

## Лекция 3

### Органические материалы и их классификация

Основой органических материалов являются полимеры, производимые на их основе пластмассы и резины, а также древесина.

Полимеры бывают синтетические и природные (натуральные). К встречающимся в природе полимерам относятся натуральный каучук, целлюлоза, слюда, асбест, природный графит. Однако ведущей группой полимерных материалов являются синтетические полимеры, получаемые в процессе химического синтеза из низкомолекулярных соединений. Возможности создания, новых полимеров и изменения свойств уже существующих очень велики. Синтезом можно получать полимеры с разнообразными свойствами и даже создавать материалы с заранее заданными характеристиками.

#### Полимеры

*Полимерами* называют синтетические или природные вещества (неорганические и органические, аморфные и кристаллические), состоящие из «мономерных звеньев», соединённых химическими или координационными связями в длинные макромолекулы, которых состоят из многочисленных элементарных звеньев (*мономеров*) одинаковой структуры. Полимер — это высокомолекулярное соединение: количество мономерных звеньев в полимере (степень полимеризации) должно быть достаточно велико. В результате, молекулярная масса мономеров может от нескольких тысяч до нескольких миллионов. Во многих случаях количество мономеров (звеньев) может считаться достаточным, чтобы отнести молекулу к полимерам, если при добавлении очередного мономерного звена молекулярные свойства не изменяются. При таких больших размерах макромолекул свойства полимеров определяются не только химическим составом макромолекул, но и их взаимным расположением и строением.

*Макромолекулы полимера* представляют собой цепочки, состоящие из отдельных повторяющихся структурных фрагментов – мономерных звеньев, включающих несколько атомов. Поперечное сечение такой цепи составляет несколько десятых нанометра, а длина - тысячи нанометров. Именно поэтому макромолекулам полимера свойственна гибкость (которая ограничена размером *сегментов* - жестких участков, состоящих из нескольких звеньев). Гибкость макромолекул является одной из отличительных особенностей полимеров, которая и определяет их прикладную значимость.

Макромолекулы полимеров характеризуются прочными химическими связями в самих макромолекулах и относительно слабыми (типа Ван-дер-Ваальса) между ними. Атомы,

входящие в макромолекулу, чаще всего связаны ковалентными связями. Вдоль цепи энергия этих связей в среднем составляет 250-330 кДж/моль. Например, для C — C-связей она равна 80, для C — O-связей 79 и для C — N-связей 66. Энергия связей между цепными молекулами имеет электростатическую природу и обычно не превышает 37 кДж/моль (т.е. в 10-50 раз меньше). Однако в реальных полимерах такие взаимодействия имеют большое значение вследствие значительной протяженности цепевидных макромолекул. Наиболее сильные межмолекулярные взаимодействия осуществляются посредством водородных связей (они лишь в 4-10 раз слабее ковалентных).

Макромолекулы полимеров могут иметь одинаковый химический состав, но различаться по размерам. Это явление, вызывающее сильный разброс физико-химических характеристик материала, называется *полидисперсностью*.

Макромолекулы могут быть построены из одинаковых по химическому строению мономеров или разнородных мономерных звеньев. В первом случае соединения называются *гомополимерами* (или полимерами). К ним относятся, например, [поливинилхлорид](#) (в нем повторяются структурные фрагменты типа —CH<sub>2</sub>—CHCl—)<sub>n</sub>, натуральный [каучук](#) и др. Высокомолекулярные соединения, молекулы которых содержат несколько типов повторяющихся группировок получили название *сополимеров* или *гетерополимеров*. Иногда макромолекула вещества может состоять из чередующихся крупных химически однородных отрезков (*блоков*) разного состава, которые получили название *блок-сополимеров*.

В процессе синтеза к главной молекулярной цепи, состоящей из одних мономеров, часто добавляют («прививают») отрезки из других мономеров. В этом случае получают так называемые *привитые сополимеры*.

Когда основная цепь построена из одинаковых атомов, полимер называют *гомоцепным*. Если же полимер построен из атомов разного типа, полимер называют *гетероцепным*.

Большое значение имеет *стереорегулярность* полимера, когда все звенья расположены в пространстве в определенном порядке. Это придает материалу повышенные, по сравнению с нерегулярными полимерами, физико-химические свойства.

Полимер образуется из мономеров в результате реакций *полимеризации* или *поликонденсации*. К полимерам относятся многочисленные природные органические соединения: белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, каучук и другие органические вещества. В большинстве случаев понятие относят к органическим соединениям, однако существует и множество *неорганических полимеров*. Большое число полимеров получают синтетическим путём на основе простейших соединений элементов природного

происхождения путём реакций полимеризации, поликонденсации и химических превращений. Названия полимеров образуются из названия мономера с приставкой *поли-*: *полиэтилен*, *полипропилен*, *поливинилацетат* и т. п.

**Классификация полимеров.** Для удобства изучения взаимосвязи между составом, структурой и свойствами полимеров их принято классифицировать по различным признакам (составу, форме макромолекул, фазовому состоянию, полярности связей, отношению к нагреву).

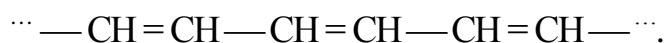
По химическому составу все полимеры подразделяют на органические, элементоорганические и неорганические.

*Органические полимеры* составляют наиболее обширную группу полимеров. Природными органическими полимерами являются смолы и каучуки.

Если в гомоцепном полимере основная молекулярная цепь образована только углеродными атомами, то он называется *карбоцепным полимером*. Углеродные атомы соединены с другими атомами либо атомами водорода либо органическими радикалами.

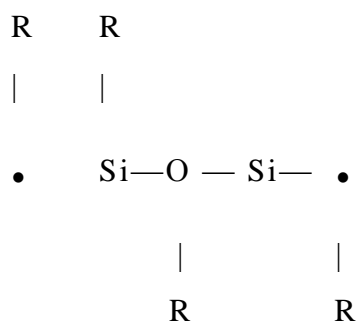
В гетероцепных полимерах, когда кроме углерода в основной цепи присутствуют атомы других элементов, свойства существенно изменяются по сравнению с гомоцепными. Например, наличие атомов кислорода в макромолекулах способствует повышению гибкости цепи, что приводит к увеличению эластичности полимеров (например, для волокон, пленок). Атомы фосфора и хлора повышают жаро- и огнестойкость. Атомы серы придают газонепроницаемость (что важно для герметиков и резин). Присутствие атомов фтора, даже в виде радикалов, сообщает полимерам высокую химическую стойкость.

Некоторые карбоцепные и гетероцепные полимеры могут иметь систему *сопряженных связей* типа



Энергия сопряженных связей составляет 420-4300 кДж/моль. Поскольку она существенно превышает энергию одинарной связи (см. выше), такие полимеры более устойчивы при нагреве.

*Элементоорганические полимеры* создаются только синтетически и содержат в составе основной цепи атомы кремния, титана и алюминия, которые сочетаются с органическими радикалами метального, фенильного и этильного типов. В природе таких полимеров нет. Представителями этой группы полимеров являются кремнийорганические соединения, которые имеют следующий вид



Между атомами кремния и кислорода существует *силоксановая связь*, которая очень прочна, достигая 360 кДж/моль. Поэтому кремнийорганические смолы и каучуки весьма термостойки, хотя их упругость и эластичность меньше, чем у органических. Полимеры, содержащие в основной цепи титан и кислород, называются *полититаноксанами*.

Органические радикалы придают элементоорганическим полимерам прочность и эластичность, а неорганические атомы сообщают повышенную термостойкость.

К синтетическим неорганическим полимерам часто относят силикатные стекла и керамики, рассмотренные выше. К природным неорганическим полимерам относится слюда и асбест. В составе этих соединений нет углеродного скелета. Их основу составляют различные окислы кремния, алюминия, магния, кальция и др.

К неорганическим полимерам относится также природный графит, представляющий собой карбоцепной полимер.

В конкретных технических материалах используются как отдельные виды полимеров, так и сочетание различных групп полимеров между собой и с другими видами материалов. Такие материалы называются композиционными (например, стеклопластики) и будут рассмотрены в следующем разделе.

Своеобразие свойств полимеров обусловлено структурой их макромолекул. По форме макромолекул полимеры делятся на линейные (цеповидные), разветвленные (частный случай - звездообразные), плоские, ленточные (лестничные), гребнеобразные, пространственные или сетчатые и др.

Линейные макромолекулы полимера представляют собой длинные (зигзагообразные или закрученные в спираль) цепочки, рис. 3.1а.

Гибкие макромолекулы с высокой прочностью вдоль цепи и слабыми межмолекулярными связями обеспечивают эластичность материала, способность его размягчаться при нагревании, а при охлаждении вновь затвердевать. Многие такие полимеры растворяются в растворителях. На физико-механические и химические свойства линейного полимера влияет плотность упаковки молекул в единице объема. При плотной упаковке возникает более сильное межмолекулярное притяжение, что приводит к повышению плотности, прочности, температуры размягчения и уменьшению растворимости.

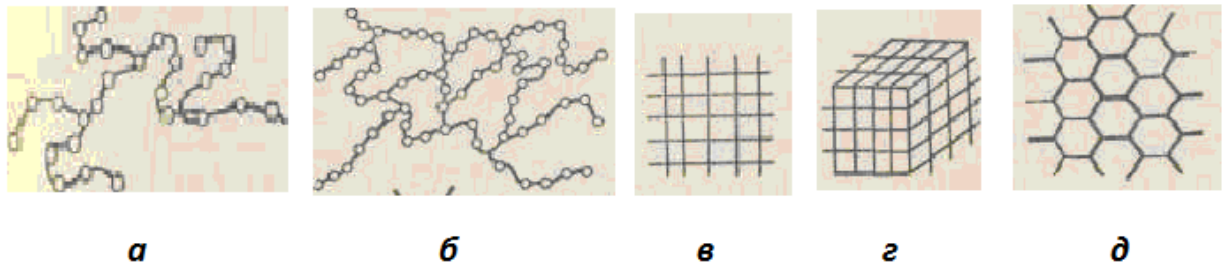


Рис. 3.1. Схематическое изображение макромолекул полимеров разного типа:  
 а – линейные (цепные), б – разветвленные, в – плоские (двумерные),  
 г - сетчатые (трехмерные), д – сетчатые гексагональные (графитоподобные)

Линейные полимеры являются наиболее подходящими для получения волокон и пленок (например, полиэтилен, полиамиды и др.).

Разветвленные макромолекулы полимера (рис. 3.1б), фактически также являясь линейными, отличаются наличием боковых ответвлений. Эти ответвления препятствуют сближению макромолекул, т.е. их плотной упаковке. Подобная форма макромолекул предопределяет пониженное межмолекулярное взаимодействие и, следовательно, меньшую прочность, пониженную термостойкость (более низкие температуры плавления) и повышенную растворимость (полиизобутилен). К разветвленным относятся, в частности, привитые полимеры, у которых неодинаков состав основной цепи и редко расположенных боковых ответвлений.

Пространственные или сетчатые полимеры разного типа (плоские, трехмерные и гексагональные) образуются при соединении («сшивке») макромолекул между собой в поперечном направлении прочными химическими связями непосредственно или через химические элементы или радикалы. В результате такого соединения макромолекул образуется сетчатая структура с различным типом элементарных ячеек в сетках (рис. 3.1в-г).

К сетчатым полимерам относятся пластинчатые полимеры, которые имеют плоскостное двухмерное строение (рис. 3.1в). Такие полимеры теряют способность растворяться, плавятся при более высоких температурах и обладают высокой упругостью (например, эластичные резины). Сетчатые полимеры могут образовывать не только двумерные, но и объемные (трехмерные) сетки. Такие полимеры отличаются твердостью, а также термической и химической стойкостью.

Пространственные сетчатые полимеры лежат в основе многих конструкционных неметаллических материалов. Примером такого природного полимера является графит, обладающий пространственной сетчатой структурой гексагонального типа (рис. 3.1г).

Иногда образование пространственной структуры сопровождается даже возникновением хрупкости (сухие смолы).

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

В результате рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализа установлено, что макромолекулы в полимерах могут располагаться не только хаотично, но и иметь упорядоченное строение. Структуры, возникающие в результате различной сборки (порядка в расположении) молекул, называют *надмолекулярными*. Упорядоченность при формировании структуры полимеров определяется гибкостью линейных и разветвленных (с короткими ответвлениями) звеньев макромолекул. Последняя придает макромолекулам способность изменять свою форму, перемещаясь по частям (например, путем изгибов или поворотов). Большое влияние на структуру макромолекул оказывают межатомные химические связи в цепи (они задают жесткость цепи) и силы межмолекулярного взаимодействия (они определяют способность скольжения макромолекул друг относительно друга).

Аморфные полимеры однофазны. Они могут быть построены из цепных молекул, собранных разным образом и образующих надмолекулярные структуры. В одном из вариантов макромолекулы аморфного полимера собираются в структурные элементы, называемые *пачками*. Последние состоят из многих рядов макромолекул, которые способны перемещаться относительно соседних структурных элементов (пачек), чтобы расположиться последовательно друг за другом, не образуя упорядоченной структуры.

Аморфные полимеры могут быть также построены из цепей, свернутых в клубки, которые называются *глобулами*. Глобулярная структура некоторых полимеров ухудшает механические свойства, повышая хрупкость полимеров из-за возможности разрыва связей по границам глобул. При повышенных температурах глобулы разворачиваются, формируя линейные структуры, что способствует повышению механических характеристик полимеров.

Процесс формирования пространственных (надмолекулярных) структур (в виде пачек, глобул и др.) в полимерах имеет флуктуационную природу. Поэтому такие полимеры термодинамически неравновесны (нестабильны) и характеризуются относительно небольшим временем жизни.

Кристаллические полимеры образуются в том случае, если составляющие макромолекулы структурные элементы (например, пачки) могут перестраиваться и в них при соответствующих условиях возможен фазовый переход с образованием пространственной решетки (упорядочение). Кроме того, гибкие пачки могут складываться в так

называемые ленты путем многократного поворота пачек на 180°. Эти ленты, соединяясь друг с другом своими плоскими сторонами, в свою очередь, могут формировать стопки пластин, которые образуют правильные кристаллоподобные структуры.

В некоторых случаях, когда образование из более мелких структурных элементов правильных объемных кристаллов затруднено, могут возникать сложные агрегаты в виде шариков с радиально-лучистым строением, которые получили название *сферолитов*. Применительно к полимерам, сферолиты состоят из лучей, образованных путем чередования кристаллических и аморфных областей. В процессе ориентации гибких структурных элементов цепного типа в полимерах могут формироваться фибриллярные структуры, состоящие из *микрофибрилл*.

К кристаллизующимся полимерам относятся полиамиды, полипропилен, полиэтилен и некоторые другие. В отличие от металлических кристаллов, кристаллизация полимеров всегда осуществляется в некотором интервале температур. В обычных условиях полной кристаллизации полимеров не происходит. В результате реальные полимеры обычно имеют двухфазную структуру, состоящую из кристаллической и аморфной фаз. Наличие кристаллической фазы придает полимерам повышенную термостойкость, жесткость и прочность.

Полимеры принято разделять по полярности звеньев макромолекул, влияющей на их растворимость в различных жидкостях. Полярность звеньев полимера определяется наличием в их составе диполей. Полимеры, звенья которых обладают значительной полярностью, называют *полярными* или *гидрофильными*. Полимеры с неполярными звеньями называются *неполярными* или *гидрофобными*. Полимеры, каждое звено которых содержит как полярные, так и неполярные группы атомов, называют *амфифильными*.

Причина возникновения диполей у звеньев макромолекул полимеров состоит в следующем. У неполярной макромолекулы плотность электронов, формирующих межатомные связи в звеньях, распределена симметрично между атомами. Поэтому у таких молекул центры тяжести разноименных зарядов ионов совпадают и диполь не образуется. У полярной молекулы распределение плотности электронов сдвинуто в сторону более электроотрицательного атома. В результате центры тяжести разноименных зарядов не совпадают, что и приводит к образованию диполя.

Полярность вещества принято оценивать по величине среднего дипольного момента  $p$ , равного произведению элементарного заряда (заряд электрона)  $q$  на среднее расстояние  $l$  между центрами тяжести всех положительных и всех отрицательных зарядов. Легко показать, что средние значения дипольного момента  $p = q \cdot l$  имеют порядок  $5 \cdot 10^{-27}$  Кл·см. Эта величина иногда называется единицей Дебая. Например, для связей С—Н, С—N,

C—O, C—F, C—Cl значения  $p$  в единицах Дебая соответственно равны 0,2; 0,4; 0,9; 1,83; 2,05.

Условиями возникновения полярности у полимеров являются присутствие в группах атомов, образующих мономерные звенья, полярных связей (группировок типа C—F, C—Cl, Cl—OH или F—OH) и асимметрия их структуры. Например неполярный полиэтилен имеет симметричное расположение атомных групп CH<sub>2</sub> в мономерах, и поэтому дипольные моменты связей атомов взаимно компенсируются, см. табл. 3.4.1. У полипропилена дипольные моменты групп C—H и C—CH<sub>3</sub> равны и поэтому он

Таблица 3.4.1.

Полимер	Группа атомов в мономерных звеньях	Симметрия мономерных звеньев	Полярность
Полиэтилен	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —	симметричны	неполярный
Полипропилен	—CH <sub>2</sub> —CHCH <sub>3</sub> —	симметричны	неполярный
фторопласт-4	—CF <sub>2</sub> —CF <sub>2</sub> —	несимметричны	неполярный
Поливинилхлорид	—CH <sub>2</sub> —CHCl—	несимметричны	полярный

неполярен (табл. 3.4.1). У фторопласта-4 дипольный момент связи C—F значителен, но сумма моментов равна нулю, так как они компенсируют друг друга. Поэтому фторопласт-4 также неполярен (табл. 3.1). У поливинилхлорида мономер несимметричен и поэтому дипольные моменты C—H, равные 0,2Д, и C—Cl, равные 2,05 Д, взаимно не компенсируются (табл. 3.1).

Полярность существенно влияет на свойства полимеров. Так, неполярные полимеры (в основном на основе углеводородов) являются хорошими высокочастотными диэлектриками. Механические свойства неполярных полимеров при низких температурах ухудшаются незначительно, так что они обладают хорошей морозостойкостью (например, полиэтилен не становится хрупким вплоть до температур порядка - 70 °С). Полярность, увеличивая силы межмолекулярного притяжения, придает полимеру жесткость и термостойкость, но ухудшает их диэлектрические свойства (затрудняя процессы переполяризации). Поэтому диэлектрики на основе полярных полимеров могут работать без потерь только в ограниченной области низких частот. Кроме того, полярные полимеры характеризуются низкой хладостойкостью (например, полихлорвинил не может использоваться при температурах ниже 10 – 20 °С).



По отношению к нагреву все полимеры принято разделять на термопластичные и терморезистивные.

*Термопластичные полимеры* (или *термопласты*) при нагревании размягчаются, а некоторые даже плавятся, а при охлаждении затвердевают. Этот процесс обратим, т.е. никаких дальнейших химических превращений материал не претерпевает. Структуры макромолекул у таких полимеров относятся к линейным или разветвленным. Представителями термопластов являются полиэтилен, полистирол, полистирол, полиамиды и др.

*Терморезистивные полимеры* на первой стадии образования имеют линейную структуру и при нагревании размягчаются (без плавления). Затем вследствие протекания химических реакций затвердевают (необратимо меняя свою химическую структуру) и в дальнейшем остаются твердыми. Молекулы терморезистивных полимеров после отверждения имеют нелинейную структуру, полученную путём сшивки (типа вулканизация) цепных полимерных молекул. Примером терморезистивных полимеров являются фенолоформальдегидные, глифталевые и другие смолы.

Упругие свойства терморезистивных полимеров выше, чем у термопластов, однако они практически не обладают текучестью, вследствие чего имеют более низкое напряжение разрушения.

**Основные характеристики полимеров.** Особенности строения полимеров оказывают определяющее влияние на их физико-химические свойства. Вследствие высокой молекулярной массы они не способны при нагревании переходить в газообразное состояние (испаряться) или образовывать низковязкие жидкости. Те из них, которые обладают термостабильной пространственной структурой, даже не размягчаются при повышении температуры. С увеличением молекулярной массы растворимость полимеров уменьшается. При молекулярной массе порядка  $(3 \div 4) \cdot 10^5$  и низкой полярности полимеры растворимы в некоторых растворителях. Процесс растворения полимеров протекает достаточно медленно, через стадию набухания с образованием очень вязких растворов. Если молекулярная масса очень велика или присутствуют высокополярные группы, то полимер становится нерастворимым ни в одном из органических растворителей.

Механические свойства полимеров (упругость, прочность, ударная вязкость) зависят не только от их структуры, но также и от физического состояния, температуры, влажности и т.д. Присущая полимерам полидисперсность приводит к значительному разбросу механических свойств полимеров.

С точки зрения поведения под действием механической нагрузки полимеры могут находиться в трех физических состояниях - стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Какое из этих состояний реализуется зависит от температуры, которая

определяет характер движения атомов и подвижности макромолекул, и, как следствие, структуру полимера.

В *стеклообразном (твердом) состоянии* атомы, входящие в состав молекулярной цепи полимера, могут совершать лишь колебательное движение около положений равновесия, а движения звеньев и перемещения макромолекул как целого не происходит.

*Высокоэластическое состояние*, присущее только высокополимерам, характеризуется их способностью к большим обратимым изменениям формы при невысоких механических нагрузках. Для такого состояния характерны не только колебания атомов в звеньях, но и колебания самих звеньев. В результате колебательного движения звеньев макромолекулы приобретают способность изгибаться.

В *вязкотекучем состоянии* вся макромолекула как целое обладает подвижностью (способностью изгибаться и скользить относительно друг друга) и поведение полимера под нагрузкой подобно жидкости с очень высокой вязкостью.

Возможность перехода из одного физического состояния в другое при изменении температуры определяется структурой полимеров. Например, полимеры с линейной или разветвленной структурой макромолекул могут переходить с ростом температуры из стеклообразного в вязкотекучее состояние. В то же время, полимеры с трехмерной пространственной структурой могут находиться только в стеклообразном состоянии. Сетчатая структура с большими размерами структурных элементов дает возможность переводить полимеры из стеклообразного в высокоэластическое состояние при увеличении температуры.

Зависимость деформации от напряжения для линейных и сетчатых полимеров различна. Линейные полимеры в стеклообразном состоянии обладают некоторой подвижностью фрагментов цепи, поэтому они не так хрупки, как другие типы полимеров.

Характер физического состояния полимера проявляется в поведении диаграмм растяжения  $\sigma(\epsilon)_T$  при разных температурах, зависимостях деформации при постоянной нагрузке от температуры  $\epsilon(T)_\sigma$ , а также по зависимостях деформации  $\epsilon(T)_{\sigma,t}$ , развивающейся за определенное время  $t$  при заданном механическом напряжении  $\sigma$ , от температуры. Зависимость  $\epsilon(T)_{\sigma,t}$  называется *термомеханической кривой*. Примеры кривых деформации  $\sigma(\epsilon)_T$  представлены на рис. 3.2 и 3.3.

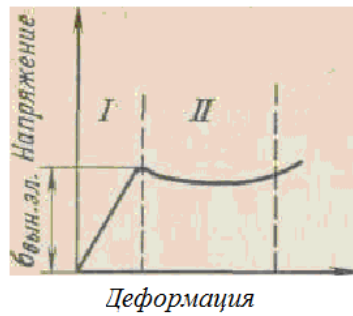


Рис. 3.2. Диаграмма растяжения полимера в стеклообразном состоянии:

*I* - область упругих деформаций, *II* - область вынужденной высокоэластической деформации. ( $\sigma_{\text{вын.эл}}$  - предел вынужденной эластичности).

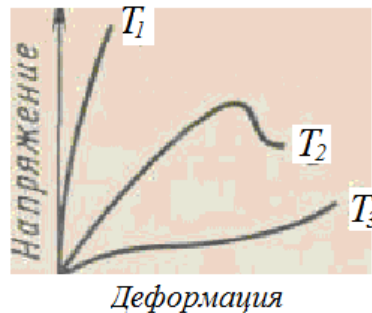


Рис. 3.3. Зависимости деформации от напряжения при температурах  $T_1 < T_2 < T_3$  для аморфного полимера (термопласта)

Как видно из рис. 3.2, кривую деформации  $\sigma(\epsilon)$  стеклообразного полимера при нормальных (комнатных) температурах можно условно разделить на две области. При малых деформациях (в области *I*) она подобна закону Гука - линейна. Под действием больших механических напряжений стеклообразные полимеры в области *II* становятся эластичными, поскольку в них развиваются значительные деформации. Это явление *вынужденной эластичности* наблюдается после достижения так называемого *предела вынужденной эластичности*  $\sigma_{\text{вын.эл}}$ , когда зависимость  $\sigma(\epsilon)$  проходит через максимум. После этого кривая  $\sigma(\epsilon)$  имеет вид, подобный «площадке текучести» у металлов.

Влияние температуры на характер зависимости  $\sigma(\epsilon)_T$  при разных температурах и постоянной скорости растяжения представлено схематически на рис. 3.3. Здесь виден переход от упругого состояния при низкой температуре  $T_1$  к упруго-эластичному при более высокой температуре  $T_2$ , а затем к эластичному (как у резин) - при самой высокой температуре  $T_3$ . Зависимости такого типа характерны для таких аморфных термопластов как полиметилметакрилат, полистирол, поливинилхлорид и др.

Средние температуры переходных областей между разными физическими состояниями полимера называются *температурами перехода*. Так, температура

перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние (и обратно) получила название *температуры стеклования*  $T_{ст}$ . В примере, приведенном на рис. 3.3, она лежит между температурами  $T_1$  и  $T_2$ .

Ниже  $T_{ст}$  лежит температура перехода в хрупкое состояние - *температура хрупкости*  $T_{хр}$ . Ниже  $T_{хр}$  полимер разрушается хрупко (при очень малой величине деформации  $\epsilon$ ), поскольку он приобретает плотную структуру с прочными межмолекулярными связями, теряя все преимущества, обусловленные гибкостью цепей. На рис. 3.3 она близка к температуре  $T_1$  (чуть выше нее). Заметим, что для полиметилметакрилата  $T_{ст} = 100\text{ }^\circ\text{C}$ , а  $T_{хр} = 10\text{ }^\circ\text{C}$ ; для полистирола  $T_{ст} = 100\text{ }^\circ\text{C}$ , а  $T_{хр} = 90\text{ }^\circ\text{C}$ ; для поливинилхлорида  $T_{ст} = 81\text{ }^\circ\text{C}$ , а  $T_{хр} = -90\text{ }^\circ\text{C}$ ; для резины на основе натурального каучука  $T_{ст} = -62\text{ }^\circ\text{C}$ , а  $T_{хр} = -80\text{ }^\circ\text{C}$ .

В интервале температур между  $T_{ст}$  и  $T_{тек}$ , когда полимер находится в высокоэластическом состоянии, диаграмма растяжения  $\sigma(\epsilon)$  имеет вид S-образной кривой. На рис. 3.3 она соответствует температуре  $T_2$ . Это состояние характеризуется значительными обратимыми деформациями (сотни процентов). После снятия нагрузки молекулы в результате действия межмолекулярных сил принимают первоначальную равновесную форму. В области, соответствующей этому состоянию, развиваются как упругая, так и высокоэластическая деформации. Упомянутые выше высокие деформации полимеров в состоянии вынужденной эластичности проявляются в интервале температур между  $T_{хр}$  и  $T_{ст}$ . Выше  $T_{ст}$  после снятия нагрузки такие полимеры полностью восстанавливают свою исходную форму.

Температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее (и обратно) называется *температурой текучести*  $T_{тек}$ . На рис. 3.3 она находится ниже температуры  $T_3$ . Текучесть обусловлена тем, что при повышении температуры увеличивается гибкость макромолекул вследствие интенсификации теплового движения атомов. Поэтому даже небольшие механические напряжения вызывают перемещение отдельных звеньев макромолекул и их ориентацию (поворот) в направлении действующей силы. Около при температуре  $T_{тек}$  кроме упругой и высокоэластической деформации возникает также и пластическая.

Кристаллические полимеры характеризуются температурой кристаллизации  $T_{кр}$ , ниже которой они становятся твердыми, находясь в одном из перечисленных выше физических состояниях (полностью или частично). При нагреве выше  $T_{кр}$  кристаллическая часть полимера плавится, а аморфные области переходят в высокоэластическое (или вязкотекучее) состояние, что отражается на виде термомеханической кривой.

Узлы сетки полимеров с большими размерами структурных элементов препятствуют относительному перемещению полимерных цепей. В связи с этим при повышении температуры расширяется высокоэластическая область, а вязкого течения не наступает. В этом случае верхней границей существования высокоэластичной области полимера становится температура его химического разложения  $T_{x-p}$ .

Рассмотренные температурные переходы имеют большое значение, поскольку определяют основные характеристики полимеров. Например, в тех применениях, где необходима высокая прочность, изделия из полимеров (волокна, пленки и лаки) должны находиться в стеклообразном состоянии. Для получения же резин необходимы высокоэластические полимеры, сохраняющие способность к большим обратимым деформациям по нагрузке в широком диапазоне температур. При необходимости технологической переработки полимеров требуются температуры, при которых они находятся в вязкотекучем состоянии.

**Ориентационное упрочнение.** Макромолекулы и элементы надмолекулярных структур в полимерах, находящихся как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии, можно ориентировать в пространстве. Обычно это достигается в процессе растяжения с малой скоростью полимера нагретого выше температуры стеклования  $T_{ст}$ , когда он находится в высокоэластичном или вязкотекучем состоянии. После достижения нужной степени ориентации макромолекул полученная структура фиксируется путем охлаждения полимера ниже  $T_{ст}$ .

Принято различать одноосную и многоосную (она производится одновременно в нескольких направлениях) ориентацию. Первая чаще применяется для получения волокон и труб, а вторая - в процессе изготовления пленок.

Процесс ориентации макромолекул и элементов надмолекулярных структур в полимерах сопровождается повышением их механической прочности и температуры стеклования, а также снижением температуры хрупкого разрушения  $T_{хр}$  по сравнению с этими параметрами в исходном («неориентированном») материале. Возникающая при ориентации анизотропия полимера приводит к увеличению в 2-5 раз прочности на разрыв в направлении ориентации макромолекул и ее снижению на 30-50 % в перпендикулярном направлении. Модуль упругости в направлении одноосной ориентации увеличивается примерно в 2 раза. Высокая прочность высокополимеров сочетается с достаточной упругостью, поскольку звенья макромолекул в них могут обратимо перемещаться без разрушения.

Заметим, что с течением времени структура ориентированных кристаллических полимеров не меняется, а аморфные ориентированные полимеры чаще всего в дальней-

шем деградируют (особенно при нагревании) – ориентация макромолекул и элементов надмолекулярных структур в них исчезает.

**Релаксационные свойства полимеров.** Многие свойства полимеров зависят от времени действия и скорости приложения механических нагрузок. Это обусловлено особенностями строения образующих полимер макромолекул. Под действием приложенных напряжений происходит как распрямление и «раскручивание» цепей, так и перемещение макромолекул, пачек и других надмолекулярных структур. Подобные изменения в структуре полимера называются *конформацией*. Процессы конформации имеют активационную природу (см. соотношение (3.1) ниже) и поэтому характеризуются определенной длительностью - *временами релаксации*  $\tau$ . Поэтому установление равновесия - релаксация - нагруженного полимера достигается не сразу. Кинетика релаксационного процесса выражается известным соотношением

$$\Delta X = \Delta X_0 e^{-(t/\tau)} \quad (3.4.1)$$

где  $\Delta X$  и  $\Delta X_0$  - отклонения измеряемой величины от равновесного значения в данный момент времени  $t$  и в начальный момент  $t = 0$ , а  $\tau$  - время релаксации (для простых релаксирующих систем величина постоянная). Активационный характер релаксации механических свойств может быть объяснен на основе флуктуационной теории прочности полимеров. Согласно этой теории, разрыв химических связей в полимерных цепях происходит вследствие тепловых флуктуаций, а приложенное растягивающее напряжение способствует этому процессу. Поэтому процесс изменения механических свойств полимера протекает во времени, а его скорость определяется соотношением энергий межмолекулярных связей и тепловых флуктуаций. Любое упрочнение структуры полимера (например, вследствие ориентационных процессов) приводит к более согласованному сопротивлению линейных молекул их разрыву.

Экспериментальные исследования показывают, что для полимеров в высокоэластическом состоянии время релаксации при конформационных изменениях равно  $\tau \approx 10^{-4}$ - $10^{-6}$  с, а при перемещении самих макромолекул и надмолекулярных структур оно может достигать суток и даже месяцев. Примером последнего может служить полимер, переходящий в ориентированное состояние при получении волокон. В обычных условиях макромолекулы полимера в волокнах очень долго не переходят в равновесное (неориентированное) состояние и поэтому такие процессы релаксации могут не учитываться. Однако если волокно достаточно упруго, то при растяжении проявляются быстрые релаксационные процессы вследствие конформационных изменений.

Для эластичных полимеров вследствие релаксационных процессов кривые  $\sigma(\epsilon)$ , измеренные при увеличении и снижении нагрузки, часто не совпадают, т.е. появляется *гистерезис*. У этих материалов релаксация проявляется также при изучении изменения относительного удлинения (или сжатия) образцов во времени при постоянном приложенном механическом напряжении. Под действием приложенного внешнего напряжения  $\sigma = \text{const}$  в образце начинает происходить конформация вследствие распрямления («раскручивания») цепей, приводящая к высокоэластической деформации, и перемещения макромолекул друг относительно друга (вязкого течения). Но эти процессы изменения формы образца (их иногда называют *ползучестью*, см. Часть 2) протекают медленно и образец находится в неравновесном состоянии до тех пор, пока через какое-то время не будет достигнуто равновесие между  $\sigma = \text{const}$  и тепловым движением и деформация не достигнет максимальной (равновесной) величины. Как показывают эксперименты, деформация полимеров при конформации состоит из обратимой и необратимой частей. Поэтому после снятия нагрузки образец частично восстанавливает исходную форму (это называется *упругим последствием*).

Еще одним проявлением релаксации является уменьшение напряжения во времени до равновесного значения при условии неизменности деформации. Например, в нагруженном линейном полимере с течением времени под действием теплового движения начнется самопроизвольное перемещение макромолекул, в результате чего величина приложенного первоначального напряжения будет постепенно уменьшаться.

Для всех полимеров характерно повышение предела прочности с увеличением скорости нагружения (рис. 3.4). При этом с уменьшением скорости нагружения увеличивается модуль упругости и длина участка «текучести» (влияние неупругих деформаций возрастает).

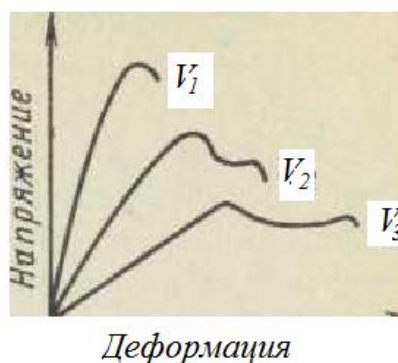


Рис. 3.4. Влияние скорости  $V$  приложения механической нагрузки на характер кривых растяжения ( $V_1 > V_2 > V_3$ )

**Старение полимеров.** Под старением полимерных материалов понимается самопроизвольное необратимое изменение (деградация) важнейших технических характеристик, происходящее в результате сложных физико-химических процессов, развивающихся в материале при эксплуатации и хранении. Факторами, определяющими старение полимеров, являются воздействие влажности, теплоты, кислорода, озона, света и т.п. Процесс старения ускоряется при многократных деформациях. Менее существенно на старение влияет влажность.

Старения обусловлено сложными цепными реакциями, протекающими под действием перечисленных выше внешних факторов и приводящих к образованию свободных радикалов (реже ионов). Они сопровождаются деструкцией (разрушением) полимера и (или) его структурированием. Достаточно частой причиной старения является окисление полимера атмосферным кислородом или озоном. Если преобладает деструкция, то полимер размягчается с выделением летучих вещества (например, при старении натурального каучука). При структурировании полимера в процессе старения повышается его твердость и хрупкость, но снижается эластичность (бутадиеновый каучук, полистирол). При нагреве до 200 - 500 °С и выше без доступа кислорода происходит термическое разложение (пиролиз) органических полимеров, которое сопровождается испарением летучих веществ.

## Пластмассы

*Пластмассами* (или *пластиками*) называют искусственные материалы, получаемые на основе органических полимерных связующих веществ с наполнителями. Из-за наличия полимерного связующего эти материалы способны при нагревании размягчаться и становиться пластичными, что позволяет придавать им заданную форму под действием давления. В зависимости от природы связующего полимерного вещества, типа вещества-наполнителя и величины прикладываемого давления переход пластмассового изделия в твердое состояние осуществляется либо при его дополнительном нагреве, либо в процессе последующего охлаждения.

**Общая характеристика пластмасс.** Обязательным компонентом большинства пластмасс является связующее вещество. В качестве связующих при получении пластмасс используются синтетические смолы, а также эфиры целлюлозы.

Вторым важным компонентом значительной части пластмасс является наполнитель. В качестве наполнителей используются порошкообразные, волокнистые и другие вещества как органического, так и неорганического происхождения. После пропитки



наполнителя связующим получают полуфабрикат, который спрессовывается в монолитную массу. Наполнители придают материалу повышенную механическую прочность и другие специфические свойства (фрикционные, антифрикционные и т. д.).

Для повышения пластичности в полуфабрикат обычно добавляют пластификаторы в виде органических веществ с высокой температурой кипения и низкой температурой замерзания (например олеиновая кислота, стеарин, дибутилфталат и др.). Пластификатор придает пластмассе эластичность, что облегчает придание изделиям нужной формы.

Наконец, исходная композиция может содержать отвердители либо замедлители (ингибиторы) термореактивных связующих, а также красители (минеральные пигменты и спиртовые растворы органических красок, служащие для декоративных целей). Ингибиторы предохраняют пластмассовые полуфабрикаты от преждевременного (самопроизвольного) отверждения.

Свойства пластмасс зависят от таких параметров композиций как состав, форма и размеры частиц компонентов (связующего, наполнителя, пластификатора, ингибитора и др.), а также их количественного соотношения. Варьирование этих параметров позволяет изменять характеристики пластиков в достаточно широких пределах. Детально эти вопросы будут рассмотрены в разделе «Композиционные материалы».

По характеру связующего вещества пластмассы подразделяют на термопластичные (термопласты), получаемые на основе термопластичных полимеров, и термореактивные (реактопласты) - на основе термореактивных смол.

Многие пластмассы, главным образом *термопластичные*, состоят только из связующего вещества (полимера), например полиэтилен, органические стекла и др. Именно поэтому, указанный вид пластмасс будет рассмотрен в данном разделе. Остальные пластмассы, в которых используются наполнители и которые фактически являются композитами, будут изучены в следующем разделе, посвященном композиционным материалам.

***Термопластичные пластмассы.*** В основе термопластичных пластмасс лежат полимеры с линейной или разветвленной структурой, в состав которых иногда вводят пластификаторы. Среди термопластических пластмасс весьма распространены как неполярные, так и полярные пластики.

Рассмотрим сначала неполярные термопласты, к которым относятся полиэтилен, полипропилен, полистирол и фторопласт-4.

*Полиэтилен*, состоящий из цепочек типа ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), является продуктом полимеризации этилена (бесцветного газа) и относится к кристаллизующимся полимерам. По плотности полиэтилен подразделяют на полиэтилен низкой и высокой

плотности. *Полиэтилен низкой плотности* полимеризуется при высоком давлении и содержит до 55-65 об.% кристаллической фазы. *Полиэтилен высокой плотности* имеет более высокую степень кристалличности (до 74- 95 об.%) и получается при низком давлении.

Чем выше плотность и кристалличность полиэтилена, тем выше его механическая прочность и термостойкость. Термостойкость полиэтилена не превышает 60-100 °С, а морозостойкость достигает 70 °С и ниже. Полиэтилен химически стоек и при нагреве устойчив к воде, ацетону и спирту. При нормальных (комнатных) температурах полиэтилен нерастворим ни в одном из известных растворителей.

Нестабилизированный полиэтилен склонен к старению, для защиты от которого в него вводят стабилизаторы и ингибиторы. Например, 2-3 об.% сажи замедляют процесс старения примерно в 30 раз.

Под действием радиации (ультрафиолет, β- и γ-излучение) полиэтилен твердеет, приобретая значительную прочность и термостойкость.

Полиэтилен применяют для изготовления труб, литых и пресованных контейнеров, чехлов, вентилях и др., а также пленок для изоляции проводов и кабелей и защиты металлов от влаги и др. агрессивных сред, вызывающих коррозию.

*Полипропилен*, состоящий из цепочек типа ( $-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-$ ), является производной этилена со значительным объемом стереорегулярной структуры, которая получается при использовании металлоорганических катализаторов. Он представляет собой нетоксичный материал с высокими физико-механическими свойствами. По сравнению с полиэтиленом этот пластик обладает большей, чем полиэтилен, жесткостью и термостойкостью, сохраняя форму до температур порядка 150 °С. В то же время полипропилен нельзя использовать при температурах ниже -20 °С. При нормальных температурах пленки из пропилена более прочны и газонепроницаемы, а волокна - эластичны, прочны и химически стойки по сравнению с полиэтиленовыми. Нестабилизированный полипропилен, как и полиэтилен, подвержен быстрому старению.

Полипропилен применяют для изготовления труб, конструкционных деталей автомобилей, мотоциклов, холодильников, корпусов насосов, различных емкостей и др. Полипропиленовые пленки используют для тех же целей, что и полиэтиленовые.

*Полистирол*, состоящий из цепочек типа ( $-\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5-$ ), имеет аморфную структуру и обладает значительной прочностью. Вследствие высокой твердости полистирол хорошо механически обрабатывается, но склонен к образованию трещин. По диэлектрическим характеристикам он близок к полиэтилену.

Полистирол химически стоек к кислотам и щелочам и нерастворим в спиртах, бензине, маслах, воде. Однако будучи неполярным, он растворяется во многих неполярных растворителях типа бензола или дихлорэтана. Из-за присутствия в макромолекулах фенильного радикала  $C_6H_5$  полистирол более стоек к радиации по сравнению с другими термопластами. Недостатками полистирола являются его невысокая термостойкость и склонность к старению в нестабилизированном состоянии.

*Фторопласты* (политетрафторэтилен, фторопласт-4), состоящие из цепочек политетрафторэтилен ( $-CF_2-CF_2-$ ), относятся к насыщенным полимерам с макромолекулами в виде зигзагообразных спиралей. Наличие аморфной фазы, находящейся в высокоэластическом состоянии, придает фторопласту-4 относительную мягкость. Разрушение фторопластов происходит при температуре выше  $415\text{ }^\circ\text{C}$ . Нагрев до температур не выше  $250\text{ }^\circ\text{C}$  слабо влияет на механические свойства фторопластов, поскольку скорость их кристаллизации мала. Поэтому их можно длительно эксплуатировать при температурах до  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .

Температура стеклования фторопласта-4 равна  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Этот пластик не охрупчивается даже при температурах до  $-269\text{ }^\circ\text{C}$ . Высокая термостойкость фторопласта-4 обусловлена высокой энергией  $C-F$  связей. Кроме того, вследствие небольшого размера атомы фтора образуют плотную оболочку вокруг  $C-C$  цепи, защищая ее от химических реагентов, что обеспечивает высокую химическую стойкость материала. Поэтому фторопласт-4 стоек к действию растворителей, кислот, щелочей, окислителей. Практически фторопласты разрушаются только под действием расплавленных щелочных металлов (калий, натрий) и элементарного фтора. Они не смачиваются водой.

Фторопласты малоустойчивы к облучению. Они относятся к наиболее высококачественным диэлектрикам, чьи свойства слабо изменяются в широком диапазоне температур. Фторопласт-4 обладает очень низким коэффициентом трения (порядка 0,04), который не зависит от температуры вплоть до  $327\text{ }^\circ\text{C}$ , когда начинает плавиться кристаллическая фаза. Недостатками фторопласта-4 являются хладотекучесть (вследствие рекристаллизации), выделение токсичного фтора при высокой температуре и трудность его переработки (из-за низкой пластичности). Хорошо механически обрабатывается режущими инструментами.

Фторопласт-4 применяют для изготовления труб и сосудов для химикатов, деталей вентиляей, кранов и насосов (уплотнительных прокладок, манжет, сильфонов), электрорадиотехнических и радиодеталей, антифрикционных покрытий на металлических подшипниках и втулках и др.

Из фторопластов изготавливают волокна и пленки, которые не горят, химически стойки, что позволяет использовать их для изготовления емкостей, рукавов, спецодежды, диафрагм и т. д.

Рассмотрим теперь *полярные термопластичные пластмассы*, к которым относятся фторопласт-3, органическое стекло, поливинилхлорид, полиамиды, полиуретаны, полиэтилентерефталаты и др.

*Фторопласт-3* (фторлон-3) относится к полимерам типа трифторхлорэтилена. Он является кристаллическим полимером, состоящим из цепочек ( $-\text{CF}_2-\text{CFC1}-$ ). Как видно, в отличие от фторопласта-4 в каждой второй группе  $\text{CF}_2$  цепочки атом фтора заменен атомом хлора, что нарушает симметрию звеньев макромолекул и делает материал полярным. В результате диэлектрические свойства несколько снижаются, но материал становится более пластичным, что облегчает его превращение в изделия. Медленно охлажденный после формования фторопласт-3 содержит до 80-85 % кристаллической фазы, а закаленный - до 30-40 %. При температуре 315 °С начинается термическое разрушение материала. Поэтому интервал рабочих температур этого полимера лежит в диапазоне от -105 до +70 °С. Хладотекучесть у фторопласт-3 хуже, чем у фторопласта-4. По химической стойкости он уступает политетрафторэтилену, но достаточно стоек к воздействию кислот, окислителей, растворов щелочей и многих органических растворителей.

Введение модификаторов в политрифторхлорэтилен повышает термостойкость (до 150-170 °С) и эластичность материала. Поэтому фторопласт-3М легче формуется, чем фторопласт-3.

Фторопласт-3 используют как низкочастотный диэлектрик, кроме того, из него изготавливают трубы, шланги, клапаны, насосы, защитные покрытия металлов и др.

*Органическое стекло (полиметилметакрилат)* относится к прозрачным термопластам на основе сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот, которые обладают аморфной структурой. Его прозрачность в видимой области достигает 92 %, а в ультрафиолетовой – 75 % (у силикатных стекол лишь 0,5 %). При этом материал имеет примерно в 2 раза меньшую плотность (порядка 1,18 г/см<sup>3</sup>), чем неорганические силикатные стекла, при достаточной прочности. Он отличается высокой стойкостью к воздействию атмосферы.

При 80 °С органическое стекло начинает размягчаться, а в области температур 105-150 °С появляется пластичность, что позволяет формировать из него различные детали.

Механические свойства органического стекла зависят от температуры. Недостатком органического стекла является невысокая поверхностная твердость (он легко царапается).

Органическое стекло стойко к действию разбавленных кислот и щелочей, углеводородных топлив и смазок, но растворяется в эфирах и кетонах, в органических кислотах, ароматических и хлорированных углеводородах. Старение органического стекла в естественных условиях протекает медленно.

Увеличение термостойкости и ударной вязкости полиметилметакрилата достигается вытяжкой в разных направлениях в пластичном состоянии (этот процесс называется ориентировкой стекла). Ориентировка в несколько раз увеличивает ударную прочность и повышает стойкость к трещинообразованию. Поверхностную твердость и термостойкость органического стекла достигается несколькими способами: сополимеризацией или привитой полимеризацией с другими полимерами; получением частично сшитой структуры (термостабильные стекла); применением многослойных стекол («триплексов») на основе органических стекол (типа поливинилбутирала), склеенных прозрачной пленкой.

Критерием, определяющим пригодность органических стекол для эксплуатации, является не только их прозрачность, прочность и поверхностная твердость, но и появление на поверхности и внутри материала мелких трещин. Причиной последних являются внутренние напряжения, возникающие при охлаждении материала после формовки, вследствие низкой теплопроводности (больших градиентов температуры) и высокого коэффициента линейного расширения.

Органическое стекло используют в самолетостроении, автомобилестроении. Из органического стекла изготавливают светотехнические детали, оптические линзы и др. На основе полиметилметакрилата получают самоотверждающиеся пластмассы, из которых можно изготавливать штампы, литейные модели и абразивный инструмент.

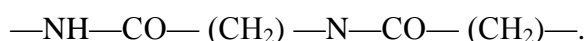
*Поливинилхлорид* является полярным аморфным полимером, состоящий из макромолекул с химической формулой  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-)$ . Пластмассы на его основе имеют хорошие электроизоляционные характеристики, стойки к химическим и атмосферным воздействиям, негорючи.

Непластифицированный твердый поливинилхлорид получил название *винипласта*. Винипласты имеют высокую упругость и механическую прочность. К их недостаткам относятся низкая длительная прочность, невысокая рабочая температура под нагрузкой (не более 60-70 °С), большой коэффициент линейного расширения  $(6,5-8,0) \cdot 10^{-5} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ , хрупкость при низких температурах ( $T_{\text{хр}} \approx -10 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Введение пластификатора в поливинилхлорид повышает его морозостойкость до  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  и температуру размягчения до  $160\text{-}195\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Из непластифицированных поливинилхлоридов изготавливают трубы для подачи агрессивных газов, жидкостей и воды, защитные покрытия для электропроводки, детали вентиляционных систем, теплообменников, защитные покрытия для металлических емкостей, облицовочные плитки для гальванических ванн и в строительстве. Пленочные материалы применяют для изоляции проводов и кабелей, консервации двигателей, изготовления средств защиты при работе с радиоактивными веществами. Из винипластов получают трубы, печатные валики, уплотнительные прокладки; используют для покрытия тканей (например, конвейерные ленты).

*Полиамиды* представляют группу пластмасс, в состав макромолекул которых входят амидная ( $\text{—NH—CO—}$ ) и метиленовая ( $\text{—CH}_2\text{—}$ ) группы, повторяющиеся от 2 до 10 раз. Общая формула полиамидов имеет вид



Полиамиды (капрон, нейлон и др) относятся к кристаллизующимся полимерам, в которых отдельные звенья макромолекул располагаются таким образом, что между группами CO и NH, принадлежащими различным звеньям, возникает водородная связь. Это и способствует образованию регулярной структуры и повышению температуры плавления до  $210\text{-}264\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При одноосной ориентации получают полиамидные волокна, нити и пленки высокого качества.

Свойства разных видов полиамидов довольно близки. У них низкая плотность (????). Предел прочности на разрыв для пленок  $10\text{-}50\text{ Н/мм}^2$ , а для волокон  $600\text{ Н/мм}^2$ . Относительное удлинение лежит в диапазоне от 10 до 350 %. Полиамиды имеют низкий коэффициент трения (ниже 0,05) и могут работать продолжительное время на истирание. Кроме того, полиамиды обладают высокой ударпрочностью и способны поглощать вибрацию. Они стойки к высокой влажности, а также к щелочам, бензину, спирту.

К недостаткам полиамидов относится их гигроскопичность и подверженность старению вследствие окисляемости (особенно при переработке смол). Устойчивость полиамидов к свету повышается введением стабилизаторов. Для повышения антифрикционных свойств в них вводят наполнители (например, графит).

Из полиамидов изготавливают антифрикционные покрытия металлов, шестерни, втулки, подшипники, болты, гайки, шкивы, маслобензопроводы, уплотнители гидросистем, колеса

центробежных насосов, турбин, турбобуров и т. д. Полиамиды широко используют в электротехнической промышленности.

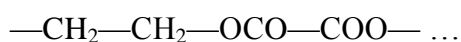
*Полиуретаны* содержат макромолекулы уретановой группы ( $\text{—NH—COO—}$ ), кислород которых сообщает полимерам гибкость и эластичность.

Этим материалам присуща высокая стойкость к воздействию атмосферы. Морозостойкость полиуретанов достигает  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Верхний предел рабочих температур составляет  $120\text{--}170\text{ }^{\circ}\text{C}$ , хотя при высокой влажности он снижается до  $100\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Свойства полиуретана достаточно близки к свойствам полиамидов. Из полиуретана вырабатывают пленочные материалы и волокна, которые малогигроскопичны, химически стойки и обладают низкой теплопроводностью.

В зависимости от применяемых наполнителей полиуретаны могут обладать различными свойствами, быть твердыми, эластичными и даже термореактивными.

*Полиэтилентерефталаты* (лавсан, майлар) относятся к сложным полиэфирам с химической формулой



Полиэтилентерефталат является кристаллическим полимером, однако при быстром охлаждении расплава можно получать аморфный полимер, который при нагревании свыше  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  опять начинает кристаллизоваться.

Присутствие кислорода в основной цепи сообщает материалу хорошую морозостойкость (до  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Наличие бензольного кольца увеличивает температуру плавления до  $255\text{--}257\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что повышает термостойкость, в том числе в условиях высокой влажности. Механическая прочность при растяжении составляет примерно  $17,5\text{ Н/мм}^2$ , модуль упругости – порядка  $3500\text{ Н/мм}^2$ . При ориентации полимера его прочность возрастает.

Полиэтилентерефталат является неплохим диэлектриком и обладает сравнительно высокой химической стойкостью. Из него изготавливают ткани, пленки, шестерни, кронштейны, приводные ремни и др.

*Поликарбонат* (дифлон) относится к сложным полиэфирам угольной кислоты. Он относится к кристаллизующимся полимерам, которые при плавлении и последующем охлаждении могут переводиться в стеклообразное состояние, становясь прозрачным. Свойства поликарбонатов своеобразны - им присуща прочность, жесткость и гибкость одновременно. По прочности при разрыве материал близок к винипласту и отличается высокой ударной вязкостью. При длительном нагревании,

вплоть до температуры размягчения, образцы сохраняют свои размеры и остаются эластичными при низких температурах.

Поликарбонат химически стоек к растворам солей, разбавленным кислотам и щелочам, топливу, маслам, но разрушается в концентрированных щелочах. Он не стареет при длительном воздействии света, нагрева и вакуума, хорошо выдерживает термоудары. Поликарбонат имеет ограниченную стойкость к ионизирующим излучениям.

Из поликарбоната изготавливают гибкие и прочные пленки, а также шестерни, подшипники, автодетали, радиодетали и т.д. Его можно использовать в криогенной технике, в том числе в контакте с жидкими газами.

*Полиформальдегид* относится к линейным полимерам, макромолекулы ( $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) которого содержат кислород. Он обладает повышенным содержанием кристаллической фазы (до 75 %) и, в силу этого, чрезвычайно плотной упаковкой, что дает высокую жесткость, твердость, ударопрочность и упругость одновременно, а также стойкость к влаге (воде), минеральным маслам и бензину. Данный пластик может использоваться в температурном интервале от  $-40$  до  $+130$  °С. Сочетание указанных свойств позволяет использовать полиформальдегид для изготовления зубчатых передач, шестерен, подшипников, клапанов, деталей автомобилей и т.д.

К термостойким полярным пластикам относятся *ароматический полиамид*, *полифениленоксид*, *полиимиды* и др. В этих полимерах фениленовые звенья чередуются с гибкими амидными и сульфидными фрагментами, что повышает температуру эксплуатации до 400 °С. Использование вместо гибких устойчивых гетероциклических звеньев позволило создать новый класс полимеров с жесткими цепями, которые структуры устойчивы до температур не ниже 600 °С. Среди этого типа пластиков известен ароматический полиамид типа *фенилона*, который содержит фенильные радикалы, соединенные группами ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ). Этот линейный гетероцепной полимер способен кристаллизоваться при  $T_{\text{пл}} \approx 430$  °С и длительно работать при температурах 250-260 °С. К тому же он хладостоек (способен работать даже при жидкого азота) и имеет повышенную стойкость к химическим реагентам и радиации. По сравнению с обычными полярными термопластиками (например, капроном) фенилон обладает более высокой усталостной прочностью и износостойкостью.

Из фенилона можно изготавливать подшипники, уплотнительные детали запорных устройств (клапанов, вентилях и др.), зубчатые колеса, детали электро- и радиоаппаратуры, а также различные виды пленок, волокон и даже бумаги (номекс).

К широко применяемым ароматическим гетероциклическим полимерам относятся линейные *полиимиды*, у которых цепь макромолекул содержит имидные циклы и



ароматические ядра, соединенные гибкими связями типа (—O— и —CO—). В зависимости от структуры полиимиды могут быть как термопластичными, так и термореактивными. Они отличаются достаточно широким диапазоном рабочих температур (от - 200 до + 300 °С),

Полиимидные изделия имеют высокие механические характеристики, хорошо сопротивляются ползучести и по прочности не уступают лавсановым. Они характеризуются хорошими электроизоляционными свойствами, а также обладают стойкостью к радиации. Полиимиды стойки к действию растворителей, масел, а также слабых кислот и оснований, но разрушаются при длительном воздействии кипящей воды и водяных паров. Они также могут длительно работать в глубоком вакууме, в том числе при высоких температурах. Полиимидные прессованные детали обладают низким коэффициентом трения и стойкостью к истиранию.

В виде пленок полиимиды применяют для изоляции проводов и кабелей, печатных плат, электронно-вакуумной тепловой изоляции. Прессованные полиимидные материалы можно использовать для изготовления конструктивных элементов, в том числе антифрикционного и электроизоляционного назначения.

### **Древесные материалы**

Древесина является одним из самых распространенных материалов, с давних времен используемых в качестве конструкционного материала в самых различных отраслях человеческой деятельности (в первую очередь, в строительстве) и применяется как в натуральном виде, так и в виде разнообразных древесных материалов.

К достоинствам древесины как конструкционного материала относятся достаточно высокая механическая прочность и высокая удельная прочность (вследствие небольшой плотности), а также хорошее сопротивление ударным и вибрационным нагрузкам. Теплофизические свойства древесины характеризуются малой теплопроводностью и в 2 - 3 раза меньшим, чем, например, у стали, температурным коэффициентом линейного расширения. Древесина имеет высокую химическую стойкость к ряду кислот, солям, маслам, газам. Важными свойствами древесины являются легкость механической обработки (в том числе, гнутья), способность к склеиванию, возможность быстрого механического соединения гвоздями и шурупами.

Наряду с указанными достоинствами древесина обладает рядом недостатков, ограничивающих ее применение как конструкционного материала. Можно отметить следующие недостатки: гигроскопичность, которая является причиной отсутствия у деталей из древесных материалов стабильности формы, размеров и прочностных

свойств, меняющихся с изменением влажности; склонность к поражению грибковыми заболеваниями; отсутствие огнестойкости; низкий модуль упругости; анизотропия механических свойств из-за волокнистого строения; неоднородность строения, в результате которой свойства материала различны не только в пределах одной породы; но в пределах одного ствола.

**Строение древесины.** Древесина состоит из органических веществ: 43 – 45 % целлюлозы ( $C_6H_{10}O_5$ ), 19 – 29 % лигнина, остальное - низкомолекулярные углеводы и другие компоненты. Доля неорганической составляющей древесины не превышает 1-2 %.

Свойства древесины обусловлены ее волокнистым строением. Поэтому ее строение и свойства обычно изучают по трем разрезам: торцовому (поперечному), перпендикулярному к волокнам; радиальному, проходящему через ось ствола; тангенциальному, идущему вдоль ствола на некотором расстоянии от него (рис. 3.5).

Механическая прочность как хвойных, так и лиственных пород древесины определяется строением древесины, шириной годичных колец, долей летней зоны и др. На свойства древесных материалов влияет наличие в древесине различных дефектов структуры.

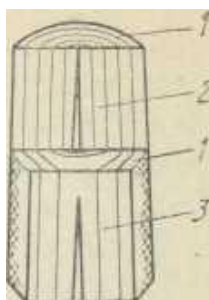


Рис. 3.5. Основные разрезы ствола дерева и их структура: 1 — поперечный или торцовой; 2 — радиальный; 3 — тангенциальный

К дефектам древесины, которые снижают ее физико-механические свойства, относят отклонения от нормального строения, а также повреждения микологического (грибкового) и механического (сучки, трещины, наклон волокон, червоточины - повреждения насекомыми) характера. Грибковые (микологические) повреждения древесины относятся к паразитным повреждениям. Для развития грибов требуются определенные условия: наиболее благоприятны для них температура 2 - 4 °С, влажность 30 - 60 % и наличие воздуха, без которого развитие грибов невозможно. В результате грибкового поражения древесина разрушается, превращаясь в труху, гниль. При

неправильном хранении древесины часто возникает синева, которая быстро распространяется и проникает в глубь материала. Сама по себе синева на физико-механические свойства древесины существенного влияния не оказывает, однако при сильном развитии может вызвать поражения более опасными грибами.

**Физические свойства древесины.** Для древесины как конструкционного материала среди физических свойств основное значение имеют такие характеристики как влажность, объемная масса и изменение размеров и формы изделий.

*Влажность древесины* оценивается как выраженное в процентах количество заключающейся в ней воды  $m = [(m - m_0)/m_0] \cdot 100 \%$ , где  $m$  - масса образца (в граммах) с данной влажностью,  $m_0$  - масса высушенного при  $100 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  образца (в граммах).

Вода, содержащаяся в древесине, бывает двух видов: *свободная (капиллярная) вода*, заполняющая внутренние пустоты, и *связанная (гигроскопическая) вода*, находящаяся в клеточных оболочках. Таким образом, влажность древесины складывается из влаги связанной и свободной. При высыхании древесина теряет сначала свободную воду, а затем связанную.

Состояние древесины, при котором в ней имеется только связанная влага, называется *точкой насыщения волокон*. Для различных пород древесины максимальное количество связанной влаги в деловой древесине колеблется от 23 до 30 %. В свежесрубленной древесине влажность может достигать 50 – 100 %. В воздушно-сухой древесине, пролежавшей долгое время на воздухе, устанавливается влажность 10 – 20 %. Комнатно-сухая древесина, пролежавшая длительное время в комнатных условиях имеет влажность не выше 7 – 10 %, а для абсолютно сухой древесины влажность имеет нулевое значение.

Влажность, отвечающая условиям производственного помещения, носит название *производственной влажности*. За стандартную влажность древесины принята влажность 15 %, которая представляет собой среднюю влажность воздушно-сухой древесины. Поэтому для обеспечения сравнения все свойства древесины обычно определяются на образцах древесины со стандартной влажностью 15 %. Производственная влажность должна быть близка к эксплуатационной или на 2% ниже (в противном случае древесина будет усыхать).

Изменение размеров и формы (усушка, разбухание, коробление) изделий из древесины обычно происходит из-за изменения ее влажности. При высыхании древесины из нее вначале удаляется свободная влага, так что размеры клеток не изменяются (уменьшается только масса воды). После достижения точки насыщения волокна стенки волокон древесины начинают терять связанную влагу и размеры

изделия в процессе сушки сокращаются. Именно поэтому *усушкой* древесины называется выражаемое в процентах уменьшение линейных размеров и объема древесины при высыхании. Усушка зависит от направления относительно оси ствола дерева: наименьшая усушка происходит вдоль волокон, а в наибольшая – в тангенциальном направлении.

Усушка играет отрицательную роль, поскольку она служит причиной появления в древесине внутренних напряжений, вызывающих трещины и коробления (рис. 3.5), что необходимо учитывать при изготовлении деталей.

Древесина разных пород имеет одинаковый химический состав, поэтому плотность вещества, образующего стенки клеток, принимается равной  $1,54 \text{ кг/м}^3$ . Для практических целей важно знать объемную массу  $m$ , которая зависит от влажности материала и коэффициента объемной усушки. Среднее значение плотности всей древесины составляет  $0,98 \text{ кг/м}^3$ . Более легкими породами являются сосна, ель, пихта, липа, осина, ольха; очень тяжелыми - граб, груша, самшит. Чем больше объемная масса, тем плотнее древесина и тем лучше она сопротивляется механическим нагрузкам.

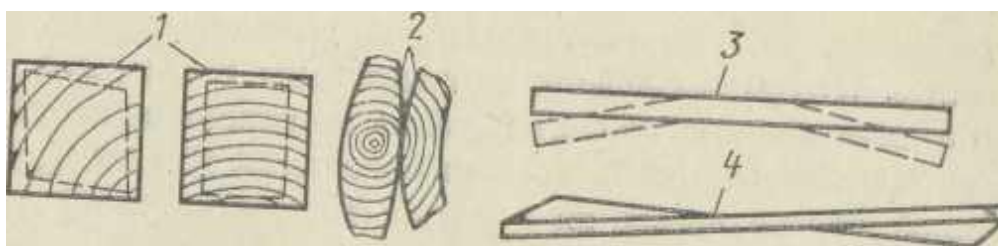


Рис. 3.6. Виды коробления пиломатериалов: 1 - изменение формы поперечного сечения деревянных брусков, 2 — поперечное коробление досок; 3 — продольное коробление доски; 4 - коробление косослойной доски

*Механические свойства древесины.* Как отмечено выше, в силу анизотропности строения древесины ее механические свойства зависят от влажности и других факторов. В связи с этим, для определенности, характеристики механических свойств в расчетах деревянных конструкций на прочность относят к древесине, не имеющей дефектов и при одинаковой влажности  $W = 15 \%$ .

Средние значения пределов прочности древесины вдоль волокон находятся в пределах: в радиальном направлении  $\sigma_{вр} \approx 34,2 - 54,9 \text{ Н/мм}^2$ ; в тангенциальном направлении  $\sigma_{вт} \approx 76 - 160 \text{ Н/мм}^2$  (в отдельных случаях до  $270 \text{ Н/мм}^2$ );  $\sigma_{в}$  поперек волокон

(торцевое направление) ниже в 6 - 30 раз, чем вдоль. Сопротивление сдвигу в плоскости волокон (продольное направление - скалывание) невелико и составляет  $(1/6-1/8)\sigma_{ВР}$ , а сопротивление на изгиб  $\sigma_{изг}$  в 1,5-2,0 раза больше, чем  $\sigma_{ВР}$ . Модули упругости при растяжении и сжатии примерно равны, причем в продольном направлении их значение в 10 - 30 раз больше, чем в поперечном. Вдоль волокон  $E \approx (1,17 \sim 1,58) \cdot 10^4 \text{ Н/мм}^2$ .

Прочность древесины зависит от скорости нагружения: чем меньше скорость нагружения, тем ниже предел прочности. При ударных нагрузках сопротивление изгибу вязких пород (ясеня, дуба) в 1,5 - 3 раза выше, чем хрупких хвойных пород (сосны, ели, пихты).

Со временем сопротивление древесины механическим нагрузкам постепенно снижается, достигая некоторого предела долговременного сопротивления, при котором деревянная деталь может работать неопределенно долгое время. Для всех видов напряженного состояния древесины величина длительного сопротивления принимается равной  $2/3$  от предела прочности. При вибрационных нагрузках необходимо учитывать усталость (или выносливость) древесины. Предел выносливости  $\sigma_{уст}$  всегда меньше статического предела прочности  $\sigma_{ст}$ . Отношение  $\sigma_{уст}/\sigma_{ст}$  при изгибе составляет для разных пород величины от 0,24 до 0,38.

*Защита древесины от увлажнения, загнивания и воспламенения.* В условиях эксплуатации или хранения древесины на открытом воздухе ее влажность может значительно увеличиваться и вызывать загнивание деревянных элементов. Для борьбы с этим недостатком применяют гидроизоляционные прокладки, лакокрасочные и антисептические покрытия. Антисептирование производят путем промазки, опрыскивания, пропитки под давлением водными растворами минеральных солей (фтористого натрия, хлористого цинка, медного купороса и др.) и спиртовыми растворами оксидифенила..

Древесина легко воспламеняется от огня при температурах порядка 330-470 °С. Для повышения ее огнестойкости применяют пропитку специальными химическими веществами - антипиренами, а также покрытие огнезащитными красками. В качестве антипиренов используют аммониевые соли, а также соли фосфорной или борной кислот. Огнезащитные силикатные краски на основе жидкого стекла и перхлорвиниловых лакокрасочных покрытий негорючи и нетеплопроводны.

*Разновидности древесных материалов.* Материалы из натуральной древесины применяют в виде пиломатериалов и заготовок. В зависимости от размеров поперечного сечения различают бруски, ширина и толщина которых свыше 100 мм, а также бруски шириной не более двойной толщины и доски при ширине более двойной толщины.

Пиломатериалы хвойных пород (особенно сосна) применяется наиболее широко, поскольку они обладают высокой прочностью, меньше подвержены загниванию. Из лиственных пород используются дуб и ясень, поскольку хорошо поддаются гнущу (бук и береза служат их заменителями).

Хвойные и твердые лиственные породы применяют для силовых нагруженных деталей, а мягкие породы (липа) используются в несилевых конструкциях. Хвойные пиломатериалы используют в судостроении, авто- и железнодорожном транспорте и т.д. Заготовки из древесины используются для тех же целей и моделей.

К древесным материалам относятся шпон, фанера, прессованная древесина, а также древесностружечные и древесноволокнистые плиты. К *шпонам* относится широкая ровная стружка древесины (с толщиной листов от 0,55 до 1,5 мм), получаемая путем лущения или строгания. Шпон является полуфабрикатом для изготовления фанеры, древесных слоистых пластиков и гнутых деталей. Шпон с красивой текстурой (дуб, бук и др.) используется в качестве облицовочного материала для изделий из древесины.

*Фанера* - это листовый материал толщиной от 1 до 12 мм, который получается путем склейки слоев шпона. В зависимости от типа клея и степени водостойкости фанера выпускается следующих марок: ФСФ на фенолоформальдегидном клее с повышенной водостойкостью, ФК — на карбамидном и ФБА на альбуминоказеиновом клее с средней водостойкостью и ФБ на белковых клеях ограниченной водостойкости. Березовая фанера имеет вдоль волокон рубашек  $\sigma_B = 65 - 80 \text{ Н/мм}^2$ .

*Прессованная древесина* получается при горячем прессовании брусков, досок, заготовок, при этом она подвергается специальной термообработке в уплотненном состоянии.

Прессованная древесина имеет следующие свойства: объемную массу 1,1-1,42 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности вдоль волокон при растяжении 140-230 Н/мм<sup>2</sup>, при сжатии 90-130 Н/мм<sup>2</sup>, при изгибе 150-200 Н/мм<sup>2</sup>, ударную вязкость 600-800 Н·см/см<sup>2</sup>.

Прессованная древесина является заменителем черных и цветных металлов и пластмасс. Она широко применяется для изготовления деталей машин, работающих при ударных нагрузках (кулачки, сегменты зубчатых передач, подшипники, втулки и т. д.). Вкладыши из древесины по сравнению с бронзовыми имеют вдвое меньший износ, снижается расход смазочного масла.

*Древесностружечные плиты* изготавливают горячим прессованием древесного шпона со связующим и имеют толщину выше 10 мм. Плиты выпускают однослойными (ПС-1, ПТ-1), трехслойными (ПС-3, ПТ-3) и облицованными специальным шпоном, фанерой или бумагой (ЭС, ЭМ).

Древесностружечные плиты легкие, имеют объемную массу (0,35-0,45) кг/м<sup>3</sup>, прочность  $\sigma_B = 5 \text{ Н/мм}^2$  и коэффициент теплопроводности  $\lambda \approx 0,17 \text{ кДж/(м}\cdot\text{ч}\cdot\text{К)}$ , что придает им хорошие теплоизоляционные свойства. Для тяжелых и сверхтяжелых плит объемная масса достигает (0,75 - 1,1) кг/м<sup>3</sup> и  $\sigma_B = (21 - 53) \text{ Н/мм}^2$ . Древесно-стружечные плиты применяют в строительстве и др. целей.

*Древесноволокнистые плиты* изготавливают из древесных волокон (размельченной древесины), иногда с добавками связующих составов. Под действием высокой температуры и большого давления древесные волокна спрессовываются в изотропный прочный материал. Плиты подразделяют на мягкие пористые (М-4, М-12, М-20), полутвердые (ПТ-100), твердые (Т-350 Т-400) и сверхтвердые (СТ-500). В обозначении марки плит цифры означают прочность  $\sigma_B$  в кгс/см<sup>2</sup>. В промышленности выпускают также акустические плиты, имеющие коэффициент звукопоглощения 0,2-0,3 при частоте колебаний 300 Гц и 0,4-0,5 при 1000 Гц. Древесноволокнистые плиты применяют в строительстве, для облицовки пассажирских вагонов, внутренней отделки автобусов, в радиотехнической промышленности и т.д.