такового. Горение пластмасс сопровождается значительным дымовыделением. Дымообразующая способность материалов определяется удельной оптической плотностью $Д_т$, показывающей ослабление освещенности на расстоянии 1 м от источника света в дыму, выделяемого при сгорании 1 кг материала в объеме 1 $м^3$ помещения.

Дымообразование полимеров изменяется в ряду:
ПТФЭ < ПММА < ПЭ < ПВХ < ПУ < ПА < ПК < ПЭТФ < НПЭФ < сополимеры стирола (АБС и др.) < ПП < УПС < ПС.

КИ пластмасс широко используется для оценки их воспламеняемости. Он показывает, при каком минимальном количестве кислорода в смеси O_2–N_2 загорается вертикально расположенный образец при его поджигании. КИ выражается в процентах и зависит от химического строения полимера и его содержания в пластмассе.

Пластмассы и полимеры с КИ < 27 считаются легкогорючими, причем если КИ < 20, то горение протекает быстро, а при КИ = 20–26 – медленно. Материалы с КИ > 27 относятся к самозатухающим при выносе их из огня и считаются трудногорючими. Горючесть полимеров характеризуется также и их коксовым числом, т. е. процентом остатка полимера после его сгорания. Чем выше коксовое число, тем менее горючим является полимер.

Таблица 15

Особенности горения некоторых промышленных полимеров

Вид полимера	Поведение в пламени	Окраска пламени	Характер горения	Запах продуктов горения
ПЭВД, ПЭНП	горит в пламени и при удалении	голубое, ярко светящееся с желтой верхушкой, середина пламени голубая	небольшое количество копоти, без образования сажи, расплав капает, капли горят	горящего парафина (потухшей свечи)
Хлорированный ПЭ	горит, но при удалении из пламени горелки гаснет	зеленое с голубой верхушкой	немного белого дыма	очень резкий (хлороводорода)
Сополимер этилена с винилацетатом	горит после удаления из пламени	желтое	небольшое количество копоти, расплав капает	уксусной кислоты и горящего парафина
ПП	воспламеняется легко, горит после удаления из пламени	светящееся с желтой верхушкой, сердцевина пламени голубая	небольшое количество копоти, без образования сажи, расплав капает	горящего парафина
ПВХ	воспламеняется с трудом, при удалении из пламени горелки затухает	зеленовато-желтое, зеленое по кромке, горит с разбрасыванием	с копотью, с выделением сажи без образования капель	резкий, хлороводорода
Поливинилацетат	горит после удаления из пламени	желтое пламя с искрами	небольшое количество копоти, плавится, капает, капли не горят	уксусной кислоты, жирных кислот
Сополимер винилацетата с бутилакрилатом	горит после удаления из пламени	желтое	небольшое количество копоти	уксусной кислоты, акрилатов

Продолжение табл. 15

Вид полимера	Поведение в пламени	Окраска пламени	Характер горения	Запах продуктов горения
Поливинилбутираль	горит после удаления из пламени	синеватое, светящееся	небольшое количество копоти, плавится, капает	прогорклого масла или сыра
Поливинилформаль	горит после удаления из пламени	голубая кайма у основания пламени	нет дыма	слабый, формальдегида, слегка сладковатый
Поливинилацеталь	горит после удаления из пламени	голубая кайма у основания пламени	нет дыма	сладковатый, фруктовый
Полиакрилаты	горит после удаления из пламени	голубое светящееся с желтой верхушкой	небольшое количество копоти, плавится, капает, капли не горят	острый, резко ароматический уксуса, выделение слезоточивых паров
Полиметилметакрилат	воспламеняется легко, горит после удаления из пламени	синее с белой верхушкой, небольшое количество копоти	горит с потрескиванием без образования сажи	сильный цветочно-плодовый
Полистирол, ударопрочный полистирол	вспыхивает при поджигании, горит легко, горит и после удаления из пламени	оранжево-желтое, светящееся	горит с образованием большого количества копоти, плавится	сладковатый цветочный с оттенком запаха бензола, запах корицы, если уколоть раскаленной иглой
Сополимер стирола с акрилонитрилом (САН)	вспыхивает при поджигании, горит легко, горит и после удаления из пламени	светящееся желтое	плавится, горит с образованием большого количества сажи	сладковатый запах стирола

Окончание табл. 15

Вид полимера	Поведение в пламени	Окраска пламени	Характер горения	Запах продуктов горения
АБС	вспыхивает при поджигании, горит легко, горит и после удаления из пламени	оранжево-желтое	плавится, горит с образованием большого количества сажи	горящей резины и цветочный (стирол)
ПК	воспламеняется с трудом, горит вне пламени горелки, постепенно самозатухает	желтое светящееся, неспокойное	немного копоти, обугливается, образуются пузыри	фенола, жженой бумаги, зачастую не имеет характерного запаха
Поливинилфторид	горит, но при удалении из пламени горелки гаснет	желтое	с копотью	резкий (фтороводорода)
Политетрафторэтилен (фторопласт)	горит, но при удалении из пламени горелки гаснет	желтое	без копоти	резкий (фтороводорода)
Полиэтилентерефталат	трудно воспламеняется и гаснет	светящееся	–	сладковатый
ПА	горит и самозатухает	голубое, желтоватое по краям	–	жженого рога или пера
ЭС	горит вне пламени горелки, постепенно самозатухает	желтое светящееся	немного копоти	жженой кости
Аминоформальдегидные смолы	не горит, горит с трудом, иногда горючи наполнители	желтоватое	белые края, обугливается, горит с потрескиванием	смешанный аммиака и формальдегида; селедки (так пахнут амины)
Фенолформальдегидные смолы	горит с трудом, только в пламени горелки, постепенно гаснет	желтое со светло-голубыми кромками	при горении вздувается, трескается, горит с разбрасыванием	смешанный каболки (фенола) и формальдегида

2. КОМПОНЕНТЫ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Компоненты полимерных материалов

Пластмассы представляют собой сложные по составу системы, построенные на полимерной основе. Свойства систем определяются видом, количеством и соотношением компонентов. В большинстве случаев полимер объединяет компоненты в единое целое и поэтому называется связующим. В качестве связующего используются все разновидности полимеров: термопластичные и термореактивные полимеры, олигомеры и соолигомеры, сополимеры и высокополимеры.

Связующее определяет основные термодеформационные и технологические свойства пластмасс. Кроме полимера, в состав пластической массы могут входить другие составляющие, содержание которых может изменяться в различных пределах.

2.1.1. Наполнители

Введением наполнителей решают материаловедческие, технологические и технико-экономические задачи:

- повышение прочностных свойств, в том числе армирование;
- регулирование термодеформационных характеристик;
- придание полимерному материалу специальных свойств (плотность или пористость, электропроводность, магнитовосприимчивость, теплопроводность или теплоемкость, фрикционность или антифрикционность и другие);
- регулирование технологических свойств (вязкость расплава и его стабильность, темп перехода из вязкотекучего в твердое состояние, особенности формования изделий и их извлечения из оснастки);
- придание декоративных свойств;
- снижение стоимости использованием недорогих разновидностей наполнителей.

Требования к наполнителям:

- хорошая смачиваемость жидким полимером;
- способность смешиваться с полимером с образованием однородной массы (для дисперсных наполнителей);
- неизменность свойств при хранении и при переработке;
- минимальная стоимость.

Важнейшей характеристикой наполнителей является морфология и удельная поверхность, от которых зависит эффективность их взаимо-

действия с полимерной матрицей, особенно когда полимеры подвергаются обработке поверхностно-активными веществами, модификаторами и другими добавками.

Наполнители классифицируются следующим образом:

Дисперсные наполнители. В качестве дисперсных порошкообразных наполнителей используются практически любые поддающиеся измельчению материалы как неорганического, так и органического происхождения. Из органических дисперсных наполнителей наибольшее распространение получила древесная мука, представляющая собой тонкоизмельченную и высушенную древесину волокнистой структуры. Размеры ее частиц составляют менее 100 мкм, насыпная плотность – 150 кг/м^3. Используется для производства пресс-порошков и алкидных линолеумов. Достоинства – низкая стоимость, хорошая пропитываемость растворами; недостатки – невысокая химическая и тепловая стойкость, гидрофильность.

В последние годы в качестве дисперсных наполнителей получают распространение порошкообразные полимеры, например, тонкодисперсный фторопласт Ф-4НТД, используемый в качестве антифрикционного наполнителя для термореактивных матриц. Из неорганических тонко- и среднедисперсных наполнителей наибольшее распространение получили технический углерод, мел, каолин и природный диоксид кремния.

Технический углерод используется в качестве эффективного структурирующего наполнителя ПЭНП, ПВХ, ПЭВП, ПП, ФФП, ЭС. Его введение способствует долговечности изделий, повышает их сопротивление светостарению. Мел в виде тонко- и среднедисперсных фракций широко используется для наполнения полиолефинов и ПВХ. В количестве до 20 % его вводят, например, в ПП, используемый для производства пластмассовой мебели. Недостаток мела – гидрофильность и наличие кристаллизационной воды.

Каолин с размером частиц до 1 мкм используют в качестве структурирующей добавки светопрозрачных полимеров, а тонкодисперсную фракцию – для наполнения ПЭНП, ПЭВП, ЛПЭНП, ПВХ.

Асбест применяют для наполнения термо- и реактопластов. Он повышает прочность пластмасс, увеличивает их сопротивляемость старению и горению. В качестве антипиренов используют также сульфаты натрия и кальция.

Порошки металлов и их сплавов повышают электро- и теплопроводность пластмасс, улучшают их триботехнические характеристики.

Введение дисперсных наполнителей в сравнительно небольших количествах до 10 %, как правило, способствует сохранению или даже не-

которому повышению прочности (рис. 37) полимерного материала. При содержании наполнителя > 10 % физико-механические свойства композита аддитивно снижаются.

Зернистые наполнители морфологически представляют собой полые сферы, чешуйки, листочки размером до нескольких миллиметров. В отдельных случаях они оказывают армирующее действие. Чаще зернистые наполнители применяют для придания пластмассам специальных свойств (например, светоотражающих), для повышения коэффициента сцепления, для уменьшения плотности (стеклосферы).

Волокнистые наполнители по ассортименту существенно уступают дисперсным. Наиболее распространенными среди них являются СВ, углеволокна, хлопчатобумажные и синтетические волокна, а также отходы их производства и моноволокна в виде монокристаллов.

Волокна могут быть рублеными (коротко- и длинноволокнистые) и непрерывными в виде войлока или ровницы. Поэтому волокнистые наполнители могут проявлять свойства как близкие к дисперсным, так и усиливающие (армирующие). Использование рубленого волокна, особенно коротковолокнистого, позволяет перерабатывать такие материалы в изделия высокопроизводительными методами экструзии или литья под давлением.

При 40–50 % содержания рубленого волокнистого наполнителя достигаются оптимальные прочностные свойства полимерного материала (рис. 37).

Применение непрерывных волокон оказывает армирующее действие на полимерный материал (рис. 37). В зависимости от физико-химических свойств конкретного волокна прочностные свойства композита могут превышать аналогичные показатели полимерной матрицы в десятки и даже сотни раз.

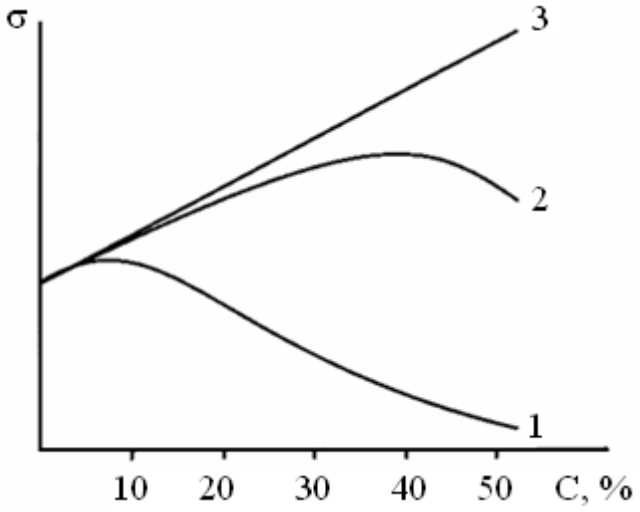

Рис. 37. Зависимость прочности пластмасс от количества и вида наполнителя:
1 – дисперсный наполнитель; 2 – рубленые волокна; 3 – непрерывные волокна

Традиционным волокнистым наполнителем являются СВ. Они сравнительно недороги и доступны. Производится достаточно широкая номенклатура СВ, отличающихся по химическому составу, диаметру, прочности. К недостаткам этого наполнителя относят хрупкость и наличие аппретирующих покрытий, снижающих адгезию к полимеру.

СВ используют для усиления главным образом реактопластов на основе ЭС, ненасыщенных полиэфиров и фенолоформальдегидных олигомеров, а также термопластов (ПА, ПП, ПФ, ПК, ПЭВП, ПВХ). В термопласты вводят до 40 %, а в термореактивные связующие – до 80 % СВ.

УВ получают высокотемпературной обработкой в среде инертного газа синтетических волокон из полиакрилонитрила, пека или других полимеров. Поэтому УВ эластичнее СВ, имеет более развитую поверхность, и в силу произошедшей графитизации (карбонизации) приобретает кроме прочности еще и повышенную тепло- и электропроводность, износостойкость и антифрикционные свойства. Естественно, что такой набор ценных характеристик существенно расширяет спектр технологических и эксплуатационных свойств углепластиков, которые в настоящее время являются наиболее перспективными материалами в аэрокосмической отрасли, для скоростного транспортного машиностроения и судостроения, для трубопроводов и емкостей хранения продуктов газонефтехимического комплекса.

Тканые наполнители производятся главным образом на основе хлопчатобумажных, стеклянных и углеродных тканей. Их используют для получения высокопрочных армированных анизотропных материалов. В зависимости от морфологии используют рулонные ткани, тканые ленты и шнуры, а также однонаправленные ленты, в которых несущие высокопрочные волокна основы соединены в непрерывную ленту редкими нитями утка. На сегодняшний день пластики, армированные такими наполнителями, обладают наиболее высоким комплексом физико-механических, термодеформационных, теплофизических и эксплуатационных свойств, В качестве связующего, как правило, используются эпоксидные олигомеры, ПИ, ненасыщенные полиэфиры. Содержание наполнителя в композите может варьироваться в диапазоне от 40 до 85 %.

Нетканые наполнители используют в виде бумаги, картона, войлочных матов. Все они в основном служат для пропитки растворами полимерных связующих с последующей сушкой и переработкой в изделия главным образом прессованием. Использование в качестве наружного слоя специальной бумаги позволяет получать изделия с декоративной поверхностью. Сетки и маты применяют также для производства материалов со специальными свойствами (пониженная плотность, контролируемая пористость, гибридность конструкции). Таким образом, применение наполнителей, отличающихся по свойствам, морфологии и содержанию в композите, позволяет в широких пределах регулировать физические, технологические и эксплуатационные свойства пластмасс.

2.1.2. Пластификаторы

Пластификаторами называют низкомолекулярные органические вещества, которые вводятся в полимер на стадии его приготовления для уменьшения взаимодействия между соседними макромолекулами. Отсюда следует ряд условий, которым должен соответствовать пластификатор:

- термодинамическая совместимость с полимером, обеспечивающая образование истинного раствора пластификатора в полимере;
- нелетучесть;
- отсутствие выпотевания из полимерной матрицы;
- нетоксичность;
- химическая стойкость;
- температура разложения пластификатора не должна быть ниже температуры переработки полимера.

Перечисленные условия не всегда выполняются в полной мере, что сказывается на физических и технологических свойствах полимерного материала. Наибольший эффект пластификации достигается, когда используются хорошо совместимые пластификаторы. При ограниченной совместимости количество пластификатора не должно превышать его равновесного предела.

Избыток пластификатора может самопроизвольно удаляться из системы, или как принято обозначать это явление – выпотевать. Заметим, что значение равновесного предела зависит от внешних условий, и, прежде всего, от температуры.

Следовательно, эффект выпотевания может начаться при повышении температуры среды, которое приводит к нарушению термодинамического равновесия. Уменьшая межмолекулярное взаимодействие, пластификатор изменяет и ряд физических свойств полимеров: возрастает деформируемость при определенном снижении прочности и твердости. Полимер становится мягче, эластичнее. Жесткий ПВХ (винипласт) при введении пластификаторов превращается в мягкий пластикат. Кроме того, несколько снижаются температуры размягчения и плавления. Предельное содержание пластификатора в полимере зависит от их химических свойств.

2.1.3. Смазки и реологические добавки

Вещества этой группы входят в рецептурный состав пластических масс и совмещаются с другими компонентами (гранулы и порошки полимера, пигменты и др.), нередко непосредственно перед переработкой в изделия. Смазки необходимы для предотвращения прилипания изделия к поверхности формующего инструмента. При остывании расплава смазки мигрируют к поверхности изделия, образуя защитный антиадгезионный слой. Таким образом, по механизму действия они существенно

отличаются от пластификаторов. Кроме того, при расплавлении пластмассы вещества этой группы распределяются по всему объему расплава и, следовательно, влияют на его реологические свойства и, прежде всего, на эффективную вязкость, как правило, в сторону ее снижения.

Положительный эффект от введения смазок и реологических добавок наблюдается независимо от полярности полимера и степени растворимости в нем этих веществ. В качестве смазок используют чаще всего стеараты кальция или цинка, парафины и силиконы.

Для снижения вязкости расплавов служат полиэтиленовые воски, олеиновая или стеариновая кислоты и стеараты. Практика показывает, что нанесение одного процента олеиновой кислоты на поверхность гранул ПП уменьшает вязкость его расплава на 40–60 %.

2.1.4. Пигменты и красители

Пигменты представляют собой тонкодисперсные порошки, как правило, неорганических нерастворимых красящих продуктов. Они, подобно дисперсным наполнителям, образуют с полимером гетерофазную систему. Пигменты могут вводиться в состав полимерного материала при его приготовлении или непосредственно перед переработкой. В качестве пигментов используют диоксид титана, оксид цинка и хрома, кадмий, кобальт, оксиды железа, технический углерод и другие.

Количество порошковых пигментов в полимерном материале может достигать 2–5 % и, следовательно, они влияют на физические свойства материала.

В качестве красителей используют сложные органические соединения, растворяющиеся в полимерах. Красители вводятся в расплав полимера, как правило, перед его грануляцией. Благодаря высокой красящей способности, их содержание в полимерах невелико и составляет 0,01–1 %, вследствие чего они не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на физико-механические свойства, определяя главным образом светопропускание. В отличие от пигментов красители сохраняют прозрачность полимеров.

2.1.5. Стабилизаторы и ингибиторы

Свойства полимерных материалов изменяются под влиянием внешних энергетических воздействий. При переработке из расплава на полимер воздействует внешнее тепловое поле и поле механических напряжений, при эксплуатации изделий – механические статические и переменные напряжения, световая радиация, возможно воздействие химически активной среды, в том числе кислорода воздуха. Все эти факторы приводят к ухудшению свойств полимеров, и, в ряде случаев, к утрате изделиями из пла-

стмасс своих потребительских качеств. Процесс ухудшения физических свойств полимерных материалов принято называть старением.

Причина этого явления заключается в деструкции макромолекул с последующим изменением физической структуры полимера. Таким образом, в полимере одновременно протекают два процесса – деструкция макроцепей с образованием свободных радикалов и структурирование в результате взаимодействия радикалов с концами и фрагментами макромолекул. Роль стабилизаторов заключается в предотвращении развивающихся процессов деструкции. Ингибиторы реагируют с образующимися свободными радикалами и предотвращают дальнейшее структурирование полимера. Таким образом, стабилизаторы и ингибиторы замедляют старение полимеров.

Для каждого вида полимеров или для их групп разработаны индивидуальные наиболее эффективные антистарители:

1. Антиоксиданты предотвращают или уменьшают термическую или термоокислительную деструкцию. Используются для повышения термостабильности расплавов полимеров.

2. Светостабилизаторы защищают полимеры от старения под действием солнечной радиации. Поскольку ультрафиолетовое излучение особенно губительно действует на полимеры, то в состав светостабилизаторов вводят УФ-абсорберы, поглощающие соответствующую часть солнечного спектра (бензофеноны).

3. Антипирены препятствуют горению полимерных материалов и относятся к важнейшим компонентам пластмасс. Для снижения горючести применяют трехокись сурьмы, хлорпарафины, эфиры фосфорных кислот, борат цинка, соединения сурьмы, изоцианаты. Учитывая, что антипирены не должны ухудшать свойства пластмасс, должны быть нетоксичными и не взаимодействовать с другими компонентами пластмассы, их выбор представляется весьма непростым, требующим серьезного научного и эксплуатационного обоснования.

4. Антирады служат для повышения сопротивления полимерного материала ионизирующему и радиационному излучению. В качестве антирадов используют ароматические углеводороды, фенолы, амины и другие вещества, способные диссипировать подобные виды излучений, трансформируя их в тепло или в энергию флюоресценции.

2.1.6. Отвердители

Так принято называть органические вещества, которые при введении их в олигомеры вступают с ними в химическую реакцию, приводящую к образованию пространственной макромолекулярной сетки. При этом термопластичный в исходном состоянии олигомер превращается в жесткий сетчатый термореактивный продукт. В результате химической

реакции взаимодействия олигомера с отвердителем изменяется физическое состояние системы. Из жидкой или вязкотекучей системы она становится химически определенным твердым телом.

Отвердители используются только с олигомерами, имеющими в своем химическом строении реакционно-способные функциональные группы. К ним относятся фенолоформальдегидные олигомеры новолачного и резольного типа, ЭС и алкидные смолы, а также ненасыщенные полиэфирмалеинаты и полиэфиракрилаты.

Основными физико-химическими характеристиками отвердителя является его функциональность, т. е. количество реакционно-способных групп и подвижных атомов и молекулярное строение (алифатический или ароматический, расстояние между реакционными группами), включающее его ММ. От функциональности отвердителя зависит строение сетки отвержденного олигомера и соответственно свойства реактопласта.

Количество отвердителя должно быть стехиометричным содержанию реакционно-способных функциональных групп в отверждаемом олигомере. Недостаток отвердителя приводит к резкому ухудшению физических свойств реактопласта, избыток – к его пластификации и, как следствие, к снижению теплостойкости и модуля упругости.

Отвердители должны растворяться в олигомере (в том числе в его расплаве), обеспечивать требуемые по технологии жизнеспособность композиции, скорость и полноту отверждения, быть нетоксичными.

Требования жизнеспособности и одновременно высокой скорости отверждения для изотермических условий процесса являются взаимоисключающими. Для получения требуемого эффекта используют ступенчатый режим нагрева, УФ-облучение, также различные инициаторы и катализаторы, что может отрицательно влиять на комплекс физических и эксплуатационных свойств получаемых реактопластов.

В качестве отвердителя фенолоформальдегидных олигомеров используют гексаметилентетрамин (уротропин), а также оксиды кальция и магния. В процессе реакции отверждения при повышенных температурах (160–200 °С) уротропин разлагается и, взаимодействуя с фенольными гидроксилами, образует метиленовые $–CH_2–$ мостики, соединяющие соседние молекулы олигомера в жесткую густосшитую пространственную сетку. Для отверждения эпоксидных олигомеров и сложных ненасыщенных полиэфиров используют алифатические и ароматические амины, дикарбоновые кислоты и их ангидриды.

Отверждение алифатическими аминами может происходить без нагревания. Ароматические амины, как менее реакционноспособные, требуют нагревания до 80–120 °С. Физико-механические и термодеформационные свойства эпоксидов, отвержденных ароматическими аминами, выше, чем при использовании аминов алифатических.

2.1.7. Антистатики и антисептики

Выпускаемые промышленностью полимеры являются диэлектриками. При изготовлении и эксплуатации изделий из полимеров на их поверхности возникают и накапливаются электрические заряды. Для предотвращения этого явления используются два основных способа.

Первый – в полимер вводятся различные астатические поверхностно-активные вещества, уменьшающие поверхностное сопротивление. Такие вещества в своем химическом строении имеют кратные связи (четвертичные аммониевые основания, амины и др.). Содержание вводимых антистатиков, как правило, не превышает 2 %.

Второй способ заключается во введении в полимерную матрицу электропроводящих наполнителей. Ими могут служить как металлы, так и их соединения. Требования к таким наполнителям: оптимальная дисперсность и отсутствие оксидной пленки на поверхности частиц. Количество электропроводящих наполнителей и их распределение в полимерной матрице должны обеспечить образование в композите токопроводящих мостиков. Это позволяет получать технологичные композиты с весьма высокой электропроводностью (на уровне алюминия).

Антисептики предотвращают развитие в полимерных материалах различных зоорганизмов, что особенно важно для изделий медико-биологического и пищевого назначения, а также для изделий, эксплуатирующихся в условиях тропического климата (тропикостойкость).

В качестве антисептиков используют органические соединения олова, кремнефтористый натрий, тетрациклин, низин, ионы металлов. Применение подобных добавок должно иметь веские основания и обычно подтверждается соответствующими документами качества. Содержание таких соединений в полимерах измеряется долями процента.

2.2. Параметры переработки материалов

Из анализа ассортиментного перечня крупнотоннажных пластиков следует, что примерно 80 % производимых полимерных материалов являются термопластами и перерабатываются в изделия преимущественно из расплава, а именно: литьем под давлением, экструзией, соэкструзией, каландрованием. Около 20 % приходится на реактопласты, перерабатываемые главным образом прессованием.

2.2.1. Термопласты

Показатель текучести расплава является параметром, во многом определяющим выбор способа переработки термопласта. Метод оценки показателя текучести расплава стандартизован ГОСТ 11645-73. Ему соответствует европейский стандарт ISO 1133-76, американский ASTMD 1238-73 и стандарт Германии DIN 53735.

Для оценки значения показателя текучести расплава используют прибор ИИРТ, на котором реализуется стандартная методика. Действие прибора основано на принципе капиллярного вискозиметра. Из нескольких модификаций прибора ИИРТ наиболее долговечным является вариант с ручным управлением, например типа ИИРТ-М2, рабочий блок которого представлен на рис. 38. Он выполнен в виде стойки, в верхней части которой на оси закреплен поворачивающийся кронштейн (*1*). Кронштейн фиксируется в определенном положении с помощью кнопки (*2*) фиксатором (*3*). На свободном конце кронштейна смонтировано выдавливающее устройство, состоящее из штурвала (*5*) и ходового винта (*4*). На нижнем конце ходового винта крепится цанга, соединяющая ходовой винт (*4*) с держателем грузов (*8*). В цангу входят втулка (*6*) и шарик (*7*), которые при поднятии втулки освобождают держатель грузов (*8*). На кронштейне закреплен термостат (*9*), предназначенный для создания необходимой при испытаниях температуры. На нижней плите в кронштейне установлено съемное зеркало (*10*) для наблюдения за зоной вытекания полимера. Для подсвечивания зоны вытекания полимера в конструкции предусмотрен осветитель (*11*). Детали (*12*) служат для установки прибора по уровню.

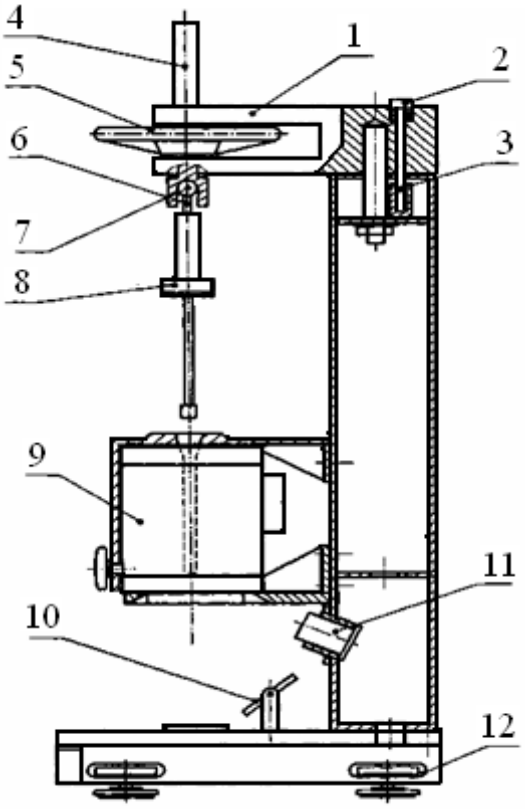

Рис. 38. Блок измерений прибора ИИРТ-М2:
1 – кронштейн; 2 – кнопка;
3 – фиксатор; 4 – ходовой винт;
5 – штурвал; 6 – втулка; 7 – шарик;
8 – держатель грузов;
9 – термостат; 10 – зеркало;
11 – осветитель; 12 – регулируемые опоры

Внутри термостата расположена экструзионная камера (рис. 39). Экструзионная камера (*1*) представляет собой цилиндрический канал диаметром 9,54 мм и длиной 115 мм, внутри которого перемещается полый поршень (*2*) с направляющей головкой (*3*). В нижней части экструзионной камеры расположен сменный капилляр (*4*) с внутренним диаметром 2,095 мм и длиной 8 мм. Материал, загруженный в нагретую до заданной темпера-

туры экструзионную камеру, прогревает до его расплавления в течение 4 мин. После этого в камеру вводят поршень, нагруженный стандартной для испытуемого полимера нагрузкой. Под действием этого усилия расплав выдавливается через капилляр.

Для измерения показателя текучести расплава отбирают отрезки экструдированного материала, последовательно отсекаемые через определенные интервалы времени.

Длина отдельных отрезков может быть 10–20 мм. Отрезки, имеющие пузырьки воздуха, не используются. После охлаждения полученные отрезки взвешиваются каждый в отдельности с погрешностью не более 0,001 г. Число их должно быть не менее трех. Масса отрезка определяется как среднее арифметическое результата взвешивания всех отрезков.

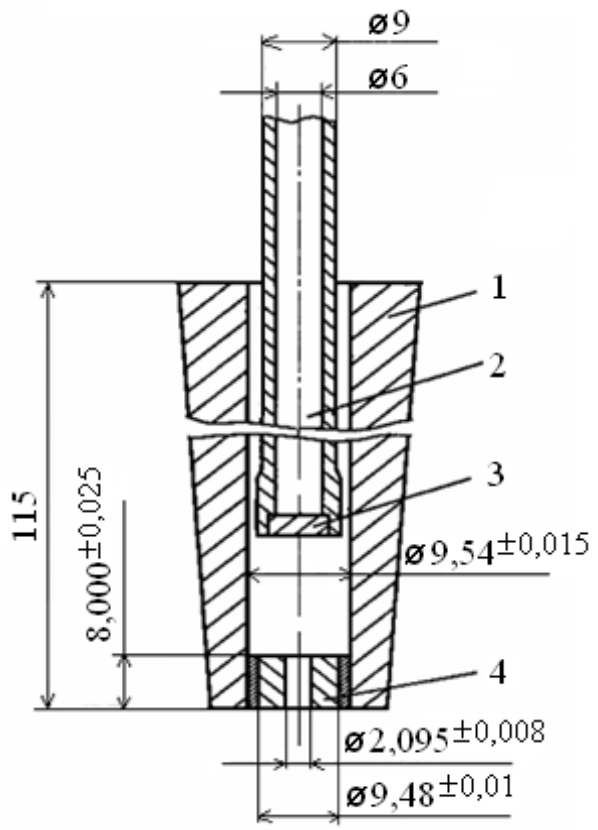

Рис. 39. Экструзионная камера:
1 – экструзионная камера;
2 – поршень; 3 – направляющая головка; 4 – сменный капилляр

Показатель текучести расплава (г/10 мин) определяется по известному соотношению:

$$ПТР = m/t, \qquad (25)$$

где – средняя масса экструдированных отрезков, г; t – интервал времени между двумя последовательными отсечениями, с.

За результат испытаний следует принимать среднее арифметическое двух определений на трех отрезках материала, расхождение по массе между которыми не должно превышать 5 %. После окончания работы с прибором его прочищают в горячем состоянии. Поршень вынимают и чистят тканью, смоченной в растворителе. Капилляр прочищается медной проволокой и погружается в нагретый растворитель. Экструзионную камеру прочищают до блеска тканью, смоченной растворителем.

Кроме показателя текучести расплава капиллярная вискозиметрия позволяет оценить и реологические характеристики расплава, а также энергию активации вязкого течения.

На этапе выбора способа производства изделия технического назначения можно ориентироваться на следующее соотношение «показатель текучести расплава – способ переработки»: при показателе текучести расплава до 0,2 г/10 мин – прессование, до 2 г/10 мин – экструзия, более 2 г/10 мин – литье под давлением.

Термостабильность расплавов характеризует длительность нахождения термопласта выше температуры плавления без нарушения его химического состава и, следовательно, свойств. Чем длительнее период термостабильности расплава, тем шире технологические возможности материала. Температурный интервал переработки позволяет выбрать и оценить технологические параметры процесса и пригодность используемого оборудования.

2.2.2. Реактопласты

При использовании в качестве сырья в производстве пресс-порошков, стеклопластиков и заливочных материалов олигомеров различного для оценки их технологических свойств используется ряд показателей как физического, так и химического характера. Это температура размягчения, температура каплепадения (по Убеллоде), вязкость по вискозиметру ВЗ-IV (иногда в виде раствора определенной концентрации), а также содержание свободных мономеров (фенола, формальдегида, фумаровой и малеиновой кислот – в зависимости от вида олигомера), содержание эпоксидных групп (эпоксидное число), кислотное число и др. В технологической документации на каждый олигомер (ОСТ, ТУ, ВТУ и т. д.) указывается значение соответствующих технологических свойств, которые должны контролироваться при получении сырья с заводов изготовителей.

При выборе методов и режимов переработки термореактивных полимеров необходимо учитывать содержание влаги и летучих, гранулометрический состав, текучесть, жизнеспособность, скорость отверждения и продолжительность вязко-текучего состояния.

Содержание влаги. Влага всегда содержится в реактопластах и выделяется в процессе их переработки: повышенное содержание влаги вызывает образование пористости, вздутий, коробление и т. д. Содержание влаги в пресс-материалах оценивают гравиметрическим методом по разности масс до и после сушки образца в термошкафу.

Содержание летучих. Летучими называют низкомолекулярные продукты, которые могут содержаться в пресс-материалах при несоблюдении режимов конденсации, пропитки или подсушки; кроме того, их выделение возможно (аммиак, вода, формальдегид и др.) в ходе химических реакций, протекающих в процессе отверждения олигомеров.

Как и влага, летучие способствуют возникновению вздутий, пористости, недопрессовке изделий; повышенное содержание летучих и влаги приводит к увеличению продолжительности цикла прессования, т. е. снижению производительности.

Содержание летучих определяется гравиметрически по разности масс до и после прогрева предварительно высушенной навески в течение 10 мин при температуре переработки соответствующим методом (прессование, пресс-литье или литье).

Гранулометрический состав характеризуется распределением частиц материала по их размерам. Гранулометрический состав ряда материалов нормируется. Для его определения используется, как правило, метод ситового анализа.

Текучесть применительно к пресс-материалам – это способность материала заполнять формующую полость пресс-формы под действием давления. По физическому смыслу текучесть – величина, обратная вязкости, и зависит от вида и содержания наполнителя, количества влаги и летучих, режимов предварительного подогрева и прессования. С технологической точки зрения понятие текучести часто используют для характеристики способности пресс-материала заполнять пресс-форму в вязкотекучем состоянии. Поэтому текучесть следует оценивать в условиях, максимально приближенных к реальным процессам переработки, одновременно имея в виду, что у термореактивных материалов при повышенной температуре в результате формирования пространственной сетки вязкость быстро возрастает, вплоть до полной потери текучести.

Наиболее часто для оценки текучести пресс-материалов используют метод Рашига: величина текучести определяется по длине стержня, отпрессованного в специальной пресс-форме в стандартных условиях. Навеску материала массой 7,5 г после предварительного таблетирования (давление 50 МПа) помещают в камеру пресс-формы, нагретой до температуры переработки испытуемого материала. Формование осуществляется в течение 3 мин при удельном давлении 30 МПа. Длина отпрессованного стержня (в миллиметрах) позволяет оценить пригодность материала для переработки. Несмотря на то, что текучесть является качественной характеристикой, она служит нормирующим показателем для многих типов реактопластов.

Например, материал с текучестью 30–150 мм перерабатывают компрессионным прессованием, а с текучестью 90–180 мм – литьевым прессованием. Причем высокотекучие материалы перерабатываются при более низком давлении и могут использоваться для изготовления крупногабаритных изделий, изделий сложной конфигурации или с арматурой.

Жизнеспособность. В ряде случаев, в частности при использовании в качестве связующих ненасыщенных полиэфирных, эпоксидных, олигоэфиракрилатных и других видов смол, и в процессах контактного формования, важной технологической характеристикой является время до потери связующим способности течь, которое называют жизнеспособностью или временем гелеобразования. В зависимости от условий переработки жизнеспособность может определяться при температурах в интервале 40–180 °С.

Вязкопластические свойства и скорость отверждения. При прессовании и литье под давлением реактопластов нагретый материал в вязкопластическом состоянии заполняет полость нагретой пресс-формы, где происходит его отверждение. Поэтому к важнейшим технологическим характеристикам реактопластов относятся вязкопластические свойства и скорость отверждения. Вязкопластичные свойства непосредственно определяют технологический режим формования, а скорость отверждения – продолжительность цикла изготовления и качество деталей. Для определения вязкопластичных свойств и скорости отверждения реактопластов разработаны пластометрические методы испытаний (ГОСТ 15882-89).

Приборы для измерений – пластометры – универсальны и позволяют получить широкий спектр напряжений и скоростей деформирования. Они сравнительно просты по конструкции и обеспечивают возможность физического моделирования как отдельных стадий, так и всего технологического процесса переработки. Производство изделий из реактопластов обычно связано с использованием высоких давлений, температур и скоростей сдвига, следовательно, получение объективной информации об основных технологических свойствах возможно лишь при проведении испытаний в условиях, близких к производственным.

Наиболее полно этим требованиям отвечают ротационные пластометры ППР, ПВР и «Полимер Р-1», имеющие незначительные конструктивные отличия. Работа всех приборов основана на измерении крутящего момента в процессе деформирования образца реактопласта в узком зазоре между двумя коаксиальными сфероцилиндрическими поверхностями пресс-формы при постоянном давлении, температуре и скорости деформирования.

Все полимерные материалы при длительном воздействии повышенных температур существенно меняют свои свойства. У реактопластов превышение оптимальных температур переработки приводит к бы-

строй потере текучести, ухудшению формуемости и снижению качества готовых изделий. Поэтому при переработке на всех ее стадиях следует избегать неоправданного повышения температуры материала. Нежелательные последствия могут наблюдаться уже при повышении температуры на 15–20 °С.

Время отверждения – это время, необходимое для перехода реактопласта в неплавкое и нерастворимое состояние. Время отверждения зависит от состава и свойств пресс-материала, толщины изделия, предварительного подогрева, подпрессовок и т. д.

Чаще всего время отверждения устанавливают по запрессовке стандартного конусного стаканчика в определенных условиях. При этом за время отверждения принимают минимальное время от момента смыкания пресс-формы до извлечения качественного изделия. Этот метод позволяет получить сравнительные данные о качестве различных партий реактопластов. Скорость отверждения оценивается временем, необходимым для отверждения 1 мм толщины изделия и выражается размерностью мин/мм или с/мм.

3. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ СОВРЕМЕННЫХ ПЛАСТМАСС

3.1. Полиэтилен

В ассортиментном перечне мирового производства пластмасс на долю полиэтилена (ПЭ) и материалов на его основе приходится около 35 %, что в 2003 г. составило 55 млн тонн. Ежегодный прирост производства этого материала составляет около 5 %. В настоящее время, кроме уже ставших традиционными ПЭНП (ПЭВД) и ПЭВП (ПЭНД), производятся СВМПЭ, линейный ПЭ низкой плотности (ЛПЭНП), высокомолекулярный ПЭ высокой плотности (ВМПЭВП), сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА), с пропиленом (СЭП) и ряд других марок.

Диапазон применения ПЭ весьма широк – от труб диаметром до 10 мм до микронных капилляров, пленок толщиной от 3–5 мкм до 200–500 мкм шириной полотна до 40 м. На основе ПЭ получают волокна (кристаллы вытянутых цепей, КВЦ) с модулем упругости до 250 ГПа. ПЭ активно используется в медицине и биотехнологии.

Количество ПЭ на душу населения составляет в США 38 кг, в государствах Европы – 29 кг, в России – 4 кг. Учитывая наличие сырьевой базы, очевиден потенциал производства ПЭ в государствах СНГ.

ПЭ получают полимеризацией мономера этилена. Общая структурная формула ПЭ: $(–CH_2–CH_2–)_n$. Он является типичным термопластом и перерабатывается в изделия всеми известными способами.

ПЭНП получают при высоком (до 350 МПа) давлении, поэтому в отечественной номенклатуре он называется ПЭВД. Плотность 935 кг/м^3, ММ = 30–500 тыс. Выпускается, как правило, стабилизированным в виде гранул. Главная особенность молекулярной структуры – разветвленность, что является причиной образования рыхлой частично кристаллической структуры и, как следствие, уменьшения плотности полимера. ПЭНП получают в трубчатых и автоклавных реакторах, что оказывает частичное влияние на некоторые свойства. Свойства ПЭНП приведены в прил. 3.

ПЭВП получают с использованием катализаторов Циглера-Натта при сравнительно низком давлении (0,3–4,0 МПа), суспензионным, а также газофазным методом при среднем давлении. Последнее является основанием для обозначения этого продукта «ПЭСД», что вносит определенную путаницу в отечественную номенклатуру. Температура плавления 125–132 °С, ММ = 70–350 тыс., плотность 945–975 кг/м^3. Также выпускается стабилизированным в виде гранул или зернистого порошка.

Структурная особенность ПЭВП состоит в линейности его молекулярной организации. Поэтому содержание кристаллической фазы в ПЭВП достигает 80 %, он имеет развитую морфологию (пачки, фибриллы, ламели, сферолиты). ПЭВП относится к кристаллизующимся полимерам. Благодаря большей, чем в аморфной фазе, плотности упаковки макромолекул в кристаллитах повышается и физическая плотность ПЭВП, достигающая 970 кг/м^3. Соответственно изменяются и характеристики. Существенно возрастают деформационно-прочностные свойства, по значениям которых ПЭВП приближается к конструкционным пластмассам, увеличиваются температура размягчения и температура кристаллизации и плавления, растет модуль упругости и твердость.

Введение в ПЭВП армирующих волокнистых наполнителей позволяет использовать этот материал для изготовления элементов емкостей и оболочек, а также изделий ответственного назначения. Свойственная всем ПЭ высокая химическая стойкость позволяет использовать некоторые марки ПЭВП в эндопротезировании, в производстве изделий биотехнологической и пищевой промышленности.

СЭП обладает повышенной устойчивостью к растрескиванию и эластичностью при большей механической прочности по сравнению с ПЭНП. СЭП применяется в кабельной промышленности и для производства изделий литьем под давлением, экструзией и экструзионно-раздувным формованием (бутыли, флаконы, канистры, трубы).

СЭВА (СЭВИЛЕН) – сополимеры этилена с винилацетатом, различающие содержанием винилацетата (ВА), который варьируется в диапазоне 10–60 %. СЭВА характеризуется повышенной прозрачностью, нетоксичностью, устойчивостью к старению и стабильностью при переработке. Применение СЭВИЛЕНа определяется содержанием ВА. Различные марки СЭВИЛЕНа имеют и ряд близких показателей. Среди них следующие: относительное удлинение при разрыве – 600–800 %; твердость по Шору – 85–95 МПа; температура хрупкости – от –75 до +100 °С; диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц – 2,3–2,7.

3.2. Полипропилен

ПП характеризуется свойствами, позволяющими отнести его к конструкционным материалам. Суммарная мощность производства материалов на его основе в государствах СНГ в 2003 г. составила около 530 тыс. т. Ожидается скорое введение в строй новых мощностей.

ПП применяется для производства конструкционных изделий, газо- и продуктопроводов, напорных труб, жестких пленок, изделий бытового назначения и т. д.

ПП получают полимеризацией мономера пропилена в присутствии металлоорганических катализаторов. ММ = (60–200) тыс., плотность 900–910 кг/м; температура плавления 165–170 °С.

ПП является кристаллизующимся полимером, содержание кристаллической фазы составляет 73–75 %. Так же, как и остальные полиолефины, ПП – неполярный полимер. Он растворяется только при повышенных температурах в сильных растворителях (хлорированных, ароматических углеводородах), стоек к кислотам и щелочам, отдельные марки допущены к контакту с пищевыми продуктами и используются для производств изделий медико-биологического назначения.

3.3. Фторопласты

Фторопласты являются фторсодержащими полимерами, на основе которых разработана широкая гамма пластмасс, обладающих рядом весьма полезных свойств. К ним относятся: высокие тепло- и термостойкость, негорючесть, химическая и коррозионная стойкость. Они, как правило, сохраняют высокие электроизоляционные характеристики в интервале температур от –200 до +26 °С. Фторопласты имеют самый низкий среди пластмасс коэффициент сухого трения. Благодаря уникальному комплексу свойств фторопласты применяют в химической промышленности, аэрокосмической, авиационной и автомобильной, а также в медицине, в пищевом и текстильном оборудовании.

Из фторсодержащих полимеров наибольшее техническое значение имеет политетрафторэтилен (ПТФЭ), политрихлорфторэтилен (ПТФХЭ), ПВДФ и сополимер тетрафторэтилена с этиленом (Фторопласт-40).

ПТФЭ (торговая марка Ф-4) получают в суспензии или в эмульсии. ММ = 100–500 тыс. Полимер выпускается в виде порошка различной дисперсности. Температура плавления Ф-4 превышает температуру деструкции, что существенно затрудняет его переработку. Он перерабатывается холодным прессованием с последующим спеканием при температуре около 340 °С.

ПТФХЭ (Ф-3) получают в суспензии или эмульсии. ММ = 50–200 тыс. При температуре более 300 °С начинает разлагаться. ПВДФ (Ф-2) получают в суспензии и в массе. ММ около 100 тыс., разлагается при температуре выше 300 °С.

Фторопласт-40 (Ф-40) выпускается в виде порошка или гранул, в зависимости от марки перерабатывается прессованием, экструзией или литьем под давлением. От других фторопластов отличается удовлетворительной механической прочностью, прозрачностью, эластичностью, радиационной и химической стойкостью.

Все фторопласты перерабатываются прессованием, экструзией или литьем под давлением. Свойства фторопластов с повышенной механической прочностью приведены в прил. 3.

3.4. Полистиролы

Полистирольные пластики представляют собой многочисленную группу термопластичных материалов, химический состав полимерной части которых содержит мономер стирол или продукты его сополимеризации. Широко используются ударопрочный полистирол (УПС) и АБС-сополимеры.

ПС и материалы на его основе относятся к конструкционным полимерным материалам. Они характеризуются достаточно высокой прочностью, жесткостью, размерной стабильностью, отличными декоративными свойствами.

Полистирольные пластики используются практически во всех отраслях промышленности, а благодаря высоким диэлектрическим характеристикам, в электротехнике и радиотехнике.

ПС и УПС получают полимеризацией стирола в массе (ПСМ), в эмульсии и реже – в суспензии (С). Средняя ММ = 80–100 тыс., в зависимости от способа получения. ПС – аморфный полимер, характеризующийся высокой прозрачностью (светопропускание до 90 %). Он обладает рядом более высоких по сравнению с ПЭНП и ПЭВП прочностных свойств, но хрупок. ПС стоек к щелочам и ряду кислот, к маслам, легко окрашивается красителями, не теряя прозрачности, имеет высокие диэлектрические свойства. ПС не токсичен, допущен к контакту с пищевыми продуктами и использованию в медикобиологической технике.

УПС получают привитой сополимеризацией стирола с полибутадиеновыми или бутадиенстирольными каучуками. Структурно УПС представляет собой трехфазную систему, состоящую из ПС, гель-фракции привитого сополимера и каучука с привитым стиролом в виде частиц размером до 15 мкм, равномерно распределенных по объему УПС. Несмотря на низкую ММ матричного ПС (70–100 тыс.), присутствие каучука существенно замедляет рост микротрещин, что и повышает прочность материала.

В марке УПС указывается метод синтеза (М, С), цифровое обозначение ударной вязкости (две первые цифры) и десятикратное значение содержания остаточного мономера. Кроме того, в марку могут включать букву, обозначающую предпочтительный способ переработки. Например, УПМ-0703 Э – УПС, полученный полимеризацией в массе, ударная вязкость 7 кДж/м^2, остаточное содержание мономера 0,3 %, переработка – экструзией.

АБС является продуктом привитой сополимеризации трех мономеров – акрилонитрила, бутадиена и стирола, причем статистический сополимер стирола и акрилонитрила образует жесткую матрицу, в которой распределены частицы каучука размером до 1 мкм. Повышение ударной прочности сопровождается сохранением на высоком уровне основных физико-механических и теплофизических свойств. АБС непрозрачен. Выпускается стабилизированным в виде порошка и гранул. Применяется для изготовления изделий технического назначения.

В марке АБС первые две цифры означают величину ударной вязкости по Изоду, две последующие – показатель текучести расплава, буква в конце марки указывает на метод переработки или на другие свойства. В промышленности также используются сополимеры стирола с акрилонитрилом, стирола с метилметакрилатом и стирола с метилметакрилатом, акрилонитрилом. ПС перерабатывается всеми известными способами.

3.5. Поливинилхлорид

ПВХ получают блочной в массе (ПВХ-М), суспензионной (ПВХ-С) и эмульсионной (ПВХ-Э) полимеризацией. ПВХ – аморфный термопласт с ММ = 40–150 тыс. ПВХ резко полидисперсен. Температура плавления ПВХ составляет 165–170 °С, однако при нагревании свыше 35 °С в нем начинаются процессы деструкции, сопровождающиеся отщеплением атомарного хлора с последующим образованием хлористого водорода, вызывающим интенсивную деструкцию макроцепей.

Разложение полимера сопровождается изменением его цвета от слоновой кости до вишнево-коричневого. Для предотвращения этого явления в ПВХ вводят стабилизаторы, из которых наиболее известны соединения свинца (оксиды, фосфиды, карбонаты), соли жирных кислот, меламин, производные мочевины. В то же время большое содержание хлора делает ПВХ самозатухающим. ПВХ выпускается в виде порошков, гранул и пластизолей. В зависимости от степени пластификации ПВХ производится в виде винипласта и пластиката.

Винипласт – жесткий, практически непластифицированный ПВХ, содержащий стабилизаторы и смазывающие добавки. При правильном подборе комплекса стабилизаторов температура деструкции поднимается до 180–220 °С, что допускает его переработку из расплава. Винипласт обладает высокими физическими свойствами. Это конструкционный материал, широко применяемый в машиностроении и в строительстве (трубы, фитинги, профили и др.).

Таблица 16

Физические свойства винипласта и пластиката

Свойства	Винипласт	Пластикат
Плотность, кг/м^3	1380–1400	1100–1300
Разрушающее напряжение, МПа при: растяжении	35–65	10–18
изгибе	100–120	–
Относительное удлинение при разрыве, %	10–50	100–250
Ударная вязкость, кДж/м^2	10–50	–
Твердость по Бринеллю, МПа	130–60	1–6
Теплостойкость по Мартенсу, °С	65–70	–
Морозостойкость, °С	до –10	до –50
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	3,1–4	–
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,015–0,020	0,05–0,10
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	1014–1015	1010–1013

Винипласт имеет хорошую светостойкость, сваривается и склеивается. Нетоксичность ПВХ до 80 °С позволяет применять его в пищевой и медицинской промышленности.

Пластикат представляет собой ПВХ, содержащий до 50 % пластификатора (фталаты, трикрезилфосфат и пр.), что существенно облегчает его переработку в изделия и расширяет диапазон практического использования (пленки, шланги, искусственная кожа, линолеум, клеенки и т. д.). Пластикаты морозостойки.

В марке ПВХ цифрами показывается значение константы Фикентчера, которая характеризует его ММ, группу насыпной плотности и, если это необходимо, остаток на сите № 0063. Буквы после цифры указывают на рекомендуемую область применения (М – в мягкие изделия, Ж – в жесткие, С – средневязкие пасты). Например, ПВХ-6358 Ж означает: значение константы Фикентчера – 63, группа насыпной плотности 5 (0,45–0,60 г/см^3) остаток на сите 8 %, рекомендуется для производства жестких изделий.

3.6. Полиметилметакрилат

ПММА – полимер метилметакрилата. Это атактический аморфный термопластичный полимер с ММ до 50 тыс. и значительной разветвленностью. В твердом состоянии ПММА имеет высокую прозрачность, в том числе для УФ- и ИК-лучей, которая введением модификаторов (крупка ПС и добавки) регулируется до состояния матовости, свойства разновидностей ППМА представлены в табл. 17.

Таблица 17

Основные свойства ПММА

Свойства	ПММА непластиф.	ПММА пластиф.	ПММА литьевой
Плотность, кг/м^3	1180–1190	1170–1180	1180–1200
Разрушающее напряжение, МПа, при: растяжении	60–90	60–65	40–70
изгибе	80–120	–	100–150
Зрительное удлинение при разрыве, %	3–5	3–6	2–3
Ударная вязкость, кДж/м^2	8–20	12–20	14–30
НВ, МПа	170–240	130–150	130–180
Водопоглощение за 24 часа, %	0,1–0,2	0,15–0,2	–
Теплостойкость по Мартенсу, °С	70–78	60–65	60–90
Морозростойкость, °С	–40	–60	–60
Диэлектрическая проницаемость	2,5	2,7	2,5
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	$(2–3)\cdot10^{-2}$	–	$(2–5)\cdot10^{-5}$
Электрическая прочность, МВ/м	22–24	20–22	–

ПММА хорошо растворяется в хлорированных и ароматических углеводородах, сложных эфирах, удовлетворительно стоек к щелочам и кислотам. Выпускается в виде гранул, порошка, листов, пленок. Допущен к использованию в пищевой промышленности, в медицине и биотехнологии. Перерабатывается литьем под давлением, экструзией, пневмо- и вакуум-формованием.

3.7. Полиамиды

К ПА относятся как синтетические, так и природные полимеры, содержащие группу –$CONH_2$ или –CO–NH–. Из синтетических ПА практическое значение имеют алифатические и ароматические ПА. Алифатические ПА являются гибкоцепными кристаллизующимися термопластами; ММ = 8–40 тыс., плотность 1010–1140 кг/м^3, температура плавления (кристаллизации) – 210–260 °С, расплав обладает низкой вязкостью. ПА – гидрофильные полимеры, их водопоглощение достигает нескольких процентов (в отдельных случаях до 8) и существенно влияет на прочность и ударную вязкость. Комплекс свойств ПА зависит от химического

строения, определяемого соотношением амидных и метиленовых групп, количественно отражаемым числовым индексом марок (ПА 66, ПА 610).

Перерабатываются ПА литьем под давлением, экструзией, прессованием, полимеризацией в форме (капролон), пневмо- и вакуум-формованием.

ПА являются одними из лучших конструкционных и антифрикционных полимерных материалов. Высокие физико-механические свойства, устойчивость к действию углеводородов, органических растворителей, масел, щелочей, солнечной радиации, низкий коэффициент трения, составляющий в условиях граничной смазки 0,04–0,08, а также способность к переработке сделали эти термопласты незаменимыми в машино- и приборостроении, в бытовой технике и в качестве заменителей сплавов цветных металлов.

3.8. Полиформальдегид

ПФ является простым полиэфиром (полимер оксиметилена). Его синтезируют полимеризацией формальдегида или триоксана в растворе, расплаве и суспензии. Получают частично кристаллизующийся полимер (степень кристалличности более 30 %) с ММ = 30–50 тыс. и узким ММР. Особенность ПФ – низкая термостабильность. Процесс деструкции начинается уже при 100 °С. Для повышения термостабильности формальдегид полимеризуют с диоксоланом, получая сополимер формальдегида с диоксоланом, и с триоксоланом – сополимер. Их температура термодеструкции составляет 240–250 °С. сополимер формальдегида с диоксоланом и сополимер формальдегида с триоксоланом являются промышленными марками. Благодаря высоким физико-механическим свойствам, малой усадке и особенно хорошим антифрикционным свойствам ПФ и сополимеры формальдегида с триоксоланом широко применяются в качестве конструкционных термопластов и для изготовления деталей передач (зубчатые колеса, кулачки, подшипники). Основные свойства этих материалов приведены в табл. 18.

Таблица 18

Физические свойства ПФ и сополимера формальдегида с триоксоланом

Свойства	ПФ	Сополимер формальдегида с триоксоланом
Плотность, кг/м^3	1430	1410
Температура плавления, °С	173–180	180–185
Разрушающее напряжение, МПа, при: растяжении	68–71	65–75
сжатии (10 %)	110–130	105–140
изгибе	100–120	100–120

Окончание табл. 18

Относительное удлинение, %	15–45	10–25
Модуль упругости, ГПа	2,5–2,9	2,2–2,8
Ударная вязкость, кДж/м^2	90–120	80–100
Твердость по Бринеллю, МПа	150–180	120–140
Теплостойкость по Мартенсу, °С	110	100–120
Диэлектрическая проницаемость при Ю^6 Гц	3,7	3,5
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	$4\cdot10^{-3}$	$(4–7)\cdot10^{-3}$
Водопоглощение за 24 часа, %	0,2	0,1

ПФ перерабатывается главным образом литьем под давлением, а также экструзией и трансферным прессованием.

3.9. Полимеры с повышенной теплостойкостью

К промышленным полимерам с повышенной теплостойкостью относятся прежде всего простые полиэфиры – полифениленоксид (ПФО) и полисульфон (ПСФ), ароматический ПА – фенилон, а также ПИ. Для этих конструкционных термопластов характерно существенно повышенное значение такой важной характеристики, как теплостойкость по Мартенсу, которая составляет 180–220 °С (табл. 19).

Таблица 19

Основные свойства полимеров с повышенной теплостойкостью

Свойства	Полифениленоксид (ПФО)	ПСФ	Фенилон С
Плотность, кг/м^3	1060	1250	1350
Теплостойкость по Мартенсу, °С	190	180	220
Разрушающее напряжение, МПа, при: растяжении	70	70	100–140
изгибе	110	115	120–240
сжатии	105	105	210–230
Относительное удлинение при разрыве, %	20–100	50–100	до 10
Ударная вязкость, кДж/м^2	50–100	100–110	30–60
Твердость по Бринеллю, МПа	170	160	200
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	2,5–2,7	3,2	3,8–4,2
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^{6}Гц	$9\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-3}$	$8\cdot10^{-3}$
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	10^{15}–10^{16}	$2\cdot10^{16}$	$8\cdot10^{13}$
Морозостойкость, °С	–60	–100	–

ПФО – простой полиэфир 2,6-диметилфенола, выпускается в виде порошка или гранул. Это жесткоцепной термопласт, ММ = 25 тыс., температура плавления 267 °С. ПФО обладает хорошими физико-механическими, электроизоляционными, триботехническими свойствами, масло- и бензостойкостью, самозатухает. Перерабатывается литьем под давлением и каландрованием.

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

Фенилон С – ароматический ПА, выпускается в виде порошка с насыпной плотностью около 200 кг/м, который таблетируется. Допускаемая температура эксплуатации – 200–220 °С. Является идеальным материалом триботехнического назначения. Перерабатывается прямым и трансферным прессованием при температуре > 340–360 °С, влагонабухание до 10–12 %.

Ароматические ПИ получают на основе диангидридов ароматических кислот и ароматических диаминов. В зависимости от строения исходных веществ ПИ могут быть как неплавкими, так и размягчающимися при высоких температурах. Длительная термическая устойчивость ПИ при температуре 350 °С обеспечивается наличием в их структуре ароматических и имидных групп. Производные ПИ, а именно ПА и полиимидоэфиры характеризуются лучшей перерабатываемостью. Из сложных полиэфиров наиболее часто в практике используют ПЭТФ, ПБТФ и ПК.

ПЭТФ (лавсан, полиэстер) получают из диметилтерефталата и этиленгликоля; выпускается в виде прямоугольных гранул в стабилизированном качестве; ММ = 15–40 тыс., имеет узкое ММР, представляет собой жесткоцепной полимер с малой скоростью кристаллизации. При быстром охлаждении ПЭТФ аморфен и прозрачен, при медленном – кристалличен (до 50 %). Температура плавления ПЭТФ – 265 °С, температура размягчения – 150 °С, плотность – 1380–1400 кг/м^3. Широко используется в производстве тары для различных напитков.

ПБТФ – термопластичный полиэфир, получаемый поликонденсацией диметилового эфира терефталевой кислоты и 1,4-бутандиола. Он выпускается в виде гранул, окрашенным и неокрашенным. Марочный ассортимент включает материалы на основе ПБТФ, наполненные СВ (до 30 %), стеклосферами (до 40 %) и минеральными наполнителями.

Характеризуется высокой твердостью и жесткостью, высокой размерной стабильностью, низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью, хорошей теплостойкостью (эксплуатационная температура до 140 °С).

ПБТФ предназначен для изготовления ответственных деталей в автомобилестроении, электротехнике и в бытовых приборах, а также в машиностроении для изготовления шестерен, подшипников и втулок. Перерабатывается методами литья под давлением и экструзии, требует тщательной подсушки перед переработкой.

ПК (дифлон) – полимер на основе бисфенола-А. Выпускается в виде гранул и порошков, ММ = 28–200 тыс. Представляет собой твердый термопластичный аморфный и прозрачный полимер с температурой плавления 220–230 °С, температурой размягчения 135 °С, устойчив к действию воды, а также растворов солей, разбавленных кислот и спиртов. На основе ПК (ПК-1, ПК-2) производятся также дифлон и антифрикционные позиции, обозначаемые аббревиатурой ДАК. Так, композиция с Ф-4 обозначают ДАК-8, с Ф-4 и нитридом бора – ДАК-12-3 Б.

Общим для ПЭТФ, ПБТФ и ПК являются высокие термодеформационные свойства, прочность и химическая стойкость, благодаря чему они допущены к контакту с пищевыми продуктами, производству медицинских и биотехнологических изделий многоразового пользования.

3.10. Эпоксидные смолы

ЭС относятся к низкомолекулярным полимерам, которые под действием веществ, химически с ними взаимодействующими (отвердители) способны переходить из термопластического в термореактивное состояние, превращаясь в неплавкие нерастворимые продукты.

В неотвержденном состоянии ЭС термопластичны, самостоятельных потребительских свойств не имеют. Без наполнителей используются главным образом в качестве клеев.

В зависимости от ММ ЭС при Т = 20 °С могут быть жидкими, вязкими или твердыми. Условия отверждения позволяют регулировать физическую структуру и свойства реактопласта.

ЭС могут модифицироваться другими олигомерами, а также эластомерами и полимерами, отверждаться как при нагревании, так и на холоде.

Реакция ЭС с новолачной фенолформальдегидной приводит к образованию гомогенной самоотверждающейся системы, содержащей продукт соолигомеризации (эпоксидно-новолачный блоксополимер) и исходные компоненты, взаимодействующие при температуре 180–200 °С с образованием топологически сложной пространственной сетки. Изменяя длительность соолигомеризации, получают составы, отвержде-

ние которых приводит к формированию реактопластов с широким спектром физических особенностей.

Главное назначение ЭС – высокоэффективные связующие для композиционных, армированных, высоконаполненных конструкционных пластиков. Ниже уставлены основные свойства эпоксидных пластиков ненаполненных (I), наполненнных стеклотканью (II) и углетканью (III) (табл. 20):

Таблица 20

Свойства эпоксидных пластиков

Показатели	I	II	III
Плотность, кг/м^3	1200–1250	1600–1900	1300–1500
Разрушающее напряжение, МПа, при: растяжении	50	300	450
изгибе	80–110	2500	350–500
сжатии	120–150	250–400	600–700
Модуль упругости при изгибе, ГПа	4–8	50–70	130–170
Ударная вязкость, кДж/м^2	5–8	180–200	130–150
Твердость по Бриннелю, МПа	110–120	400–460	250–350
Теплостойкость по Мартенсу, °С	80–120	140–200	140–200

3.11. Фенопласты

Фенопласты (ФП) представляют собой композиционные пластики на основе фенолоформальдегидных смол, которые в неотвержденном состоянии в зависимости от химических особенностей подразделяются на термопластичные (новолачные) и термореактивные (резольные) смолы. И те и другие в практическом плане используются прежде всего в качестве связующих. Для образования пространственной сетки необходимы отвердители, например гексаметилентетрамин (уротропин).

Резольные смолы отличаются от новолачных наличием реакционноспособных метилольных (CH_2OH) групп. ММ = 400–1000. Отвердители применяются только для ускорения формирования необратимой сетчатой структуры.

3.12. Аминопласты

АП – это композиционные материалы на основе карбамидных, главным образом, мочевино- и меламиноформальдегидных смол. Кроме указанных связующих в состав АП входят минеральные или органические наполнители, красители и целевые добавки.

АП выпускаются в виде порошков и гранул. Водорастворимость карбамидов позволяет получать на их основе большой ассортимент

строительных и мебельных материалов (древесностружечные, древесно-волокнистые плиты, оргалит и др.).

Для производства штучных изделий используются базовые марки: КФА (КФА-1, КФА-2) на основе мочевиноформальдегидной смолы и марка МФ 1ФБ, МФВ, МФД, МФЕ) на основе меламиновой смолы. Наполнителями служат целлюлоза, органические и неорганические порошки.

Порошковые и гранулированные АП перерабатываются прямым и литьевым прессованием. Для изделий пищевого назначения используются марки МФБ, для деталей электротехнического профиля – марки МФВ, для изделий с высокой прочностью, влагостойкостью и тропикостойкостью – марки МФД и МФЕ. Из АП наиболее крупнотоннажным является АП КФА-2. Он выпускается в широкой цветовой гамме и используется для производства изделий электротехнического и бытового назначения, игрушек. Материал КФ-1 применяют для прессования деталей технического назначения, не соприкасающихся с пищевыми продуктами. АП марки КФА2-ПРГ гранулирован и совмещает лучшие качества КФ-1 и КФ-2.

3.13. Кремнийорганические полимерные материалы

Представляют собой композиционные пластики главным образом на основе термореактивного полиорганосилоксанового связующего, которым пропитывают дисперсные, волокнистые или тканевые наполнители, получая, соответственно, пресс-порошки, волокниты или разнообразные текстолиты.

Главная особенность таких материалов – повышенная теплостойкость и электрическая прочность. Материал перерабатывается прессованием.

3.14. Армированные полимерные материалы

Армированные, т. е. укрепленные, усиленные пластики являются гетерогенными системами, состоящими из волокнистого наполнителя и полимерного связующего. Непрерывные волокна усиливают ряд специальных свойств полимеров. Прежде всего, армирование повышает прочность, а также придает полимерным материалам некоторые особые качества: повышенную электро- или теплопроводность и теплостойкость, вибродемпфирующие или радиотехнические свойства, размерную стабильность изделий и др.

Высокопрочные волокнистые пластики широко применяются в изделиях, эксплуатируемых в экстремальных условиях (аэрокосмические

системы, судостроение, автомобильная промышленность, спортивная техника). В последние годы армированные пластмассы все шире используются в газо-, нефтедобывающем и перерабатывающем комплексах. Здесь специфическим преимуществом армированных пластиков, по сравнению с традиционными металлами (легированные стали, цветные сплавы), являются не только высокая удельная прочность, но и повышенная химическая стойкость, определяющая увеличение срока службы изделий, в том числе в коррозионной среде. Соответственно уменьшаются эксплуатационные затраты, а также появляется возможность улучшения характеристик потоков рабочих сред, транспортируемых в трубопроводах на расстояния в тысячи километров. В качестве связующего армированных материалов используют главным образом реактопласты и в меньшей степени термопласты.

К ним относятся рассмотренные ранее ЭС, ФФП, ПЭ, ПВХ, ПА, кремнийорганические олигомеры, ненасыщенные гетероцепные полиэфиры, фторопласты, термостойкие полимеры с гетероциклами в основной цепи (ПИ, фенилоны, полиамидоимиды, полибензоимидазолы).

Армирующими волокнистыми наполнителями могут являться элементарные волокна и состоящие из них пряди, жгуты, нити, шнуры, ленты, ткани различной структуры, войлокоподобные материалы и принципиально сходные с ними бумага и картон. Соответственно в зависимости от природы волокон различают стекло-, угле-, органо-, асбопластики и др.

Поскольку прочностные и специальные характеристики армированных пластиков определяются свойствами прежде всего волокнистых наполнителей, то в таких материалах изменяется роль полимерной составляющей. Назначением полимерного связующего становится равномерная передача внешнего энергетического поля (механическое, электромагнитное, тепловое, акустическое) на все волокна, составляющие пластик. Все это предъявляет особые требования, собственно, и являющиеся причиной выделения армированных материалов в самостоятельную группу.

В основе главных свойств таких пластиков лежит прочность связи полимер-волокно. Она определяется смачивающей или пропитывающей способностью связующего, величиной адгезии связующего к волокну, усадкой полимерной составляющей при ее отверждении (реактопласты) или затвердевании (термопласты), возможностью химического взаимодействия связующего и наполнителя, значением коэффициента объемного расширения компонентов пластика, а также относительной деформацией волокна и полимера под действием приложенной механической нагрузки.

Высокая смачивающая способность связующего по отношению к наполнителю определяет условия для их предельного контакта. Каждое элементарное волокно должно быть покрыто слоем связующего, что обеспечивает равнонагруженность наполнителя внешним энергетическим полем и монолитность пластика. Смачивающая и пропитывающая способность также зависит от состояния поверхности волокна, наличия на ней аппретов или других веществ, от ее микрорельефа, вязкости пропитывающего состава, свойств растворителя, сорбционных свойств волокна и капиллярных особенностей конкретной ткани (ленты, жгута, шнура, войлока).

Адгезионное взаимодействие пары волокно – связующее определяет такое важнейшее свойство, как прочность и характер разрушения пластика, которые могут определяться либо свойствами волокна (адгезионная связь превышает прочность связующего), либо полимера (адгезионная связь ниже прочности связующего).

Относительная деформация связующего должна быть не ниже аналогичного параметра волокна. В противном случае при деформации пластика под действием нагрузки происходит нарушение адгезионного взаимодействия с разрушением полимерной составляющей.

Усадка при отверждении полимерной составляющей является причиной возникновения напряжения сжатия на границе с волокном. Если усадка значительна и жесткость полимера велика, то такие напряжения могут явиться причиной образования микротрещин, расслоений и даже деформации волокна.

Большое влияние на прочность адгезионной связи наполнителя со связующим оказывает тепловое расширение компонентов системы, зависящее как от свойств полимера, так и от значения температуры. Удаление с поверхности волокон аппретов, замасливателей, воска, термохимическая обработка способствуют усилению свойств армированного пластика.

Основные промышленные виды волокон – стеклянные и углеродные. Он выпускаются главным образом простого круглого сечения диаметром 1–20 мкм. Для специальных приложений иногда используют волокно треугольного, ромбического, квадратного, эллипсоидного и других сечений.

Использование армирующих волокон в виде жгутов, ровинга, тканей, лент, шнуров и войлока (матов) позволяет многократно ускорить и

усовершенствовать технологический процесс производства высокопрочных изделий, одновременно расширив комплекс придаваемых им свойств. Жгуты и ровинги применяются для изготовления тканей, лент, однонаправленных пластиков, профильных и намоточных изделий. Войлок состоит из хаотически расположенных жгутов. Механическую гибкость войлоку придает поперечная прошивка. Такой войлок называется матом. Маты лучше пропитываются смолами, используются для производства многопрофильных изделий.

Ленты состоят из ориентированных в одном, долевом, направлении волокон, нитей, шнуров, объединенных редкими поперечными (утковыми) нитями. Как правило, ленты изготавливают из жестких высокопрочных и высокомодульных волокон и используют для производства изделий методом намотки.

Важнейшее потребительское качество армированных пластиков заключается в возможности путем согласования вида, свойств и соотношения связующего с наполнителем (свойства и морфология) с технологией приготовления и переработки получать изделия, обладающие комплексом необходимых характеристик. Промышленностью освоены различные сочетания перечисленных составляющих.

Эпоксидные и эпоксифенольные олигомеры используются наиболее часто в армированных пластиках. Это объясняется потребительской доступностью связующих, широким спектром марок ЭС и их богатыми модификационными возможностями, особенно полно проявляющимися в случае эпоксидно-фенолоформальдегидных систем.

Стеклопластик ЭФ-32-301 построен на ЭС Э-40, пластик ЭТФ – на низковязкой эпоксидной смоле ЭТФ-10, представляющей собой смесь алифатической смолы ЭЭТ-1 и олигомера ЭФГ. Остальные разновидности пластиков построены на эпоксифенольном связующем и отличаются типом наполнителя и используемыми модифицирующими добавками.

Пластики на основе кремнийорганических соединений отличаются повышенными значениями теплостойкости. Они перерабатываются только горячим прессованием при температурах 180–220 °С.

Стеклопластики на основе полиэфирных связующих позволяют использовать при переработке метод контактного формования. Используются стирольный раствор диэтиленгликольмалеината (ДС 50, ДС 70) или полиэфиракрилатной смолы (СС-1, КС-2). На основе полиэфирных смол контактного типа получают пластики при давлении 0,07–0,3 МПа

не только горячего (140–150 °С), но и холодного отверждения. Формование изделий из полиэфирных армированных пластиков практически не сопровождается выделением летучих.

Совмещение в одном армированном пластике волокнистых наполнителей различной природы расширяет технологические и эксплутационные свойства этих материалов.

При последовательной укладке чередуют слои стекло- и углеволокна, резко изменяя ударную вязкость; чередуя стекло- и бороволокно, добиваются высоких прочностных характеристик. Используют органоволокно в сочетании с карбоволокном в различном соотношении по содержанию и морфологии (нити, ткань, войлок, жгут), что позволяет изменять модуль упругости от 77 до 75 ГПа, а прочность при сжатии – более чем на три порядка. Наибольшую прочность получают, совмещая в одном жгуте армирующего наполнителя стекло-, угле- и бороволокно. В этом случае абсолютное значение модуля упругости пластика на олигомером связующем становится большим, чем у высокопрочных легированных сталей (до 215 ГПа).

4. ПОЛИМЕРНЫЕ ВОЛОКНА

За более чем столетнюю историю химических волокон их практическое значение для производства материалов и изделий, необходимых для обеспечения жизни людей, развития техники и науки, стало неоспоримым. Это одежда и предметы интерьера, спортивные и медицинские изделия, а также многое другое, что входит в круг важных и повседневных потребностей человека. Дальнейшее развитие техники, транспорта, строительства сегодня невозможно без использования волокнистых материалов.

Среди химических волокон, применяемых для получения волокнистых материалов бытового, технического, гигиенического, медицинского и других целей, можно выделить несколько групп, основные из них следующие:

- волокна и нити общего назначения, в том числе их модифицированные виды;
- эластомерные нити;
- высокопрочные нити, в том числе нити, получаемые фибриллированием пленок;
- сверхпрочные высокомодульные нити;
- термостойкие и трудногорючие волокна и нити;-волокна и нити со специфическими физическими, физико-химическими и химическими свойствами.

Кроме того, следует выделить нетканые волокнистые материалы, получаемые прямым методом формования из расплава. Указанные волокна и нити общего назначения, высокопрочные нити, а также нетканые материалы прямого формования относятся к многотоннажным видам продукции, а остальные виды волокон и нитей к средне- и малотоннажным.

Основные характеристики много- и среднетоннажных видов волокон приведены в табл. 21.

В настоящее время химия, технология и практика текстильных материалов – это и необычайно широкий спектр свойств и применения таких волокон, их незаменимость во многих областях в быту, технике, науке, медицине; высокая социальная, техническая и экономическая эффективность применения; принципиально иные подходы к техническим и экономическим проблемам производства и многие другие особенности.

Динамичное развитие производства каждого вида химических волокон определяется комплексом факторов: потребностью в их широком ассортименте с заданными свойствами; их взаимозаменяемостью

и взаимодополняемостью; эффективностью применяемой технологии и возможностями ее интенсификации; минимумом материалоемкости и энергопотребления; возможностью максимального рециклинга используемых химических веществ; максимальной безопасностью и экологической чистотой технологии; экономичностью производства и др.

Производство химических волокон к началу третьего тысячелетия стало одной из важнейших отраслей мировой промышленности. В последние годы наметились новые важные тенденции в создании волокон и волокнистых материалов на их основе, которые существенно изменяют возможности в удовлетворении потребностей в текстильных материалах и изделиях из них.

Таблица 21

Свойства химических волокон

Группы волокон и нитей	Основные виды волокон	Механические свойства			Термостойкость, °С
		модуль деформации, ГПа	прочность, сН/текс	удлинение при разрыве, %	
Волокна и нити общего назначения	Полиэфирные, полипропиленовые, алифатические полиамидные, полиакрилонитрильные, поливинилспиртовые, гидратцеллюлозные	2–6	15–45	18–50	130–160
Эластомерные нити	Полиуретановые	$2–5·10^{-2}$	6–12	500–900	70–100
Высокопрочные нити	Полиэфирные, полипропиленовые, алифатические полиамидные, поливинилспиртовые, гидратцеллюлозные	6–20	50–90	8–20	150–180
Сверхпрочные высокомодульные нити	п-арамидные, п-арилатные (ароматические полиэфирные), поли-п-фениленбензо-бис-оксазольные и-тиазольные, поливинилспиртовые, из сверхвысокомолекулярного ПЭ	70–160	200–400	2–5	200–300
Термостойкие и трудногорючие волокна и нити	Арамидные, полиимидные, полибензимидазольные и др.	6–15	30–70	4–20	250–300

Целенаправленно модифицируются свойства традиционных видов химических волокон, появляются принципиально новые виды волокон и волокнистых материалов. Современный рыночный принцип создания новых текстильных и технических изделий базируется на следующей цепочке заказа: изделие определенного функционального назначения → текстильный материал (его структура) → волокна (необходимый волокнистый состав) вместо обратной последовательности, существовавшей при плановой экономике, которая еще традиционно применяется.

Примерный объем мирового производства текстильных волокон в 2000 г. был таким:

- полипропиленовые волокна в форме нетканых материалов прямого метода формования, пленочных и фибриллированных нитей – 3 млн тонн (общий выпуск полипропиленовых волокон 6 млн тонн); это уже готовые к применению непосредственно после формования текстильные материалы;
- сигаретный ацетатный жгутик – 0,6 млн тонн; он не используется в текстильной отрасли;
- лубяные волокна (рами, джут, манила, лен, пенька и другие) – 5 млн тонн.

С включением в общий объем производства только волокон, перерабатываемых текстильной промышленностью, в том числе лубяных, мировой выпуск химических и натуральных волокон в 2000 г. составил 57,7 млн тонн.

Мировое производство указанных в табл. 22 и 23 видов химических волокон в 2000 г. по сравнению с 1999 г. возросло на 3,5 %. Первое место по производству химических волокон в мире в 2000 г. занял Китай – 6,7 млн тонн, прирост за 2000 г. составил 17 %; на втором месте США – 4,2 млн тонн (+5,9 %), на третьем месте Тайвань – 3,2 млн тонн. Производство химических волокон в Японии по сравнению с 1999 г. не изменилось и осталось на уровне 1,5 млн тонн.

Что касается производства натуральных текстильных волокон (хлопка, шерсти и шелка), то в 2000 г. оно уменьшилось на 0,3 % и составило 21,4 млн тонн. Производственные мощности по выпуску основных видов текстильных химических волокон на 2000 г. составили 35 млн тонн, в том числе более 32 млн тонн синтетических и 2,8 млн тонн целлюлозных.

Среди всех видов химических волокон по объему производства лидируют полиэфирные волокна – их выпуск в 2000 г. составил 18,9 млн тонн. Это 60 % от выпуска всех основных видов синтетических волокон или 30 % от выпуска всего количества природных и химических волокон

(с включением волокон и волокнистых материалов, не подвергаемых текстильной переработке) бытового и технического назначения.

Далее по объему производства следуют полипропиленовые волокна: 19 % от суммарной продукции всех видов синтетических волокон в 2000 г. Выпуск полиамидных и полиакрилонитрильных волокон, хотя и увеличивается, но их доля в общем производстве синтетических волокон постепенно снижается (13 и 8 %, соответственно, в 2000 г.).

Большие изменения происходят в области гидратцеллюлозных волокон, широко применяемых для производства однородных и смесевых видов текстиля. При всех положительных свойствах вискозных волокон и нитей, негативные стороны технологического характера – высокий расход химических веществ, энергии, экологическая опасность производства – привели к ограничению их выпуска. Надо сказать, что многие из этих недостатков в значительной мере преодолены. Кроме того, в последние годы появились новые виды волокон и волокнистых материалов из регенерированной целлюлозы (волокна лиоцелл и др.). В связи с ограниченными возможностями по развитию производства природных целлюлозных волокон, гидратцеллюлозным волокнам и волокнистым материалам на их основе с широкой гаммой потребительских свойств принадлежит большое будущее.

Сегодня из общего ежегодного производства основных текстильных волокон (52,7 млн тонн) на каждого жителя планеты (примерно из 6,1 млрд человек) приходится по 8,6 кг в год (а всех видов перечисленных выше волокон в совокупности 10 кг в год). Правда, это количество распределяется неравномерно по регионам в зависимости от климата, уровня развития стран и других причин. Она существенно выше в развитых странах и странах с более холодным климатом.

По прогнозу социологов в первой половине наступившего столетия население земного шара приблизится к 10–12 млрд человек, а рост потребности в волокнах и волокнистых материалах на одного человека (включая нужды развивающейся техники) по оценкам может достигнуть 12–15 кг и более, что соответствует уровню потребления в настоящее время в развитых странах.

Рассчитывать на существенное увеличение производства натуральных волокон не приходится, т. к. посевные площади, водные ресурсы и возможности совершенствования агротехники в значительной мере лимитированы. Производство натуральных волокон постепенно приближается к своему пределу, который оценивается приблизительно в 30–35 млн тонн. Вследствие этого развитие производства исходного волокна для текстильного сектора должно осуществляться за счет наращивания производства химических волокон.

4.1. Волокна и нити общего назначения. Эластомерные нити

Среди многотоннажных химических волокон и нитей общего назначения в настоящее время доминирующее положение занимают волокна и нити полиэфирные (лавсан, тревира, дакрон и др.), полипропиленовые, полиакрилонитрильные (нитрон, орлон, акрилан, долан и др.), алифатические полиамидные (найлон 6 и найлон 66 и др.) и гидратцеллюлозные (в основном вискозные).

Наряду с классическим ассортиментом волокон в настоящее время в мировой практике выпускаются их новые разновидности с улучшенными потребительскими свойствами. В частности, развиваются процессы производства модифицированных видов волокон, соответственно, на их основе созданы новые виды текстильных материалов с заданными свойствами.

Определяющим направлением развития текстиля бытового назначения является оптимизация состава смесевых и неоднородных видов полотен на основе химических и природных волокон. Здесь также используются новые принципы создания материалов с оптимизированными свойствами. В качестве компонентов в этих полотнах широко используются полиэфирные, полипропиленовые, полиамидные, полиакрилонитрильные волокна и волокна на основе гидратцеллюлозы. Эти волокна имеют улучшенные потребительские характеристики, достигаемые различными методами модифицирования.

Основной ассортимент выпускаемых волокон (линейная плотность от 0,11 до 1,0 текс), нитей (линейная плотность от 3 до 250 текс) и мононитей чрезвычайно широкий. Производятся также микроволокна и микронити, многие виды физически, композиционно и химически модифицированных волокон. Перечисленные виды волокон являются главной сырьевой базой текстильной промышленности для производства изделий широкого бытового, технического и специального назначения (медицина, санитария и гигиена и другие области). Некоторое количество волокон используется также для получения композитов и специальных видов бумаги.

Эластомерные нити, получаемые на основе полиуретановых каучуков (спандекс, лайкра и др.), в последние годы приобрели важное значение. Линейные полиуретаны имеют блочную структуру макромолекул, состоящую из чередующихся жестких и гибких сегментов с сильно изогнутыми молекулярными цепями: полиэфирных сегментов, обеспечивающих высокие эластические деформации, и жестких сегментов, содержащих полиуретановые и карбамидные группы, обеспечивающих взаимодействие между макромолекулами и необходимую, хотя и ограниченную, теплостойкость. Температура стеклования эластомерных полиуретановых нитей от –60 до –40 °С, температура плавления 160–230 °С.

Чрезвычайно высокая деформативность эластомерных нитей (при невысокой прочности) позволяет использовать их в качестве вспомогательных в сочетании с обычными видами нитей, последние одновременно обеспечивают защиту эластомерных нитей от быстрого разрушения при эксплуатации изделий.

Ассортимент эластомерных нитей определяется их назначением. Они могут служить в качестве вспомогательных при стращивании (соединении вместе) или выпускаются в виде обмотанных другими видами нитей. На основе эластомерных нитей в сочетании с нитями обычных видов производятся различные текстильные структуры – вторичные неоднородные крученые и обкрученные нити с неравномерно нагруженными компонентами. Из них изготавливаются эластичные ткани и трикотаж разнообразных видов. Эластичные нити и эластичные полотна – незаменимый материал для облегающих тело текстильных изделий широкого ассортимента, в том числе трикотажных спортивных, галантерейных и медицинских.

Основные виды многотоннажных химических волокон по сырьевой базе, технологии производства и свойствам отвечают большинству потребительских требований. Для каждого волокна сложились и оптимальные направления применения. Однако многие виды волокон имеют ряд специфических особенностей, которые зачастую необоснованно считают недостатками. Поэтому естественно желание дальнейшей оптимизации их свойств, и в настоящее время для каждой конкретной области применения волокон разработаны их специальные модифицированные виды с оптимизированными свойствами.

Модифицирование волокон – один из наиболее простых и перспективных путей регулирования их свойств. Методы модификации волокна можно подразделить на три группы:

1) физические – с изменением надмолекулярного строения или внешней формы и поверхности волокна, но без изменения химического состава; как правило, этот метод используется на стадии формования или последующих обработок волокон;
2) химические – с изменением химического строения путем сополимеризации при получении исходного полимера или путем введения новых функциональных групп при обработке уже сформованных волокон, а также при обработке текстильных полотен или изделий;
3) композитные, или методы смешения, когда к основному полимеру добавляются те или иные компоненты – носители новых свойств; добавки вводятся на стадии подготовки к формованию исходного расплава (раствора) или, реже, в процессе формования.

В настоящее время эти методы все шире используются для улучшения потребительских свойств традиционных видов химических волокон, а также для получения волокон с новым комплексом свойств.

Среди физически модифицированных волокон и нитей есть текстурированные, бикомпонентные со стабильной извитостью, сверхтонкие (микроволокна и микронити), профилированные, полые и др. Новый процесс сверхвысокоскоростного формования волокон из расплава привел не только к повышению производительности в несколько раз, но и позволил получать принципиально новые виды полиэфирных, полиамидных и полипропиленовых нитей с высокой деформативностью, используемых в основном для текстурирования и производства трикотажных изделий.

Большинство выпускаемых в настоящее время синтетических волокон и нитей являются сополимерными или полученны со специальными добавками. Применение химических методов модификации позволяет регулировать эластические свойства, улучшить гидрофильность и сорбционные свойства, повысить накрашиваемость, придать антистатичность, огнезащищенность, бактерицидность и другие новые функциональные характеристики.

Следует отметить, что дополнительные химические обработки уже сформованных волокон применяются реже, т. к. при этом существенно усложняется технология, как правило, требуется установка дополнительного оборудования, возникает необходимость в процессах промывки и рециклинга рабочих растворов, образуются дополнительные выбросы, что в условиях многотоннажных производств приводит к дополнительным технологическим и экологическим проблемам. Однако химическая модификация свежесформованных волокон иногда применяется для придания им специальных свойств, в частности для волокон медицинского назначения. Химическое модифицирование предпочтительнее на стадии отделки текстильных полотен, что реально используется на практике.

При модифицировании композитным методом в полимерный расплав или раствор вводят (обычно непосредственно перед формованием) дисперсные пигменты (крашение в массе), антипирены, биологически активные вещества и др. Этот метод широко применяется при получении синтетических, а также вискозных волокон.

Таким образом, наряду с классическими видами волокон и волокнистых материалов на их основе широкое распространение теперь получают модифицированные материалы для изделий бытового назначения с оптимизированными свойствами для каждого конкретного применения – материалы и изделия «Shin gosen» («дружественные человеку»).

Разрабатываются также модифицированные виды волокон и нитей для технического применения, например огнезащищенные, для медицинских и других целей.

Создание модифицированных волокон с оптимизированными характеристиками заметно повлияло на структуру производства различных видов волокон, частично изменив соотношение их выпуска. Безусловно, производство волокон в будущем будет связано с дальнейшим развитием методов модификации.

Огнезащищенные волокна. Ввиду реальной опасности возгораний и пожаров, связанных с текстильными и другими видами волокнистых материалов, особое значение придается показателям воспламеняемости и горючести волокон и волокнистых материалов.

При оценке характеристик горючести волокон и волокнистых материалов весьма важными являются свойства образующихся продуктов сгорания – их корродирующая способность и особенно их токсичность.

Наименее опасны с точки зрения токсичности продукты полного сгорания целлюлозных волокон – хлопка, вискозных и др. Присутствие в составе волокон атомов хлора (в синтетических волокнах) приводит к появлению в продуктах сгорания вредных веществ. Но особую токсикологическую опасность представляют продукты неполного сгорания. Дело в том, что в реальных условиях процесса горения волокнистых материалов могут быть зоны, куда ограничен доступ воздуха и это приводит к неполному их окислению. Так, при горении в случае недостатка воздуха полиакрилонитрильных волокон возможно образование нитрилов и даже HCN, а при горении хлорсодержащих волокон – хлоруглеводородов, в том числе диоксинов и $COCl_2$. Более вредные продукты сгорания могут образовывать модифицированные волокна и текстиль со специальными видами отделки.

Учитывая крайнюю важность проблемы создания трудногорючего текстиля, остановимся на этом вопросе более подробно. Волокнами, невоспламеняющимися и трудногорючими на воздухе, являются:

- огнезащищенные волокна, которые обычно получают путем модификации классических видов химических волокон общего назначения; они имеют, как правило, КИ в пределах 25–30 %;
- трудногорючие волокна на основе ароматических и некоторых других видов полимеров с КИ в пределах 27–45 % и выше.

Огнезащищенные волокна получают путем введения в их состав соединений, играющих роль антипиренов (замедлителей горения). Как правило, эти соединения имеют в своем составе атомы фосфора, совместно фосфора и азота, галогенов (хлора или брома, редко фтора). Их

стоимость и эффективность возрастают в этой же последовательности. Введение антипиренов осуществляется несколькими способами. На стадии синтеза исходных полимеров в их состав вводится определенное количество фосфор-, фосфор-азот- или галогензамещенных мономеров, реже применяется метод прививки таких мономеров. Другой способ – введение в состав прядильного расплава или раствора при формовании соответствующих антипиренов. Этот путь наиболее рационален и широко применяется на практике, хотя требует использования веществ нерастворимых (при мокром методе формования волокон) и химически не изменяющихся в условиях высокотемпературного формования из расплава и термических обработок. Еще один способ – химическая модификация сформованных или готовых волокон. Этот способ технологически затруднителен, связан с образованием дополнительных технологических выбросов. Поэтому огнезащищающая обработка обычно совмещается с процессами отделки готовых полотен, что в ряде случаев технологически рационально.

Следует, однако, иметь в виду, что введение антипиренов в химические волокна может приводить в случае терморазложения и горения к образованию весьма токсичных и вызывающих коррозию соединений. В связи с этим применение галогенсодержащих антипиренов, особенно для домашнего текстиля, в настоящее время все более ограничивается. Наиболее безопасными являются фосфорсодержащие и фосфор-азотсодержащие антипирены, поэтому они наиболее широко используются в производстве модифицированных полиэфирных, гидратцеллюлозных и некоторых других волокон.

Следует также учитывать, что придание огнезащищенности волокнам не повышает их тепло- и термостойкости, и кроме того в некоторой степени может вызвать понижение механических свойств. Поэтому одним из рациональных путей получения огнезащищенных текстильных материалов и изделий является изготовление их из смесей обычных волокон со специальными трудногорючими волокнами.

4.2. Высокопрочные технические нити

Нити с высоким уровнем механических свойств широко применяются в текстильной промышленности для производства нагруженных текстильных изделий технического, спортивного, медицинского и другого назначений. Технические высокопрочные нити имеют более высокие значения модуля деформации и прочности и низкие значения удлинений при разрыве (табл. 24).

Таблица 24

Механические свойства технических нитей

Нити	Модуль деформации, ГПа	Прочность, сН/текс	Удлинение при разрыве, %
Полипропиленовые	4–5	40–60	20–30
Поливинилспиртовые	10–20	60–80	6–12
Полиакрилонитрильные	4,5–8	45–60	11–17
Поликапроамидные	4,5–6	65–80	15–20
Полиэтилентерефталатные	12–16	68–82	8–12
Гидратцеллюлозные	6,5–12	30–45	9–15

Наибольшее развитие в настоящее время получило производство полиэфирных (лавсан, тревира, дакрон и др.), полиамидных (капрон, найлон 6, анид, найлон 66 и др.) и полипропиленовых технических нитей. Существенно сократилось производство вискозных технических нитей как из-за сложности технологического процесса, так и из-за более низкого уровня свойств и снижения их под действием влаги. В большинстве случаев вискозные нити успешно заменены полиэфирными, в том числе при армировании изделий резинотехники и шин. Имевшаяся ранее проблема адгезионных свойств успешно решена. К этой же группе относятся пленочные и фибриллированные нити. Они производятся в большем количестве на основе плавких полимеров, особенно ПП, и в небольшом количестве на основе ПА, полиэфиров.

Высокопрочные технические нити подвергают модифицированию указанными выше методами сравнительно редко из-за снижения при этом их механических свойств. Однако во многих случаях с целью повышения термостойкости или светостойкости в состав исходных полимерных расплавов (растворов) вводятся соответствующие стабилизаторы, а для повышения огнезащищенности – антипирены.

Основной ассортимент технических нитей весьма широкий: нити с линейной плотностью от 6–14 до 1000–10 000 текс, фибриллированные и пленочные нити с линейной плотностью от 100 до 5000 текс. Выпускаются мононити диаметром от 0,1 до 2,0 мм и выше.

Высокопрочные нити применяются для изготовления нагруженных текстильных материалов и изделий (тросы, канаты, ремни, ленты, ткани и др.), резинотехнических изделий (транспортерные ленты, шланги высокого давления, приводные ремни, мембраны и др.), автомобильных и авиационных шин, средств страховки, спасения и безопасности, для производства фильтровальных, тарных и укрывающих тканей, различных видов сеток, специальной одежды и перчаток. Высокопрочные по-

лиэфирные нити, а также другие виды высокопрочных нитей используются для производства армированных швейных ниток.

На основе полиэфирных нитей и текстильных структур изготавливаются электротехнические конструкционные композиты. Пленочные и фибриллированные нити применяются для производства материалов, для которых требуются грубые текстильные структуры, – в канатах, материалах и изделиях для целей упаковки (шпагат, упаковочные ткани, мягкая тара), в качестве основы для ковров и других целей.

Развитие многотоннажных видов волокон и нитей. Для всех основных видов химических волокон определились свои ниши как по способам их получения, так и по областям применения. Увеличение потребностей в много- и среднетоннажных волокнах для бытовых и технических целей вызывает и рост их производства с одновременным совершенствованием технологии, расширением ассортимента и улучшением потребительских свойств. Главным фактором, определяющим развитие производства и приоритетные области применения отдельных видов химических волокон, являются их потребительские свойства.

Анализ тенденций развития производства различных видов химических волокон позволяет выделить четыре особо важные направления:

- интенсивный рост выпуска полиэфирных волокон по сравнению со всеми другими, вместе с тем наблюдается и небольшой рост производства полиамидных и полиакрилонитрильных волокон;
- быстрое развитие производства полипропиленовых волокон;
- совершенствование процессов получения вискозных и альтернативных им гидратцеллюлозных волокон типа лиоцелл;
- развитие новых нетрадиционных высокопроизводительных процессов получения волокнистых материалов.

Ниже кратко рассмотрены особенности основных видов химических волокон и перспективы их развития.

Полиэфирные волокна. Рост производства этих волокон обусловлен весьма удачным сочетанием многих отмеченных выше определяющих факторов. Комплекс механических свойств (и их практически полная неизменность в мокром состоянии волокна), наиболее высокая термостойкость среди многотоннажных видов волокон, био- и хемостойкость, биоинертность и другие эксплуатационные характеристики обеспечили приоритетность полиэфирных волокон по сравнению с другими. Этому способствовали также конкурентоспособность и реальный выпуск физически и химически модифицированных полиэфирных волокон с высокими эксплуатационными показателями для разнообразных сфер применений.

Штапельные полиэфирные волокна, включая модифицированные, частично вытеснили и продолжают вытеснять вискозные волокна и зачастую конкурируют с полиакрилонитрильными волокнами, особенно в смесях с шерстью. Возможность модификации полиэфирных волокон на стадии синтеза позволяет широко варьировать их гидрофильность, накрашиваемость и другие свойства. В случае использования смесей штапельных полиэфирных волокон с целлюлозными (хлопок, лен, гидратцеллюлозные) практически полностью нивелируются недостатки целлюлозных волокон, в частности сминаемость тканей на их основе, низкая биостойкость, и в то же время сохраняются высокие гигроскопические характеристики текстильных материалов. Прекрасное качество тканей для верхней одежды достигается при использовании смесей полиэфирных волокон с шерстью.

Текстильные полиэфирные нити, особенно текстурированные, широко применяют для изготовления тонких тканей и трикотажа бытового назначения, тканей для интерьера жилья, автомашин и в других целях. Они оказались более удачными по свойствам, чем ацетатные и триацетатные нити.

Созданы полиэфирные нити на основе три- и тетраметилентерефталата. Сополимеризация с алифатическими мономерами позволяет получать более эластичные нити, которые могут частично заменить полиамидные нити во многих изделиях.

Полиэфирные технические нити оказались незаменимыми во многих отраслях техники. Как армирующий компонент при изготовлении резиновых технических изделий они существенно превосходят полиамидные и вискозные нити. Этому способствовало также решение проблемы долговременной адгезии полиэфирных нитей к резине. Полиэфирные технические нити оказались вне конкуренции как материал для фильтрующих полотен, бумагоделательных сеток, канатов и других несущих высокие нагрузки изделий, электроизоляции, армированных швейных ниток и т. д.

Очевидно, что и в дальнейшем полиэфирные волокна и нити, благодаря уникальному комплексу их потребительских свойств, будут иметь наибольшее применение для многих бытовых и технических целей. Сейчас они занимают лидирующее положение среди всех видов химических волокон. Как уже отмечалось выше, их выпуск превысил 18,9 млн тонн в год и составил приблизительно 60 % от выпуска всех синтетических волокон.

Полипропиленовые волокна являются вторыми по темпам роста производства и по объему выпуска. Они также обладают комплексом высоких механических характеристик, неизменностью свойств в мокром со-

стоянии, высокой хемо- и биостойкостью, биоинертностью. Значительная часть полипропиленовых волокон выпускается физически и химически модифицированными, с существенно повышенными эксплуатационными свойствами. Исключительной особенностью этих волокон является их низкая плотность, 0,91–0,92 г/см^3, что позволяет сократить их расход при изготовлении многих видов изделий. Недостаток полипропиленовых волокон – довольно низкая термостойкость (110–115 °С).

Полипропиленовые штапельные волокна используются для получения текстильных материалов и изделий в смесях с другими волокнами, не подвергающихся действию высоких температур (утюжка таких полотен затруднена). Полипропиленовые текстильные нити, в том числе текстурированные, также оказались прекрасным материалом для изделий, контактирующих с кожей человека. Оптимальным является создание двухслойных материалов – полипропиленовые/целлюлозные волокна или сочетание нижнего слоя из полипропиленового полотна с верхним из гигроскопичного волокнистого материала. Нижнее белье, спортивные изделия благодаря низкой гигроскопичности нижнего слоя и плохой его смачиваемости влагой оказываются все время «сухими» и в то же время эти качества способствуют капиллярному транспорту влаги в наружный слой.

Важное практическое значение имеет полипропиленовый текстурированный жгутик, он используется в ковровом производстве.

Широкое развитие получило производство *полипропиленовых нетканых материалов* методами прямого аэродинамического формования. Их применение в качестве фильтрующих, геотекстильных, укрывающих (в сельском хозяйстве) и других материалов оказалось во многих случаях вне конкуренции. Полипропиленовые технические нити используются в фильтровальных тканях и специальной одежде, а пленочные и фибриллированные – в качестве упаковочного шпагата и мягкой тары. Высокопрочные канаты из полипропиленовых технических нитей обладают легкостью и плавучестью.

Таким образом, есть все основания полагать, что полипропиленовые волокна имеют хорошие перспективы развития. Их общий выпуск в 2000 г. достиг примерно 6 млн тонн, что составляет 18–19 % от выпуска всех синтетических волокон.

Полиамидные волокна сохраняют свои позиции в отношении производства и потребления. Их выпуск, хотя и медленно, но увеличивается. Применение текстильных и технических нитей, текстурированного коврового жгутика и других разновидностей из ассортимента этих волокон достаточно стабильно, тогда как производство штапельных волокон остается ограниченным. Последние находят применение в смесях с

другими видами волокон, но постепенно вытесняются полиэфирными и полипропиленовыми волокнами.

Полиакрилонитрильные волокна, обладающие хорошим комплексом потребительских свойств, используются главным образом в производстве тканей для верхней одежды в смесях с шерстью и другими волокнами, верхнего трикотажа, искусственного меха и других изделий. Выпуск этих волокон, включая их многие модифицированные виды, постепенно увеличивается. Нити на основе полиакрилонитрила производятся в небольших количествах для отдельных технических целей. Следует упомянуть, что в настоящее время полиакрилонитрильные волокна и нити являются наиболее важным видом прекурсора для УВ.

Поливинилспиртовые волокна получили относительно большое развитие в 1960–70 гг. благодаря прекрасному комплексу потребительских характеристик. Впоследствии их производство сократилось главным образом из-за высокой энергоемкости и сложности получения исходного полимера – поливинилового спирта.

Вискозные волокна в настоящее время являются одним из важных видов сырья для текстильной промышленности, хотя и наблюдается уменьшение их выпуска. В значительной мере снизились, хотя и сохраняются на некотором ограниченном уровне, выпуск и потребление технических вискозных нитей. Особенно резко сократилось их применение в резиновых технических изделиях в связи с появлением полиэфирных технических нитей, имеющих более высокий уровень свойств, а для отдельных изделий – также и п-арамидных нитей.

Закономерности развития производства средне- и малотоннажных видов волокон со сверхвысокими механическими, термическими и другими специфическими характеристиками существенно отличаются от таковых для многотоннажных волокон широкого текстильного и технического назначения. Потребность в них и выпуск определяются, прежде всего, их особыми потребительскими свойствами. Благодаря этим, часто уникальным, свойствам экономические и другие показатели производства этих волокон, несомненно, играют важную роль, но приоритет все-таки определяется экономикой их применения. Решение технических и экологических вопросов, касающихся этих волокон, в определенных случаях допустимо путем усложнения технологии, роста энергопотребления, однако главное их достоинство – высокая техническая и социальная эффективность применения перекрывает недостатки, связанные с большими затратами на их производство.

Производство п-арамидных волокон с высокими механическими свойствами (высокопрочных и высокомодульных) систематически возрастает. В то же время выпуск сверхпрочных волокон из СВМПЭ растет крайне медленно, а производство полиарилатных (ароматических поли-

эфирных) волокон практически не увеличивается, что связано со сложностью технологии их получения, низкими адгезионными свойствами, а для полиэтиленовых волокон также с их низкой теплостойкостью. Для большинства областей применения высоконагруженных текстильных и композитных изделий предпочтительны относительно более дешевые п-арамидные нити. Они выпускаются и широко используются в России.

Следует отметить, что приводимые данные по волокнам со сверхвысокими показателями свойств следует рассматривать как оценочные, поскольку точной статистики по их мировому выпуску не приводится.

В настоящее время проявляется большой интерес к волокнам на основе полулестничных полимеров типа PBZ – поли-п-фениленбензобис-оксазола (PBO) и к некоторым другим, которые имеют рекордно высокие механические и термические свойства. Ряд фирм мира ведут широкие исследования в области этих видов волокон. Япония – первая страна, начавшая опытно-промышленный выпуск волокон типа PBO (zylon), а в ближайшие годы там предполагается довести их производство до 2000 тонн в год.

К категории волокон со сверхвысокими свойствами относят и высокопрочные поливинилспиртовые волокна. Они обладают достаточно высокими механическими и термическими свойствами. Эти волокна созданы достаточно давно, но были незаслуженно забыты из-за некоторой эйфории по поводу п-арамидных, п-арилатных и полиэтиленовых сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокон (нитей). Сверхпрочные поливинилспиртовые нити имеют комплекс механических свойств, промежуточный между п-арамидными и классическими видами технических нитей. Однако они существенно дешевле п-арамидных нитей, что является причиной их возрождения и применения в качестве армирующего компонента в композитах.

Сверхпрочные нити были получены в России еще в 1970-х годах, но в то время эти разработки не были поддержаны. Сверхпрочные и сверхвысокомодульные технические нити (в небольшом количестве выпускаются также резаные – штапельные волокна) были созданы в 1980-х годах. После обширных исследований в ряде развитых стран по синтезу новых волокнообразующих полимеров, созданию соответствующих технологий и изучения свойств новых нитей промышленное развитие нашли только несколько видов:

- высокомодульные п-арамидные нити, динамический модуль деформации 130–160 ГПа (механический модуль деформации 100–120 ГПа);
- высокопрочные п-арамидные нити, средние значения динамического модуля деформации 80–120 ГПа (механический модуль деформации 60–90 ГПа);

- высокопрочные п-арамидные штапельные (резаные) волокна, показатели их механических свойств ниже, чем соответствующих видов высокопрочных нитей;
- нити на основе СВМПЭ, полученные с высокими кратностями вытягивания и термостабилизированные, механический модуль деформации 70–160 ГПа;
- полиарилатные (ароматические полиэфирные) нити;
- высокопрочные и высокомодульные поливинилспиртовые нити.

Основные свойства этих волокон, суммированные по данным различных источников, приведены в табл. 25, 26.

Таблица 25

Основные свойства сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокон и нитей

Волокна (нити)	Плотность, г/см3	Модуль деформации, ГПа	Прочность, ГПа	Удлинение при разрыве, %	Влажность, %
П-арамидные на основе поли-п-фенилентерефталамида высокомодульные (терлон, кевлар-49 и 149, тварон НМ)	1,45–1,47	140–150	2,7–3,5	2,5–3	2–3
П-арамидные на основе поли-п-фенилентерефталамида высокопрочные (терлон, кевлар НТ, тварон НТ)	1,45–1,47	140–150	2,7–3,5	2,5–3	2–3
П-арамидные гомополимерные, гетероциклические высокомодульные (СВМ)	1,45–1,46	130–160	4–4,5	3–3,5	3,5-4,5
П-арамидные сополимерные, гетероциклические высокомодульные (армос)	1,45–1,46	140–160	4,5–5,5	3,5–4	3–3,5
3,4′-арамидные, сополимерные высокопрочные (технора)	1,39–1,4	100	3,0–4,0	4–5	–
П-арилатные (вектран, эконол)	1,39–1,40	70–140	3,1–4,0	2,4–4,0	0,1–0,2
Полиэтиленовые (спектра, дайнема, текмилон)	0,97	60–160	1,5–4,0	3,0–6,0	0
Поливинилспиртовые (виналон НМ, винол МВМ)	1,32	30–70	1,3–2,0	3,0–5,0	3–6
Поли-п-фениленбензо-бисоксазольные и -тиазольные (зилон)	1,56–1,58	250–300	5,6–5,8	2–2,5	0,5–0,6

Таблица 26

Термические характеристики п-ароматических волокон и нитей

Волокна (нити)	Температура, °С			КИ, %
	стеклования	эксплуатации (предельная)	разложения (по потере массы)	
Терлон, тварон, кевлар	345–360	220–250 (250–270)	450–500	27–30
Армос	270–290	250–300 (300–330)	450–550	38–43
СВМ	270–290	250–300 (300–330)	450–550	40–45
Технора	–	–	–	25–30
Полиарилатные	–	200–250 (270–300)	–	37–42
PBO-zylon (зилон) и PBT	–	до 400 (до 450)	–	65–68

Следует отметить, что приводимые в литературе данные по свойствам сверхпрочных и свервысокомодульных нитей заметно различаются. Это особенно относится к модулю деформации. Причина таких расхождений – различные методы определения.

П-ароматические волокна (нити) характеризуются высокими температурами стеклования, высокой термической и термоокислительной стабильностью. Сверхпрочные волокна на основе алифатических полимеров (полиэтиленовые, поливинилспиртовые) имеют значительно более низкие термические характеристики, мало отличающиеся от соответствующих свойств волокон и нитей общего назначения.

Следует специально остановиться на сверхпрочных, сверхвысокомодульных п-арамидных нитях карбоциклического и гетероциклического рядов, выпускаемых в наибольших количествах среди всех видов сверхпрочных волокон. Они имеют следующий состав:

- нити тварон и кевлар – поли-п-фенилентерефталамид;
- нити терлон – сополимер (с содержанием сомономеров 5–15 %), близкий по составу к поли-п-фенилентерефталамиду;
- нити СВМ – полиамидобензимидазол на основе гетероциклического п-диамина и терефталоилхлорида;
- нити армос и русар – полиамидобензимидазол на основе гетероциклического п-диамина (45–35 % мол.), п-фенилендиамина (5–15 % мол.) и терефталоилхлорида (50 % мол.).
- нити технора – полиарамид на основе п-фенилендиамина, 3,4′-диаминодифенилоксида и терефталевой кислоты.

Группа гетероциклических п-амидных нитей (СВМ, армос, русар), имеющих наиболее высокие механические свойства среди всего семейства п-арамидных нитей, разработана в России.

Ароматические гетероциклические п-арамидные нити несколько более дорогие по сравнению с карбоциклическими из-за большей стоимости гетероциклического мономера. Однако сочетание самых высоких механических свойств, наибольшей термостойкости и максимальной устойчивости к действию открытого пламени делает их уникальными среди всех п-арамидов, и их применение в ряде областей имеет огромные эксплуатационные преимущества и оправдано экономически.

Очень важной особенностью гетероциклических полиарамидных волокон и нитей является отсутствие заметной усадки до температур 350–450 °С, что чрезвычайно важно при их использовании в экстремальных условиях. Это соответствует высоким температурам стеклования п-арамидных волокон, лежащих в области 285–340 °С.

В настоящее время рекордно высокие механические и термические свойства (модуль деформации до 280 ГПа, прочность до 5,5–6,0 ГПа) и очень высокую тепло- и термостойкость (температуры эксплуатации до 400 °С и выше) имеют нити и волокна (нити) на основе полулестничных полимеров типа PBZ – поли-п-фениленбензо-бис-оксазола – PBO (zylon, зилон) и поли-п-фениленбензо-бис-тиазола PBT, а также некоторые другие. Однако из-за высокой стоимости, применение их лимитируется наиболее ответственными изделиями.

Поливинилспиртовые волокна обладают достаточно высокими механическими и термическими свойствами (модуль деформации до 70 ГПа, прочность до 2,0 ГПа и выше, температура эксплуатации до 150–180 °С), высокими адгезионными характеристиками.

Ассортимент сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокон достаточно широкий. В основном они выпускаются в виде нитей и жгутиков с линейными плотностями от 14 до 1000–10 000 текс.

Сфера применения сверхпрочных нитей и волокон чрезвычайно обширная. Это тяжелонагруженные текстильные материалы и изделия (тросы, канаты, ремни, ленты, ткани и др.), резинотехнические изделия (транспортерные ленты, шланги высокого давления, приводные ремни, мембраны и др.), специальные шины; средства страховки, спасения и безопасности; специальная труднопрорезаемая одежда и перчатки.

Высокомодульные нити используются для изготовления различных видов конструкционных композитов, армированных волокнами, нитями, жгутами и другими текстильными структурами. Нити, обладающие наиболее высокими механическими характеристиками (п-арамидные, типа PBZ) применяются для сверхпрочных композитов в летательных аппаратах. Новое и весьма важное применение – это замена асбеста, в частности, изготавливаются безасбестовые фрикционные материалы на основе п-арамидных волокон.

К термостойким волокнам относятся те, у которых температура сохранения функциональных свойств, а значит и длительной эксплуатации превышает 200–250 °С и достигает для отдельных видов 300–350 °С и даже выше. Термостойкими являются волокна из карбо- или гетероциклических полимеров с высокой энергией химических связей (существенно большей, чем у алифатических полимеров). Температура стеклования этих волокон выше 250 °С, они неплавкие и обладают высокой термической и термоокислительной стойкостью (температура разложения выше 400–500 °С).

Для характеристики термических свойств волокон и текстильных материалов используется ряд показателей, из которых основными являются теплостойкость и термостойкость (соответственно доля сохранения функциональных свойств, например прочности, при заданных повышенных температурах или после длительного термостарения в определенных температурно-временных условиях), термоусадочные характеристики, потеря массы при терморазложении и др. Обычно оценка теплостойкости производится при температуре 300 °С, а термостойкости – при температуре термостарения 300 °С и продолжительности 100 ч. Сохранение прочности этих волокон при заданных температурах в указанном выше интервале составляет не менее 50–60 %.

Их основные механические и термические свойства термостойких волокон приведены в табл. 27, 28. Заметим, приводимые в литературных источниках данные весьма существенно различаются, что связано с различием условий получения волокон, а также методов определения их свойств.

Таблица 27

Основные свойства тепло- и термостойких волокон и нитей

Волокна (нити)	Плотность, г/см3	Модуль деформации, ГПа	Прочность, сН/текс	Удлинение при разрыве, %	Сохранение прочности, %		Влажность при нормальных условиях, %
					при 300 °С	после нагрева 300 °С/100 ч	
М-арамидные волокна (фенилон, номекс, конекс)	1,37–1,38	8–20	40–50	15–30	40–50	60–70	4–5
Полиамидоимидные волокна (кермель)	1,34–1,35	5–9	35–60	10–25	–	–	3–3,5
Полиимидные волокно/нить (аримид, каптон, Р-84)	1,41–1,45	9–15	40–45/ 50–80	15–20/ 126	50–60	70–80/ 85–90	–/ 3–6
Полибензимидазольные волокна (PBI)	1,40–1,41	7–15	30–40	10–20	60–80	40–345	10–15
Полиамидобензимидазольные волокна	1,43–1,45	–	30–45	20–30	–	–	12–15
Полулестничные нити (BBB, лола)	1,4–1,5	30–45	35–45	3–6	65–80	95–100	3–6
Дегидрированные полиакрилонитрильные волокна	1,37–1,4	7–10	20–25	15–22	–	–	–

Таблица 28

Термические свойства тепло- и термостойких волокон и нитей

Волокна	Температура, °С			
	стекло-вания	плавле-ния	эксплуа-тации (предель-ная)	разложе-ния
Поли-м-фениленизофталамидные	275–300	420–480	250–300	370–400
Полиамидоимидные	270–280	–	250–300	370–420
Полиимидные	360–380	550	270–360	520–550
Полибензимидазольные	420–430	не пла-вится	300–320	420–500
Полиоксазольные	330–370	не пла-вится	250–300	470–550
Поли-п-фенилентерефтала-мидные	345–360	550–560	250–300	450–550
П-арамидно-егетероциклические	270–280	550–560	270–300	450–550
Полулестничные	–	не пла-вятся	400–450	550–650
Дегидрированные полиакри-лонитрильные	–	не пла-вится	300–350	карбони-зуется

Следует обратить внимание на волокна с полулестничной структурой, которые обладают наиболее высокими показателями термических свойств.

Относительно новым дешевым видом термостойких волокон являются окисленные полиакрилонитрильные волокна (панокс и др.). Эти волокна и нетканые материалы на их основе термостойки на воздухе до температуры 300 °С. Механические свойства волокон позволяют производить их переработку в текстильные полотна, в том числе нетканые материалы. Недостатком их является природный черный цвет, что ограничивает применение. В качестве примера укажем, что они являются незаменимыми волокнам для термоизоляции.

Наряду с рассмотренными выше видами термостойких волокон разработаны их модифицированные виды с улучшенными функциональными характеристиками, в том числе светостойкие (например, модифицированные полиоксазольные), дополнительно огнезащищенные (полиимидные, полиоксазольные) и др.

Трудногорючие волокна характеризуются малыми значениями теплоты сгорания на воздухе (10 000–15 000 кДж/кг, недостаточными для

поддержания горения (пиролиза полимера и компенсации теплопотерь). Для сравнения – теплоты сгорания обычных видов волокон составляют 18 000–45 000 кДж/кг.

Следует специально остановиться на нескольких видах термостойких волокон и нитей, разработанных в России и странах СНГ, – это группа полиарамидных (тогилен, тверлана, фенилон) и полиоксазольных (оксалон) волокон. Они имеют следующий состав:

- волокно тогилен – полиамидобензимидазол на основе гетероциклического п-диамина 50 % (мол.); терефталоилхлорид 25 % (мол.); изофталоилхлорид 25 % (мол.);
- волокно тверлана – полиамидобензимидазол на основе гетероциклического п-диамина 45–15 % (мол.); фенилендиамин 5–35 % (мол.); терефталоилхлорид 50 % (мол.);
- волокно фенилон – поли-м-фениленизофталамид;
- волокно оксалон – поли-п-фениленоксадиазол.

Тогилен и тверлана созданы на базе ранее разработанных волокон СВМ и армос. Свойства этих волокон представлены в табл. 29.

Стоимость ароматических термостойких и трудногорючих волокон выше по сравнению с волокнами общего назначения, главным образом, по причине высокой стоимости исходных мономеров и полимеров. Но их применение в ряде областей оправдано эксплуатационной необходимостью или экономическими преимуществами. Наиболее дешевые среди перечисленных видов волокон поли-м-фениленизофталамидные и полиоксазольные. Однако показатели их термических характеристик ниже, чем у волокон на основе гетероциклических азотсодержащих полимеров.

Термостойкость гетероциклических п-арамидных волокон позволяют их эксплуатировать в температурных условиях 270–300 °С и кратковременно до 350 °С, что превосходит предельные температуры эксплуатации волокон на основе поли-п-фенилентерефталамида. Их устойчивость к открытому пламени также высока – КИ тогилена 43–45 %, тверланы 35–36 % (для фенилона 28–29 % и оксалона 26–27 %). Очень важной особенностью гетероциклических полиарамидных волокон тогилен и тверлана является отсутствие заметной усадки при температурах 350–400 °С, что чрезвычайно важно в случае их использования в экстремальных условиях. Это соответствует высоким температурам стеклования полиарамидных и полиоксазольных волокон, лежащих в области 285–320 °С.

Трудногорючими являются практически все полностью ароматические сверхпрочные и сверхвысокомодульные волокна, рассмотренные ранее. Они имеют КИ в пределах 27–45 % и в некоторых случаях даже выше. Недостаток в том, что в условиях вынужденного горения этих волокон на воздухе, которое возможно только при подводе тепла извне

(например, путем конвекции, лучеиспускания или от рядом горящего обычного горючего материала), могут выделяться токсичные продукты их терморазложения и горения.

К трудногорючим относятся также галогенсодержащие карбоцепные волокна, например поливинилхлоридные, имеющие КИ 40–45 %, а также волокна из сополимеров винил- и винилиденхлорида. Однако их термостойкость весьма низкая – при нагревании до температуры 100 °С они дают усадку и размягчаются, а также выделяют токсичные продукты сгорания.

Таблица 29

Термостойкие и трудногорючие ароматические волокна

Показатели	Тогилен	Тверлана	Фенилон, номекс	Оксалон
Линейная плотность, текс	Волокно/нить	Волокно/нить	Волокно	Волокно/нить
	0,12–0,44/11–2000	0,17–0,33/29–58	0,17–0,84	0,1–0,4/10–200
Плотность, г/см^3	1,43–1,44	1,40–1,41	1,37–1,38	1,42–1,43/1,43–1,44
Модуль деформации, ГПа	6–7	10–14	13–15	15–25/30–40
Прочность, сН/текс	28–36	40–45	30–50	25–40/40–60
Удлинение при разрыве, %	15–25	12–17	20–35	6–10/4–6
Влажность при стандартных условиях, %	6–14	4,0–12	4,5–5,0	8–12/3–5
Усадка, %				
в кипящей воде	2,0–2,5	1,5–2,5	1,5–2,5	0,5–1/1–1,3
на воздухе	1–2 (при 400 °С)	начало при 320–370 °С 0,5–1 (при 400–420 °С)	3–6 (при 300 °С)	1,0–2,5/0,5–0,8 (300 °С)
Предельная температура эксплуатации, °С	250–300	250–300	220–250	250–300
Температура разложения, °С	–	–	–	400–450
КИ, %	43–45	35–36	28–29	26–27 (обычное волокно) 30–35 (модифицированное)

Рекордсменами среди трудногорючих волокон являются фторуглеродные волокна, которые не горят даже в атмосфере с высоким содержанием кислорода. Из-за высокой стоимости эти волокна применяют только в особо важных случаях.

Ассортимент выпускаемых термостойких и трудногорючих волокон (линейные плотности от 0,13 до 0,5 текс) и нитей (линейные плотности от 6 до 200 текс) достаточно широкий. Термостойкие и трудногорючие штапельные волокна подвергаются текстильной переработке по обычным технологическим схемам как в чистом виде, так и в смесях с обычными волокнами в пропорции, обеспечивающей сохранение необходимого КИ.

Из термостойких и трудногорючих волокон и нитей изготавливают различные текстильные материалы и изделия: средства профессиональной безопасности, страховки, спасения; специальная термозащитная и трудногорючая одежда (для пожарных, спасателей, аппаратчиков нефтехимических производств, заправщиков моторных топлив и др.) и перчатки; фильтровальные полотна для высокотемпературных газов; специальный интерьер для авиа-, автотранспорта и опасных помещений. Некоторое количество используется для получения специальных видов композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров В.Г., Коптенармусов В.Б. Промышленные термопласты: справочник. – М., 2003. – 208 с.
2. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. – М.: Химия, 1985, – 208 с.
3. Перепёлкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности, – Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002. – Т. XLVI. – № 1. – С. 31–48.
4. Справочник по композиционным материалам: в 2-х кн. / под ред. Дж. Любина. – М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.
5. Технические свойства полимерных материалов: учебно-справочное пособие / под ред. В.К. Крыжановского. – СПб., 2005. – 248 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ И ДЕФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цели и задачи: в ходе выполнения лабораторной работы определяются кратковременные характеристики материала при испытаниях на растяжение, изгиб, сжатие и срез в условиях нормальной и повышенных температур. По результатам экспериментов устанавливаются значения предела прочности σ (МПа), модуля упругости *E* (МПа) и относительной деформации ε (%) испытанных материалов.

Приборы:

- универсальная машина для испытания пластмасс ИР-5057. Описание комплектации и устройства машины, порядок работы с ней находится в технической документации на машину [1]. Установку оборудования и работу на машине необходимо вести строго в соответствии с технической документацией;
- прибор для поддержания постоянной температуры;
- термометр с пределами измерения температуры 0–200 °С;
- штангенциркуль.

Материалы: твердые термопласты и реактопласты, наполненные компаунды, армированные пластмассы.

Методические указания

Перед испытаниями образцы тщательно осматривают. Образцы должны иметь гладкую, ровную поверхность, без вздутий, сколов, трещин, раковин и других видимых дефектов. Число образцов для испытаний принимается не менее пяти. До проведения испытаний образцы кондиционируют не менее 16 часов по ГОСТ 12423-66 при температуре 296 ± 2 К и относительной влажности 50 ± 5 %. При испытаниях в условиях повышенных температур образцы предварительно выдерживают при заданной температуре в течение 10 минут на каждый миллиметр толщины образца.

Лабораторная работа состоит из четырех частей:

Часть I – определение прочности и модуля упругости пластмасс при растяжении;

Часть II – определение прочности и модуля упругости пластмасс при сжатии;

Часть III – определение прочности и модуля упругости пластмасс при изгибе;

Часть IV – определение прочности при срезе.

Часть I. Определение предела прочности и модуля упругости пластмасс при растяжении

Подготовка к испытанию

Для испытаний применяют образцы, форма и размеры которых указаны на рис. 1 и табл. 1.

Перед испытаниями на образцы наносят необходимые метки в соответствии с табл. 1 и рис. 1. Метки не должны ухудшать качество образцов. Толщину и ширину образцов измеряют в трех местах: в середине и на расстоянии 5 мм от меток.

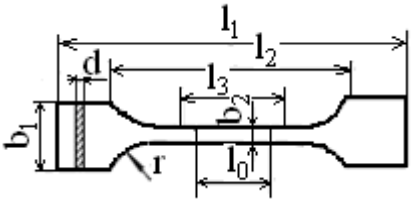

Рис. 1. Форма образцов для испытаний на растяжение

Из полученных значений вычисляют среднее арифметическое, по которому определяют начальное поперечное сечение A_0.

Таблица 1

Параметры образца

Параметры	Размеры, мм
Общая длина l_1, не менее	150
Расстояние между метками, определяющее положение кромок зажимов на образце, l_2	115 ± 5
Длина рабочей части l_3	60 ± 0,5
Расчетная длина l_0	50 ± 0,5
Ширина головки b_1	20 ± 0,5
Ширина рабочей части b_2	10 ± 0,5
Толщина d	1–10
Радиус закругления r, не менее	60

Проведение испытаний

1. Проводится настройка машины в соответствии с [1]: устанавливается тип датчика, скорость раздвижения зажимов, производится настройка графопостроителя.

2. Образец для испытаний закрепляется в зажимах машины.

3. Машину приводят в действие и записывают значение определяемых показателей P в Н и z в мм с датчиков и кривую «нагрузка-растяжение» на графопостроителе.

4. Результаты испытаний заносятся в табл. 2.

Таблица 2

Результаты испытаний

№ образца	Сечение образца, мм			Среднее сечение, мм	Площадь сечения A_0, мм	P, Н	z, мм	σ_u, МПа	E_u, МПа	ε %
	I	II	III							

Обработка результатов испытаний

Значение прочности σ в МПа (Н/мм2) вычисляют по формулам:

- прочность при растяжении:

$$\sigma_{рм} = F_{рм} / A_о; \quad (1)$$

- прочность при разрыве:

$$\sigma_{рр} = F_{рр} / A_о; \quad (2)$$

- предел текучести при растяжении:

$$\sigma_{рт} = F_{рт} / A_о; \quad (3)$$

- условный предел текучести:

$$\sigma_{рту} = F_{рту} / A_о, \quad (4)$$

где $F_{рм}$ – максимальная нагрузка при испытании на растяжение, Н; $F_{рр}$ – нагрузка, при которой образец разрушился, Н; $F_{рт}$ – растягивающая нагрузка при достижении предела текучести, Н; $F_{рту}$ – растягивающая нагрузка при достижении условного предела текучести, Н; A_0 – начальное поперечное сечение образца, мм^2.

Относительное удлинение ε вычисляют по формулам:

- при максимальной нагрузке:

$$\varepsilon_{рм} = \frac{\Delta l_{ом}}{l_0} 100, \%; \quad (5)$$

- при разрыве:

$$\varepsilon_{рр} = \frac{\Delta l_{ор}}{l_0} 100, \%; \quad (6)$$

- при пределе текучести:

$$\varepsilon_{рт} = \frac{\Delta l_{от}}{l_0} 100, \%; \quad (7)$$

где $\Delta l_{ом}$ – изменение расчетной длины образца в момент достижения максимальной нагрузки, мм; $\Delta l_{ор}$ – изменение расчетной длины образца в момент разрыва, мм; $\Delta l_{от}$ – изменение расчетной длины образца в момент достижения предела текучести, мм.

Модуль упругости при растяжении Ер вычисляют по формуле:

$$E_р = \frac{(F_2 - F_1) l_0}{A_0 (\Delta l_2 - \Delta l_1)}, \text{МПа}, \quad (8)$$

где F_2 – нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,3 %; F_1 – нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,1 %; l_0 – расчетная длина образца, мм; A_o – площадь начального поперечного сечения образца, мм2; Δl_2 – удлинение, соответствующее нагрузке F_2, мм; Δl_1 – удлинение, соответствующее нагрузке F_1, мм.

Значения F_2 и F_1 определяют по диаграмме нагрузка-удлинение, построенной на графопостроителе разрывной машины. За результаты испытания принимают среднее арифметическое всех параллельных испытаний, но не менее пяти. Результаты испытаний оформляются в табличной и графической форме.

Часть II. Определение предела прочности и модуля упругости пластмасс при сжатии

Подготовка к испытанию

Для испытаний используются образцы в форме прямоугольной призмы с квадратным основанием. Опорные плоскости должны быть перпендикулярны направлению приложения нагрузки при сжатии и параллельны между собой.

Высоту h образцов вычисляют в зависимости от коэффициента гибкости и ширины основания, по формуле:

$$h = \frac{\lambda}{3{,}46} a, \text{ мм}, \qquad (9)$$

где a – ширина основания образца, мм; λ – коэффициент гибкости образца.

Коэффициент гибкости образца принимается равным 10. В тех случаях, когда в процессе испытания образец теряет устойчивость, коэффициент гибкости уменьшают до 6.

Высоту образца устанавливают от 10 до 40 мм. Предпочтительная высота образца 30 мм.

Скорость V испытания вычисляют по формуле:

$$V = 0{,}03 \frac{h}{t}, \text{ мм/мин}, \qquad (10)$$

где h – высота образца, мм; t – постоянная, равная 1 мин.

Высоту, ширину, толщину или диаметр образца измеряют не менее чем в трех местах. По минимальному значению вычисляют поперечное сечение образца.

Проведение испытаний

Устанавливают образец между опорными площадками так, чтобы вертикальная ось образца совпадала с направлением действия нагрузки. Регулируют машину до осуществления соприкосновения образца с

площадками. Машину приводят в действие и записывают значение определяемых показателей P в Н и z в мм и кривую «нагрузка-деформация» при сжатии.

Результаты испытаний записывают в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытаний

№ образца	Сечение образца, мм			Площадь сечения A_0, мм	P, кН	z, мм	σ_c, МПа	E_c, МПа	ε, %
	I	II	III						

Обработка результатов

Разрушающее напряжение при сжатии $\sigma_{ср}$, напряжение сжатия при пределе текучести $\sigma_{ст}$, напряжение сжатия при условном пределе текучести $\sigma_{сту}$ и напряжение сжатия при установленной условной деформации $\sigma_{сд}$ вычисляют по формуле:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}, \text{ МПа}, \tag{11}$$

где F – нагрузки, соответствующие вычислению $\sigma_{ср}$, $\sigma_{ст}$, $\sigma_{сту}$, $\sigma_{сд}$, H; A_0 – площадь минимального поперечного сечения, мм$_2$.

Относительную деформацию сжатия при разрушении $\varepsilon_{ср}$ и относительную деформацию сжатия при пределе текучести $\varepsilon_{ст}$ вычисляют по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h_0} 100, \%, \tag{12}$$

где Δh – уменьшение высоты образца в момент разрушения или при пределе текучести, мм; h_0 – начальная высота образца, мм.

Модуль упругости при сжатии E_c вычисляют по формуле:

$$E_p = \frac{(F_2 - F_1)h_0}{A_0(\Delta h_2 - \Delta h_1)}, \text{ МПа}, \tag{13}$$

где F_2 – нагрузка, соответствующая относительной деформации 0,3 %; F_1 – нагрузка, соответствующая относительной деформации 0,1 %; h_0 – начальная высота образца, мм; A_0 – площадь начального поперечного сечения образца, мм$_2$; Δh_2 – изменение высоты, соответствующее нагрузке F_2, мм; Δh_1 – изменение высоты, соответствующее нагрузке F_1, мм.

Значения F_2 и F_1 определяют по диаграмме нагрузка-деформация, построенной на графопостроителе разрывной машины. За результаты испытания принимают среднее арифметическое всех параллельных испытаний, но не менее пяти. Результаты испытаний оформляются в табличной и графической форме.

Часть III. Определение предела прочности и модуля упругости пластмасс при изгибе

Подготовка к испытанию

Образец для испытаний должен иметь следующие размеры: h × b = 5 × 10 мм и длиной L = 120 мм – для неармированных пластмасс; h × b = 10 × 15 мм и длиной L = 250 мм – для армированных. Расстояние между опорами L_v в миллиметрах устанавливают соответственно 100 и 230 мм.

Скорость деформации при изгибе V определяют по формуле:

$$V = \frac{uL_v^2}{6h}, \text{ мм/мин}, \qquad (14)$$

где u – скорость относительной деформации крайних волокон образца, равная 0,01 мм; L_v – расстояние между опорами, мм; h – толщина образца, мм.

Размеры образцов (ширину и толщину) замеряют в средней трети длины образца и на опорах с точностью не менее 0,01 мм.

Проведение испытаний

Испытания образцов проводят на поперечный изгиб по трехточечной схеме. Образец для испытания устанавливается широкой стороной на опоры. Нагружение образца производится посередине между опорами. Машину приводят в действие и записывают значение определяемых показателей P в Н и z в мм и кривую «нагрузка-деформация» при изгибе. Образец, разрушившийся не в средней части его длины, в расчет не принимается. Такой образец заменяют другим и испытания повторяются.

Результаты испытаний записывают в табл. 4.

Таблица 4

Результаты испытаний

№ образца	Сечение образца, мм			Среднее сечение, мм	Площадь сечения A_0, мм	P, Н	z, мм	σ_u, МПа	E_u, МПа	ε, %
	I	II	III							

Обработка результатов

Разрушающее напряжение при изгибе σ_u определяется по формуле:

$$\sigma_u = \frac{3P_1L_V}{2bh^2}\left(1 + \frac{4z^2}{L_V^2}\right), \text{ МПа}, \qquad (15)$$

где z – значение прогиба образца, мм.

Модуль упругости при изгибе $E_{изг}$ вычисляют по формуле:

$$E_{изг} = \frac{(F_2 - F_1) \cdot L_V^2}{4bh^3(z_2 - z_1)}, \text{ МПа}, \quad (16)$$

где L_v – расстояние между опорами, мм; F_2 – нагрузка, соответствующая относительной деформации 0,3 %; F_1 – нагрузка, соответствующая относительной деформации 0,1 %; h – толщина образца, мм; b – ширина образца, мм; z_2 – прогиб образца, соответствующий относительной деформации крайних волокон 0,3 %, мм; z_1 – прогиб образца, соответствующий относительной деформации крайних волокон 0,1 %, мм.

Значения F_2 и F_1 определяют по диаграмме нагрузка-деформация, построенной на графопостроителе разрывной машины.

Относительную деформацию крайних волокон ε вычисляют по формуле:

$$\varepsilon = \frac{6zh}{L_V^2}, \quad (17)$$

где z – значение прогиба образца, мм; h – толщина образца, мм; L_v – расстояние между опорами, мм.

За результаты испытания принимают среднее арифметическое всех параллельных испытаний, но не менее пяти. Результаты испытаний оформляются в табличной и графической форме.

Часть IV. Определение прочности при срезе

Подготовка к испытанию

Для испытаний применяют образцы в виде пластины следующих размеров: l × b = 20 × 20 мм и толщиной h от 3 до 5 мм. Скорость сближения ножа приспособления с образцом V вычисляют по формуле:

$$V = 0{,}5h\frac{1}{t}, \text{ мм/мин}, \quad (18)$$

где h – толщина образца, мм; t – время, равное 1 мин. Рекомендуемая скорость – 2 мм/мин.

Проведение испытаний

Образец для испытаний укладываются в паз приспособления, которое устанавливается на площадку испытательной машины. Машину приводят в действие и записывают значение разрушающей нагрузки P в Н.

Результаты испытаний записывают в табл. 5.

Таблица 5

Результаты испытаний

№ образца	Высота образца, мм	P, Н	σ, МПа
1	2	3	4

Обработка результатов

Предел прочности при срезе $\sigma_{ср}$ вычисляют по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{\pi h d}, \text{ МПа}, \qquad (19)$$

где P – перерезывающая сила, Н; h – высота образца, мм; d – диаметр перерезывающего стрежня, мм.

За результаты испытания принимают среднее арифметическое всех параллельных испытаний, но не менее пяти. Результаты испытаний оформляются в табличной и графической форме.

Контрольные вопросы

1. Какие формы образцов и схемы испытаний используются при определении прочности полимеров при растяжении, сжатии, изгибе и срезе?
2. Опишите методику определения прочности и модуля упругости материала при различных видах нагружения.
3. Что называют пределом прочности материала?
4. Что называют модулем упругости материала?
5. Какие деформации в координатах напряжение-деформация показывают материалы упругие, пластичные, хрупкие?

Список рекомендуемой литературы

1. Паспорт Гб 2.773.176 ПС. Машина разрывная ИР 5057.
2. ГОСТ 22349–77. Смолы отверждающиеся литьевые. Изготовление образцов для испытаний.
3. ГОСТ 12015–66. Пластмассы. Изготовление образцов для испытаний из реактопластов.
4. ГОСТ 12423–66. Пластмассы. Условия кондиционирования и испытания образцов.
5. ГОСТ 14359–69. Пластмассы. Методы механических испытаний. Общие требования.
6. ГОСТ 11262–80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение.
7. ГОСТ 4651–82. Пластмассы. Метод испытания на сжатие.
8. ГОСТ 4648–71. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб.
9. ГОСТ 17302–71. Пластмассы. Метод определения прочности на срез.
10. ГОСТ 9550–81. Пластмассы. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе.
11. Малкин А.Я. Методы измерения механических свойств полимеров. – М.: Химия, 1978. – 123 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Цели и задачи: определение теплостойкости пластмасс различными методами.

Лабораторная работа состоит из трех частей.

Часть I. Определение теплоемкости по Мартенсу

Сущность метода заключается в определении температуры, при которой образец, нагреваемый с постоянной скоростью и находящийся под действием постоянного изгибающего момента, деформируется на заданную величину.

Аппаратура: зажимное устройство, указатель деформации, термошкаф с системой регулирования и измерения температуры.

Подготовка к испытанию

Образцы для испытаний должны иметь форму бруска прямоугольного сечения длиной 120 ± 2 мм, шириной $15 \pm 0{,}5$ мм, толщиной $10 \pm 0{,}5$ мм.

Схема прибора для определения теплостойкости по Мартенсу показана на рис. 1.

Расстояние l_1 между продольной осью указателя деформации и продольной осью испытуемого образца должно быть равно 24,0 см. Для приложения необходимой нагрузки к образцу используют подвижной груз весом 0,65 кг, установленный на рычаге. Подвижной груз устанавливают в такое положение, чтобы максимальное изгибающее напряжение в образце $\sigma = 50 \pm 0{,}5$ кгс/см^2. Для определения положения P_3 на рычаге зажимного устройства для каждого образца вычисляют расстояние l_3 между центром тяжести подвижного груза и продольной осью испытуемого образца по формуле:

$$l_3 = \frac{50bh^2}{6 \cdot 0{,}65} - \frac{24P_1 + l_2P_2}{0{,}65}, \text{ см}, \qquad (1)$$

где P_1 – вес указателя деформации, кг; P_2 – вес рычага и верхней зажимной головки, кг; l_2 – расстояние между центром тяжести рычага, включая верхнюю зажимную головку, и продольной осью испытуемого образца в см; b – ширина образца, см; h – толщина образца, см; 50 – изгибающее напряжение, кгс/см^2; 24 – вес подвижного груза, кг; 0,65 – вес подвижного груза, кг.

Указатель деформации должен обеспечивать измерение перемещения конца рычага на $6{,}0 \pm 0{,}1$ мм.

Нагреватель термошкафа и система регулирования температуры должны обеспечивать равномерное повышение температуры воздуха в термошкафе на 5 ± 1 °С за 6 мин или на 50 ± 5 °С в час.

Для измерения температуры используют два ртутных термометра с ценой деления не более 1 °С. Термометры устанавливают так, чтобы шарики с ртутью находились в зоне расположения испытуемых образцов на уровне их середины.

Перед началом испытаний измеряют длину, ширину и толщину образцов с точностью до 0,1 мм. Число образцов должно быть не менее трех. Образцы перед испытанием кондиционируют в соответствии с ГОСТ 12423–66.

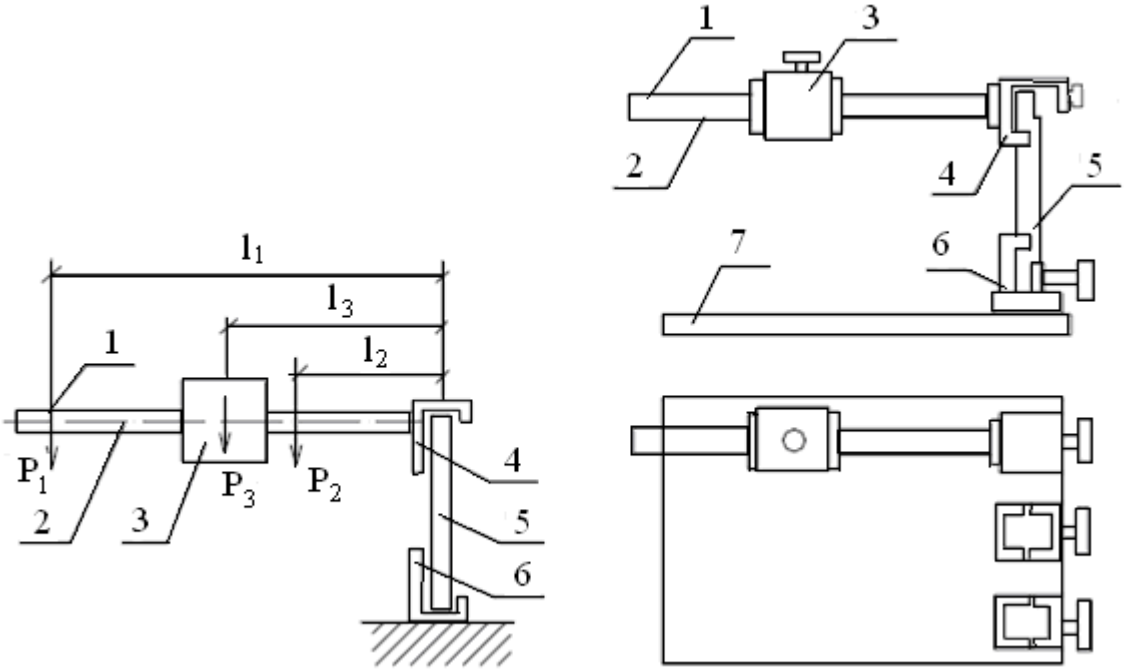

Рис. 1. Схема прибора для определения теплостойкости:
1 – ось указателя деформации; 2 – рычаг; 3 – груз; 4 – верхняя зажимная головка; 5 – образец; 6 – нижняя зажимная головка; 7 – опорная плита

Проведение испытаний

Устанавливают в нужное положение подвижный груз на рычаге зажимного устройства.

Устанавливают образцы в зажимное устройство и затем помещают его в термошкаф. Температура перед началом испытаний должна быть равна 25 ± 2 °С.

После установки в термошкаф зажимного устройства с образцами устанавливают термометры и включают обогрев с системой регулирования температуры. Температура в термошкафе должна равномерно повышаться на 5 ± 1 °С за 6 мин или на 50 ± 5 °С в час.

В момент, когда отсчет на указателе деформаций достигнет 6 ± 0,1 мм, снимают показания двух термометров и вычисляют среднее арифметическое двух показаний с округлением до целых градусов Цельсия.

Обработка результатов

За теплостойкость по Мартенсу испытуемой пластмассы принимают округленное до целых градусов Цельсия среднее арифметическое значений теплостойкости для трех образцов.

Если значение теплостойкости для трех образцов расходятся более чем на 5 °С или если на образцах после испытания обнаружены видимые дефекты, то испытания повторяют на трех новых образцах.

Результаты испытаний записываются в табл. 1.

Таблица 1

Результаты испытаний

№ образца	Марка пластмассы	Размеры образца, мм			Теплостойкость образца, °С	Теплостойкость пластмассы, °С	Примечания
		ширина	толщина	длина			
1							
2							

Часть II. Определение температуры размягчения по Вика

Сущность метода заключается в определении температуры, при которой стандартный индентор под действием нагрузки проникает в испытуемый образец, нагреваемый с постоянной скоростью, на глубину 1 мм.

Аппаратура:

- прибор для испытания по Вика, который состоит из прикрепленного к штативу металлического стержня с несущей пластиной, индентора и измерительного приспособления для измерения глубины вдавливания;
- устройство для термостатирования с регулирующим устройством, обеспечивающее равномерное повышение температуры со скоростью 120 ± 10 °С/ч;
- устройство для измерения температуры теплопередающей среды, обеспечивающее измерение температуры с погрешностью ±0,5 °С.

Определение температуры размягчения проводят в воздушной и жидкой средах. В качестве жидкости для термостатирования применяют парафиновое, трансформаторное, силиконовое масла, глицерин.

Метод определения температуры размягчения в жидкой среде применяют для термопластов, в воздушной – для прочих пластмасс, в том

числе пластмасс, температура размягчения по Вика которых выше 200 °С, и пластмасс, не стойких к действию жидких сред.

Подготовка к испытанию

Для испытаний применяют образцы в виде пластины толщиной 3–6,4 мм с размером испытательной поверхности не менее 10 мм по длине стороны прямоугольника или диаметра круга. Испытательная и противоположная ей поверхности должны быть ровными и параллельными. Допускается испытывать образцы толщиной 1,5–3,0 мм. В этом случае два образца плотно налагают друг на друга, чтобы их общая толщина находилась в пределах допустимых значений. Основания образцов должны быть гладкими, ровными, без трещин, раковин и пор. Грузы для нагружения образца должны быть расположены на несущей пластине так, чтобы центр тяжести находился на оси металлического стержня. Грузы вместе со значением предварительной нагрузки должны обеспечивать значения нагрузки 10 ± 0,1 Н или 50 ± 1 Н, в зависимости от твердости испытываемой пластмассы.

Общая масса стержня с индентором и пластиной для груза не должна превышать 100 г для обеспечения предварительной нагрузки 1 Н. Регулирующее устройство термостата должно обеспечивать равномерное повышение температуры со скоростью 120 °С/ч. Перед испытанием образцы кондиционируются в соответствии с ГОСТ 12423-66.

Испытание должно проводится не менее чем на трех образцах.

Проведение испытаний

Испытуемый образец помещают на самую нижнюю поверхность основания штатива под индентор ненагруженного стержня. Любая точка поверхности индентора должна находится на расстоянии не менее 3 мм от края испытуемого образца. Прибор с образцом ставят в термошкаф. Устройство для измерения температуры помещают как можно ближе к образцу.

Перед началом испытания температура среды вокруг образца должна быть равна 25 ± 5 °С. Затем опускают индентор на образец. Через пять минут отмечают показание измерительного устройства или устанавливают измерительное устройство на нулевую отметку, после чего помещают грузы на несущую пластину в соответствии со способом испытания.

Температуру термостата равномерно повышают со скоростью 120 ± 10 °С/час. Температура, при которой индентор проникает в образец на глубину 1,00 ± 0,01 мм, является температурой размягчения по Вика данного образца.

Обработка результатов

За температуру размягчения испытуемого материала принимают среднее арифметическое значение измеренных температур, округленное до целого градуса Цельсия. Результаты испытания записываются в табл. 2.

Таблица 2

Результаты испытаний

№ образца	Марка пластмассы	Толщина, мм	Количество слоев	Скорость нагрева	Среда	Температура размягчения образца, °С	Температура размягчения материала, °С
1							

Часть III. Определение температуры изгиба под нагрузкой

Сущность метода заключается в определении температуры, при которой испытуемый образец, горизонтально расположенный на двух опорах, находящийся под действием постоянной нагрузки и нагреваемый с постоянной скоростью, прогибается на заданную величину.

Аппаратура:

- прибор для испытаний, схема которого показана на рис. 2.
- устройство для нагрева образцов с регулирующим устройством, обеспечивающее равномерное повышение температуры со скоростью 120 ± 10 °С/ч;
- мерные грузы;
- устройство для измерения температуры теплопередающей среды, обеспечивающее измерение температуры с погрешностью ±1 °С;
- устройство для измерения прогиба с погрешностью не более 0,01 мм.

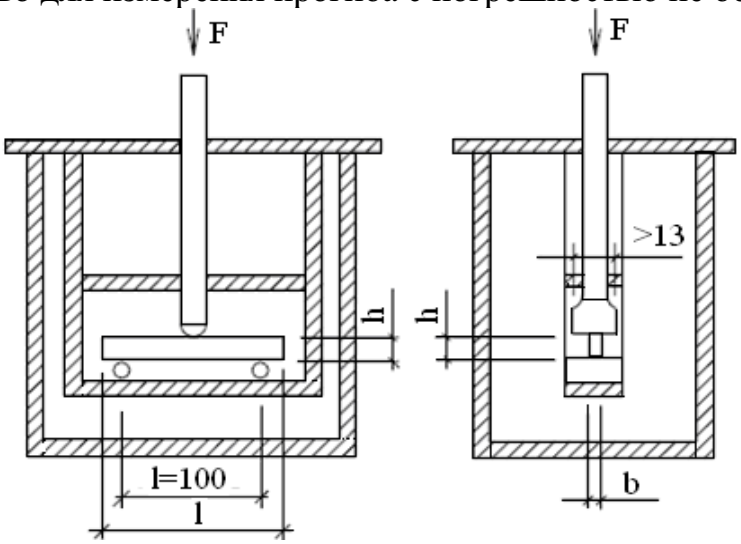

Рис. 2. Прибор для определения температуры изгиба под нарузкой

Подготовка к испытанию

Образцы для испытаний должны иметь следующие размеры: длина l = 110–120 мм, ширина b = 5–10 мм, высота h = 10–15 мм.

Перед испытанием измеряют ширину и высоту образца с погрешностью не более 0,1 мм. Нагрузку F вычисляют по формуле:

$$F = \frac{2\sigma b h^2}{3L}, \text{ Н}, \qquad (2)$$

где σ – напряжение, принимаемое равным 0,45 или 1,80 МПа, в зависимости от прочности материала; b – ширина образца, мм; h – высота образца, мм; L – расстояние между опорами, равное 100 мм.

Образец помещают в камеру на опоры так, чтобы его высота находилась в вертикальной плоскости.

Уровень теплопередающей среды должен быть на 50 мм выше верхней плоскости образца. Начальная температура испытания должна быть 25 ± 5 °С. Число образцов для испытаний принимается не менее двух.

Проведение испытаний

Нагрузку плавно прилагают к образцу и через пять минут отмечают показания изменения деформации и устанавливают значение указателя деформации на нулевую отметку.

Включают обогрев и равномерно повышают температуру теплопередающей среды, интенсивно ее перемешивая.

Во время испытаний фиксируют температуру, при которой прогиб образца достигает величины, указанной в табл. 3.

Таблица 3

Экспериментальные данные

Высота образца, мм ≤	≤10,3	≤10,6	≤10,9	≤11,4	≤11,9	≤12,3	≤12,7	≤13,2	≤13,7	≤14,1	≤14,6	≤15,0
Прогиб	0,32	0,31	0,30	0,29	0,28	0,27	0,26	0,25	0,24	0,23	0,22	0,21

Обработка результатов

За температуру изгиба под нагрузкой испытуемого материала принимают среднее арифметическое значение измеренных температур, округленное до целого градуса Цельсия. Результаты испытания записываются в табл. 4.

Таблица 4

Результаты испытаний

№ образца	Марка пласт-массы	Размеры образца, мм		Величина напряжения	Нагрузка *F*, Н	Среда	Температура изгиба под нагрузкой, °С
		b	*h*				
1							

Контрольные вопросы

1. Что называется теплостойкостью материала?
2. Какие существуют методы определения теплостойкости?
3. В чем сущность метода определения теплостойкости по Мартенсу и Вика?
4. Что показывает температура размягчения по Вика?
5. Сравните значения теплостойкости по Мартенсу, температуры размягчения по Вика и температуры изгиба под нагрузкой.
6. В чем разница между температурой стеклования полимера и его теплостойкостью?

Список рекомендуемой литературы

1. ГОСТ 22349–77. Смолы отверждающиеся литьевые. Изготовление образцов для испытаний.
2. ГОСТ 12423–66. Пластмассы. Условия кондиционирования и испытания образцов.
3. ГОСТ 15089–69. Пластмассы. Метод определения теплостойкости по Мартенсу.
4. ГОСТ 15088–83. Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика (в жидкой среде).
5. ГОСТ 15065–69. Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика при испытании в воздушной среде.
6. ГОСТ 12021–84. Пластмассы и эбонит. Метод определения температуры изгиба под нагрузкой.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТОВ

1. Полиамид 6 блочный

Торговое название: капролит, капролон В (РФ), найлон 6, зайтел (США).

Полиамид 6 (ПА-6) является рогоподобным материалом от белого до кремового цвета с ММ – до 100 тыс. В промышленности блочный ПА-6 получают полимеризацией капролактама в присутствии нитриевой соли капролактама как катализатора, в также ацетилкапролактама или изоцианотов в качестве сокатализаторов. В присутствии этой каталитической системы анионная полимеризация капролактама протекает без индукционного периода в течение 1–1,5 ч при 140–200 °С и атмосферном давлении.

Показатели физико-механических свойств блочного ПА-6, синтезируемого гидравлической полимеризацией. Блочный ПА-6 применяется для изготовления путем механической обработки блоков крупногабаритных толстостенных и мелкосерийных нестандартных изделий конструкционного и антифрикционного назначения. Капролон марки «А» применяется для изготовления ответственных деталей в самолетостроении, марки «Б» – конструкционных деталей машин.

Блочный ПА-6 устойчив к воздействию углеродов, спиртов, кетонов, эфиров, щелочей и слабых кислот. Растворяется в фенолах, концентрированных минералах и муравьиной кислоте. Перерабатывается точением, фрезерованием, сверлением. Выпускается в соответствии с ТУ 6-05-988-87. Обозначение блочного ПА-6 состоит из названия полимера, числа атомов углерода, способов получения, марки, сорта и номера ТУ. Например: Полиамид 6 блочный, марки Б, первый сорт, ТУ 6-05-988-87.

Выпускается в виде блоков от белого до кремового цвета без сколов и раковин, с гладкими боковыми и нижней поверхностями. Наличие пор размером 1,5 мм на 1000 мм^2 площади поверхности блока для марки А, Вкк не допускается; для марки Б, Вс, Вкк – не более 5, первый сорт, Пкк не более 10. Изгибающее напряжение при прогибе, составляющем 1,5 толщины образца для указанных марок, соответственно не менее 90, 80 МН/м^2. Коды ОКП для марки А (Вкк), марки Б (Вкк) и (Пкк) соответственно 2422, 0100, 2422, 0402.

Таблица 1

Показатели основных свойств различных ПА

Показатель	ПА-6	ПА-11	ПА-12	ПА-610	ПА-66
γ, кг/м ^{3}	1130	1100	1120	1100	–
$T_{пл}$, ^oC	223	187	180	220	264
$E_р$, МН/м^2	750	200	1600	2110	3000
$\varepsilon_{р,\%}$	200	200	300	150	100
$\sigma_р$, МН/м^2 $\sigma_{ср}$,МН/м^2 $\sigma_{изг}$, МН/м^2	60–70 55 90	80 – 120	50 – 65	60 – 90	80 – 100
$a_ш$, кДж/м^2	170	310	100	120	–
$T_м$, ^oC $T_в$, ^oC	45 180	55 175	45 140	60 205	60 230
ε_{10}^6	3,6–4,3	2,2	2,0–3,5	–	–
ε_{60}	4,5–11,5	–	–	–	4,6
$tg\delta_{10}^6$	0,025–0,04	0,02–0,03	0,2–0,03	0,025–0,03	0,04
$tg\delta_{60}$	0,03–0,07	–	–	–	0,04
ρ_V, Ом·см ρ_S, Ом·см	$8\cdot10^{14}$ $2,1\cdot10^{14}$	10^{14} –	$6\cdot10^{13}$ –	$4,5\cdot10^{14}$ –	$4\cdot10^{13}$ –
$E_{эл}$, кВ/мм	20	22	25	25	22
C_P, Дж/г·К	2,1	–	–	1,68	2,1
λ, Вт/мК	0,22	0,18	0,24	0,21	0,25
α, К$^{-1}$	$1,4\cdot10^{-4}$	$1,1\cdot10^{-4}$	$1,25\cdot10^{-4}$	$1,5\cdot10^{-4}$	$1,0\cdot10^{-4}$
$W_{\sim,\%}$	10,5	1,6	2,0	3,5	10,0
У, %	–	–	–	–	1,5

Таблица 2

Нормативные показатели качества литьевых марок ПА-6

Показатели	ПА 6-130	ПА 6-210/310	ПА 6-210/311	ПА 6-210/321	ПА 6-211-15
ВГ (гранулы размером в мм)	1,0–4,0	1,5–4,0	1,5–4,0	1,5–4,0	2,0–3,5
В (на 100 г продукта), шт., не более	23	18	18	23	18
Ц	гранулы от белого до светло-желтого цвета				
Л, %, не более	3,0	0,2	0,2	2,0	0,2
$T_{пл}$, °С	214	215	215	214	215
$T_{1,85}$, °С, не менее	–	45	–	–	–
$\varepsilon_р$, %	–	70	–	–	–
$\sigma_{тр}$, МН/м ^{2}	–	65	–	–	–
а', кДж/м ^{2}	–	5	–	–	–
$M_{экстр}$, %, не более	13	1,5	1,5	3,0	1,5
Относительная вязкость: не менее в пределах	– 2,0–2,45	2,5 –	2,4 –	– 2,2–3,5	– 2,6–2,75

Таблица 3

Физико-механические показатели блочного ПА-6

Показатель	Капролон В	Капролон В (термостабилизированный)	Найлон 6PA (MR-097)	Зайтел 7300	Зайтел 7335F
γ, кг/м^3	1160	1160	1170	1130	1130
$T_{пл}$, °С	225	238	225	223	223
$E_р$, МН/м^2	–	–	3100	–	–
$\varepsilon_р$, %	30	120	150	50	30
$\sigma_р$, МН/м^2 $\sigma_{ср}$, МН/м^2	65–85 –	94 72	97 80	90 –	90 –
a, кДж/м^2	–	49	53	110	110
$T_в$, °С	–	–	–	200	200
$tg\delta_{10}^6$	0,015–0,025	–	–	0,02	–
ρ_V, Ом·см	$6\cdot10^{14}$	–	–	$3{,}9\cdot10^{14}$	$1\cdot10^{15}$
$T_{0,45}$ $T_{1,8}$	– 100	204 149	218 160	193 64	185 64
λ, Вт/мК	0,29	–	–	–	–
α, К$^{-1}$	10^{-4}	–	–	$1{,}21\cdot10^{-4}$	$1{,}21\cdot10^{-4}$
W, %	10	5,5	6,0	11	–
У, %	1	–	–	–	1

Для исключения брака непосредственно перед переработкой ПА высушивают до влагосодержания не более 0,2 % в сушильном шкафу полочного типа при температуре 90 °С под вакуумом в течение 22–24 ч.

2. Полиэтилен

ПЭ представляет собой обширный класс конструкционных материалов, свойства и назначение которых определяются условиями синтеза.

Полимеры этилена в промышленности получают при высоком, среднем и низком давлении. ПЭ, синтезируемый при высоком давлении, называют иногда ПЭНП, а получаемый при среднем и низком – ПЭВП.

2.1. Полиэтилен высокого давления

Торговое название: ПЭВД, ПЭНП (РФ); алкатон, петротен, дайлан (США); алкатен (Великобритания); луполен, хостален LD, стафлен (Япония); фертрен (Италия).

ПЭВД – линейный, гибкоцепной (с некоторым количеством боковых ответвлений) полимер со строением звена макромолекулы: $–CH_2–CH_2–$.

Макромолекула ПЭВД имеет конформацию статистического клубка. Длина статистического сегмента (сегмента Куна) составляет 2,08 нм, число звеньев в сегменте – 8,3, параметр растворимости – от 15,7 до 17,0 $(МДж/м^3)^{0,5}$, критическое поверхностное натяжение смачивания – 31,0 МН/м.

В промышленности ПЭВД получают свободнорадикальной полимеризацией этилена в присутствии кислорода и пероксидных соединений – инициаторов полимеризации при 200–300 °С и давлении от 100 до 350 МПа. В процессе синтеза образуется линейный полимер, содержащий короткие и длинные боковые ответвления длиной в 2, 4, 5 атомов углерода, расположенные хаотически примерно на расстоянии 50 углеродных атомов друг от друга. Реже возможно образование макромолекул с длиной боковых цепей, сопоставимой с длиной основной цепи. На концах основной цепи содержатся CH_3-группы: на каждые 1000 углеродных атомов приходится от 15 до 25 метальных групп. Макромолекула ПЭВД может содержать также винилдиеновые, и винильные группы в количестве 4–6 на 10 000 атомов углерода.

Разветвленность макромолекул ПЭВД ограничивает степень кристалличности до 55–60 %. Вследствие высокой скорости кристаллизации благодаря гибкости цепи макромолекулы степень кристалличности, следовательно, и свойства ПЭВД мало зависят от режима охлаждения при формовании изделий.

ПЭВД является неполярным, аморфно-кристаллическим полимером с температурой плавления 103–110 °С. ММ промышленных марок колеблется от 30 до 500 тыс.

Он устойчив к действию бензина, керосина, нефти, спиртов, кетонов, различных растворителей, разбавленных и концентрированных растворов солей и щелочей. До 60 °С выдерживает воздействие 50%-ой серной и 40%-ой азотной кислот, при комнатной температуре при воздействии 50%-ой азотной и 80%-ой серной кислоты разрушается. При температуре выше 80 °С растворяется в ароматических углеводородах и их хлорпроизводных. На воздухе под действием диоксида углерода, кислорода и влаги, а также статических напряжений в изделиях из ПЭВД могут появляться трещины. Растрескивание нагруженных изделий резко ускоряется при их контакте с поверхностно-активными соединениями, понижающими поверхностную энергию материала.

При нагревании на воздухе до температуры выше 290 °С ПЭВД подвергается термоокислительной деструкции, а солнечная радиация вызывает его фотолиз. Процессы деструкции протекают по радикальному механизму с выделением низкомолекулярных продуктов – альдегидов, кетонов, пероксида водорода. Ультрафиолетовая часть солнечного

света вызывает не только фотохимическую деструкцию, но и структурирование полимера. Для стабилизации ПЭВД в композицию вводят ароматические амины, фенолы, фосфиты и другие антиоксиданты в количестве от 0,5 до 2,5 %.

ПЭВД представляет собой конструкционный материал общетехнического назначения, сочетающий невысокую стоимость с высокими показателями диэлектрических свойств, стабильными в различных температурно-влажностных условиях эксплуатации и широком частотном диапазоне, и достаточно высокими физико-механическими показателями. Эластичность ПЭВД сохраняется до (–60)–(–70) °С, при этом трубы из ПЭ не разрушаются при замерзании в них воды и не подвергаются почвенной коррозии от блуждающих токов. Верхний предел эксплуатации трубных систем на основе ПЭВД составляет 60 °С. ПЭВД нетоксичен и не выделяет в окружающую среду опасных для здоровья человека веществ, изделия на его основе разрешены для использования в контакте с пищевыми продуктами. Вредное влияние могут оказывать только продукты его разложения.

В пламени плавится, капли расплава, падая на поверхность, широко растекаются. Горит после удаления из пламени. Пламя сине-желтое, светящееся, с белой верхушкой, с запахом горящего парафина. При сухой перегонке плавится с выделением мономера и конденсацией жидкости на стенках реторты.

По сравнению с ПЭНД ПЭВД обладает более высокой стойкостью к растрескиванию (1000 ч по сравнению с 500 ч для ПЭНД и 300 ч для ПЭСД) и в 4–10 раз большей газопроницаемостью.

Прочностные показатели ПЭВД в 1,5 раза ниже, чем у ПЭВП, поэтому при формовании изделий следует увеличивать толщину стенок. К недостаткам ПЭВД относится невысокая верхняя температура применения, не позволяющая проводить стерилизацию изделий, ползучесть под действием статических нагрузок, горючесть, способность электризоваться, накапливая статическое электричество, гидрофобная поверхность, создающая затруднения при нанесении печати, а также трудность склеивания деталей.

Для повышения стойкости к растрескиванию этилен сополимеризуют с бутиленом, а композиции, содержащие до 35 % полиизобутилена, используют для производства кабельного ПЭ. Свойства ПЭВД приведены в табл. 4.

Таблица 4

Показатели основных свойств ПЭ, полученного различными методами

Показатель	ПЭВД	ПЭВД ГОСТ 16337–77	ПЭНД	ПЭНД ГОСТ 16338–85	ПЭСД	ПЭСД ГОСТ 16336–77
γ, кг/м^3	918–930	–	954–960	–	960–968	921
$\gamma_н$, кг/м^3	–	500–600	–	500–600	–	–
ПТР,г/10мин	0,2–20	–	0,1–40	0,1–20	0,1–40	–
$T_{пл}$, °С	103–110	–	132–124	125–132	135–128	–
$T_{хр}$, °С	(–120)–(–80)	(–55)–(–20)	(–150)–(–70)	(–130)–(–150)	(–140)–(–70)	–60
$\sigma_{тр}$, МН/м^2	9–16	–	23–35	21–24,5	28–38	–
$\sigma_р$, МН/м^2	17–10	–	45–18	–	40–18	6,5–7,5
$\sigma_{изг}$, МН/м^2	20–17	11,7–19,6	40–20	19–35	40–25	7,5
$\sigma_{ср}$, МН/м^2	17–14	14–17	36–20	19–35	37–20	–
$\varepsilon_Р$, %	500–800	–	50–1200	300–800	50–900	350–450
$E_{изг}$, МН/м^2	120–260	88–211	650–930	637–804	800–1250	600–850
a', кДж/м^2	Не ломается	–	2,0–150	–	7–120	–
НВ, МН/м^2	17–25	–	49–60	48–54	66–68	–
λ, Вт/мК	0,33–0,36	–	0,42–0,44	0,41–0,44	0,46–0,52	0,33–0,44
$c_р$, Дж/гК	1,8–2,5	–	1,9–2,1	1,68–1,88	–	1,9–2,5
α, К$^{-1}$	(6–16) × × 10^{-4}	–	(2,1–5,5) × × 10^{-4}	(1,7–2) × × 10^{-4}	(2,1–3) × × 10^{-4}	2 10^{-4}
ε_{10^6}	2,2–2,3	2,25–2,31	2,2–2,4	2,32–2,36	2,3–2,4	2,3–2,4
$tg\delta_{10^6}$	(2–3)·10^{-4}	(2–5)·10^{-4}	(2–4)·10^{-4}	2·10^{-4}	(2–4)·10^{-4}	(3–5)·10^{-4}
ρ_V, Ом·см	10^{16}–10^{17}	10^{16}–10^{17}	10^{17}–10^{18}	10^{16}–10^{17}	10^{17}–10^{18}	10^{16}–10^{17}
ρ_S, Ом·см	10^{15}	10^{16}	10^{15}	10^{14}	10^{15}	10^{17}
$E_{эл}$, кВ/мм	45–55	–	45–55	–	45–55	45–55
$W_{30\ сут}$, %	0,02	0,02	0,005	0,03	менее 0,01	–
У, %	–	1–1,35	–	–	–	1–2,5

ПЭВД и сополимеры этилена выпускаются в соответствии с ГОСТ 16337–77 различных марок в реакторах с перемешивающим устройством: (10204-003) – ... – (12103-200) или трубчатого типа (15003-002) – ... – (18404-200).

Условное обозначение марки ПЭВД включает название полимера и пять цифр, из которых первая (1) указывает на то, что синтез проводится при высоком давлении в трубчатом реакторе или реакторе с перемешивающим устройством с инициаторами радикального типа, две последующие – порядковый номер марки, четвертая означает гомогенизацию в расплаве (1) или отсутствие гомогенизации (0), и пятая характеризует плотность данной марки (1– от 900 до 909; 2 – от 910 до 916; 3 – от 917

до 921; 4 – от 922 до 926; 5 – от 927 до 930 и 6 – от 931 до 939 кг/м^3), через дефис указывается десятикратно увеличенное значение показателя текучести расплава.

Условное обозначение композиции ПЭВД включает название термопласта, первые три цифры обозначают базовую марку, через дефис – номер рецептуры добавки (01-04, 93, 94 – термостабилизатор, 06, 07, 09-12, 96, 100 – термо- и светостабилизатор, 14 – светостабилизатор), далее через запятую -цвет и рецептуру окрашивания, сорт и стандарт. Например, ПЭВД, базовой марки 68, без гомогенизации в расплаве, плотностью 910–916 кг/м^3, номинальным значением показателя текучести расплава 7 г/10 мин, серого цвета, окрашенный по рецептуре 802, высшего сорта и его композиция с термосветостабилизатором 100 обозначаются так: ПЭ 16802-070, серый, 802, сорт высший, ГОСТ 16337-93 и ПЭ 168-100, серый, 802, сорт высший, ГОСТ 16337-93.

ПЭВД перерабатывается всеми методами, используемыми в технологии термопластов; литьем под давлением, экструзией, напылением, прессованием, пневмо- и вакуумформованием и др.

Назначение и методы переработки ПЭВД приведены в табл. 5, нормативные показатели качества отечественных и зарубежных марок в табл. 6 и 7. В табл. 6 приведены показатели качества композиций ПЭВД, выпускаемых в соответствии с ТУ 6-05-742-80. Влияние содержания наполнителя и красителей на прочностные и электрические свойства ПЭВД хорошо видно из табл. 8 и 9.

Таблица 5

Методы переработки и области применения ПЭВД

Марка ПЭ	Метод переработки	Применение
15003-002,15503-004	прессование	листы, плиты, фитинги и др. технические изделия
15003-002,15303-003,10204-003	экструзия	напорные трубы (только в виде композиции)
15503-004, 16305-005, 17603-006, 17504-006, 16005-008, 17703-010, 16603-011, 10703-020, 10803-020, 16405-020		профильно-погонажные изделия
15303-003, 10204-003, 15503-004, 16305-005, 17603-006, 17504-006, 10604-007	литье под давлением	фитинги

Продолжение табл. 5

Марка ПЭ	Метод переработки	Применение
17603-006, 17504-006, 10604-007, 16005-008, 17703-010, 16603-011, 17803-015, 15803-020, 10703-020, 10803-020, 16204-020, 16405-020	литье под давлением	малогабаритные изделия: а) со стенками толщиной 3 мм и более
17803-015, 15803-020, 10703-020, 10803-020, 16204-020, 16405-020		б) со стенками толщиной 1,5 мм и более
11304-040, 16904-040, 11503-070, 16803-070, 17305-070		в) со стенками толщиной 0,5 мм и более
17803-015, 10703-020, 10803-020, 15803-020, 16204-020, 10404-020, 16405-020, 18003-030, 18103-035, 16904-040, 11304-040, 18203-055, 16803-070, 11503-070, 17305-070		крупногабаритные изделия: а) со стенками толщиной 3мм и более
18003-030, 18103-035, 11304-040, 16904-040, 18203-055, 11503-070, 16803-070, 17305-070		б) со стенками толщиной 1,5 мм и более
11503-070, 16803-070, 17305-070, 18303-120		в) со стенками толщиной 0,8 мм и более
18303-120, 17403-200, 12003-200, 12103-200, 18705-200		г) со стенками толщиной 0,5 мм и более, с улучшенной глянцевой поверхностью и хорошими эластичными свойствами
10803-020, 10703-020, 15803-020, 16204-020, 16405-020	выдувание	формование выдувных изделий: а) вместимостью до 10 дм^3
15303-003,12204-003, 15503-004, 16305-005, 17603-006, 10604-007, 16005-008, 17703-010, 16603-011, 17803-015, 10703-020, 10803-020, 15803-020, 16204-020, 16405-020		б) вместимостью до 30 дм^3

Окончание табл. 5

Марка ПЭ	Метод переработки	Применение
15303-003, 10204-003, 15503-004, 16305-005, 17603-006	выдувание	в) вместимостью более 30 дм^3
15303-003, 10204-003, 15503-004, 16305-005, 17603-006, 10604-007		г) с большим сопротивлением к растрескиванию для дезинфицирующих и моющих средств
10703-020, 10803-020, 15803-020, 16204-020,16405-020		д) сосудов и бутылей для химических реактивов
16803-070, 11503-070, 17305-070	ротационное формование	крупногабаритные изделия технического назначения вместимостью свыше 200 дм^3
	спекание	технические изделия
11503-070, 16803-070, 17305-070, 18303-020	экструзия	нанесение на бумагу, ткани и др.
11503-070, 16803-070, 17305-070, 18303-120, 12003-200, 12103-200, 17403-200, 18404-200, 18705-200	напыление	покрытие различных изделий
18203-055, 16803-070, 11503-070, 17305-070, 18303-120, 17403-200, 12003-200, 12103-200, 18404-200, 18705-200	заливка	заливочные компаунды для заполнения деталей электрооборудования
15303-003, 15803-020, 16405-020	экструзия	пленки и пленочные изделия: а) специального назначения
15303-003, 15503-004, 10604-007, 16005-008, 17703-010, 17504-006, 17603-006, 15803-020		б) термоусадочные
15303-003, 15803-020, 16904-040, 17305-070		б) тонкие
17803-015, 16204-020, 10803-020, 15803-020, 11503-070, 10204-003, 15303-003		г) общего назначения (технические для укрытия теплиц, кормов и других сельскохозяйственных нужд), для изготовления мешков под удобрения и др. с/х изделий.

Таблица 6*а*

Нормативные показатели качества ПЭВД для марок 10204-003, 10604-007, 10703-020 и 10803-020.

Показатель	10204-003			10604-007			10703-020			10803-020		
	В с	1с	2с	В с	1с	2с	В с	1с	2с	В с	1с	2с
Код ОКП 221111	0101	0102	0103	0301	0302	0303	0501	0502	0503	0601	0602	0603
В, шт.	2	5	10	2	5	12	2	5	15	2	5	15
ПТР, г/10 мин	0,3 ± 15	0,3 ± 20		0,7 ± 20			2 ± 10	2 ± 15		2 ± 10	2 ± 15	
γ, кг/м^3	923 ± 1			923,5 ± 1,5			918,5 ± 1,5			918,5 ± 1,5		
$Ст_р$, ч	–			–			2,5			–		
$\varepsilon_р$, %	600			550			550			550		
$\sigma_{тр}$, МН/м^2	11,3			10,8			9,3			9,3		
$\sigma_р$, МН/м^2	14,7			14,2			12,2			12,2		
$М_{экстр}$, не более, %	1,4	1,7		1,4	1,7		0,9	1,1		0,9	1,1	

Таблица 6*б*

Нормативные показатели качества ПЭВД для марок 11304-040, 11503-070, 12003-200 и 12103-200

Показатель	11304-040			11503-070			12003-200			12103-200		
	В с	1с	2с	В с	1с	2с	В с	1с	2с	В с	1с	2с
Код ОКП 221111	1001	1002	1003	1101	1102	1103	1401	1402	1403	1501	1502	1503
В, шт.	2	5	10	2	5	10	2	5	10	2	5	10
ПТР, г/10мин	4 ± 15			7 ± 15			20 ± 15			20 ± 15		
γ, кг/м^3	924 ± 10			918 ± 10			917 ± 10			921 ± 10		
$Ст_р$, ч	–			–			–			–		
$\varepsilon_р$, %	–			–			–			–		
$\sigma_{тр}$, МН/м^2	–			–			–			–		
$\sigma_р$, МН/м^2	–			–			–			–		
$М_{экстр}$, не более, %	–			–			–			–		

Таблица 6*в*

Нормативные показатели качества ПЭВД для марок 15503-004, 16305-005, 17603-006, 17504-006

Показатель	15503-004			16305-005			17603-006			17504-006		
	В с	1с	2с	В с	1с	2с	В с	1с	2с	В с	1с	2с
Код ОКП 221111	1801	1802	1803	2401	2402	2402	2501	2502	2503	2601	2602	2603
В, шт.	2	8	30	2	8	30	2	8	30	2	8	30
ПТР, г/10 мин	$0,4 \pm 25$			$0,5 \pm 25$			$0,6 \pm 25$			$0,6 \pm 25$		
γ, кг/м^3	$919 \pm 1,5$			$928,5 \pm 2$			919 ± 2			925 ± 2		
$Ст_р$, ч	10			5			10			1,0		
$\varepsilon_р$, %	600			600			600			600		
$\sigma_{тр}$, МН/м^2	9,8			12,2			9,8			11,8		
$\sigma_р$, МН/м^2	13,7			13,2			13,7			14,2		
$М_{экстр}$, не более, %	0,4			0,4			0,4	0,6		0,4		

Таблица 6*г*

Нормативные показатели качества ПЭВД для марок 16005-006, 17703-010, 16603-011 и 17803-015

Показатель	16005-006			17703-010			16603-11			17803-015		
	В с	1с	2с	В с	1с	2с	В с	1с	2с	В с	1с	2с
Код ОКП 221111	2701	2702	2703	2801	2802	2803	2901	2902	2903	3001	3002	3003
В, шт.	2	8	30	2	8	30	2	8	30	2	8	30
ПТР, г/10 мин	$0,8 \pm 25$			1 ± 20			$1,1 \pm 25$			$1,5 \pm 25$		
γ, кг/м^3	927 ± 2			919 ± 2			$919 \pm 1,5$			919 ± 2		
$Ст_р$, ч	1			–			–			2,5		
$\varepsilon_р$, %	600			600			600			600		
$\sigma_{тр}$, МН/м^2	12,7			9,8			9,3			9,3		
$\sigma_р$, МН/м^2	12,7			12,2			9,5			9,5		
$М_{экстр}$, не более, %	0,4			0,5	0,6		0,4			0,4	0,6	

Таблица 6*д*

Нормативные показатели качества ПЭВД для марок 15803-020, 16204-020, 16405-020 и 18003-030

Показатель	15803-020			16204-020			16405-020			18003-030		
	В с	1с	2с	В с	1с	2с	В с	1с	2с	В с	1с	2с
Код ОКП 221111	3201	3202	3203	3401	3402	3403	3501	3502	3503	3601	3602	3603
В, шт.	2	8	30	2	8	30	2	8	30	5	10	30
ПТР, г/10 мин	2 ± 25			2 ± 25			2 ± 25			3 ± 30		
γ, кг/м^3	919 ± 2			923 ± 2			927 ± 2			918 ± 2		
$Ст_р$, ч	–			–			–			1,5		
$\varepsilon_р$, %	600			600			600			–		
$\sigma_{тр}$, МН/м^2	9,3			10,8			12,7			–		
$\sigma_р$, МН/м^2	9,5			11,3			11,3			–		
$М_{экстр}$, не более, %	0,4	0,6		0,4			0,4			–		

Таблица 6*е*

Нормативные показатели качества ПЭВД для марок 15003-002, 15303-003 и 18103-035

Показатель	15003-002			15303-003			18103-035		
	В с	1с	2с	В с	1с	2с	В с	1с	2с
Код ОКП 221111	1801	1802	1803	2001	2002	2003	3701	3702	3703
В, шт.	2	8	30	2	8	30	5	10	30
ПТР, г/10 мин	$0,2 \pm 30$			$0,3 \pm 30$			$3,5 \pm 30$		
γ, кг/м^3	$919 \pm 1,5$			$920,5 \pm 1,5$			$918,5 \pm 1,5$		
$Ст_р$, ч	500			500			–		
$\varepsilon_р$, %	600			600			–		
$\sigma_{тр}$, МН/м^2	9,8			9,8			–		
$\sigma_р$, МН/м^2	14,2			13,7			–		
$М_{экстр}$, не более, %	0,4			0,4	0,6		–		

Таблица 6*ж*

Нормативные показатели качества ПЭВД для марок 16904-040, 16203-055, 16803-070

Показатель	16904-040			16203-055			16803-070		
	В с	1с	2с	В с	1с	2с	В с	1с	2с
Код ОКП 221111	3801	3802	3803	4001	4002	4002	4101	4102	4103
В, шт.	2	8	30	5	10	30	2	8	30
ПТР, г/10 мин	4 ± 25			$5,5 \pm 25$			7 ± 25		
γ, кг/м^3	$924 \pm 1,5$			918 ± 1			$918,5 \pm 1,5$		

Таблица 6*з*

Нормативные показатели качества ПЭВД для марок 18303-120,17403-200 и 18404-200

Показатель	18303-120			17403-200			18404-200		
	В с	1с	2с	В с	1с	2с	В с	1с	2с
Код ОКП 221111	4401	4402	4403	4501	4502	4503	4601	4602	4603
В, шт.	5	10	30	2	8	30	2	8	30
ПТР, г/10 мин	12 ± 25			20 ± 20			20 ± 20		
ΔПТР, %	± 8	± 12	± 15	± 6	± 12	± 15	± 6	± 12	± 15
γ, кг/м^3	917 ± 1			$919 \pm 1{,}5$			923 ± 2		

Таблица 7*а*

Нормативные показатели качества ПЭВД для различных марок

Показа-тель	XD K 10	WIG 11	WI G 12	XIF 13	WNG 14	WNF 15	WNF 16	WNC 18	WRM 19
ПТР, г/10 мин	0,3	2	2	2	7	7	7	7	20
γ, кг/м^3	923	919	919	921	918	918	918	918	916
$\varepsilon_р$, %	600	600	600	630	500	500	500	530	300
$\sigma_{тр,}$ МН/м^2	12	11	11	11,5	10	10	10	9	8,5
$\sigma_р$, МН/м^2	15,5	13	13	13	10,5	10,5	10,5	11	8,5
$E_р$, МН/м^2	166	149	–	–	–	–	–	–	–
$T_в$, ^{o}C	98	88	88	95	86	86	86	88	–

Таблица 7*б*

Нормативные показатели качества ПЭВД алкатен для различных марок

Показатель	XRM 21	WSG 22	WVG 23	YHG 24	XIK 25	XLF 28	XNF 28	XNF 34
ПТР, г/10 мин	20	70	20	1	2,2	4	9	9
Г, кг/м^3	921	916	915	934	926	924	929	929
$\varepsilon_р$, %	120	120	115	400	650	470	90	90
$\sigma_{тр,}$ МН/м^2	12	8	7	19,5	10,7	13	13,9	13,9
$\sigma_р$, МН/м^2	12	8	7	19,5	11	13	13,9	13,9
$E_р$, МН/м^2	–	–	–	430	–	227	346	346
$T_в$, ^{o}C	88	75	65	114	88	93	99	99

Таблица 7*в*

Нормативные показатели качества ПЭВД алатон для различных марок

Показатели	3и3А	10	10А	12Д	14	16	17	18
ПТР, г/10мин	0,25	2,1	2,1	3	1,8	4	2	2,5
γ, кг/м^3	921	923	923	921	914	923	923	915
$\varepsilon_р$, %	–	–	–	–	–	600	140	400
$\sigma_{тр,}$ МН/м^2	–	–	–	–	–	11,2	9,9	9,1
$\sigma_р$, МН/м^2	–	–	–	–	–	11,9	9,9	9,5
$Н_ш$	–	–	–	–	–	–	–	D 45
$Т_в$, ^oC	–	–	–	–	–	93	92	79
ε	–	–	–	–	–	–	2,3	–
tgδ	–	–	–	–	–	–	0,0005	–
W_{24}, %	–	–	–	–	–	0,015	0,015	0,02
У, %	–	–	–	–	–	–	2,3	–

Таблица 7*г*

Нормативные показатели качества ПЭВД алатон для различных марок

Показатель	20	25	31	34	34а	37
ПТР, г/10 мин	2,2	2,0	0,6	3,0	3,0	12,0
γ, кг/м^3	920	931	930	930	930	930
$\varepsilon_р$, %	600	550	400	410	410	100
$\sigma_{тр,}$ МН/м^2	9,8	11,5	14,7	11,5	11,5	10,6
$\sigma_р$, МН/м^2	14,1	12,3	14,7	14,7	14,7	–
$\sigma_{ср}$, МН/м^2	–	19,6	–	–	–	–
$Е_р$, МН/м^2	–	2460	–	–	–	–
$Н_ш$	–	–	D 55	D 55	D 55	D 55
$\alpha_и$, кДж/м^2	–	Не разр.	–	–	–	–
λ, Вт/м·К	–	0,293	–	–	–	–
$Т_в$, ^oC	96	94	108	107	107	105
$Т_{хр}$, ^oC	–	–60	–	–79	–79	–70
W_{24}, %	–	–	0,01	0,01	0,01	0,01

Таблица 7*д*

Нормативные показатели качества ПЭВД луполен для различных марок

Пока-затель	1820 H	6001 L	6001 H	6001 F	3311 H	2511 R	2034 H	1824 H	1823 H
ПТР, г/10 мин	1,4–1,8	4–6	1,2–1,7	0,7–1	1,2–1,7	1,2–1,6	1,2–1,7	1,2–1,7	1,2–1,7
γ, кг/м^3	926–928	959–961	959–961	958–960	932–934	924–926	920–921	917–918	917–918
$\sigma_{тр,}$ МН/м^2	8,5–9,0	26–28	26–28	26–28	14–15	10,5–11,5	10–11	8,5–9	8,5–9

Окончание табл. 7д

Показатель	1820 H	6001 L	6001 H	6001 F	3311 H	2511 R	2034 H	1824 H	1823 H
$E_р$, МН/м^2	1300	11000	11000	11000	4200	2700	2000	1300	1300
$H_ш$	76	94	96	96	88	82	79	75	75
HB, МН/м^2	15	43	46	49	22	18	16	14	14
ε	2,5	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
tgδ	$4\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$
ρ_v, Ом·см	10^{16}	10^{17}	10^{17}	10^{17}	10^{17}	10^{17}	10^{17}	10^{17}	10^{17}

Таблица 7*е*

Нормативные показатели качества ПЭВД фертен для различных марок

Показатель	ZD	ZS	U	D	Q	S	XX	LXX
ПТР, г/10 мин	0,4	0,7	1,2	2,5	4,5	7	20	70
$\varepsilon_р$, %	83	87	92	103	112	118	129	134
$\sigma_р$, МН/м^2	12,5	11,9	11,3	10,4	9,9	9,4	8,4	7,1
$\sigma_{ср}$, МН/м^2	15,2	14,3	14,0	12,7	12,0	11,4	10,2	8,4
$E_{изг}$, МН/м^2	149	136	132	125	119	114	104	92
$T_{хр}$, ^{o}C	<–77	<–77	–65	–50	–42	–31	–22	–14
$T_р$, ^{o}C	109	104	106	101	97	94	90	85

Таблица 7*ж*

Нормативные показатели качества экструзионных композиций ПЭВД (ТУ 6-05-742-80)

Показатель	175–101, 175–101а	175–102, 175–102а	175–103, 175–103а	175–104, 175–104а	175–105, 175–105а	175–106, 175–106а
ПТР, г/10 мин	0,462–0,721	0,5–0,7	0,5–0,65	0,5–1,33	0,52–0,65	0,43–0,56
γ, кг/м^3	1048–1080	1102–1111	1120–1124	1000–1130	1160–1166	1150–1167
$\sigma_{тр}$, МН/м^2	8,1–9,6	9,5–10,2	8,2–10	9,3–9,7	7,5–10,3	7,0–8,5
$\sigma_р$, МН/м^2	9,7–9,9	9,9–10,2	8,2–11,3	9,3–9,7	7,3–10,3	7,1–8,6
$\varepsilon_{ост}$, %	170–560	200–505	229–568	200–578	226–240	125–545
Нормативные показатели качества экструзионных композиций ПЭВД (ТУ 6-05-742-80)						
Показатель	168–101, 168–101а	168–102, 168–102а	168–103, 168–103а	168–104, 168–104а	168–105, 168–105а	168–106, 168–106а
ПТР, г/10 мин	7,51	7,49	7,55	7,82	7,37	7,26
γ, кг/м^3	1020	1050	1100	1200	1200	1200
$\sigma_{тр}$, МН/м^2	10,1	10,1	10,1	10,1	10,4	10,1
$\sigma_р$, МН/м^2	9–10	9–10	9–10	9–10	7–10	7–10
$\varepsilon_{ост}$, %	220	234	162	162	180	140

Таблица 8

Влияние содержания наполнителя на свойства ПЭВД

Показатель	Содержание карбоната кальция, %		Содержание СВ, %		Содержание технического углевода (сажи), %	
	4,8	16,6	16,6	33,3	4,8	16,6
$\sigma_р$, МН/м^2	13,3	10,5	13,5	19,1	9,6	12,1
$\varepsilon_р$, %	590	630	28	16,5	460	99
$E_р$, МН/м^2	210	236	457	720	221	280
$T_{0,45}$, °С	38	38	61	84	47	50
НВ, МН/м^2	4,8	4,9	5,4	–	4,7	5,0

Таблица 9

Влияние красителей на электрические свойства ПЭВД*

Краситель	Концентрация	Зольность, %	$tg\delta \cdot 10^4$	ε	$E_{пр}$, кВ/мм
Пигмент голубой фталоцианиновый	0,05	–	4,4	2,3	49,7
Лак красный ЖБ	0,05	–	4,7	2,3	47,0
Кадмий лимонный	0,1	0,120	3,9	2,3	52,4
Кадмий желтый средний	0,1	–	4,4	2,3	48,7
Кадмий красный светлый	0,1	–	4,7	2,3	48,7
Оксид хрома	0,1	–	5,3	2,3	45,0
Диоксид титана	0,1	–	5,0	2,3	56,1
*Во всех случаях миграция отсутствует					

ПЭВД широко применяется в самых различных отраслях: электротехнической промышленности для формования изоляции проводов и кабелей, химической – для антикоррозионной защиты металлов, в производстве товаров широкого потребления – изготовления тары, упаковочных материалов, игрушек и т. п.

ПЭВД перерабатывают литьем под давлением при следующих параметрах: $160 < T_л < 260$ °С, $60 < p_{уд} < 120$ МПа, $10 < t_п < 30$ с, $20 < T_ф < 60$ °С; экструзией в напорные трубы: $160 < T_л < 220$ °С; экструзией в безнапорные трубы и профильные изделия: $140 < T_л < 170$ °С; экструзионным наложением изоляции проводов и кабелей: $150 < T_л < 220$ °С; покрытием (ламинированием) бумаги: $150 < T_л < 170$ °С; прессованием: $130 < T_п < 170$ °С, $3 < p_{уд} < 7$ МПа.

Гранулы ПЭВД размером (2–4) мм х 8 мм имеют насыпную плотность от 500 до 550 кг/м^3.

2.2. Полиэтилен низкого давления

Торговое название: ПЭВП (РФ); ги-факс, супер-дайлан, бакелит (США); карлон (Великобритания); хостален G (Германия); монлен (Италия), манолен (Франция); хей жекс (Япония).

В промышленности ПЭНД получают ионно-координационной полимеризацией этилена на катализаторах Циглера – Натта при 80 °С и давлении от 0,3 до 0,5 МПа. В макромолекулах полимера, получаемого по данному методу, содержится меньшее по сравнению с ПЭВД количество коротких боковых ответвлений, которые располагаются друг от друга на расстоянии примерно 250–1000 углеродных атомов основной цепи. Полимерная цепь и боковые ответвления заканчиваются метильными группами: на каждую тысячу углеродных атомов приходится от 3 до 6 CH_3–групп. Макромолекулы ПЭНД содержат также ненасыщенные связи.

ПЭНД является неполярным кристаллическим полимером (степень кристалличности составляет от 70 до 80 %), с температурой плавления от 120 до 125 °С. ММ промышленных марок колеблется от 50 до 800 тыс. По достижении ММ 2000 тыс. ПЭНД теряет текучесть (высокомолекулярный ПЭНД или ВМПЭНД). Такой полимер перерабатывается прессованием.

В процессе кристаллизации в ПЭНД образуются надмолекулярные кристаллические структуры – сферолиты диаметром от 1 до 20 мкм (в случае ПЭВД такие образования не превышают 10 мкм). Размер сферолитов существенно зависит от скорости и равномерности охлаждения изделий. При растяжении в поле механических сил сферолитная структура твердого термопласта трансформируется в фибриллярную, ориентированную в направлении приложения нагрузки. Поэтому физико-механические свойства изделий из ПЭНД существенно зависят от режима формования.

ПЭНД более устойчив к воздействию растворителей, жидких и газообразных агрессивных веществ, чем ПЭВД. Тем не менее, для повышения технологических и эксплуатационных показателей свойств в ПЭНД вводят термосветостабилизаторы и антиоксиданты. Практически для стабилизации ПЭНД применяются те же стабилизаторы, что и для ПЭВД.

ПЭНД представляет собой конструкционный материал общетехнического назначения с гораздо более высокими физико-механическими показателями, теплостойкостью, твердостью, жесткостью, морозостойкостью, чем ПЭВД, поэтому материалоемкость изделий на его основе в 1,2–1,4 раза ниже. Диэлектрические свойства ПЭВП и ПЭНП близки, однако присутствие в ПЭНД остатков катализатора несколько снижает

высокочастотные характеристики полимерной изоляции. Наличие следов катализатора не позволяет рекомендовать ПЭНД для формования изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, без специальной обработки. ПЭНД более склонен к растрескиванию под влиянием напряжений и поверхностно-активных веществ, чем ПЭВД.

ПЭНД выпускается в соответствии с ГОСТ 16338-85. Марки 20108-001, 20208-002, 20308-005, ..., 21008-075 вырабатываются из полимера, полученного полимеризацией этилена в суспензии, а 271-70, 271-82, ..., 277-95 – в газовой фазе.

Условное обозначение марок ПЭНД аналогично обозначению марок ПЭВД (см. выше), однако после названия полимера ставится цифра 2, указывающая на то, что синтез полимера проводится при низком давлении; следующие далее цифры соответствуют добавкам, вводимым в базовую марку суспензионного ПЭНД (01 – антикоррозионная добавка; 03 –антикоррозионная добавка, светостабилизатор; 04, 07, 15 – антикоррозионная добавка, термостабилизатор; 11, 12, 17, 20, 23 – антикоррозионная добавка, термостабилизатор, светостабилизатор). В случае газофазного ПЭНД цифры соответствуют вводимым добавкам: термостабилизатор (70, 73, 82, 85, 95); термостабилизатор, светостабилизатор (71, 75, 79-81, 84).

ПЭНД используется в тех же отраслях промышленности, что и ПЭВД: для формования технических изделий, пленок, тары, антикоррозионных покрытий и т. п. Назначение и методы переработки ПЭНД приведены в табл. 10, нормативные показатели качества – в табл. 10а–з. Показатели свойств композиций газофазного ПЭНД, ПЭНД, выпускаемого по ТУ 6-05-1870-79 и по ТУ 6-11-0206368-93 – в табл. 10.

Таблица 10

ПЭНД и методы его переработки

Марка ПЭНД	Применение	Метод переработки
20108-001 20208-002	листы, плиты	прессование
20308-005	напорные трубы	экструзия
20308-005 20408-007 20508-007 20608-012 20708-016 20808-024	профильно-погонажные изделия	
20308-005 20408-007 20505-007 20608-012	фитинги	литье под давлением

Продолжение табл. 10

Марка ПЭНД	Применение	Метод переработки
20608-012 20708-016 20808-024 20908-040 21008-075	изделия с толщиной стенок от 3 мм и более	то же
20908-040 21008-075	крупногабаритные изделия с толщиной стенок 3 мм и более	то же
21008-075	крупногабаритные изделия с толщиной стенок от 1,5 мм и более и малогабаритные изделия с толщиной стенок 0,5 мм и более	то же
20408-007 20508-007	для формирования выдувных изделий вместимостью 30 л и более	выдувание
20608-012	для формирования выдувных изделий вместимостью до 30 л	то же
20708-016	для формирования выдувных изделий вместимостью до 15 л	то же
20808-024	для формирования выдувных изделий вместимостью до 10 л	то же
20908-040	для формирования выдувных изделий вместимостью до 2 л	то же
20608-012 20708-016 20808-024 20908-040 21008-075	покрытие различных изделий	напыление
21008-075	покрытие бумаги, ткани и другие	экструзия
20808-024	пленки	экструзия (плоско-щелевой метод)
20808-024 209-08-040	листы	экструзия
20908-040	электротехнические изделия	литье под давлением экструзия
271-70 271-82 271-83 273-71 273-81	технические изделия, в том числе электротехнические	экструзия
273-71 273-79 273-80 273-81	профильно-погонажные изделия	

Окончание табл. 10

Марка ПЭНД	Применение	Метод переработки
273-79	напорные трубы и соединительные детали	то же
273-73	композиции с техническим углеродом, предназначенные для изготовления изоляционных лент газопроводов	то же
276-73 276-75 276-83 276-84 276-85 276-95	технические изделия, в том числе листы	то же
276-73	изделия культурно-бытового назначения и хозяйственного обихода	выдувание
276-73 276-75 276-83 276-84 276-85 276-95	для выдувания изделий вместимостью до 10 л	то же
276-73 276-75 276-83 276-84 276-85 276-95	малогабаритные технические изделия массой до 250 г	литье под давлением
276-73	изделия культурно-бытового назначения и хозяйственного обихода	то же
276-84	для дисков тросодискового транспортера кормораздатчиков	литье под давлением
276-73 276-75 276-83 276-84 276-85 276-95	крупногабаритные изделия массой свыше 250 г	то же
277-73	изделия культурно-бытового назначения и хозяйственного обихода	то же

Таблица 10*а*

Нормативные показатели качества ПЭНД и композиций на основе газофазного ПЭНД для марок 20108-001, 20208-002, 20308-005 и 20408-007

Показатель	20108-001		20208-002		20308-005		20408-007	
	Пкк		Пкк		Пкк		Пкк	
	1 с	2 с	1 с	2 с	1 с	2 с	1 с	2 с
Код ОКП 221112 01	0102	0103	0202	0203	0302	0303	0402	0403
В, шт.	50	Не норм.	50	Не норм.	50	Не норм.	50	Не норм.
Л, %	0,15	0,25	0,15	0,25	0,15	0,25	0,15	0,25
З, %	0,025	0,050	0,025	0,050	0,025	0,050	0,025	0,050
ПТР, г/10 мин	до 0,1		0,1–0,3		0,3–0,6		0,5–0,9	
ΔПТР, %	Не нормируется		± 20	± 25	± 20	± 25	± 20	± 25
γ, кг/м^3	949–953		949–953		949–953		949–954	
$Ст_р$, ч	500		500		200		100	
$Ст_о$, ч	Для всех марок 6							
$\varepsilon_р$, %	800–500		700–400		700–400		700–400	
$\sigma_{тр}$, МН/м^2	25–24,5		25,5–21,5		24,5–21,5		24,5–21,5	
$Е_{изг}$, МН/м^2	637–685		640–706		667–735		686–755	
$Т_{хр}$, ^{o}С	–150		–140		–140		–135	

Таблица 10*б*

Нормативные показатели качества ПЭНД и композиций на основе газофазного ПЭНД для марок 20508-007, 20608-012, 20708-016, 20808-024

Показатель	20508-007		20608-012		20708-016		20808-024	
	Пкк		Пкк		Пкк		Пкк	
	1 с	2 с	1 с	2 с	1 с	2 с	1 с	2 с
Код ОКП 221112 01	0502	0503	0602	0603	0702	0703	0802	0803
В, шт.	50	Не норм.	50	Не норм.	50	Не норм.	50	Не норм.
Л, %	0,15	0,25	0,15	0,25	0,15	0,25	0,15	0,25
З, %	0,025	0,050	0,025	0,050	0,025	0,050	0,025	0,050
ПТР, г/10 мин	0,5–0,9		0,9–1,5		1,2–2,0		1,8–3,0	
ΔПТР, %	±15	±25	±15	±20	±15	±20	±15	±20
γ, кг/м^3	Для всех марок 949-954							
$Ст_р$, ч	Не норм.		50		24		24	
$Ст_о$, ч	Для всех марок 6							
$\varepsilon_р$, %	700–400		700–300		–	–	–	–
$\sigma_{тр}$, МН/м^2	24,5–21,5		24,5–21,5		–	–	–	–
$Е_{изг}$, МН/м^2	686–755		653–784		–	–	–	–
$Т_{хр}$, ^{o}С	–135		–135		–	–	–	–

Таблица 10*в*

Нормативные показатели качества ПЭНД и композиций на основе газофазного ПЭНД для марок 20908-040, 21008-075

Показатель	20908-040		21008-075	
	Пкк		Пкк	
	1 с	2 с	1 с	2 с
Код ОКП 221112 01	0902	0903	1002	1003
В, шт.	50	Не норм.	50	Не норм.
Л, %	0,10	0,15	0,10	0,15
З, %	0,015	0,025	0,015	0,025
ПТР, г/10мин	3,0–5,0		5,0–10,0	
ΔПТР, %	± 10	± 15	± 10	± 15
γ, кг/м ^{3}	Для всех марок 949–955			
$Ст_р$, ч	784–833		784–850	
$Ст_о$, ч	6	Не норм.	Не норм.	Не норм.
$\varepsilon_р$, %	600–250		220–200	
$\sigma_{тр}$, МН/м ^{2}	23,1–21		23,0–21,0	
$Т_{хр}$, ^oC	–120		–80	

Таблица 10*г*

Нормативные показатели качества ПЭНД и композиций на основе газофазного ПЭНД для марок 271-70, 271-82, 271-83, 273-70, 271-79, 271-80, 273-73, 273-81

Показатель	271-70, 271-80, 271-83		273-70, 271-79, 271-80		273-73		273-81	
	Вкк	Пкк	Вкк	Пкк	Вкк	Пкк	Вкк	Пкк
	В с	1 с	В с	1 с	В с	1 с	В с	1 с
В, шт.	5	20	Не норм.		5	20	Не норм.	
Л, %	0,09	0,10	0,09	0,10	0,09	0,10	0,09	0,10
З, %	0,04	0,06	0,04	0,06	0,04	0,06	0,04	0,06
ПТР, г/10 мин	0,45–0,65	0,40–0,65	0,30–0,50	0,30–0,55	0,4–0,65		0,3–0,55	
ΔПТР, %	± 8	± 18	± 10	± 18	± 10	± 18	± 10	± 18
$ПТР_{21.6}/ПТР_5$	Не норм.		20–45		Не норм.		Не норм.	
γ, кг/м ^{3}	950–955		957–964		950–955		955–960	
$Ст_р$, ч	–		–		–		10	
$Ст_о$, ч	–		–		–		500	
$\varepsilon_р$, %	700	700	700	550	700	450	700	550
$\sigma_{тр}$, МН/м^2	22,6	22,6	21,6	21,6	22,6	22,6	22,6	22,6
$Е_{изг}$, МН/м^2	–		–		860–880		685–880	
$Т_{хр}$, ^oC	–		–		–70		–120	

Таблица 10*д*

Нормативные показатели качества ПЭНД и композиций на основе газофазного ПЭНД для марок 276-73, 276-83, 276-84, 276-85, 276-95, 276-75, 277-73, 277-83, 277-84, 277-85, 277-95, 277-75

Показатель	276-73 276-83 276-84	276-85 276-95	276-75		277-73 277-83 277-84	277-85 277-95	277-75	
	Вкк	Пкк	Вкк	Пкк	Вкк	Пкк	Вкк	Пкк
	В с	1 с	В с	1 с	В с	1 с	В с	1 с
В, шт.	5	20	Не норм.		5	20	Не норм.	
Л, %	0,09	0,10	0,09	0,10	0,09	0,10	0,09	0,10
З, %	0,03	0,45	0,03	0,45	0,03	0,45	0,03	0,45
ПТР, г/10 мин	2,6–3,2		2,6–3,2		17,0–25,0		17,0–25,0	
ΔПТР, %	± 10	± 18	± 10	± 18	± 10	± 15	± 10	± 15
$ПТР_{21.6}/ПТР_5$	Для всех марок не нормируется							
γ, кг/м ^{3}	958–963		Не норм.		958–964		Не норм.	
$Ст_р$, ч	30	30	Не норм.		–		Не норм.	
$Ст_о$, ч	8	10	Не норм.		–		Не норм.	
$ε_р$, %	700	700	550	450	10–200	10–200	Не норм.	
$σ_{тр}$, МН/м ^{2}	25,5	25.5	25,5	25,5	27–31,4	27–31,4	Не норм.	
$Е_{изг}$, МН/м^2	780–1180		780–1180		830–1230	830–1230	–	
$Т_{кр}$,^{o}С	–70		–70		–50	–50	–	

Таблица 10*е*

Нормативные показатели качества на основе ПЭНД (ТУ 6-05-1870-79) для марок 270-76, 271-70, 272-74, 272-75, 273-71, 274-73, 275-73

Показатели	270-76	271-70	272-74	272-75	273-71	274-73	275-73
γ, кг/м ^{3}	951–956	950–955	953–957	–	959–967	956–971	959–964
ПТР, г/10 мин	5,0–7,0	0,07–0,12	0,3–0,55	0,3–0,55	0,3–0,5	0,15–0,28	0,65–0,80
$Т_{пл}$, °С	Для всех марок 125–130						
$Т_{кр}$, °С	Для всех марок от –120 до –140					от –70 до –140	
$σ_{тр}$, МН/м^2	21	23	23	23	23	26	26,0
$σ_р$, МН/м^2	22,5	22	21	21	21	24	22,0
$ε_{отн}$, %	500	450	450	450	550	450	450
$Ст_р$, ч	–	500	100	100	500	10	10
$Ст_о$, ч	–	6	–	–	6	–	–
$Ст_ф$, ч	–	–	–	–	240	–	–
$Tgδ_{10}^6$	–	0,0002	–	–	–	–	–
$ε_{10}^6$	–	2,4	–	–	–	–	–
$Е_{пр}$, кВ/мм	–	35	–	–	–	–	–

Окончание табл. 10е

Показатели	270-76	271-70	272-74	272-75	273-71	274-73	275-73
Применение	полые изделия вместимостью до 200 л	изоляция кабеля и проводов	полые изделия вместимостью до 60 л	полые изделия вместимостью до 60 л	изоляция проводов и кабелей, трубы	листы, моноволокно	пленки
Метод переработки	экструзия и выдувание	экструзия	экструзия и выдувание	экструзия и выдувание	экструзия	экструзия	экструзия

Таблица 10*ж*

Нормативные показатели качества на основе ПЭНД (ТУ 6-05-1870-79) для марок 275-75, 276-73, 276-75, 277-73, 277-75, 278-72, 279-73

Показатели	275-75	276-73	276-75	277-73	277-75	278-72	279-73
γ, кг/м^3	959–964	959–964	–	960–965	960–965	953–957	–
ПТР, г/10 мин	0,65–0,80	0,65–0,80	0,65–0,80	5,0–7,0	5,0–7,0	11–15	–
$T_{пл}$, ^oC	Для всех марок 125–130						
$T_{кр}$, ^oC	от –70 до –140	от –70 до –140	от –70 до –140	от –50 до –70	от –50 до –70	от –50 до –70	от –50 до –70
$\sigma_{тр}$, МН/м^2	26,0	26,0	26,0	–	–	–	–
$\sigma_р$, МН/м^2	22,0	24,0	24,0	–	–	–	–
$\varepsilon_{отн}$, %	450	450	450	–	–	–	–
$Ст_р$, ч	–	10	10	–	–	–	–
Применение	пленки	тонко- и толстостенные изделия вместимостью до 10 л	тонко- и толстостенные изделия вместимостью до 10 л	мало и крупногабаритные изделия	мало и крупногабаритные изделия	крупногабаритные толстостенные изделия с повышенной ударопрочностью	толстостенные мало- и крупногабаритные изделия
Метод переработки	экструзия	экструзия и выдувание	экструзия и выдувание	литье под давлением	литье под давлением	литье под давлением	литье под давлением

Таблица 10*з*

Нормативные показатели качества ПЭНД (ТУ 6-11-0206368-93)

Показатель	PE4EC-01B, PE6EC-01B	PE4EC-02B PE6EC-02B	PE4EC-03 PE6EC-03	PE4EC-04S PE6EC-04S
ПТР, г/10 мин	10–14	10–14	10–14	10–14
$ПТР_{21,6}/ПТР_5$	20–30	20–30	18–28	18–28
γ, кг/м ^{3}	952–958	946–950	944–948	94–948
$\varepsilon_р$, %	600	600	–	–
$\sigma_р$, МН/м^2	24,5	27,4	–	–
$\sigma_{тр}$, МН/м^2	20,6	20,6	–	–
$\varepsilon_{10}{}^6$	2,5	2,4	2,4	2,4
$tg\delta_{10}{}^6$	$7\cdot10^{-4}$	$7\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$
$E_{эл}$, кВ/мм	30	35	35	35

ПЭНД перерабатывают литьем под давлением при следующих параметрах: $180 < T_л < 280$ °С, $70 < p_{уд} < 120$ МПа, $30 < T_ф < 80$ °С; экструзией в напорные трубы: $170 < T_э < 220$ °С; экструзией в пленки: $160 < T_э < 200$ °С; экструзионным наложением изоляции проводов и кабелей $220 < T_э < 300$ °С; прессованием: $180 < T_п < 210$ °С, $7 < p_{уд} < 10$ МПа.

Гранулы ПЭНД размером (2–4) мм × 8 мм имеют насыпную плотность от 500 до 550 кг/м^3.

2.3. Полиэтилен среднего давления

Торговое название: фортифлекс, грэкс, марлекс (США).

ПЭСД – линейный, гибкоцепной полимер со строением звена, аналогичным строению звена макромолекулы ПЭВД.

В промышленности ПЭСД получают полимеризацией этилена в растворителе в присутствии оксидов кобальта, молибдена и вольфрама при температуре 130–170 °С и давлении от 3,5 до 4,0 МПа.

Разветвленность ПЭСД еще меньше, чем ПЭНД, короткие боковые ответвления встречаются не чаще, чем через 250 атомов углерода основной цепи, а количество метальных групп на концах основной и боковых цепей не превышает 3 на 100 атомов углерода. Благодаря гибкости основной цепи и практическому отсутствию боковых ответвлений ПЭСД обладает наибольшей среди ПЭ плотностью – от 950 до 976 кг/м^3. Его температура плавления 128–132 °С. ММ промышленных марок ПЭСД колеблется от 70 до 400 тыс.

Химическая стойкость и физико-механические показатели свойств ПЭСД выше, чем ПЭВД и ПЭНД, а диэлектрические и теплофизические практически аналогичны свойствам ПЭНД.

ПЭСД является конструкционным материалом общетехнического назначения. Для формования трубных систем и соединительных деталей газораспределительных сетей выпускается композиция ПЭСД, соответствующая ТУ 2243-046-00203521-98. Условное обозначение марки композиции включает сокращенное название полимера, значение минимальной длительной прочности, первую букву сомономера этилена и через дефис – рецептуру термосветостабилизатора. Например, композиция сополимера этилена с бутиленом, имеющая минимальную длительную прочность 80, стабилизированная по рецептуре 275, обозначается так: ПЭ 80Б-275.

2.4. Сополимер этилена с изобутиленом (кабельный полиэтилен)

Кабельный ПЭ представляет собой композиционный материал на основе ПЭВД (ПЭНД) и изобутилена, вводимого для повышения стойкости термопласта к растрескиванию, и предназначен для нанесения изоляции и защиты проводов и кабелей. Выпускается он в соответствии с ГОСТ 16336-77 в виде гранул размером от 2 до 5 мм (содержание гранул выше 5–8 мм допускается не более 0,25 %). Условное обозначение марки кабельного ПЭ включает указание марки ПЭВД (ПЭНД) и через дефис – рецептуры стабилизирующей добавки. Например, кабельный ПЭ на основе ПЭВД базовой марки 10204-003, стабилизированный термосветостойкой добавкой рецептуры 10, 1 сорта обозначается так: ПЭ 102-10К, сорт 1, ГОСТ 16336-77.

2.5. Хлорсульфированный полиэтилен

Торговое название: ХСПЭ, ПХС (РФ); хайпален (США). ХСПЭ и ПХС представляют собой линейные, разветвленные полимеры со строением звена макромолекулы: $-(CH_2CH_2CH_2CHC1CH_2CH_2CH_2)_{12}-CH-$
$S0_2C1$

Макромолекула хлорсульфированного полиэтилена (ПХС) имеет конформацию статистического клубка. Параметр растворимости составляет 17,5 $(МДж/м^3)^{0,5}$.

В промышленности ХСПЭ получают обработкой ПЭВД, а ПХС – ПЭНД в растворе тетрахлорида углерода хлором и сернистым ангидридом (сульфохлорированием). Появление в макромолекуле хлорсульфоновых групп и атомов хлора нарушает ее регулярность, затрудняет кристаллизацию и способствует превращению кристаллического полимера в аморфный, находящийся при комнатной температуре в высокоэластическом состоянии. Содержание хлора в промышленных марках ХСПЭ и ПХС составляет от 25 до 45 %, серы – от 0,8 до 2,2 %. В макромолекуле ХСПЭ одна хлорсульфоновая группа приходится на 90, а один атом хлора – на 7–8 атомов углерода основной цепи. Наличие хлорсульфоно-

вых групп обусловливает склонность ХСПЭ к пространственному структурированию (сшиванию, вулканизации) полимера.

Вулканизаты ХСПЭ и ПХС устойчивы к действию минеральных и органических кислот, в том числе окисляющих. Они превосходят вулканизаты хлорированных каучуков по тепло-, водо-, износостойкости, способности сохранять цвет, стойкости к кислородному и озонному старению. Длительная работоспособность резины из ХСПЭ и ПХС сохраняется в интервале температур от –60 до 180 °С. Деструкцию изделий из ХСПЭ и ПХС вызывают дымящаяся азотная кислота, а также уксусная кислота и тетрахлорид углерода.

ХСПЭ и ПХС являются конструкционным материалом общетехнического назначения, используемым в химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности для изготовления резинотехнических изделий (прокладок, манжет, шлангов и т. п.), антикоррозионных покрытий гальванических ванн и металлических емкостей, в автомобильной – для изготовления светлых боковин шин, для совмещения с другими каучуками, в электротехнической – для изоляции проводов и создания внешней оболочки кабелей. Из ПХС формуют износо- и коррозионностойкие покрытия для полов, цветную подошву обуви. Основные показатели свойств ХСПЭ приведены в табл. 11.

Таблица 11

Показатели основных свойств ХСПЭ и сэвилена (сополимера этилена с этилацетатом)

Показатель	Хлорсульфированный ТУ 6-01-1116-79	Сэвилен		
		11507-375	11808-1750	11104-030
ПТР, г/10 мин	–	25–70	100–300	1–5
γ, кг/м^3	1110	944	950	930
$\varepsilon_р$, %	500	800–700	–	–
$\sigma_р$, МН/м^2	21,5	12–8	4–5	12–15
$Н_ш$	70	85	76	98
$Т_{хр}$, °С	–56	–50	–	–100
$Т_в$, °С	–	50	30	96
ε_{10}^3	5–7	2,8	3,0	2,4
$tg\delta_{10}^3$	0,025	0,03	0,05	0,015
ρ_v, Ом·см	10^{14}	–	–	–
$Е_{эл}$, кВ/мм	16–24	32	33	35
λ, Вт/мК	0,113	–	–	–

2.6. Производные этилена

При сополимеризации этилена с пропиленом, бутиленом и другими олефинами получают линейные полимеры плотностью от 930 до 940 кг/м^3 (средняя) или менее 930 кг/м^3 (низкая), содержащие от 0,2 до 3,0 % сополимера. Эти модификации ПЭ сочетают достоинства ПЭВД и ПЭНД. Так, пленки из сополимеров этилена средней плотности по внешнему виду (шероховатости и мутности) напоминают бумагу, но по прочностным показателям отвечают ПЭНД, а по эластичности – ПЭВД. Пленки из модифицированного ПЭНП эластичны, подобно пленкам из ПЭВД, и обладают гораздо большей прозрачностью.

Сополимеры этилена с бутиленом (бутеном-1, бутиленом) выпускаются в соответствии с ТУ 6-05-041-018–84 и имеют ММ от 30 до 800 тыс. Они являются конструкционным материалом общетехнического назначения. Модифицированный ПЭ средней плотности имеет плотность 935 кг/м^3 и обладает высокой ударной вязкостью – 50 кДж/м^2, разрушающим напряжением при растяжении от 18 до 25 МН/м^2, относительным удлинением при разрыве не менее 800 %, стойкостью к растрескиванию выше 600 ч, показатель текучести расплава от 0,2 до 1,5 г/10 мин.

С увеличением содержания бутилена или увеличением длины его углеводородной цепи степень кристалличности, плотность, жесткость, твердость и прозрачность пленок уменьшаются.

Сополимер с этилацетатом (сэвилен) выпускается в США под торговым названием ультрадур, монтотел, цитафикс, акрофлекс, ацсополимер, в Германии – алкатен VIG, луполен V, винтатен VAE.

Промышленные марки сэвилена содержат от 2 до 30 % винилацетата и имеют ММ от 30 до 500 тыс. Он представляет собой прозрачный, эластичный, конструкционный материал общетехнического назначения с высокой адгезией к металлам. По своим свойствам СЭВА приближаются к свойствам пластиката ПВХ и каучуков.

3. Полиэтилентерефталат

Торговое название: лавсан (РФ), майлар, дакрон, терилен (США), мелинекс, терилен (Великобритания), хостафан (Германия).

ПЭТФ – сложный полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля со строением звена макромолекулы. Макромолекула ПЭТФ имеет конформацию статистического клубка. Параметр растворимости составляет 20,7 (кДж/м^3)^{0,5}, критическое поверхностное натяжение смачивания 43 МН/м^2, показатель преломления 1,574.

В промышленности ПЭТФ получают в две стадии. На первой проводят переэтерификацию диметилтерефталата этиленгликолем с получением дигликоль-терефталата, а на второй осуществляют его поликонденсацию.

ПЭТФ является слабополярным, аморфно-кристаллическим (степень кристалличности от 40 до 45 %), прозрачным ($К_{пр}$ больше 90 %), медленно кристаллизующимся вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия полимером с температурой плавления 255–265 °С, температурой стеклования аморфных областей 80 °С и температурой деструкции 380 °С. ММ промышленных марок колеблется от 20 до 40 тыс. Для изготовления пленок и листов используют промышленные марки ПЭТФ с ММ от 23 до 26 тыс.

Термостойкость ПЭТФ в расплаве сохраняется до 280–290 °С. Выше 300 °С протекает весьма интенсивная термоокислительная деструкция, которая сопровождается разрывом сложноэфирных связей, появлением карбоксильных и винил-эфирных групп и выделением продуктов деструкции – ацетальдегида (80 %), диоксида углерода (9 %), оксида углерода (8 %), этилена (2 %), воды, метилбензола и пр. (1 %). ПЭТФ стабилизируют замещенными фенолами, ароматическими аминами, производными фосфорной кислоты и т. п. Для улучшения условий переработки и модификации свойств в ПЭТФ вводят ПЭ, ПА и другие термопласты.

При комнатной температуре ПЭТФ устойчив к действию бензина, керосина, нефти, спиртов, кетонов, различных растворителей, воды, 100%-ой фосфорной кислоты, 70%-ой серной кислоты, 80%-ой муравьиной, 30%-ой уксусной, 5%-ой соляной кислоты, растворам отбеливающих веществ даже при повышенных температурах (до 60 °С). Концентрированная серная кислота растворяет и гидролизует ПЭТФ до терефталевой кислоты. Он не стоек к щелочам, которые при температуре выше 40 °С гидролизуют ПЭТФ с образованием солей терефталевой кислоты и этиленгликоля. Гидролиз изделий из ПЭТФ происходит и при кипячении в растворе соды.

ПЭТФ не гигроскопичен и обладает высокими физико-механическими и диэлектрическими показателями (табл. 12). Стабильность свойств сохраняется в интервале температур от –60 до 170 °С. Еще более высокие диэлектрические показатели имеет сложный эфир бутиленгликоля и терефталевой кислоты – ПБТФ.

ПЭТФ является конструкционным материалом общетехнического и инженерно-технического назначения. Применяется для формования листов и пленок, товаров культурно-бытового назначения, деталей антифрикционного, электроизоляционного и конструкционного назначения в радио- и электротехнике, машиностроении. Допущен для формования изделий для хранения напитков и продуктов. Пленки из ПЭТФ легко поддаются металлизации алюминием, цинком, оловом, нанесению печати, окрашиванию, дублированию с полиэтиленовыми пленками и армированию волокнами.

Детали из ПЭТФ свариваются ультразвуком или склеиваются. Листовой ПЭТФ перерабатывают в прозрачные изделия пневмовакуумформованием.

Нормативные показатели качества ПЭТФ приведены в табл. 12.

Таблица 12

Нормативные показатели качества ПЭТФ и ПБТФ

Показатель	ПЭТФ пленочный	Литьевой ПЭТФ 030110 ТУ 6-05-830-76	ПБТФ ТУ 6-05-1117-77
γ, кг/м^3	1380–1400	1300–1320	1310
n^{25}_D, ^oC	1,574	–	–
$T_{пл}$, ^oC	255–265	–	255
T_c, ^oC	70–80	–	–
$T_{раб}$	–	–	От –60 до 150
$\sigma_р$, МН/м^2	140–290	50–70	30
σ_c, МН/м^2	–	80–100	–
$\sigma_{изг}$, МН/м^2	–	74–90	84
$\varepsilon_{р,\%}$	60–180	–	150–300
a, кДж/м^2	–	15–30	–
a', кДж/м^2	–	–	4–6
$c_р$, Дж/моль·К при 20–60 ^oC при 90–200 ^oC при 270–290 ^oC	 1,129–1,289 1,575–1,839 1,599–2,074	 – – –	 – – –
HB, МН/м^2	–	95–110	–
$E_р$, МН/м^2	3500–4500	–	–
ρ_V, Ом см	10^{16}–10^{17}	10^{16}–10^{17}	10^{16}
ρ_S, Ом	10^{14}	–	–
ε_{10^6}	2,8–2,9	3,0–3,5	3,3
$tg\delta_{10^6}$	0,018	0,01–0,02	0,005
$E_{эл}$, кВ/мм	14–25	12–17	20
W_{24}, % W_x, %	0,6 0,6–0,7	– –	–
У, %	0,6	1,2–1,5	0,2–0,6
X	0,14	–	–

ПЭТФ выпускается в соответствии с ТУ 6-06-415-73, а также ТУ 6-05-830-76 (ПЭТФ литьевой) на основе ПЭТФ, модифицированного ПЭ, и ТУ 8-05-1118-77 на основе ПЭТФ, модифицированного ПА-6 с добавкой красителя (в виде гранул). ПЭТФ перерабатывается литьем под давлением при следующих параметрах: $245 < T_л < 250$ °С, $80 < p_{уд} < 100$ МПа, $20 < t_р < 30$ с, $30 < t_{охл} < 60$ с, $60 < T_Ф < 110$ °С.

Для производства оболочек кабелей и других изделий электроизоляционного назначения применяется ПБТФ, выпускаемый

по ТУ 6-05-1117-77 (табл. 12). Он перерабатывается литьем под давлением при следующих параметрах: $230 < T_л < 260$ °С, $80 < P_{уд} < 100$ МПа, $15 < t_р < 20$ с, $20 < t_{охл} < 30$ с, $60 < T_Ф < 110$ °С.

Гранулы ПЭТФ (ТУ 6-06-415-73) размером (2–4) мм × (1–5) мм имеют насыпную плотность от 750 до 800 кг/м^3. Перед переработкой гранулы ПЭТФ и ПБТФ необходимо высушивать до влагосодержания не более 0,02 % в течение 6–8 ч при 115–125 °С под вакуумом при остаточном давлении от 1,3 до 0,67 кПа.

ПЭТФ производится на: АООТ «Владимирский химзавод», г. Владимир; ООО «Олента», г. Москва; фирме «Дюпон», отделение в Москве.

4. Фторопласты

Фторопласты представляют собой фторпроизводные этилена. Наибольшее применение в промышленности нашли гомополимеры тетрафторэтилена и трифторхлорэтилена, а также их сополимеры с фторолефинами и олефинами.

4.1. Политетрафторэтилен

Торговое название: фторолон-4, фторопласт-4 (РФ), тефлон (США).

ПТФЭ – линейный, гибкоцепной полимер со строением звена макромолекулы: $–CF_2–CF_2–$.

Макромолекула ПТФЭ имеет конформацию спирали. Параметр растворимости 12,7 (МДж/м^3)^{0,5}, критическое поверхностное натяжение смачивания 18,5 МН/м, показатель преломления 1,375.

В промышленности ПТФЭ получают свободнорадикальной полимеризацией тетрафторэтилена при 80 °С и давлении 3,5 МПа в водной суспензии или эмульсии в присутствии инициирующей системы (пероксиды, пероксид водорода и т. п.). Олигомерные ПТФЭ с ММ от 20 до 30 тыс. получают полимеризацией в растворе.

ПТФЭ является неполярным, кристаллическим (со степенью кристалличности 90–95 %), непрозрачным материалом с температурой плавления 327 °С. Расплав ПТФЭ даже при 380 °С не течет вследствие очень высокой вязкости – 10^{10} Па·с. ММ промышленных марок ПТФЭ колеблется от 200 до 500 тыс.

ПТФЭ обладает необычайно высокой химической стойкостью. Он устойчив к действию бензина, керосина, нефти, спиртов, кетонов, различных растворителей, воды, разбавленных и концентрированных солей, кислот, щелочей и окислителей. Ненапряженные изделия на его основе могут эксплуатироваться в интервале температур от –269 до 260 °С. Тер-

моокислительная деструкция ПТФЭ начинается только при 415 °С и сопровождается выделением фтора. В пламени не горит, но разлагается. У основания пламени – зеленая зона. Резкий запах фтора. При сухой перегонке сублимируется, осаждаясь на холодных частях реторты в виде белого воскового налета. Продукты пиролиза имеют запах фтора.

ПТФЭ обладает исключительно высокими диэлектрическими показателями, сохраняя их стабильность в широком диапазоне температурно-влажностных и частотных условий эксплуатации. Низкий коэффициент трения (0,04) в сочетании с эластичностью позволяет использовать его как антифрикционный материал в различных узлах трения. Введение наполнителей расширяет спектр показателей качества изделий антифрикционного назначения – повышает устойчивость к деформации под нагрузкой, к износу, твердость и жесткость, теплопроводность, прочность при сжатии.

Недостатком ПТФЭ является хладотекучесть. Под действием сравнительно небольших напряжений уже при комнатной температуре начинается пластическая (необратимая) деформация, увеличивающаяся с повышением температуры. Так, при напряжении 7,0 МН/м^2 при 25 °С пластическая деформация образцов составляет 2, при 100 °С – 5, при 150 °С – 10 и при 220 °С – 22 %. Следует отметить, что деформация достигает указанного предела в течение нескольких часов. Повторное нагревание деформированных образцов до 327 °С приводит к восстановлению первоначальной формы. Для устранения ползучести (крипа) и модификации свойств используют композиции ПТФЭ, наполненные стеклянными волокнами, графитом, дисульфидом молибдена и т. п. Другим недостатком ПТФЭ является его низкая текучесть, вследствие чего при его переработке используются малопроизводительные методы, сходные с методами порошковой металлургии и получения керамики.

ПТФЭ представляет собой конструкционный материал инженерно-технического назначения. Он применяется в радио- и электротехнической промышленности для изоляции проводов, кабелей, конденсаторов, в химическом машиностроении. Из ПТФЭ формуют трубы, мембраны, вентили. Антифрикционные и антикоррозионные покрытия металлоконструкций, уплотнения и прокладки используются в аэрокосмической технике, химической, нефтеперерабатывающей и нефтедобывающей промышленности. Антифрикционные свойства ПТФЭ позволяют применять его в подшипниках, работающих без смазки в коррозионноактивных средах. Весьма перспективно применение импрегнированных композиционных материалов на основе спеченной бронзы и ПТФЭ, а также композиций со СВ, графитом и т. п. Износостойкость таких композиций по сравнению с ненаполненным фторопластом увеличивается в 500–600 раз.

Нетоксичность ПЭТФ и инертность к тканям живого организма позволяют изготавливать из него протезы органов человека – клапаны сердца, кровеносные сосуды и т. п.

Показатели основных свойств ПТФЭ приведены в табл. 13.

Таблица 13

Показатели основных свойств фторопластов

Показатель	Политетра-фтор этилен	Ф-4 ГОСТ 10007-80	Ф-4Д ГОСТ 14966-77	Ф-3 ГОСТ 13774-76	Поливинилиден-фторид Ф-2
γ, кг/м^3	2150–2240	–	–	2090–2160	1760
γ_H, кг/м^3	–	750–600	500 ± 5	–	–
n_D^{25}	1,375	–	–	1,43	1,420
$T_{пл}$, ^oC	327	327	327	210–215	171–180
T_c, ^oC	–	–120	–120	50–55	–40
$T_{раб}$	(–269)–(260)	(–269)–(260)	(–269)–(260)	–	–
E_p, МН/м^2 $E_{изг}$, МН/м^2	– 470–850	410 460–834	– 460–834	– 1160–1450	1000–1600 –
ε_p,	250–500	–	–	20–40	10–300
σ_p МН/м^2	14–35	–	–	35–40	50
σ_c, МН/м^2	–	11,8	–	60–65	70
$\sigma_{изг}$, МН/м^2	11–14	10,7–13,7	–	60–80	–
a, кДж/м^2	100	125	–	20–160	164
НВ, МН/м^2	30–40	–	100–130	100–130	130–150
c_p, Дж/гК	1,05	1,04	1,04	0,92	1,38
λ, Вт/мК	0,252	0,25	0,20	0,068–0,12	0,126
ε_{10}^6	1,9–2,2	2,0	–	2,5–2,7	–
$tg\delta_{10}^6$	0,0002	0,0002	–	–	0,015–0,020
ρ_V, Ом см	10^{17}–10^{20}	$1{,}5\cdot10^{17}$	–	$1{,}2\cdot10^{18}$	10^{11}
ρ_S, Ом	10^{17}	10^{17}	–	10^{17}	–
$E_{эл}$ n = 4 мм, кВ/мм	25–27	–	–	13–15	40
α, K^{-1}	$2{,}5\cdot10^{-4}$	$(2{,}5–1{,}1)\cdot10^{-4}$	–	$(0{,}6–1{,}2)\cdot10^{-4}$	–
КИ	–	95	–	–	–
W_{24}, %	0,00	0,00	–	0,00	0,04
X	–	0,04	–	–	0,14–0,17
У %	–	3–7	–	–	–

ПТФЭ выпускается в соответствии с ГОСТ 10007-80 в виде рыхлого, легко комкующегося порошка насыпной плотностью от 400 до 450 кг/м^3 с частицами размером от 40 до 200 мкм нескольких базовых марок: С – для формования специзделий; П – для изготовления электроизоляции и конденсаторной пленки; ПН – для формования изоляционно-технических изделий и изделий повышенной надежности, изоляцион-

ных и пористых вальцованных пленок и прокладочных листов; О – для получения изделий общего назначения; Т – для формования толстостенных изделий и трубных систем.

Нормативные показатели качества промышленного ПТФЭ приведены в табл. 14. Показатели основных свойств наполненного ПТФЭ приведены в табл. 15.

Таблица 14

Нормативные показатели качества ПТФЭ (ГОСТ 10007-80)

Показатель	С	П	НП	О	Т
Код ОКП	010101	010200	010310	0104	0105
ВГ	Для всех марок – белый порошок				
В, %, не более	Для всех марок – 0,02				
γ, кг/м^3	2180	2180	2190	2200	2100
$\sigma_р$, МН/м^2	27	26	25	23	15
$\varepsilon_{р,\,\%}$	350	350	350	350	350
Тс, ч	100	100	100	100	15

Таблица 15

Показатели основных свойств наполненного ПТФЭ

Показатель	PTFE тип IV	Флюон VB60	Флюон VB60	Флюон VR15
γ, кг/м^3	2050	2200	3800	2200
$\sigma_р$, МН/м^2	27,6	10,5–17	10,5–14	14–20,5
$\varepsilon_{р,\,\%}$	250	200–300	150–200	200–300
$Н_ш$	55–65	70	70–80	70–75
$Т_{пл}$, ^oC	327	–	–	–
Содержание наполнителя, %	17	30	60	15
Тип наполнителя	стекло	стекло	бронза	графит

Переработка суспензионного ПТФЭ включает несколько последовательных операций. Сначала проводят прессование заготовок в металлических формах при комнатной температуре и давлении 25–40 МПа, а затем спекание спрессованного порошка при 360–390 °С. Продолжительность спекания и последующего охлаждения заготовок зависит от их массы и для заготовок массой 100–200 кг может составлять более 10 суток. Режим охлаждения определяет физико-механические свойства фторопласта.

Детали и изделия из полученной заготовки изготавливают точением, фрезерованием, сверлением и другими методами механической обработки. Профильные изделия и трубы формуют штранг-прессованием порошка, в процессе которого прессование и спекание происходят непрерывно в одном цилиндре пресса.

Для формования труб, шлангов, кабельной изоляции используют ПТФЭ марки Ф-4Д, имеющий меньшую, чем ПЭТФ, полученный в суспензии, ММ. Ф-4Д получают полимеризацией тетрафторэтилена под давлением в водной эмульсии в присутствии эмульгаторов и инициаторов. Базовые марки этого термопласта, выпускаемого в соответствии с ГОСТ 14906-77, включают название термопласта и букву, обозначающую область его применения: Ш (код ОКП 1312 0201) – шланги авиационного назначения и изоляция кабелей; Л (...0202) – сырая каландровая пленка; Э (...0203) – трубы термоусаживающиеся, электроизоляционные; Т (...0204) – трубы, изделия технического назначения, ленты, «ФУМ»; У (...0205) – уплотнительные материалы «ФУМ». Например, Фторопласт 4Д, У, ГОСТ 14906-77.

Эмульсионный ПТФЭ перерабатывают в виде паст с бензином или минеральными маслами. Паста формуется в экструдере. Затем заготовка на штранг-прессе выдавливается в виде трубы, стержня или накладывается на изолируемый провод. Экструдат может использоваться без спекания в виде уплотнительного материала для сальников запорной аппаратуры либо в случае труб, профилей, изоляции и т. п. спекаться при 370 °С в цилиндрическую заготовку под давлением от 2 до 3 МПа.

4.2. Политрифторхлорэтилен

Торговое название: фторолон-3, фторопласт-3 (РФ), флюоретен (США), хостафлон (Германия), дайфлон (Япония).

Политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ) – линейный, гибкоцепной, кристаллический полимер со строением звена макромолекулы: $–CFCl–CF_2–$.

Макромолекула имеет конформацию спирали. В промышленности ПТФХЭ получают свободнорадикальной полимеризацией трифторхлорэтилена в суспензии, эмульсии или массе в бескислородной среде в присутствии пероксидных инициаторов. При эмульсионной полимеризации получается наименее вязкий продукт. Путем сополимеризации трифторхлорэтилена с небольшими количествами винилхлорида и винилиденфторида получают модифицированный ПТФХЭ с более разветвленным строением макромолекулы.

ПТФХЭ является слабополярным, кристаллическим (со степенью кристалличности 80 %), в тонких слоях прозрачным (коэффициент проницаемости составляет от 85 до 90 %) материалом, с температурой плавления 210–215 °С, температурой стеклования аморфных областей от 50 до 55 °С и температурой деструкции 300–315 °С. ММ промышленных марок ПТФХЭ колеблется от 56 до 200 тыс.

ПТФХЭ имеет химическую стойкость, приближающуюся к стойкости ПТФЭ. Он разрушается под действием расплава щелочей, олеума,

хлора и фтора. К другим средам ПТФХЭ устойчив. ПТФХЭ растворяется в кипящих ксилоле, тетрахлориде углерода, дибутиладипинате. При нагревании на воздухе деструкция начинается с 270 °С и при температуре 300 °С заметно возрастает, сопровождаясь выделением токсичных продуктов – фторхлорфосгена, хлорида и фторида водорода. При этом изделия окрашиваются в темно-коричневый или черный цвет.

Горит, но при удалении из пламени гаснет. У основания пламени – зеленая зона. Запах хлора и фтора. При сухой перегонке сублимируется, осаждаясь на холодных частях реторты в виде белого воскового налета. Продукты пиролиза имеют запах фтора.

Физико-механические показатели ПТФХЭ в некоторых случаях превышают показатели свойств ПТФЭ, хотя области применения этих термопластов идентичны. Так, ПТФХЭ в отличие от ПТФЭ не склонен к хладотекучести. Изделия на основе ПТФХЭ могут эксплуатироваться при температурах от –195 до 130 °С (эластичные) или даже до 190 °С (кристаллические), в зависимости от режима формования изделия. Методом закалки можно получать прозрачные изделия со степенью кристалличности не более 30 %. Хотя диэлектрические свойства ПТФХЭ несколько хуже, чем ПТФЭ, он является отличным диэлектриком и используется для производства конденсаторных пленок. Стоимость ПТФХЭ выше, чем ПТФЭ.

ПТФХЭ перерабатывается в ленты, трубки, пленки, армированные шланги, лабораторную посуду, смотровые стекла. В химическом машиностроении из него изготавливают прокладки, уплотнительные кольца, втулки, тарелки клапанов, работающие при повышенных или пониженных – вплоть до криогенных (жидкий кислород, водород) температурах, в высоковакуумных установках и других тяжелых условиях эксплуатации. ПТФХЭ выпускается в соответствии с ГОСТ 13774-76.

Порошок и гранулы ПТФХЭ перерабатывают прессованием при следующих параметрах: $265 < T_п < 320$ °С, $150 < p_{уд} < 300$ МПа и при $230 < T_п < 260$ °С, $20 < p_{уд} < 30$ МПа, $130 < T_ф < 160$ °С, $10 < t_р < 15$ с, $10 < t_{охл} < 30$ с (марка Ф-3М-Б), при $260 < T_п < 280$ °С, $20 < p_{уд} < 34$ МПа (марка Ф-3-В); экструзией при $190 < T_э < 250$ °С (марка Ф-3М-А), при $220 < T_э < 270$ °С (марка Ф-3-Б), литьем под давлением $280 < T_л < 320$ °С, $148 < p_{уд} < 300$ МПа. Листовой материал перерабатывается пневмовакуумформованием. Из-за близости температур переработки и деструкции переработку следует проводить в строго контролируемых условиях. Изделия из ПТФХЭ допускают сваривание. Антикоррозионные покрытия из ПТФХЭ на металле, стекле, керамике и т. п. наносят методом окунания изделия в суспензию порошка термопласта в спирте с добавлением поверхностно-активных веществ или поливом, после чего сушат в печи при температуре от 60 до 125 °С и подвергают спеканию.

4.3. Поливинилиденфторид

Торговое название: фторолон-2 (РФ); кайнар (США); KF – полимер (Япония).

ПВДФ – линейный, гибкоцепной полимер с конфигурацией звена макромолекулы: $–CH_2–CF_2–$. Макромолекула имеет конформацию статистического клубка. Показатель преломления 1,42.

В промышленности ПВДФ получают свободнорадикальной полимеризацией винилиденфторида в диметилацетамидном растворе, в суспензии или массе в присутствии пероксидных инициаторов.

ПВДФ является полярным, аморфно-кристаллическим (со степенью кристалличности от 20 до 65 %) полимером с температурами плавления от 171 до 180 °С, кристаллизации от 141 до 151 °С и стеклования аморфных областей от –33 до –38 °С. ММ промышленных марок ПВДФ колеблется от 100 до 150 тыс.

Он устойчив к действию бензина, керосина, нефти, спиртов, воды, разбавленных и концентрированных солей, кислот, щелочей, окислителей, поэтому широко используется для антикоррозионной защиты. Растворяется в диметилформамиде, диметилацетате и других растворителях.

Горит, но гаснет при удалении из пламени. У основания пламени – зеленая зона. Запах фторида водорода. При сухой перегонке разлагается с выделением фторида водорода.

ПВДФ имеет достаточно высокие физико-механические показатели, не склонен к хладотекучести, обладает высокими и стабильными в условиях переменной влажности диэлектрическими показателями. Склонен к электростатической поляризации. Является хорошим электретом, сохраняющим электрические заряды на поверхности в течение длительного времени (десятки тыс. часов).

Применяется для формования антикоррозионных покрытий металлоконструкций, электрической изоляции проводов и кабелей, работающих в тяжелых условиях, термоусаживающихся изоляционных трубок и т. п.

Выпускается в виде порошка с размером частиц 2 мкм и 20–200 мкм, гранул, растворов и суспензий в соответствии с ТУ 6-05-041-646-82, ТУ 6-05-1781-76, ТУ 6-05-041-654-81 и др.

ПВДФ перерабатывается при следующих параметрах: литьем под давлением, марка Ф-2-ЛД при $200 < T_л < 220$ °С, $98 < p_{уд} < 118$ МПа; прессованием, марки Ф-2-П и Ф-2Б-1 при $190 < T_п < 220$ °С, $28 < p_{уд} < 29{,}4$ МПа; экструзией, марка Ф-2Б-1 при $160 < T_э < 200$ °С, марки Ф-2М-А и Ф-2М-Б при $135 < T_э < 230$ °С; экструзией с раздувом, марка Ф-2М-Ж при $210 < T_{эр} < 220$ °С и давлении воздуха 0,1 МПа. Изделия из ПВДФ допускают сваривание и нанесение печати.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АБС – акрилонитрилбутадиенстирольный пластик
АП – аминопласт
ВПМ – виброзвукопоглощающие полимерные материалы
ВМПЭВП – высокомолекулярный полиэтилен высокой плотности
КИ – кислородный индекс
ЛПЭНП – линейный полиэтилен низкой плотности
ММ – молекулярная масса
ММР – молекулярно-массовое распределение
ПА – полиамид
ПБТФ – полибутилентерефталат
ПВБ – поливинилбутираль
ПВДФ – поливинилиденфторид
ПВХ – поливинилхлорид
ПИ – полиимид
ПК – поликарбонат
ПКМ – полимерные композиционные материалы
ПММА – полиметилметакрилат
ПП – полипропилен
ПС – полистирол
ПСФ – полисульфон
ПТФХЭ – политрихлорфторэтилен
ПТФЭ – политетрафторэтилен
ПФ – полиформальдегид
ПФО – полифениленоксид
ПХС – хлорсульфированный полиэтилен
ПЭ – полиэтилен
ПЭВД – полиэтилен высокого давления
ПЭВП – полиэтилен высокой плотности
ПЭНД – полиэтилен низкого давления
ПЭНП – полиэтилен низкой плотности
ПЭСД – полиэтилен среднего давления
ПЭТФ – полиэтилентерефталат
СВ – стекловолокно
СВМПЭ – сверхвысокомолекулярный полиэтилен
СЭВА – сополимер этилена с винилацетатом
СЭП – сополимер этилена с пропиленом
ТМК – термомеханическая кривая
УВ – углеродное волокно
УПС – ударопрочный полистирол
ФП – фенопласт
ФПМ – фрикционные полимерные материалы
ФФП – фенолформальдегидный пластик
ФФС – фенолформальдегидная смола
ХСПЭ – хлорсульфированный полиэтилен
ЭС – эпоксидная смола

Учебное издание

МАТРЕНИН Сергей Вениаминович
ОВЕЧКИН Борис Борисович

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ

Учебное пособие

Научный редактор
кандидат физико-математических наук,
доцент *Б.С. Зенин*

Редактор *Т.Б. Фрик*

Компьютерная верстка *В.П. Аршинова*

Дизайн обложки *О.Ю. Аршинова*
О.А. Дмитриев

Подписано к печати 25.12.2008. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 11,05. Уч.-изд. л. 9,99.
Заказ 880. Тираж 200 экз.

Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.