

# Производство полимеров

- Для производства полимеров *основным сырьем* служат мономеры, т.е. вещества, способные соединяться друг с другом, образуя полимеры.
- Мономеры получают путем переработки природных и нефтяных газов, каменного угля, аммиака, углекислоты и других подобных веществ.
- В зависимости от метода получения полимеры подразделяются на **полимеризационные, поликонденсационные и модифицированные природные.**

# *Полимеризационные* полимеры

Получают в процессе полимеризации мономеров вследствие раскрытия кратных связей (или раскрытия цикла) и соединения элементарных звеньев мономера в длинные цепи.

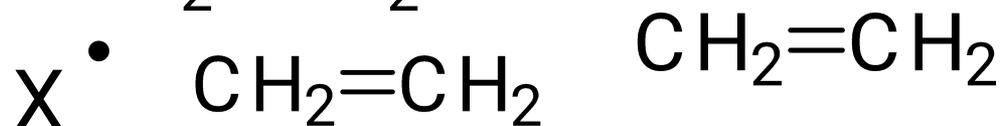
Поскольку при реакции полимеризации атомы и их группировки не отщепляются, побочные продукты не образуются, химический состав мономера и полимера одинаков.

# Виды полимеризации

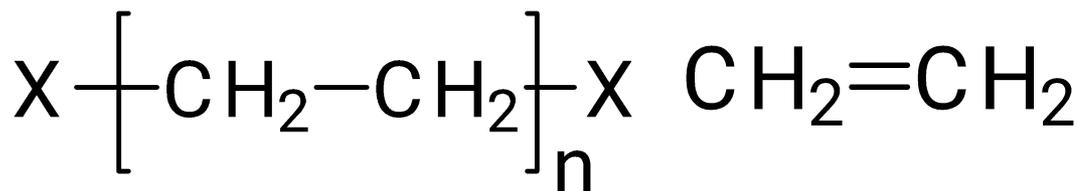
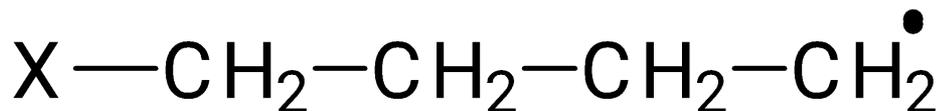
- По числу участвующих в полимеризации мономеров различают *гомополимеризацию* (один мономер) и *сополимеризацию* (два и более).
- В зависимости от природы активного центра, различают:
- *радикальную полимеризацию*, в которой активным центром является свободный радикал;
- *ионную полимеризацию*, при которой активные центры являются ионами или поляризованными молекулами.  
Ионная полимеризация подразделяется на *анионную*, если концевой атом растущей цепи несёт полный или частичный отрицательный заряд, и *катионную*, если этот атом заряжен положительно.
- Обычно мономерами являются соединения, содержащие кратные связи или циклы, которые способны, раскрываясь, образовывать новые связи с другими молекулами, обеспечивая рост цепей.
- Инициированные ими реакции - *экзотермические* (идущие с выделением тепла).
- Промышленные полимеризационные процессы, проводимые в интервале температур от  $-80^{\circ}$  до  $120^{\circ}$  С, дают большие выходы полимеров за короткое время.

# Радикальная полимеризация

## этилена



**мономер**



**полимер**

**n – степень полимеризации**

**-CH<sub>2</sub>- повторяющееся звено**

**-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- мономерное звено**

# Пластмассы на основе полимеризационных смол

Общее название	Мономеры	Виды пластмасс	Формула мономера
<i>полиолефины</i>	этилен пропилен изобутилен	полиэтилен полипропилен полиизобутилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
<i>винилпласты</i>	винилхлорид виниловый спирт винилацетат	поливинилхлорид поливиниловый спирт поливинилацетат	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OCH}_3)$
<i>полистиролы</i>	стирол	Полистирол и его сополимеры	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$
<i>фторопласты</i>	фторзамещенные производные этилена и его гомологов	Фторопласт-2 фторопласт-3  фторопласт-4	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$ $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$
<i>полиакрилаты</i>	Акриловая метакриловая кислоты	Полиметилметакрилат (органическое стекло)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$
<i>полиформальдегид</i>	формальдегид	полиформальдегид	$\text{CH}_2\text{O}$

# Общие свойства пластмасс на основе полимеризационных смол

- Полимеризационные смолы для получения пластмасс используют без **наполнителей**.
- Они **термопластичны**,
- обладают хорошими **диэлектрическими свойствами**,
- **высокой ударной прочностью** (кроме полистирола),
- химически стойки,
- большинство из них имеет низкую **теплостойкость**.

# Общие свойства пластмасс на основе полимеризационных смол

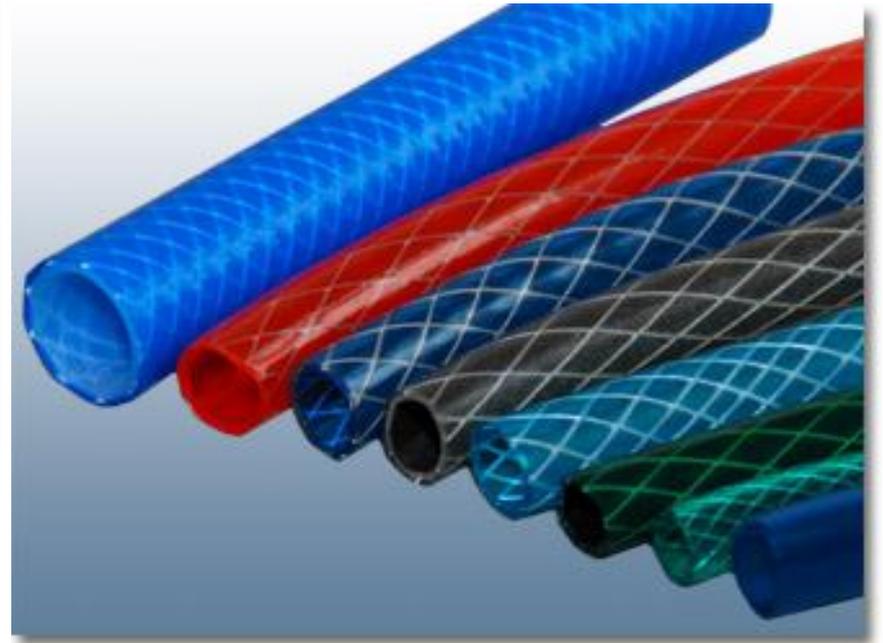
Свойства	Полиэтилен	Полипропилен	Полистирол	Фторопласт		Полиметилметакрилат	Винилпласт
				3	4		
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,92...0,96	0,9	1,05...1,1	2,15...2,35	2,1...2,16	1,2	1,4
Рабочая температура, °С:							
максимальная	+120	+150	+80	+250	+125	+60	+65
минимальная	-70	-15	-20	-270	-195	-60	-40
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	12...38	25	35...40	14...31	30...50	70	40...60
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	-	60	100	20	50...57	85	80...160
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	12...38	80	50...100	13	60...80	60	80...120
Относительное удлинение, %	150...900	100...400	0,4...3,5	250...350	200	2,5...4,0	10...50
Ударная вязкость, Дж/см <sup>2</sup>	не ломается	33...80	10...22	100	20...160	12	50...100
Водопоглощаемость (за 24 ч), %	0,03...0,04	0,03	0,05...0,1	0	0	0,17	1,0
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10 <sup>17</sup>	10 <sup>17</sup>	10 <sup>14</sup> ...10 <sup>17</sup>	10 <sup>18</sup>	10 <sup>18</sup>	10 <sup>12</sup> ...10 <sup>13</sup>	10 <sup>13</sup> ...10 <sup>15</sup>

# Трубы из полиэтилена

- **Свойства полиэтилена делают его очень удобным материалом для изготовления труб самого разного назначения, от водопровода и канализации до газоснабжения, в том числе магистрального.**
- Полиэтиленовые трубы отличаются дешевизной, легкостью, удобством хранения и транспортировки (трубы малого диаметра изготавливаются в бухтах), обладают повышенной стойкостью к агрессивным химическим средам и коррозионной стойкостью.
- **Трубы ПЭНД долговечны, срок их службы может достигать нескольких десятков лет, при этом они не требуют дополнительного обслуживания при эксплуатации. Трубопровод, основанный на ПЭНД трубах, отличается низкой аварийностью, может эксплуатироваться в самых разных погодных условиях, устойчив к замерзанию жидкости внутри труб.**



## Трубы из полипропилена



Полипропилен применяется для производства газо- и водопроводных труб, профилей, листов, пленки

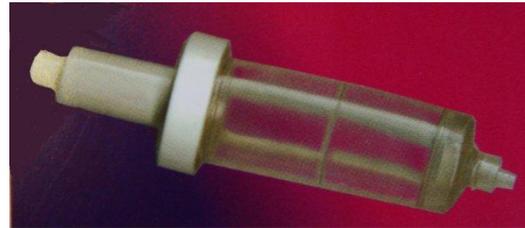
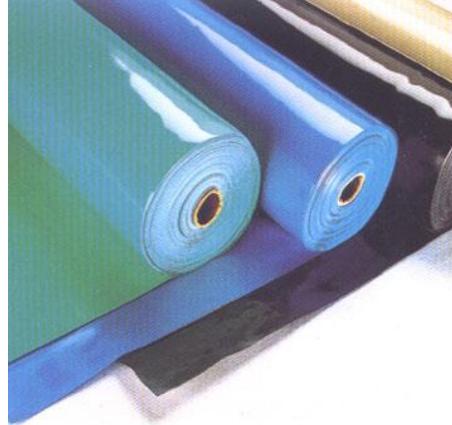
- На основе поливинилхлорида получают
- жесткие пластмассы (**винипласт**)
- мягкие пластмассы (**пластикат**),
- **пластизоли** (пасты),
- **поливинилхлоридное волокно**.
- **Винипласт** используется как жесткий конструкционный материал, применяемый в строительстве в виде погонажа, профилей, труб.
- **Пластикат** применяется для изготовления пленок, шлангов, клеенки, линолеума.

# Применение винипласта

- Применяется в производстве листов, труб, профильных изделий, плит. Перерабатывается в широкий ассортимент изделий методами экструзии и каландрования, или прессованием (в виде сухих смесей) и литьем под давлением (в виде предварительно приготовленных гранул).



- Ассортимент материалов на основе пластикатов чрезвычайно широк — выпускаются материалы для кабелей, шлангов, изоляции, прокладок, обуви, для литьевых изделий, изделий медицинского назначения.





- Прозрачный ПВХ: наилучшие свойства ПВХ компаунда достигаются при определенной фазовой морфологии смеси (степени агрегирования его частиц, оптимальной дисперсности добавок и т. п.) и оптимальной прочности связи между частицами ПВХ и модификатора.
- Если показатель преломления модификатора и ПВХ одинаков, получают прозрачный материал с высокой ударной вязкостью.



ПВХ-линолеум производят из синтетического полимера поливинилхлорида с добавками пластификаторов, пигментов, наполнителей (известковая мука и пр.).

В настоящее время свыше 80% всего выпускаемого в мире линолеума приходится именно на долю ПВХ-покрытий.

# Пенополистиролбетон

- Пенополистирол, как ингредиент, применяется при производстве пенополистиролбетона. Этот композитный материал состоит из гранул пенополистирола и портландцемента, и относится к виду легких бетонов. На сегодняшний день применение пенополистиролбетона становится очень частым при проведении строительных работ.



**Пенополистирол** – это небольшие гранулы размером не более пятнадцати миллиметров. Полистирол нагревают до определенной температуры и добавляют в него газообразователь. Иногда в строительстве для теплоизоляции используют сами гранулы, засыпая их в нужные места. Но чаще всего пенополистирол используется в производстве теплоизоляционных изделий таких, как блоки, плиты и другие.

# *Поликонденсационные* полимеры

- Получают в процессе реакции взаимодействия двух или нескольких низкомолекулярных веществ.
- При этой реакции наряду с основным продуктом поликонденсации образуются побочные соединения (вода, спирты и другие), а химический состав полимера отличается от химического состава исходных продуктов поликонденсации.

- **Из поликонденсационных полимеров наиболее значимыми являются**
- **фенолформальдегидные,**
- **карбамидные (мочевиноформальдегидные),**
- **эпоксидные,**
- **кремнийорганические полимеры,**
- **Полиуретаны**
- **Полиамиды**

# Фенолформальдегидные полимеры

- *Фенолформальдегидные* полимеры получают путем поликонденсации фенола с формальдегидом.
- Эти полимеры хорошо совмещаются с наполнителями - древесной стружкой, бумагой, тканью, стеклянным волокном, при этом получают пластики более прочные и менее хрупкие, чем сами полимеры.
- Поэтому фенолформальдегидные полимеры широко применяют в качестве связующего при изготовлении древесностружечных плит, бумажнослоистых пластиков, стеклопластиков и разнообразных изделий из минеральной ваты.
- Кроме того, они используются для производства клеев, водостойкой фанеры, спиртовых лаков.

# Свойства фенопластов

Свойства	Фенопласты с наполнителем				
	порош- ковым	воло- книстым	слоистым		
	фенопласты (карболиты)	волокнит	гетинакс	текстолит	ДСП
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,4	1,35...1,45	1,3...1,45	1,3...1,4	1,3...1,4
Теплостойкость по Мартенсу, °С	120...128	127...153	150...160	120...125	180
$\sigma_{в}$ , МПа	30...60	30...35	60...160	65...100	130...300
$\sigma_{сж}$ , МПа	150...190	80...150	160...290	120...250	100...180
$\sigma_{изг}$ , МПа	5...7,27	5...8	6...10	12...16	14...28
Модуль упругости E	7000...9000	8500	10800...18000	6500...10000	30000
Ударная вязкость, Дж/см <sup>2</sup>	40...60	90...104	80...200	350	170...180

# Применение карбамидных смол

Карбамидные смолы применяют для склеивания древесины, для изготовления клеевых пленок, а также твердых и сверхтвердых древесно-волокнистых, древесно-стружечных плит, пластиков, пенопластов и других материалов. Карбамидные смолы часто называют **аминосмолами**, а пластические материалы на их основе — **аминопластами**.



# Мипора

- жёсткий **пенопласт**, получаемый на основе **мочевиноформальдегидной смолы**.
- Изготавливают механическим взбиванием в аппарате с многолопастной мешалкой водной эмульсии смолы, модифицированной глицерином для снижения хрупкости.
- В качестве пенообразователя применяют нефтяные сульфокислоты, катализатором отверждения служат органические кислоты.
- *Полученную пену разливают в металлические формы, где отверждают первоначально при комнатной температуре, а затем в сушильных камерах при 30—50 °С. По другой технологии пену заливают непосредственно в заполняемый объём, где и отверждают при комнатной температуре.*
- Готовая продукция — блоки, плиты, крошка.

# Свойства мипоры

- Почти в 10 раз легче пробки (*средняя плотность не более 20 кг/м<sup>3</sup>*);
- Коэффициент теплопроводности *0,03 Вт/(м× К)*.
- Обугливается, но не горит в открытом пламени при 500 °С, а при введении в композицию *антипиренов* не воспламеняется в среде кислорода.
- **Обладает значительным водопоглощением и чувствительностью к воздействию агрессивных химических реагентов.** *При хранении и эксплуатации её защищают целлофаном или полиэтиленовой плёнкой.*
- Применяют в качестве *тепло- и звукоизоляционного материала* в строительстве, при изготовлении холодильных установок, хранилищ и сосудов для перевозки жидкого кислорода, как наполнитель пустотелых конструкций в транспортном машиностроении.

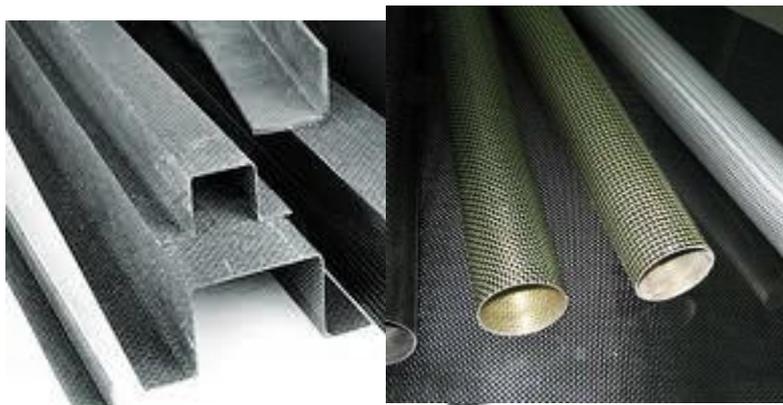
# Карбамидный клей

- клей на основе **мочевиноформальдегидных** смол и **меламиноформальдегидных** смол (так называемых карбамидных смол), а также их смесей.
- в больших количествах применяют в деревообрабатывающей промышленности при изготовлении фанеры, мебели и др.; используют для склеивания фосфора и металла.
- представляет собой водный раствор карбамидной смолы. Часто в состав клея входит **отвердитель** (щавелевая, фталевая, соляная кислоты или некоторые соли) и **наполнитель** (мука бобовых или злаков, крахмал, древесная мука, гипс и т.п.).
- *Например, клей К-17 состоит из 100 частей (по массе) смолы МФ-17, 7 — 22 частей 10%-ного водного раствора щавелевой кислоты, 6—8 частей древесной муки.*
- может отверждаться как при нагревании, так и при нормальной температуре (только в присутствии отвердителя).

# Применение кевлара

- Изначально материал разрабатывался для **армирования автомобильных шин**.
- Кевлар используют как **армирующее волокно в композитных материалах**, которые получаются прочными и лёгкими.
- Кевлар используется для **армирования медных и волоконно-оптических кабелей** (нитка по всей длине кабеля, предотвращающая растяжение и разрыв кабеля).
- Кевларовое волокно также используется в качестве **армирующего компонента в смешанных тканях**, придающего изделиям из них стойкость по отношению к абразивным и режущим воздействиям, из таких тканей изготавливаются, в частности, защитные перчатки и защитные вставки в спортивную одежду (для *мотоспорта, сноубординга* и т. п.).
- Механические свойства материала делают его пригодным для изготовления **средств индивидуальной бронезащиты (СИБ)** — бронежилетов и бронешлемов, одежды для пожарных.

# Изделия из кевлара



Труба ИЗОПЭКС-К (*армированная РЕХ-труба*) покрыта специальным армирующим слоем (*Кевларом*), что позволило увеличить максимальное давление в трубе до 10 атм. при  $t = + 95^\circ$  и срок эксплуатации до 50 лет

конструкций трубы и соединительные узлы

# Капролон



- - электроизоляционный, и конструкционный материал класса полиамидов, заменитель цветных металлов и их сплавов.
- Хорошо обрабатывается фрезерованием, точением, сверлением и шлифованием. Имеет низкий коэффициент трения, может работать без смазки в узлах трения, диэлектрик.
- Из капролона после обработки с помощью станков изготавливают большой перечень деталей, как в новом оборудовании, так и при ремонте различных узлов и механизмов. Капролон отлично заменяет бронзу в узлах вращения подшипников скольжения, а также в других узлах с повышенным трением. Из капролона производят: шкивы и втулки для грузоподъемных механизмов, колеса и ролики для гидравлических тележек, транспортеров, конвейерных линий.
- Капролон обладает **очень низким коэффициентом трения**. А **высокая устойчивость к износу**, в том числе и при работе в среде, имеющей абразивные частицы, позволяет эффективно использовать его в агрессивных условиях.
- Детали из капролона почти на порядок легче стальных и бронзовых изделий, вместо которых они устанавливаются, это позволяет увеличить срок межремонтного пробега в 2 раза. Капролон не корродирует, его применение разрешено при производстве пищевых продуктов и при контакте с питьевой водой.

# Применение поликарбоната

- **конструкционный термопластичный полимерный материал** - заменитель цветных металлов, сплавов и силикатного стекла.
- Поликарбонат перерабатывают всеми известными для термопластов способами, однако, главным образом – экструзией и литьем под давлением при 230-310 °С.
- *Популярный строительный материал. Используется для создания арочных и купольных конструкций, офисных перегородок, остекления теплиц и т.п.*

# Изделия из полиуретанов

## Втулки полиуретановые

(целлюлозно-бумажная, картонная промышленности)



**Колеса транспортные  
технологического оборудования**



**Транспортный ролик**

## Прутки из полиуретана

Используются в качестве заготовок для изготовления деталей методом токарной обработки.



**Прокладки из полиуретана**  
Используются для трубопроводов водоснабжения

# Пенополиуретан - ППУ

- Пенополиуретан (ППУ). Теплоизоляция трубопроводов
- - Плотность -  $60-80 \text{ кг/м}^3$
- - Водопоглощение не менее 1,3%
- - Прочность на сжатие при 10% линейной деформации не менее 0,3 МПА
- - Предел прочности при изгибе не менее 0,5 МПА
- - Теплопроводность не более  $0,030 \text{ Вт/м}^*\text{К}$



**Пенополиуретан - ППУ - жесткий пенополиуретан** - в настоящее время все чаще применяется в качестве **теплоизоляции**, позволяющей экономить до 25% тепла. Существует несколько способов такой изоляции:

- 1) напыление пенополиуретана на смонтированные трубопроводы;
- 2) монтаж теплоизоляционных скорлуп
- 3) предизоляция труб (т. н. «труба в трубе»).

# Применение силиконов

- В промышленности находят применение различные кремнийорганические соединения, свойства которых сильно зависят от средней молекулярной массы и структуры макромолекул.
- Силиконовые жидкости обладают большой сжимаемостью и поэтому широко используются в качестве амортизаторов, смазочных масел с низкой температурой замерзания, силиконовых диэлектрических и герметизирующих составов.
- Силоксановые резины обладают комплексом уникальных свойств: повышенными термо-, морозо- и огнестойкостью, устойчивостью к облучению различными видами энергии, сопротивлением накоплению остаточной деформации сжатия и т. д. Они применяются в весьма важных областях техники, а относительно высокая их стоимость окупается более длительным сроком эксплуатации по сравнению с резинами на основе углеводородных каучуков.



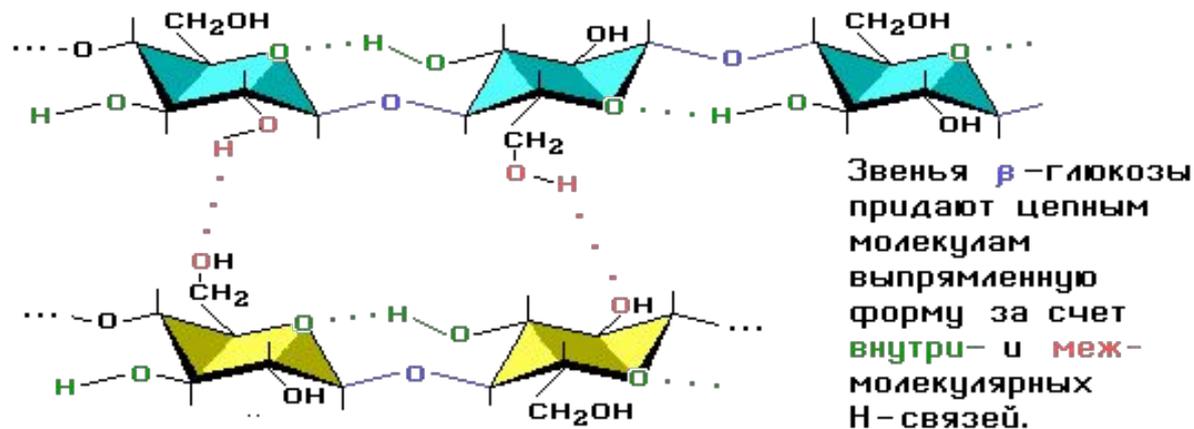
**Силиконовый герметик**



**Силоксановые резины используются для изготовления трубок, уплотнительных жгутов, профилей, колец**

# Модифицированные природные полимеры

- *Модифицированные* полимеры получают из природных высокомолекулярных веществ (целлюлоза, казеин) путем их химической модификации для изменения их первоначальных свойств в заданном направлении.



Звенья  $\beta$ -глюкозы придают цепным молекулам выпрямленную форму за счет **внутри-** и **меж-**молекулярных Н-связей.

Поэтому целлюлоза имеет волокнистую структуру и нерастворима в большинстве растворителей.

Эфиры целлюлозы	Химическая формула	Важнейшие области применения
Метилцеллюлоза	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(OCH_3)_k]_n$	Загустители и эмульгаторы в текстильной, косметической и пищевой промышленности
Этилцеллюлоза	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(OC_2H_5)_k]_n$	Пластмассы, пленки и лаки
Бензилцеллюлоза	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(OC_6H_5)_k]_n$	Пластмассы
Оксиэтилцеллюлоза	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(OCH_2CH_2OH)_k]_n$	Загуститель суспензий
Карбоксиметилцеллюлоза	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(OCH_2COOH)_k]_n$	Загуститель, клеи, присадка в моющих составах, заменитель глицерина в текстильной промышленности
Нитрат целлюлозы	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(ONO_2)_k]_n$	Бездымный порох, целлулоид, пленки, лаки
Ацетат целлюлозы	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(OCOCH_3)_k]_n$	Ацетатные волокна, пленки, пластмассы, лаки
Ксантогенат целлюлозы	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(OCSNaS)_k]_n$	Вискозный шелк, штапель, корд, целлофан

# Термомеханическая кривая аморфного полимера



- Деформация полимеров состоит из трех частей:
- **$\epsilon_{упр}$**  — упругая (обратимая) деформация, заключающаяся в изменении валентных углов и межатомных расстояний;
- **$\epsilon_{вэ}$**  — высокоэластическая деформация (тоже обратимая), связанная с изменением формы макромолекул;
- **$\epsilon_{пл}$**  — пластическая (необратимая) деформация, обусловленная беспрепятственным скольжением молекул относительно друг друга

$$\epsilon = \epsilon_{упр} + \epsilon_{вэ} + \epsilon_{пл}$$

Температурный интервал высокоэластического состояния искусственных каучуков приходится на обычные температурные условия, а у пластомеров он находится выше 80.. . 140 °С.

Пластомеры	Tст, °С	Эластомеры	Tст, °С
Поликарбонат	145	Силиконовый каучук	-123
Политетрафторэтилен	120	Полиизобутилен	-74
Полиметилметакрилат	105	Бутилкаучук	-68
Полистирол	100	Бутадиенстирольный каучук	-65
Поливинилхлорид каучук	81	Этиленпропилен диеновый	-55

**Пластмассами** (пластиками) называются материалы, получаемые на основе *полимерных* соединений и чаще всего формуемых в изделия методами, основанными на использовании их *пластических деформаций*.

**Деформация** - изменение взаимного положения частиц тела, связанное с их перемещением друг относительно друга.

**Необратимые деформации, называемые также пластическими, сохраняются после снятия нагрузки.**

# Основные компоненты пластмасс

- **Основным и обязательным компонентом пластмасс является полимер, но только лишь некоторые строительные пластмассы целиком состоят из полимера (например, органическое стекло, состоящее из полиметилметакрилата).**
- Полимер в пластмассах выполняет роль **связующего**. От вида полимера, его свойств и количества зависят важнейшие свойства этих многокомпонентных материалов.

# Наполнители

- При изготовлении изделий из термореактивных пластмасс следует иметь в виду их большую усадку (10...18%). Для снижения усадки и для улучшения механических свойств в состав пластмасс вводят **наполнители**, которые могут быть:
  - 1) **порошковыми** (древесная мука, асбестовая мука, кварцевая мука и т.д.);
  - 2) **волокнистыми** (хлопковые очесы, асбестовое волокно, стекловолокно);
  - 3) **листовыми** (бумага, х/б ткань, стеклоткань, асбестовая ткань, древесный шпон).
- Частицы наполнителя смешиваются с остальными компонентами. Они пропитываются связующим и склеиваются в твердую и плотную массу.

# Основные компоненты пластмасс

- В некоторые термопластичные пластмассы вводится *пластификатор*, который, проникая внутрь полимера, вызывает его набухание.
- При этом уменьшаются силы межмолекулярного сцепления и облегчается формуемость.
- *Особенно необходимо введение пластификатора, когда температура деструкции (разрушения) ниже температуры формования полимера.*

# Отвердители, инициаторы, газообразователи, красители

- **Отвердители** — вещества, с помощью которых осуществляется сшивка линейных молекул олигомеров в сетчатые полимерные молекулы. Ими являются ди- и полифункциональные соединения (формальдегид, диамины, карбоновые кислоты).
- **Инициаторы** ускоряют процессы отверждения.
- **Газообразователи** вводят в состав газонаполненных пластмасс (поро- и пенопластов). При нагревании эти химические соединения разлагаются с выделением газообразных веществ, например,  
$$(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3 \Rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- **Красители** вводят в состав при необходимости окрашивания пластмассы.
- **Антипирены** — снижают горючесть пластмасс.
- **Смазывающие вещества** — снижают горючесть пластмасс и облегчают извлечение изделия из формы. Это вещества с низкой адгезией (стеараты кальция, магния, кремнеорганические соединения).
- **Стабилизаторы** способствуют сохранению свойств пластмасс во времени, препятствуют необратимому изменению свойств под воздействием тепла, кислорода, света влаги, т. е. замедляют их старение.

**В зависимости от входящих в состав компонентов все пластмассы можно разделить на следующие виды:**

- **пресспорошки** — пластмассы с порошкообразными наполнителями;
- **волокниты** — пластмассы с волокнистыми наполнителями (хлопчатобумажные волокна, стекловолокна, асбестовые волокна);
- **слоистые пластики** — пластмассы с наполнителями в виде ткани или бумаги (текстолит, стеклотекстолит, гетинакс);
- **литьевые массы** — пластики, обычно состоящие только из одного компонента — смолы; эти массы классифицируют по типу смолы;
- **листовые термопластмассы**, состоящие из смолы и небольшого количества пластификатора и стабилизатора (органическое стекло, винипласт).

- По *термическим* свойствам пластмассы подразделяются на:
  - а) **термопластичные;**
  - б) **терморреактивные.**

**Термопластичные пластмассы** при нагревании и под действием давления переходят в пластическое состояние, не претерпевая коренных химических изменений. Опресованное и затвердевшее изделие можно вновь размягчить и придать ему прежнюю форму. *К этой группе относятся полиэтилен, полистирол, органическое стекло и др.*

**Терморреактивные пластмассы** под действием теплоты и давлений подвергаются необратимым изменениям. Изделия из них нельзя размягчить и переработать заново. *К этой группе пластмасс относятся, текстолит, гетинакс, стеклопластики и другие материалы. В качестве наполнителя здесь применяются хлопчатобумажная ткань, бумага, асбестовая и стеклянная ткань, древесный шпон.*

Таблица 15.2 - Области применения некоторых термопластичных пластмасс

Пластмасса	Интервал рабочих температур, °С	Область применения
Полиэтилен высокого давления	-70 ... +70	Упаковка, ненагруженные детали машин и оборудования, футляры, покрытия, фольги
Полиэтилен низкого давления	-70 ... +80	То же
Полистирол	-40 ... +65	Оборудование радиотехники и фотографии, электроизоляция, пенящиеся изоляционные материалы (стиропиан)
Полипропилен	-20 ... +130	Трубы, детали автомобилей, элементы холодильников, емкости, упаковка
Поливинилхлорид	-40 ... +70	Химическое оборудование, трубы, профили, детали машин, элементы насосов и вентиляторов, упаковка, покрытие полов, искусственная кожа, оконные рамы и т. п.
Полиамид	-60 ... +100	Детали машин, канаты, шнуры, одежда
Полиметилметакрилат (органическое стекло)	-60 ... +100	Детали освещения и оптики, остекление в самолетостроении, на наземном и водном транспорте
Поликарбонаты	-100 ... +135	Точные детали машин и аппаратуры, радио- и электротехника, фотографические пленки и др.
Политетрафторэтилен (тефлон)	-269 ... +260	Химическая, электротехническая, машиностроительная (подшипники) промышленность

Таблица 15.3 - Свойства некоторых термореактивных пластмасс

Вид пластмассы	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при растяжении, МПа	Интервал рабочих температур, °С	Области применения
Фенопласт	1,7	30	-60 ... +140	Малонагруженные детали, корпуса приборов, панели, электроизоляционные детали
Аминопласт	1,8	80	-60 ... +130	Детали осветительной аппаратуры, электротехнические и электроизоляционные детали, изделия бытового назначения
Волокнит	1,6	50	-60 ... +200	Шкивы, маховики, втулки, диски, кожухи, детали с повышенными антифрикционными свойствами
Текстолит	1,3	95	-40 ... +160	Шестерни, втулки, подшипники скольжения, конструкционные и электроизоляционные детали
Асботекстолит	1,6	90	-60 ... +250	Тормозные и фрикционные устройства, лопадки ротационных бензонасосов, детали теплозащиты и теплоизоляции

# Свойства пластмасс

- **Средняя плотность пластмасс** колеблется в широком диапазоне — от 15 до 2200 кг/м<sup>3</sup>. Наиболее низкую плотность имеют пористые пластмассы. Существенное влияние на плотность оказывают наполнители. В среднем пластмассы в 6 раз легче стали и в 2,5 раза легче алюминия.
- Пластмассы, как правило, имеют **высокую прочность** как при сжатии, так и при растяжении и изгибе. Предел прочности при сжатии и растяжении наиболее высокопрочных пластмасс (стеклопластиков, древеснослоистых пластиков и др.) достигает 300 МПа и более.

# Свойства пластмасс

- **Твердость** пластмасс это их способность сопротивляться внедрению других тел. Ее оценивают, относя силу, под действием которой внедряется индентор, к размеру отпечатка, образовавшегося при внедрении.
- *Даже для таких наиболее твердых пластмасс, как текстолиты (наполнитель— хлопчатобумажная ткань), твердость примерно в **10 раз меньше, чем стали.***
- **Истираемость** - свойство материала уменьшайся в объеме и массе вследствие разрушения поверхностного слоя под действием истирающих усилий. Количественно истираемость оценивается потерей массы образца, отнесенной к площади истирания в  $\text{г/см}^2$ .
- Пластмассы (особенно эластичные) обладают **низкой истираемостью.**
- *Истираемость, например, безосновного однослойного поливинилхлоридного линолеума **0,06 г/см<sup>2</sup>**, т. е. примерно такая же, как истираемость гранита (**0,025—0,13 г/см<sup>2</sup>** ).*

# Свойства пластмасс

- **Сопротивление пластмасс ударным воздействиям**, определяемое отношением ударной энергии на разрушение к площади поперечного сечения образца, достигает высоких значений для плотных пластмасс (50—150 кДж/м<sup>2</sup>) и может резко снижаться по мере увеличения их пористости.
- Многие пластмассы, подвергаемые растяжению, характеризуются значительной **деформативностью**. *Относительное удлинение*, т. е. приращение длины материалов в момент разрыва к его первоначальной длине для пленок из **полиэтилена** - 300%,  
**поливинилхлорида** — 150%,

- В зависимости от *модуля упругости* выделяют **жесткие, полужесткие, мягкие и эластичные** пластмассы.
- **Жесткие** пластмассы разрушаются хрупко с незначительным удлинением при разрыве (фенолоформальдегидные и полиэфирные пластмассы имеют модуль упругости более 1000 МПа).
- **Мягкие** пластмассы (полиэтилен и др.) имеют модуль упругости 20— 100 МПа, для них характерно высокое относительное удлинение при разрыве.
- **Полужесткие** пластмассы (полипропилен и др.) имеют промежуточные значения модуля упругости 400—1000 МПа.
- Для **эластичных** пластмасс (резины и близких к ней материалов) модуль упругости не превышает 20 МПа, при нормальной температуре деформации их в основном обратимы.

# ***Теплостойкость пластмасс***

- **Теплостойкость** – способность материалов сохранять форму и размеры при нагревании под нагрузкой. Температура, при которой форма и размеры начинают меняться, характеризует верхний предел рабочей температуры.
- **Теплостойкость по Мартенсу** представляет собой температуру, при которой в стандартном образце, подвергнутом действию регламентированной изгибающей нагрузки, возникают остаточные деформации. Таким образом, теплостойкость по Мартенсу характеризует стабильность формы при повышенных температурах под нагрузкой.
- Теплостойкость пластмасс невелика. Для большинства пластмасс теплостойкость по Мартенсу равна 80-140°C. Некоторые разновидности пластмасс (фторопласт-4, кремнеорганические полимеры) обладают теплостойкостью до 200 - 250 °C.
- Теплостойкость реактопластов определяют по потере массы образца при длительном нагреве при определенной температуре.

- Во многих случаях **предельная рабочая температура** определяется не степенью деформации материала, а другими факторами, зависящими от условий работы детали, например падением диэлектрических качеств с повышением температуры.
- **Термостойкость** – способность пластмасс при нагревании противостоять химическому разложению.
- Для деталей, работающих без нагрузки и при незначительных нагрузках, предельной рабочей температурой можно считать температуру, при длительном воздействии которой появляются признаки теплового перерождения материала. По мере повышения температуры развивается деструкция, т. е. разрушение полимеров или начинается их плавление. Эта температура может быть значительно выше температуры термостойкости по Мартенсу.
- Многие пластмассы являются **легковоспламеняемыми** и **горючими**; они горят открытым пламенем как в зоне огня, так и вне ее.
- К **трудновоспламеняемым** относятся пластмассы на основе поливинилхлорида, фенолоформальдегидных, карбамидных, кремнийорганических полимеров.
- Введение в горючие полимеры специальных добавок — **антипиренов** также переводит пластмассы в группу трудновоспламеняемых.
- Не горят и не тлеют под действием огня фторопласты.

# Химическая стойкость пластмасс

- Химическая стойкость обусловлена особенностями строения полимеров, наличием или отсутствием функциональных групп, способных претерпевать превращения в среде различных реагентов, наличием и частотой поперечных сшивок и др.
- Наибольшей химической стойкостью по отношению к действию кислот и щелочей отличаются **полимеризационные карбоцепные полимеры**, не имеющие активных функциональных групп: **полиолефины, полистирол, галоидсодержащие полимеры (поливинилхлорид, перхлорвинил, фторопласты)**.
- **Поликонденсационные полимеры** обычно имеют в основной цепи гетероатомы и обладают более низкой стойкостью в химических средах, что обусловлено взаимодействием полимера с реагентами, сопровождающимся разрушением цепи.

# Химические и физико-химические свойства

- Большинство пластмасс обладает высокой стойкостью к действию химически агрессивных веществ — растворов кислот, щелочей и солей.
- Однако многие пластмассы легко растворяются или набухают в органических растворителях. Для каждой пластмассы характерна своя группа растворителей, имеющих родственную к полимеру природу.

# Старение пластмасс

- *Старение — изменение структуры и состава полимерного компонента пластмасс под действием эксплуатационных факторов (солнечный свет, кислород воздуха, нагрев и т. п.), вызывающих, в свою очередь, ухудшение свойств самой пластмассы.*
- Процесс старения может быть вызван разрывом цепи молекул полимера, перегруппировкой структуры молекул.
- Некоторые виды наиболее неустойчивых пластмасс снижают прочность, эластичность, изменяют цвет, становятся хрупкими. Старение иногда сопровождается выделением вредных химических соединений, что следует учитывать при применении этих сравнительно новых строительных материалов.
- В состав полимерных материалов вводят стабилизаторы, предотвращающие процесс распада молекул. Проблемы долговечности и снижения токсичности требуют дальнейшего изучения.

- При старении возможно протекание в полимере двух процессов: структурирование (т. е. сшивка молекул), приводящее к потере эластичности, появлению хрупкости и последующему растрескиванию, и деструкция—разложение полимера на низкомолекулярные продукты.
- В пластифицированных пластмассах возможно также «выпотевание» и улетучивание пластификатора, что также приводит к потере эластичности.

# Токсичность пластмасс

- Возможность выделения из пластмасс токсичных веществ не исключена. Чистые полимеры биологически безвредны, но в полимерах возможно присутствие остатков мономеров или низкомолекулярных продуктов деструкции полимеров, появившихся в результате нарушения технологических режимов синтеза и переработки.
- Кроме того, в пластмассу вводят низкомолекулярные продукты (пластификаторы, стабилизаторы и др.), которые могут быть также источниками вредностей. Полная безвредность пластмасс может быть обеспечена при условии соблюдения технологических режимов и тщательном подборе компонентов пластмасс.
- В целом, говоря о токсичности пластмасс, необходимо помнить, что в жидком виде они почти все в той или иной мере токсичны, а в затвердевшем — не все. Поэтому при использовании пластмасс, особенно для внутренней отделки помещений, для целей водоснабжения и т. п., необходима их тщательная санитарная проверка.

# *Пути регулирования свойств*

- С учетом свойств необходимо выбирать пластмассы исходя из их назначения и условий эксплуатации. Свойства пластмасс можно регулировать и получать пластмассы с заданными свойствами.
- Пути регулирования свойств:
  1. Состав пластмасс;
  2. Сополимеризация;
  3. Сшивание;
  4. Способ получения изделия.

# Преимущества материалов из пластмасс

- **высокий коэффициент использования материалов** при получении изделий (95-98%). У металлов – 20-60% - при механической обработке, а при литье – 60-80%.
- **высокая технологичность пластмасс** – способность легко перерабатываться в изделия различными способами, и способность принимать сложные и простые формы.
- **высокие декоративные свойства** - гладкая блестящая поверхность, не требующая дополнительной обработки, способность окрашиваться почти в любой цвет, высокая имитационная способность.
- **неограниченность и доступность сырьевой базы** (нефтяные газы, нефть, уголь, отходы лесотехнической промышленности, сельского хозяйства и др. ).

# Современные строительные материалы из пластмасс

- Органическое стекло  
Органическое стекло является термопластичным материалом, обладающим высокой прозрачностью - для видимых (до 96 %) к ультрафиолетовых лучей (до 76 %), хорошей перерабатываемостью, высокими прочностными характеристиками, достаточной стойкостью к атмосферному старению, хорошей маслостойкостью, бензиностойкостью и водостойкостью.
- Поликарбонаты  
Как конструкционный материал поликарбонаты используются для деталей машино- и приборостроения, электро- и радиотехники, а в качестве пленки - для кино- и электропромышленности. Поликарбонаты перерабатываются всеми известными методами переработки термопластов.
- Теплостойкие пластмассы и стеклопластики  
Кроме перечисленных выше декоративно-конструкционных пластмасс в отдельную группу выделены теплостойкие пластмассы и стеклопластики, применяемые в ответственных конструкциях и деталях машино- и приборостроения, строительстве.
- Прессовочные волокнистые материалы  
Они представляют собой пресс-композицию на основе термореактивного связующего.



# Электроизоляционные материалы из пластмасс

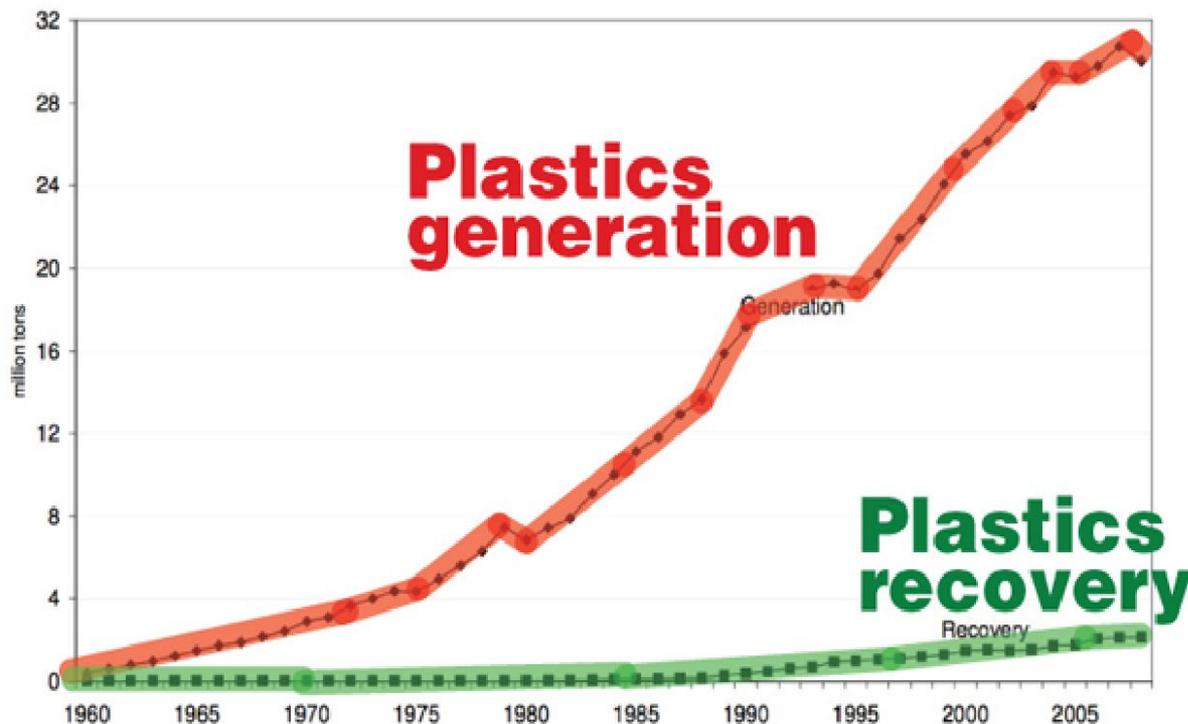
- **Текстолит** — электроизоляционный конструкционный материал, применяемый для производства подшипников скольжения, шестерён и других деталей, а также в электро- и радиотехнике.
- **Трубки тефлоновые термостойкие**, предназначены для использования в электрических машинах постоянного и переменного тока (в том числе в водо- и нефтепогружных электродвигателях), а также в электро- и радиотехнических изделиях, работающих в агрессивных средах и в диапазоне температур от  $-60$  до  $+200$  или  $+250$  °С.



# Перспективы развития производства пластмасс

- **Расширение температурной области эксплуатации. Уменьшение зависимости прочностных и деформационных свойств полимеров от температуры.**
- *Разработка полимеров с гетероатомами (борсодержащие фенольные смолы, фторуглеродные и силиконовые композиции).*
- *Пластмассы, армированные кварцевыми и углеродными волокнами, нитевидными кристаллами обладают высокой прочностью в области повышенных температур.*
- **Борьба со старением пластмасс.**
- **Проблема поведения пластмасс при горении.**
- **Переработка отходов из пластмасс.**

# Утилизация пластмасс



сейчас 50%  
закапывают,  
25% сжигают,  
25% - вторичная  
переработка

Пластмассы обладают низкими экологическими свойствами. Пластиковые отходы должны перерабатываться, поскольку при сжигании пластика выделяются токсичные вещества, а разлагается пластик за 100—200 лет, а доля пластмассовых отходов увеличивается (в бытовом мусоре - это 40%).

Решение вопроса с отходами может идти следующими путями:

- а) ***захоронение*** (хранение на складах). Однако исследования показали, что вокруг склада загрязнены вредными веществами почва, водоемы, воздух.
- б) ***утилизация*** (уничтожение сжиганием) – однако большое количество пластмасс выделяют вредные вещества;
- в) ***вторичная переработка*** (рециклизация): необходима организация сбора отходов и исследование вопроса о том, сколько можно добавлять отходов и сколько раз их можно перерабатывать повторно.
- г) ***создание биоразлагаемых отходов***, которые будут разрушаться в естественных условиях.



Личинки большого мучного хрущака могут долгое время без вреда для своего здоровья питаться полистиролом, перерабатывая его в биоразлагаемые отходы

- На некоторых пластмассовых изделиях вы можете увидеть треугольник, стенки которого образуют стрелки. В центре такого треугольника размещается цифра.
- Это обозначение - знак рециклирования, который делит все пластмассы на семь групп, чтобы облегчить процесс дальнейшей переработки.



- В быту по этому значку можно определить для каких целей можно использовать пластмассовое изделие, а в каких случаях вообще отказаться от использования этого изделия.



- К пластиковым упаковочным материалам относят 7 групп пластмасс, для каждого из которых существует свой цифровой символный код, который изготовители пишут с целью дать информацию о типе материала, возможностях его переработки и для облегчения процедуры сортировки перед отправкой пластика на переработку для вторичного использования:
- Номер группы пластмассы обозначается цифрой, расположенной внутри треугольника. Под треугольником расположена буквенная аббревиатура, обозначающая тип пластика:



# ***Каучуки и резины***

Каучуки и резины относятся к **эластомерам**, т.е. полимерам и материалам на их основе, которые при *нормальной температуре* способны к огромным обратимым **деформациям**.

**Эластомеры** — полимеры, обладающие в диапазоне эксплуатации **высокоэластичными** свойствами.

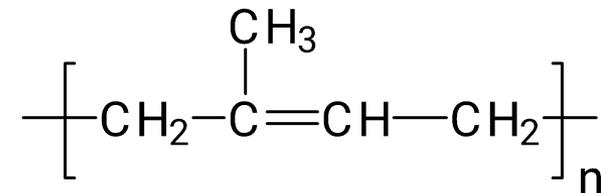
*Не все аморфные полимеры являются эластомерами.*

Это зависит от его температуры стеклования: эластомеры обладают низкими температурами стеклования.

- **Каучуки представляют собой линейные или слабоветвленные полимеры с высокой молекулярной массой.**
- *У кристаллических полимеров высокоэластического состояния нет или оно выражено очень слабо, у них почти совпадают температура стеклования и температура текучести.*

- По происхождению каучуки делятся на:
- **натуральные (НК)**
- **синтетические (СК)**
- **Натуральный каучук** - продукт коагуляции млечного сока (латекса) растений семейства **гивей**.
- По химической природе каучук представляет собой **полиизопрен**.

Структура натурального каучука линейная или слаборазветвленная. Это дорогой, дефицитный продукт, составляющий 30% в общем объеме потребления каучуков.



- **Каучук очень эластичен**  
(высокоэластическое состояние).
- **При нагревании каучук размягчается, деформируется становится клейким** (переходит в вязкотекучее состояние).
- **При охлаждении каучук становится твердым и хрупким** (переходит в стеклообразное состояние).

# Синтетический каучук

– продукт полимеризации мономеров углеводородного, нитрильного, сульфонового и других типов.

Возможно получение большого числа сополимеров (250 видов синтетических каучуков).

Синтетические каучуки имеют более разветвленную структуру, чем натуральные. По свойствам отличаются от натуральных каучуков, могут обладать свойствами неприсущими натуральным каучукам.

Из-за двойных связей синтетические каучуки способны образовывать сшитую структуру и отверждаться.

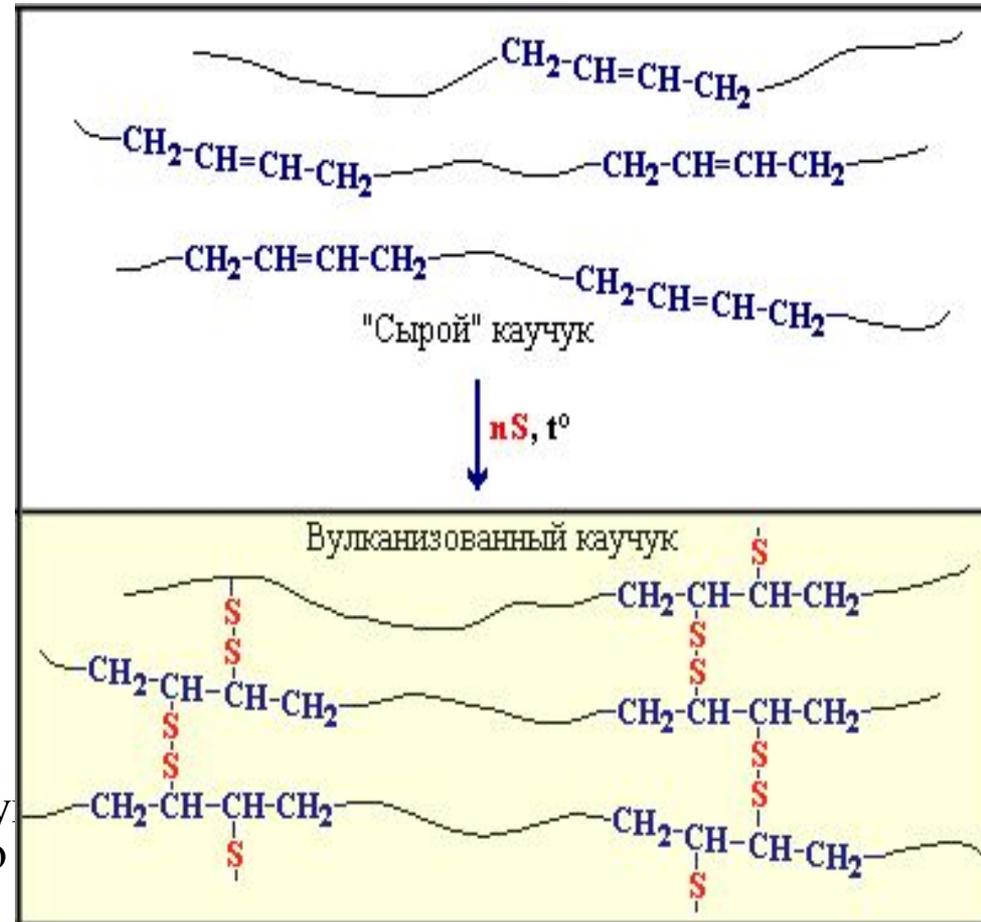
Основное их назначение - переработка в резину.

Основным процессом переработки каучука в резину является вулканизация, т.е. сшивание макромолекул при температуре равной  $140-180^{\circ}\text{C}$  с помощью сшивающих агентов – серы, селена, оксидов металлов - **вулканизаторов**.

Смесь каучука и вулканизатора называют сырой резиной. После вулканизации получают **резину** или **вулканизат**.

# Вулканизация каучука

- Резина – это вулканизированный каучук с наполнителем.
- Суть процесса вулканизации заключается в том, что нагревание смеси каучука и серы приводит к образованию трехмерной сетчатой структуры из линейных макромолекул каучука, придавая ему повышенную прочность.
- Атомы серы присоединяются по двойным связям макромолекул и образуют между ними сшивающие дисульфидные мостики. Сетчатый полимер более прочен и проявляет повышенную упругость – высокоэластичность.
- В зависимости от количества сшивающего агента (серы) можно получать сетки с различной частотой сшивки.
- Предельно сшитый натуральный каучук – *эбонит* – не обладает эластичностью и представляет собой твердый материал.



- По степени вулканизации резины разделяются на
- мягкие (1—8 % серы)
- полужесткие (12-20 % серы)
- твёрдые (30-50 % серы) (**эбонит**).

# Состав резины

Резины композиционные материалы: до 50% каучука, а также другие компоненты:

## 1. наполнители:

- **активные** (усиливающие). Для увеличения прочности и износостойкости в состав резины входят мелкодисперсные поверхностно активные вещества (*сажа, оксиды металлов*).
- **неактивные** (инертные). Применяют для снижения себестоимости: *мел, тальк, каолин, глина, отходы резинового производства*.

## 2. красители

3. **антиоксиданты** – вещества препятствующие окислению резины.

## 4. пластификаторы

## 5. противостарители

6. **порообразователи**, при добавлении которых образуется пористая или губчатая резина.

# Свойства резин

## Положительные:

1. высокая упругость, эластичность;
2. малая сжимаемость;
3. высокая амортизационная способность (способность поглощать удары);
4. высокое сопротивление к истиранию и многократным изгибам;
5. легкость (небольшая плотность);
6. высокая химическая устойчивость к действию различных сред, а также к жидкому топливу, маслам;
7. газо- и водонепроницаемость;
8. высокие диэлектрические свойства;
9. высокая стойкость к радиоактивному излучению.

## Отрицательные:

1. высокая склонность к старению;
2. сложная утилизация отходов производства и отслуживших изделий.