

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ИЗДЕЛИЯ ОБОРУДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ

№ 6-8 2004 г

авторы статьи: А.В. Марков, С.В.Власов

Принципы выбора полимерных материалов для изготовления изделий

1. Конструкционные ПМ

2. Теплостойкие ПМ
3. Ударопрочные ПМ
4. Морозостойкие ПМ
5. Антифрикционные ПМ
6. Электроизоляционные ПМ
7. Огнестойкие ПМ
8. Химстойкие ПМ
9. Тепло- и звукоизоляционные ПМ
10. Светотехнические прозрачные ПМ

Проблема выбора ПМ возникает как при создании новых видов изделий, так и при замене традиционных материалов, а также уже используемых ПМ на полимеры с улучшенными эксплуатационными и технологическими характеристиками или более доступные для приобретения. С этой проблемой могут сталкиваться различные специалисты, в том числе и те, для которых технология переработки ПМ не является основной специальностью. Именно для них и предназначена эта статья.

Промышленностью выпускается огромное количество всевозможных марок ПМ, используемых для изготовления изделий различного назначения. Их количество растет с каждым годом. Все более доступными становятся материалы, производимые за рубежом. В то же время число выпускаемых про-

мышленностью базовых полимеров, являющихся основой для изготовления основной массы (более 95%) пластмасс и полимерных композитов, увеличивается значительно медленнее и не превышает нескольких десятков. Это позволяет на основании анализа свойств базовых полимеров и основных способов их модифицирования сделать правильный выбор ПМ с учетом конструкции изделия, условий эксплуатации, технологических возможностей и экономической эффективности применения.

Первоначальной задачей на этом пути является выбор базового полимера, который основан на изучении исходных данных по комплексу наиболее значимых для конкретного вида изделий эксплуатационных (механических, электрических, химических и др.) характеристик различных полимеров. В большинстве справочников по пластмассам обобщенные сведения об этих характеристиках размещаются в разделах, посвященных конкретному ПМ. Эти разделы, в свою очередь, располагаются друг за другом в соответствии с классификацией полимеров по химической структуре: карбоцепные термопластичные (полимеры этилена и его производных), гетероцепные термопластичные (полиэферы, полиамиды и т. д.),

реактопластичные полимерные материалы. Даже специалисту иногда трудно ориентироваться в составленной таким образом базе данных. Более эффективным является расположение справочных сведений в виде инверсных таблиц, посвященных конкретному свойству и объединяющих известные

располагают в таких таблицах независимо от их химической природы и состава в порядке возрастания значений рассматриваемой характеристики (1. Каменев Е. И., Мясников Г. Д., Платонов М. П. *Применение пластических масс: Справочник. Л.: Химия, 1985.* 2. Калинин Э. Л., Саковцева М. Б. *Выбор пластмасс для изготовления и эксплуатации изделий: Справочник. Л.: Химия, 1987*). В настоящей статье также использован этот прием, однако данные об эксплуатационных характеристиках (при комнатной температуре) представлены в виде диаграмм (рис. 1-12). Закрашенные прямоугольные участки диаграмм указывают на значения характеристики (от минимального до максимального) у различных марок базового полимера, название которого находится в левой стороне диаграммы. Сами полимеры расположены в порядке убывания (или возрастания) значений данной характеристики. Эти зна-

чения можно определить с помощью шкалы, расположенной внизу диаграммы. Проанализированные таким образом данные по соответствию базовых ПМ различным условиям эксплуатации приведены в заключение статьи в виде обобщенной таблицы. Это позволило в компактном виде представить большой объем справочных данных и, что особенно важно, облегчить их анализ.

На втором этапе выбора ПМ не менее важно проанализировать возможности улучшения эксплуатационных свойств базовых полимеров путем создания на их основе полимерных композиционных материалов (ПКМ), а также с помощью их физической и (или) химической модификации. При этом значения некоторых характеристик ПМ (например, механических) можно изменять в очень широких пределах.

Эксплуатация изделий из ПМ связана с механическими нагрузками при различных видах деформации и температурах, с трением, воздействием электрического низкочастотного и высокочастотного полей, действием пламени. Многие изделия из ПМ работают в агрессивных средах. Особенно часто они подвергаются действию масел и бензина, а также контактируют с водой и пищевыми продуктами. В ряде случаев на изделия из ПМ одновременно воздействует несколько факторов, но, как правило, один из них является преобладающим.

Известны различные классификации ПМ. В частности, признаками классификации термопластов могут быть их молекулярная структура, степень кристалличности, показатель текучести расплава и др. Такие классификации ПМ имеют важное значение для специалистов в области создания и переработки ПМ. Но для потребите-

лей ПМ и изделий из них наиболее важными являются их эксплуатационные свойства. Поэтому с этой точки зрения целесообразно разделять ПМ на потребительские группы, объединяющие различные полимерные материалы, сходные по основному для данной группы эксплуатационному свойству. При этом надо иметь в виду, что один и тот же ПМ может входить в несколько таких групп. Состав группы может быть расширен путем модифицирования полимеров. Выделяют следующие основные **потребительские группы ПМ**:

- конструкционные ПМ;
- теплостойкие ПМ;
- ударопрочные ПМ;
- морозостойкие ПМ;
- антифрикционные ПМ;
- электроизоляционные ПМ;
- химстойкие ПМ;
- огнестойкие ПМ и др

ПМ, объединенные в каждую из этих групп, обладают повышенным уровнем характерных для данных условий эксплуатации свойств. Проанализируем эти группы.

1. Конструкционные ПМ

Жесткие и прочные конструкционные ПМ предназначены для работы при высоких статических нагрузках.

Поскольку в большинстве случаев из ПМ изготавливают изделия с заданными формой и размерами, такие ПМ должны быть конструкционными материалами, то есть должны сохранять эту форму и размеры или в крайнем случае целостность изделия при воздействии внешних механических нагрузок. Основными показателями свойств, которые используются для характеристики ПМ, входящих в эту группу, являются модуль упругости и показатели прочности при различных

видах деформации (растяжении, сжатии, изгибе), а также твердость.

Модуль упругости характеризует поведение изделий при малых деформациях ПМ (менее 1%). Для большинства ПМ значения модулей упругости при растяжении и сжатии близки и, как правило, на несколько десятков процентов больше модуля упругости при изгибе. Поэтому для характеристики ПМ по этому признаку достаточно использовать данные по значению их модуля упругости при растяжении (рис. 1). Более полные сведения можно найти в справочной литературе. Следует заметить, что на диаграммах, представленных на рис. 1 и далее, значения характеристик реактопластов (фенопластов, аминопластов, эпоксидных и полиэфирных материалов) приводятся для пресс-материалов с дисперсными наполнителями.

По уровню значений модуля упругости при комнатной температуре ПМ условно делят на:

- **жесткие** (модуль упругости более 1 ГПа);
- **полужесткие** (0,5-1,0 ГПа);
- **мягкие** (20-500 МПа);
- **эластичные** (менее 20 МПа).

По этой классификации большинство базовых гетероцепных полимеров можно отнести к жестким конструкционным материалам, которые могут использоваться для изготовления, например, корпусных и профильных изделий. Наиболее жесткими являются полярные полимеры с высоким уровнем межмолекулярных физических или химических связей (инженерно-технические материалы с модулем упругости **более 2 ГПа**). Такие ПМ при наличии других необходимых качеств применяют для изготовления изделий, работающих при длительном воздействии нагрузок.

При необходимости значительного повышения модуля упругости ПМ (выше 5 ГПа) обычно используются наполненные различными волокнами полимерные композиционные материалы (ПКМ). При наполнении жестких полимеров длинными высокомодульными стеклянными или углеродными волокнами, расположенными в направлении действия нагрузки, удается получать армированные ПКМ (стеклопластики и углепластики) с модулем упругости в несколько десятков ГПа.

Эффективными способами повышения эластичности жестких полимеров являются пластификация и вспенивание (при содержании газовой фазы не менее 50%).

В некоторых случаях для изделий и покрытий из ПМ необходима способность сопротивляться внедрению в поверхность другого тела. Для оценки этой способности используют значение твердости по Бринеллю, определяемое по глубине внедрения стального шарика в образец (рис. 2). Эта характеристика связана с величиной модуля упругости при сжатии, поэтому

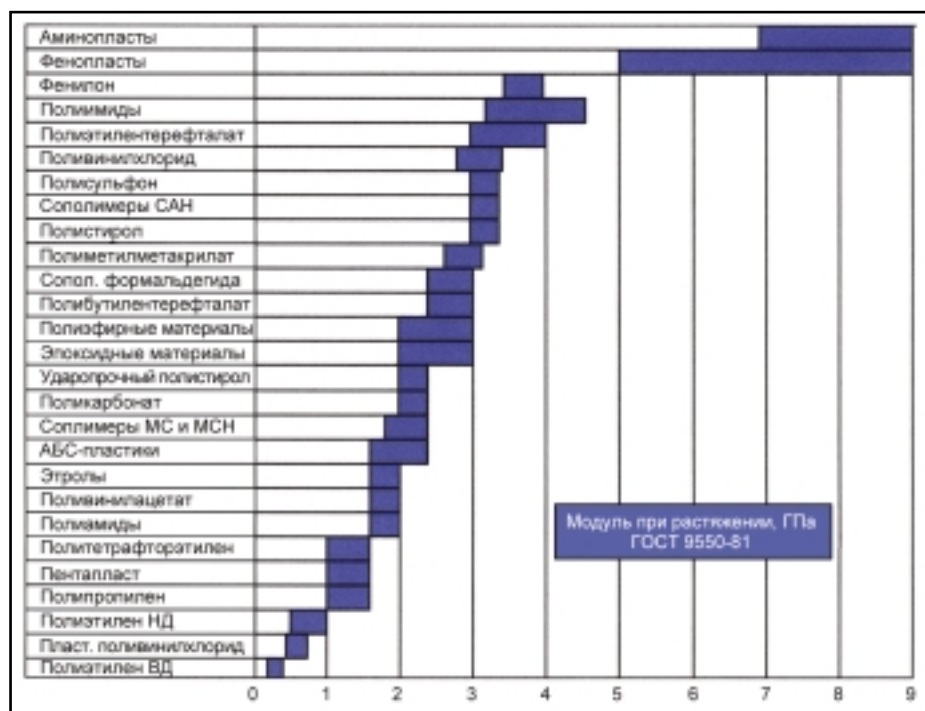


Рис. 1. Модуль упругости при растяжении различных ПМ

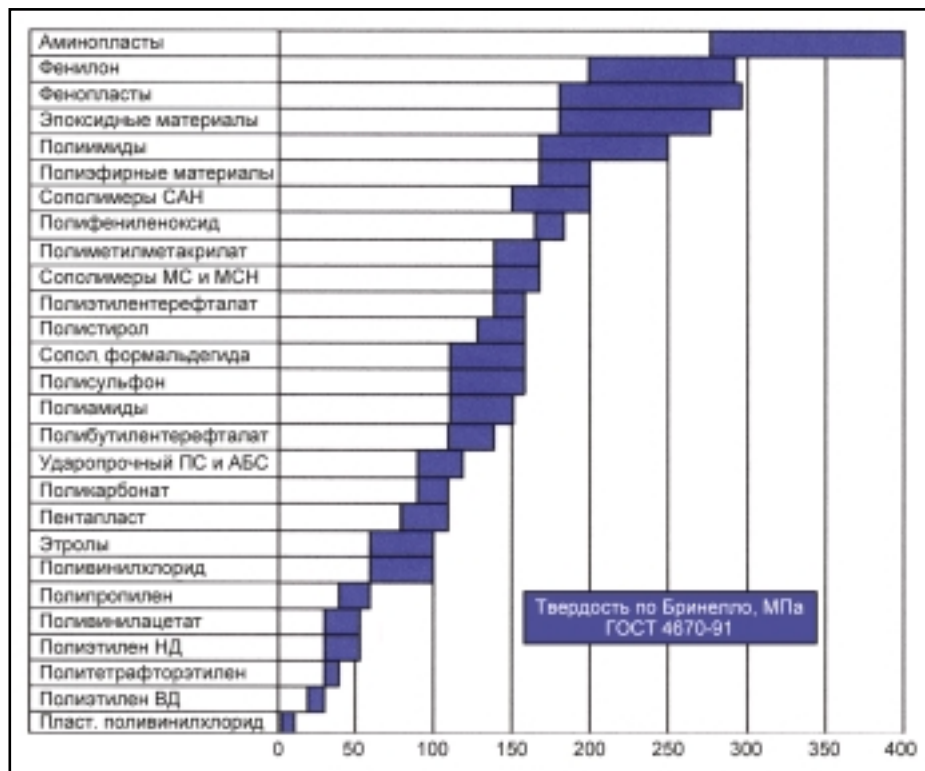


Рис. 2. Твердость по Бринеллю различных ПМ

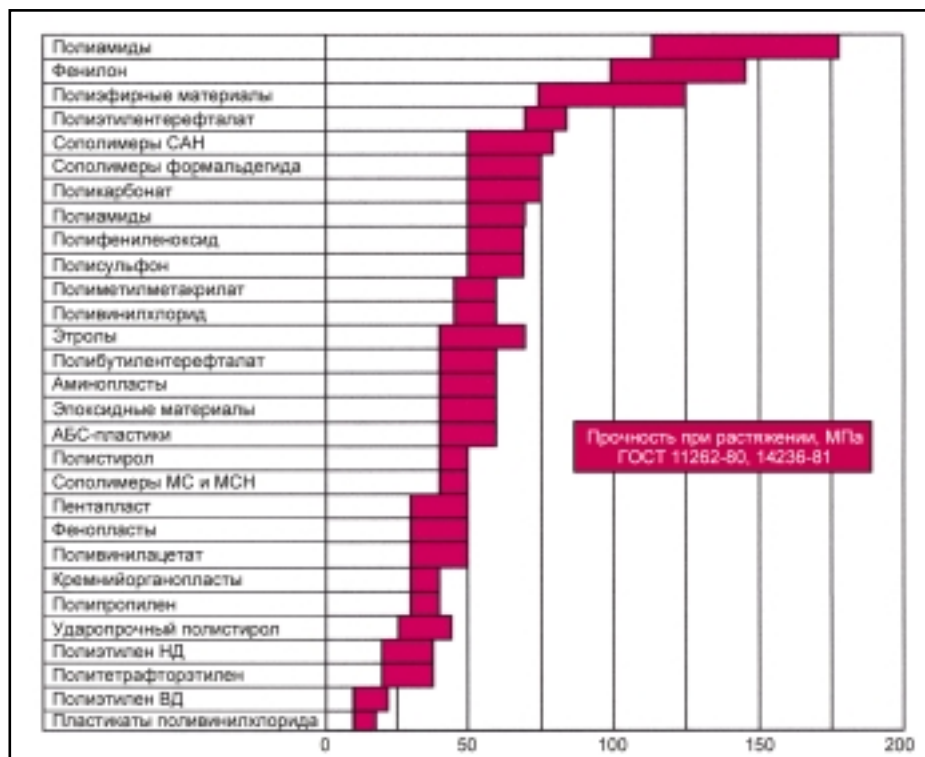


Рис. 3. Прочность при растяжении различных ПМ

порядок расположения ПМ на рис. 2 и 1 практически совпадает.

Инженерные ПМ должны иметь **твердость не менее 60–80 МПа**. Отметим, что в отличие от модуля упругости при растяжении и изгибе твердость полимеров изменяется при армировании волокнами в значительно меньшей степени.

Для большинства изделий из ПМ недопустимы нагрузки, вызывающие развитие необратимых пластических деформаций. Предельно допустимыми считаются деформации, выше которых при длительном воздействии нагрузки резко увеличивается ползучесть ПМ. Так, в напорных трубах из ПЭ и ПВХ такие деформации не превышают 3%. Однако для ряда изделий (например, для пленок) необходимо знать предельные нагрузки, выше которых происходит разрушение изделия. В этом случае прочность ПМ характеризуют максимальным напряжением, которое способен выдержать образец, т.е. разрушающим напряжением при растяжении, сжатии, изгибе, срезе и т.п. Таким образом, в зависимости от назначения изделия из ПМ характеристикой прочности может служить предел текучести ПМ или разрушающее напряжение. На рис. 3 представлены значения прочности при растяжении различных ПМ.

Аналогичные диаграммы для прочности при сжатии и статическом изгибе близки по характеру к диаграмме, приведенной на рис. 3, хотя большинство жестких материалов лучше работает при сжатии. К инженерным ПМ относят материалы с **прочностями, превышающими 35–40 МПа (прочные материалы)**. Отметим, что армирование непрерывными волокнами обеспечивает повышение прочности стеклопластиков и углепластиков до 300–400 МПа и более. Эффективным средством повышения прочности при растяжении полимерных листов и пленок (до 500 МПа) является их ориентационная термовытяжка.

1. Конструкционные ПМ.
2. **Теплостойкие ПМ.**
3. **Ударопрочные ПМ.**
4. **Морозостойкие ПМ.**
5. **Антифрикционные ПМ.**
6. **Электроизоляционные ПМ.**
7. Огнестойкие ПМ.
8. Химстойкие ПМ.
9. Тепло- и звукоизоляционные ПМ.
10. Светотехнические прозрачные ПМ.

Заключение

2. Теплостойкие ПМ

Теплостойкие ПМ предназначены для использования при высоких температурах.

Теплостойкость определяется падением модуля упругости материала с повышением температуры и характеризуется температурой, при которой жесткость образца снижается до предельно допустимого значения (материал перестает быть жестким). Теплостойкость ПМ повышается с возрастанием их температур стеклования или плавления. В меньшей степени на теплостойкость влияют степень кристалличности и наличие пространственной сетчатой структуры. Наиболее часто для оценки теплостойкости ПМ используют такие характеристики, как температура размягчения термопластов по Вика и теплостойкость по Мартенсу. Следует отметить, что условия проведения испытаний по Вика (большие напряжения и деформации при вдавлении иглы в образец) обуславливают развитие значительной ускоренной ползучести в момент фиксации температуры размягчения, поэтому такая характеристика малопригодна для оценки сохранения жесткости материалом при повышенных температурах. Для этого в большей степени подходит определяемая при небольших изгибающих напряжениях (5 МПа) и деформациях теплостойкость по Мартенсу, используемая как для термопластичных, так и для реактопластичных ПМ (рис. 4). Для большинства термопластичных материалов она на 40–60 °С ниже температуры размягчения по Вика, хотя у полиамидов эта разница достигает более 100°С.

К группе теплостойких ПМ принято относить материалы с теплостойкостью, превышающей 140–150 °С, что определяет возможность сохранения жесткости материалом при длительном воздействии пара высокого давления. Как и ранее, положительную роль для сохранения жесткости при высоких температурах играет армирование ПМ высокомолекулярными волокнами. Не менее важными качествами изделия являются сохранение формы и снижение ползучести в нагруженном состоянии при его обработ-

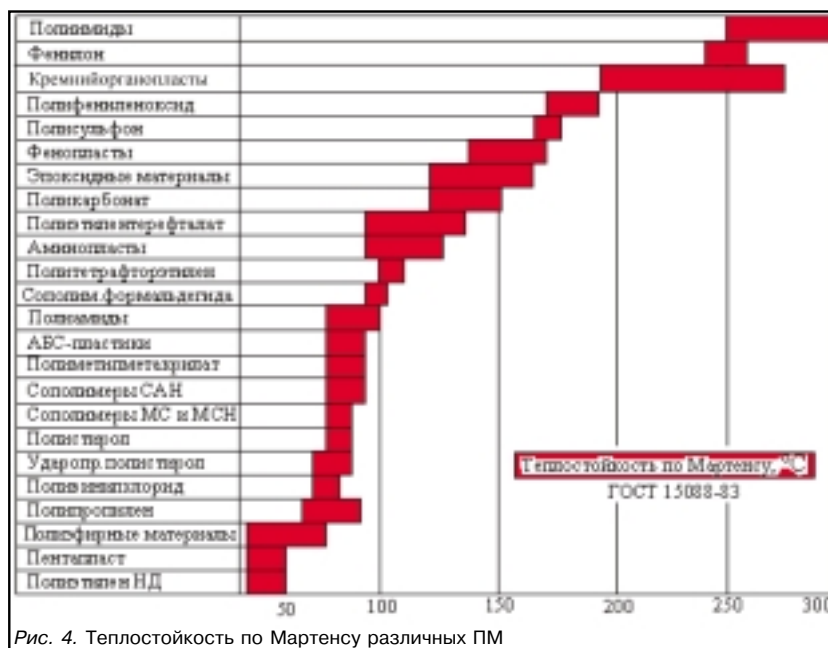


Рис. 4. Теплостойкость по Мартенсу различных ПМ

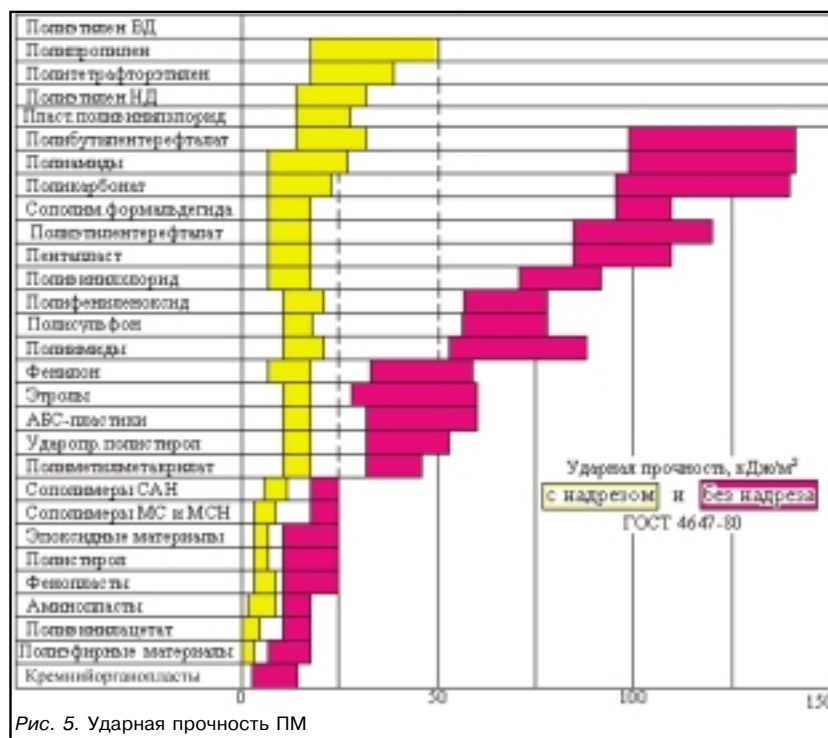


Рис. 5. Ударная прочность ПМ

ке в кипящей воде при нагреве до 100 °С (например, при стерилизации или использовании в тепловых сетях). Этому способствует создание пространственной сетчатой структуры в полимере.

3. Ударопрочные ПМ

Ударопрочные ПМ могут работать при воздействии ударных нагрузок.

Энергия удара при хрупком разрушении образца затрачивается в основном на рост трещин и образование новой поверхности скола, поэтому вели-

чину ударной прочности оценивают по работе, затраченной на разрушение образца, отнесенной к единице площади его сечения. Удельная энергия разрушения образца при ударе характеризуется величиной ударной прочности. Ударопрочными принято считать материалы с ударной прочностью (рис. 5), превышающей при нормальных условиях 20 кДж/м². Для материалов, не раз-

рушающихся при обычных условиях, предусмотрено проведение испытания образцов с надрезом. Наиболее ударопрочные материалы при испытании с надрезом имеют ударные прочности выше 20 кДж/м². Роль надреза состоит в облегчении возникновения трещины и сокращении зоны деформирования, а следовательно, в увеличении скорости деформирования при испытании. Поэтому для хрупких материалов разница в величинах ударной прочности с надрезом и без него невелика, но возрастает с увеличением их эластичности. На рис. 5 приведены значения ударной прочности по Шарпи (при двухопорном изгибе) для различных ПМ.

Ударная прочность ПМ повышается при переходе от хрупкого разрушения к вынужденно-эластичному, как это происходит, например, в случае пластификации ПМ (пластикиаты поливинилхлорида или пластифицированные оргстекла) или существенного возрастания поверхности разрушения при «ветвлении» трещины (ударопрочный полистирол и АБС-пластики). Значительному повышению ударной прочности способствует армирование ПМ.

4. Морозостойкие ПМ

Морозостойкие ПМ могут эксплуатироваться при низких температурах. Морозостойкость определяется температурной зависимостью ударной прочности материала и характеризуется температурой, ниже которой образцы из исследуемого материала хрупко разрушаются при ударе. Таким образом, материалы с низкой температурой стеклования и высокой ударной прочностью при нормальной температуре, как правило, являются морозостойкими. Значения морозостойкости различных ПМ приведены на рис. 6.

К морозостойким относят ПМ, которые могут эксплуатироваться при минимальных зимних температурах, характерных для территории России: -40 – -50 °С. Следует отметить, что материалы, не относящиеся к морозостойким по этому критерию, тем не менее можно использовать при низких температурах, если изделие не подвергается ударному воздействию и значительному деформированию. Например, жесткий ПВХ широко применяют для внешней отделки стен зданий.

5. Антифрикционные ПМ

Антифрикционные ПМ могут использоваться в условиях, связанных с трением поверхностей изделий.

Их эксплуатация связана с постоянным деформированием и разрушением поверхностных слоев полимера. Указанные процессы для деталей из ПМ имеют свои особенности. При возникновении контакта между их поверхностями возникает адгезионное взаимодействие, достаточное для того, чтобы вызвать сдвиговые деформации в узком приповерхностном слое полимера при взаимном смещении контр-

тел. При возрастании сдвигового напряжения адгезионные контакты разрушаются и происходит упругое восстановление с уменьшением деформации участка поверхностного слоя. Многократное повторение данного процесса приводит к нарастанию механических гистерезисных потерь, вызывающих появление трения, характеризующего коэффициентом трения (рис. 7), и износу поверхности изделия.

Антифрикционными считают ПМ, у которых значение коэффициента трения по стали составляет менее 0,3.

Как следует из сказанного выше, снижение адгезионного взаимодействия в зонах контакта с подложкой и возрастание модуля упругости поверхностных слоев полимера должны сопровождаться уменьшением потерь на трение. Действительно, наименьшими значениями коэффициента трения обладают, с одной стороны, неполярные фторопласты (например, политетрафторэтилен) и, с другой стороны, полярные, но жесткие гетероцепные полимеры (например, полиэфир и полиамиды). Последние ма-

териалы, кроме того, характеризуются высокой износостойкостью. Именно эти полимеры наиболее часто используют в качестве антифрикционных материалов, работающих в узлах трения.

Значительного изменения комплекса антифрикционных свойств можно добиться путем создания полимерных композиций, содержащих так называемые скользящие добавки (например, амиды жирных и эруковой кислот) и антифрикционные наполнители (графит, дисульфид молибдена, фторопластовые суспензии). Напротив, при создании фрикционных материалов для повышения коэффициента трения в полимеры вводят коротковолокнистые минеральные наполнители (например, асбест).

6. Электроизоляционные ПМ

Электроизоляционные ПМ широко используются в электротехнике и электронике.

Практически все промышленно выпускаемые полимеры являются хорошими диэлектриками, то есть имеют удельное объемное электрическое сопротивление от 10¹⁰ до 10¹⁸ Ом·м (рис. 8).

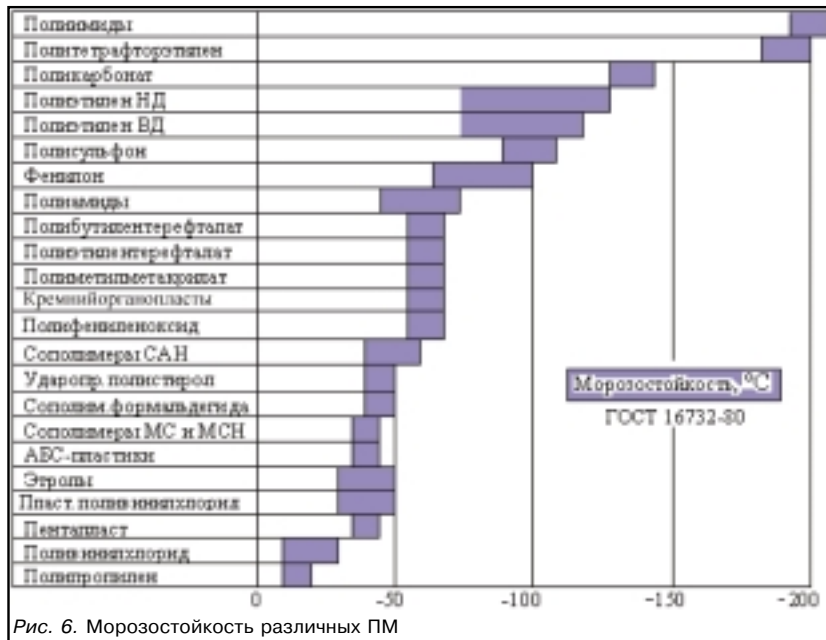


Рис. 6. Морозостойкость различных ПМ



Рис. 7. Коэффициент трения по стали различных ПМ

Приведенные на рис. 8 значения удельного объемного электрического сопротивления обусловлены истинной проводимостью материала при сравнительно невысоких значениях постоянного и низкочастотного напряжения. У промышленных полимеров в подавляющем большинстве случаев эта проводимость

обеспечивается носителями тока (электронами и ионами), поставляемыми примесями (например, остатками катализаторов), а также пластификаторами и модифицирующими добавками. С уменьшением зольности полимера его удельное объемное электрическое сопротивление может возрасти на несколько порядков.

В то же время введение в полимерные композиции антистатических добавок может понизить его до значений менее 10^{10} Ом-м, что переводит эти композиции в группу антистатических материалов, изделия из которых не способны накапливать на поверхности статические электрические разряды. Наполнение полимеров электропроводящими наполнителями (специальными сортами сажи или порошками металлов) позволяет получать электропроводящие ПМ с удельными объемными электрическими сопротивлениями менее 10^5 Ом-м.

Однако значительное повышение внешнего напряжения обуславливает лавинообразную ионизацию самого полимера. Это явление, приводящее вследствие образования в диэлектрике электропроводящих каналов к потере им электроизоляционных свойств, называется истинным или внутренним электрическим пробоем, характеризующимся электрической прочностью, равной напряженности электрического поля в диэлектрике в момент его истинного пробоя.

Значение этой характеристики, так же как и удельного объемного сопротивления, зависит от чистоты полимера и резко снижается при наличии примесей. Большое влияние на величину пробивного напряжения оказывает частота переменного тока. При воздействии на ПМ электрического поля высокой частоты они теряют электроизоляционные свойства при значительно меньших напряжениях и вследствие так называемого теплового пробоя. Выделение тепла при этом связано с гистерезисными электрическими потерями, обусловленными поляризацией полимера в переменном электрическом поле. Интенсивность тепловыделения возрастает с увеличением полярности и особенно гидрофильности полимера. Доля энергии переменного электрического поля, переходящая в полимере в тепловую энергию, характеризуется величиной тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 9).

Из рис. 9 видно, что эта характеристика полимеров изменяется в широких пределах. У неполярных полимеров тангенс угла диэлектрических потерь не превышает 0,001. Такие материалы называются высокочастотными диэлектриками и могут использоваться при высоких частотах электрического поля в электронике и радиотехнике. ПМ с большими значениями тангенса угла диэлектрических потерь называются низкочастотными диэлектриками, и их применение ограничено.

Величину тангенса угла диэлектрических потерь можно улучшить введением в полимер неполярных наполнителей (например, кварцевой муки).

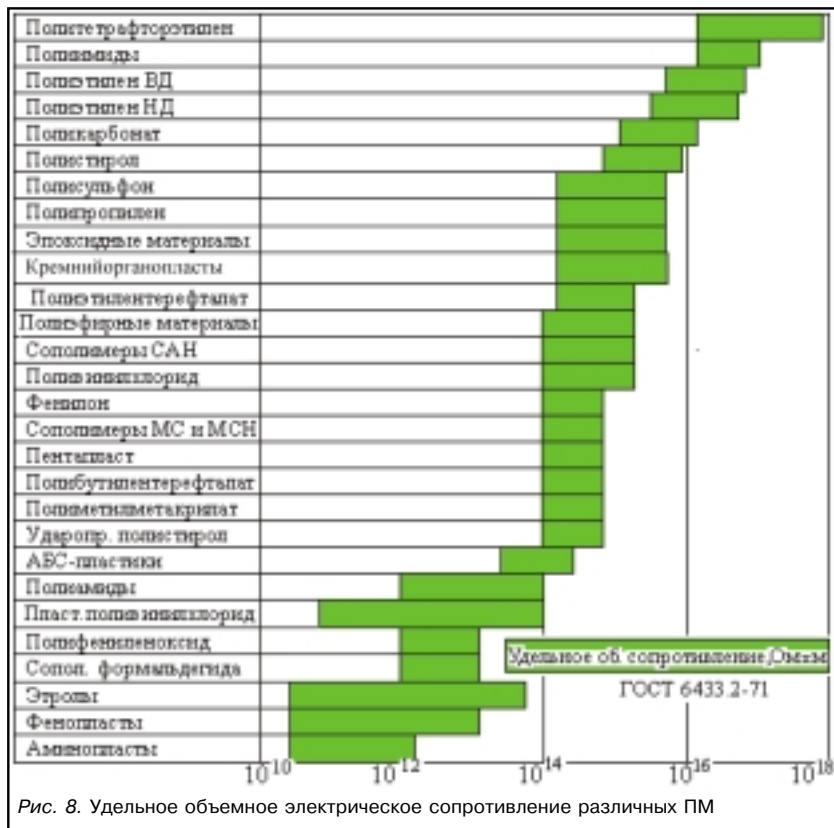


Рис. 8. Удельное объемное электрическое сопротивление различных ПМ

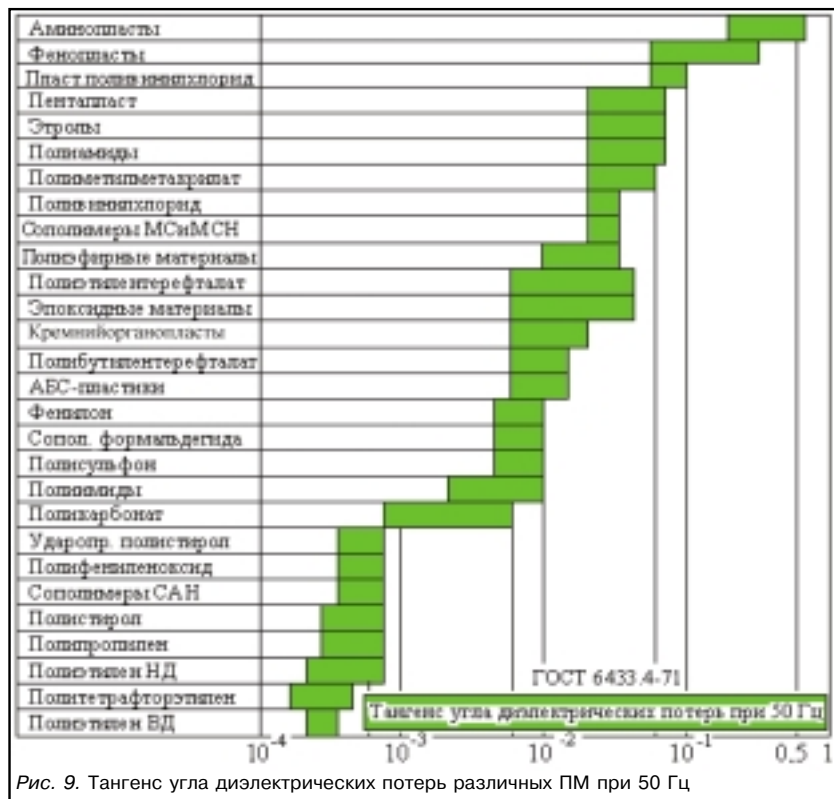


Рис. 9. Тангенс угла диэлектрических потерь различных ПМ при 50 Гц

1. Конструкционные ПМ.
2. Теплостойкие ПМ.
3. Ударопрочные ПМ.
4. Морозостойкие ПМ.
5. Антифрикционные ПМ.
6. Электроизоляционные ПМ.
7. **Огнестойкие ПМ.**
8. **Химстойкие ПМ.**
9. **Тепло- и звукоизоляционные ПМ.**
10. **Светотехнические прозрачные ПМ.**

Заключение

7. Огнестойкие ПМ

Огнестойкие ПМ иначе называют ПМ с пониженной горючестью.

Изделия из ПМ в процессе эксплуатации редко подвергаются воздействию пламени, и их способность противостоять горению становится важной характеристикой только в экстремальных условиях пожара. Тем не менее повышенные требования по огнестойкости в настоящее время являются обязательными при применении ПМ в строительстве, в авиа- и машиностроении, электротехнике и других областях промышленности. Из множества используемых для оценки горючести материалов параметров кислородный индекс горения является параметром, наиболее широко представленным в справочной литературе и удобным для сравнения различных ПМ (рис. 10). Он равен концентрации кислорода в смеси с азотом, поддерживающей горение материала.

По величине этой характеристики

все ПМ можно условно разделить на несколько групп, объединяющих материалы, схожие по отношению к воздействию на них пламени. К *негорючим* материалам относят материалы с кислородными индексами более 75%. Такими являются фторопласты. У политетрафторэтилена с максимальным содержанием фтора в мономерном звене кислородный индекс горения достигает рекордного для полимеров значения – более 90%.

ПМ с кислородными индексами от 75 до 60% относят к *трудногорючим* материалам. При уменьшении содержания галогенов в полимере значение кислородного индекса снижается.

Такие материалы, как поливинилхлорид и пентапласт, имеющие кислородный индекс от 60 до 40%, можно отнести к *горючим трудновоспламеняемым*. В эту же группу попадают некоторые полимеры, содержащие в основной полимерной цепи ароматические и гетероароматические циклы. Вследствие карбонизации при горении этих материалов может образоваться значительное количество достаточно прочного коксового остатка. Особенностью входящих в эту группу материалов является то, что они горят при воздействии пламени, но перестают гореть сразу же после удаления из него (тепловой энергии, выделяющейся при их горении, недостаточно для поддержания самостоятельного горения). Такие материалы также называют *самозатухающими*, и их применение обеспечивает изделиям необходимую пожаробезопасность.

Большинство ПМ являются *горючими* материалами и имеют значения кислородного индекса от 40 до 20%. В отличие от рассмотренных ранее полимеров они продолжают гореть и после удаления из пламени.

При величине кислородного индекса менее 20% материалы считаются *горючими легковоспламеняемыми*. Они способны гореть даже при недостатке кислорода и представляют наибольшую пожарную опасность.

Горючесть ПМ заметно снижается при введении в них негорючих минеральных или стеклянных наполнителей. Однако для перевода материала из группы горючих в группу негорючих или самозатухающих материалов этого недостаточно. Для этого необходимо добавлять в полимерные композиции специальные вещества – антипирены. Наиболее часто с этой целью используют хлорпарафины и другие галогенсодержащие соединения в сочетании с оксидом сурьмы, а также производные фосфорной и борной кислот.

Следует отметить, что важную роль при оценке пожарной безопасности, помимо указанных выше факторов, играет состав вредных паров и газов, выделяющихся при горении ПМ. Так, несмотря на то что поливинилхлорид является самозатухающим материалом, его применение в развитых странах ограничивается из-за выделения при его горении высокотоксичных диоксинов.

8. Химстойкие ПМ

Химстойкие ПМ могут работать в агрессивных средах.

Стойкость ПМ к действию агрессивных сред характеризуется изменением внешнего вида, массы и эксплуатационных характеристик изделий, происходящим вследствие физических (в физически агрессивных средах) или химических (в химически агрессивных средах) превращений.

Стойкими к действию агрессивных сред считаются материалы, у которых в этих средах не наблюдается указанных выше изменений или эти изменения являются незначительными. Исследование стойкости к действию агрессивных сред, как правило, проводится в модельных средах, в число которых входят вода, кислоты, щелочи, различные углеводородные растворители, спирты, кетоны, эфиры. Данные по химической стойкости очень обширны и требуют особого рассмотрения. Отметим лишь, что гетероцепные полимеры менее стойки к гидролитической деструкции в присутствии щелочей и кислот, а карбоцепные – к окис-

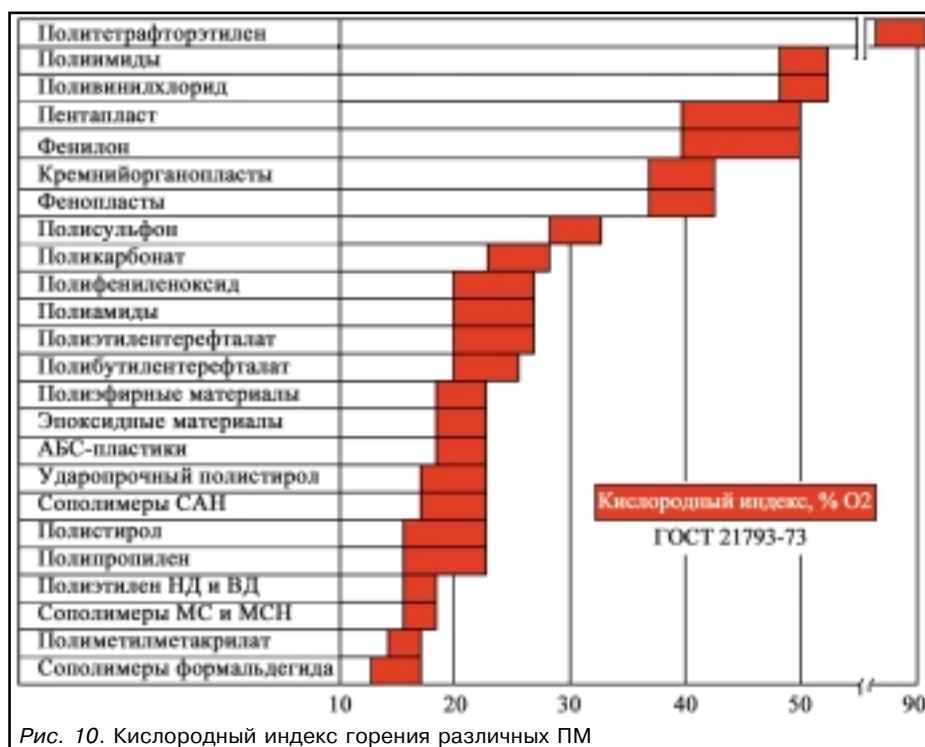


Рис. 10. Кислородный индекс горения различных ПМ

лительной деструкции. Наиболее химически стойкими по отношению к большинству агрессивных сред являются высококристаллические и неполярные или слабополярные полимеры с сетчатой структурой. Эти же полимеры обладают высокой *атмосферостойкостью* – стойкостью к комплексному воздействию атмосферных факторов (ультрафиолетовому излучению, кислородному окислению, атмосферной влаге, повышенным температурам, вредным промышленным выбросам и т.п.). Например, так называемой универсальной химической стойкостью обладают фторопласты – карбоцепные полимеры с высокой степенью взаимодействия с углеродом в основной полимерной цепи.

Более подробно остановимся на *водостойкости ПМ*, которую характеризуют количеством поглощенной изделием воды (равновесное *водопоглощение* в холодной воде, рис. 11). Знание этой характеристики необходимо, так как при высоких значениях водопоглощения (обычно более 0,1–0,5%) переработка многих ПМ в изделия невозможна без предварительной сушки. Кроме того, изменение содержания влаги в таких материалах при изменении влажности окружающей среды приводит к нестабильности механических и особенно электрических характеристик изделий. Следует также отметить, что увеличение водостойкости сопровождается одновременным уменьшением масло- и бензостойкости, которые, в свою очередь, важны при использовании ПМ для изготовления упаковки, в автомобилестроении и ряде других областей.

С увеличением полярности полимеров их водопоглощение растет, при близкой полярности его величина меньше у высококристаллических полимеров. Эта закономерность используется для регулирования свойств полимеров. Так, полиамид ПА-12, полученный из додекалактама, имеет более высокие водостойкость и электрические характеристики и более стабильные свойства, чем полиамид ПА-6, полученный из капролактама с меньшей длиной углеводородной части мономерного звена. Другой пример: внедрение в полимерную молекулу неполярного и небензостойкого полистирола дополнительных высокополярных мономеров (сополимеры САН, АБС-пластики) делает такие сополимеры бензостойкими материалами, хотя и повышает на порядок величину их водопоглощения, делая необходимой их сушку перед переработкой в изделия.

В связи с развитием применения ПМ при производстве упаковки и оборудования для изготовления пищевых продуктов и медикаментов все чаще возникает проблема выбора *нетоксич-*

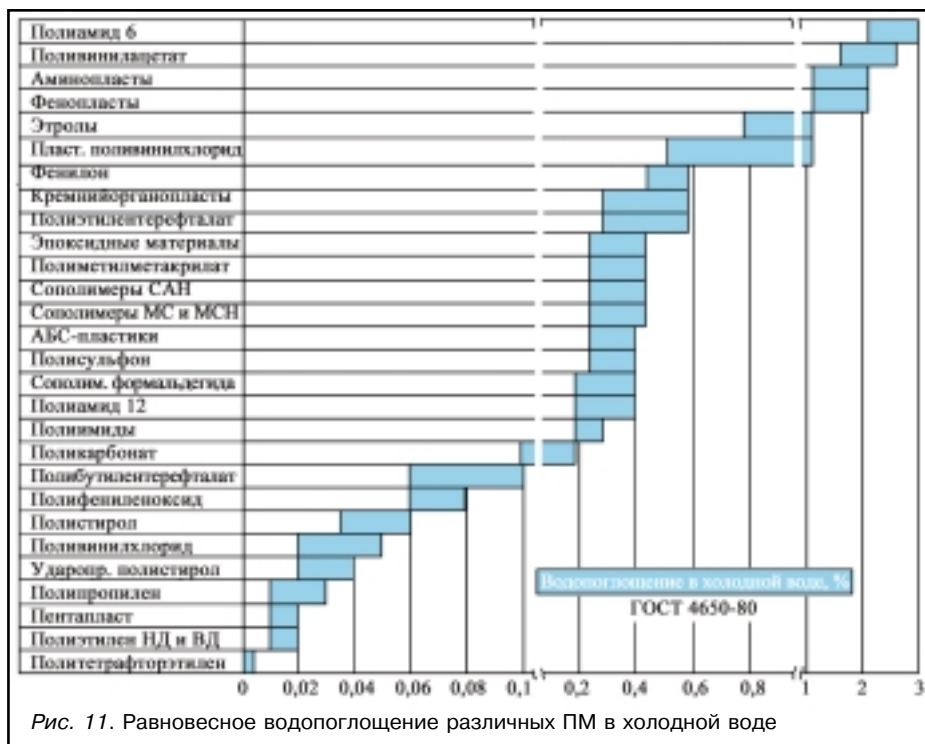


Рис. 11. Равновесное водопоглощение различных ПМ в холодной воде

ных ПМ. Санитарно-химическая оценка возможности такого их использования также связана с оценкой взаимодействия полимерных изделий с модельными средами. При этом оцениваются наличие в модельных средах вредных веществ, диффундировавших в них из полимера, и соответствие их содержания санитарно-гигиеническим нормам (предельно допустимым концентрациям - ПДК). Такими вредными веществами являются тяжелые металлы, насыщенные и ненасыщенные углеводороды, некоторые спирты, альдегиды и т. п. В этом случае природа модельных сред определяется планируемым применением полимера. Так

как сами высокомолекулярные полимеры, за редким исключением, являются нетоксичными, их вредное воздействие на организм обусловлено наличием в их составе токсичных низкомолекулярных веществ (остатков катализаторов, мономеров, растворителей, пластификаторов, стабилизаторов и других модифицирующих добавок). Указание в таблице, приведенной в конце статьи, на нетоксичность данного полимера означает, что существуют специальные марки данного ПМ, которые не содержат в своем составе вредных примесей в количествах, превышающих ПДК, и потому допущены к контакту с пищевыми продуктами.

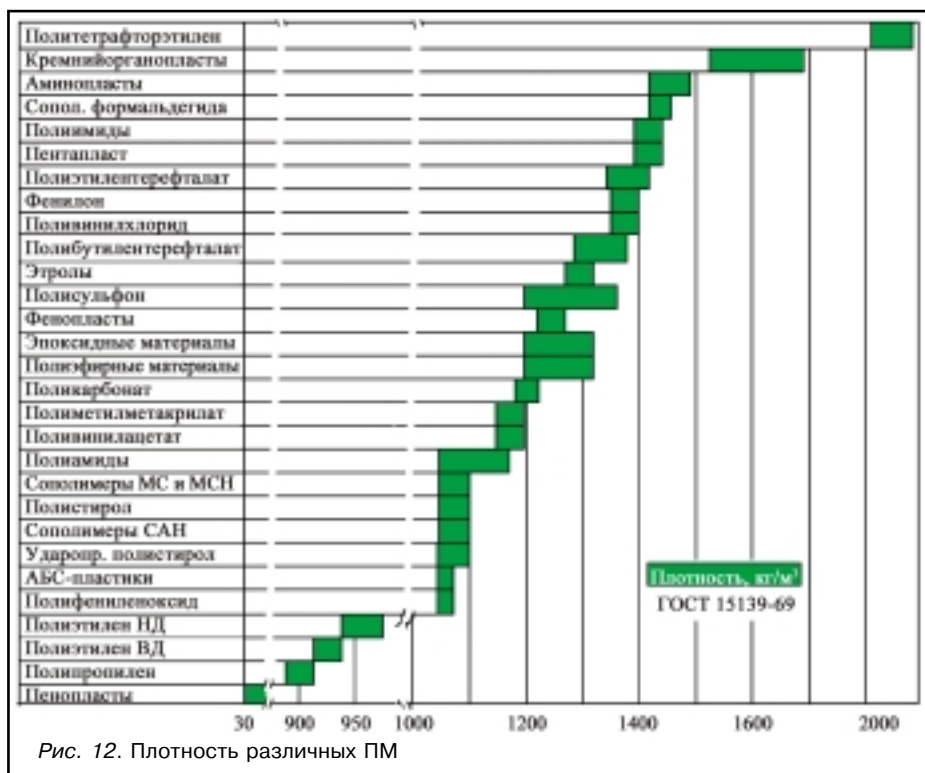


Рис. 12. Плотность различных ПМ

9. Тепло- и звукоизоляционные ПМ

Низкомодульные ПМ с низкими значениями коэффициента теплопроводности ($0,2-0,4 \text{ Вт/(м·К)}$) и плотности (рис.12) являются обычно хороши-ми тепло- и звукоизоляционными ма-териалами, широко применяемыми в строительстве, машино- и приборостроении и упаковке. Однако существу-ет возможность значительного улучше-ния этих свойств путем вспенивания ПМ. С этой целью в ПМ при их перера-ботке вводят физические (газы или легкокипящие жидкости) или химиче-ские вспенивающие агенты (порофо-ры). При технологически правильном проведении процесса вспенивания можно получать газонаполненные ПМ (например, пенопласты на основе по-листирола и полиуретанов) с плотнос-тью до 30 кг/м^3 и коэффициентом теп-лопроводности до $0,03 \text{ Вт/(м·К)}$, кото-рые превосходят по тепло- и звукоизо-ляционным свойствам другие природ-ные и искусственные материалы.

10. Светотехнические прозрачные ПМ

ПМ, входящие в эту группу, широко используются в оптике и светотехни-ке. Коэффициент светопропускания в видимой части спектра у таких поли-меров должен превышать 80%. Кристаллизация полимеров снижает их про-зрачность вследствие повышения нео-днородности их структуры, увеличива-ющей диффузное рассеяние проходя-щего света. Аморфные ПМ с однород-ной структурой, такие как полистирол, поликарбонат, полиметилметакрилат, имеют значения коэффициента све-топропускания 90% и выше. Следует отметить, что благодаря своей хими-ческой структуре большинство про-зрачных полимеров хорошо пропуска-ют УФ-излучение и значительно менее прозрачны для инфракрасного излу-чения. Это позволяет получать «парни-ковый» эффект при использовании по-лимерных (полиэтиленовых) пленок в сельском хозяйстве.

Введение в полимеры наполните-лей, как правило, снижает их прозрач-ность, но может способствовать дос-тижению разнообразных декоративных

Таблица. Обобщенные данные потребительских свойств различных ПМ

Полимерные материалы	Жесткие	Прочные	Ударо-прочные	Тепло-стойкие	Морозо-стойкие	Электро-изоляц.	Анти-фриз.	Свето-тежная.	Пищевые	Анти-стойкие	Огне-стойкие	Дешевые
Полиэтилен ВД и НД												
Полипропилен												
Полистирол												
Ударопрочный полистирол												
АБС-пластики												
Полиметилметакрилат												
Политетрафторэтилен												
Поливинилхлорид												
Пласт. поливинилхлорид												
Сополимеры формальдегида												
Пентапласт												
Полифениленоксид												
Полисulfон												
Полиэтилентерефталат												
Полибутилентерефталат												
Поликарбонат												
Полиамиды												
Фенилон												
Полиамиды												
Фенопласты												
Аминопласты												
Полиэфирные материалы												
Эпоксидные материалы												
Кремнийорганические												
Этраты												

■ - полное соответствие ▣ - частичное соответствие □ - несоответствие

оптических эффектов (например, «жемчужного» блеска). Добавки опти-чески активных веществ позволяют из-менять коэффициенты пропускания для различных областей спектра. Так, УФ-абсорберы, увеличивая поглоще-ние ультрафиолетовых лучей, повыша-ют светостойкость полимеров, не ухуд-шая их прозрачности в видимой части спектра. Существуют добавки, повы-шающие прозрачность кристаллизую-щихся полимеров (например, полиэти-лена и полипропилена), которые спо-собствуют формированию у них мел-косферолитной структуры, меньше рассеивающей свет (нуклеозиты).

Можно выделить и другие группы ПМ (радиационностойкие, грибостой-кие, газонепроницаемые и т. д.), но указанные ранее являются наиболее значимыми.

Заключение

В заключение остановимся на це-новой доступности и объемах произ-

водства различных ПМ. Промышлен-но выпускаемые ПМ условно можно разделить на *крупнотоннажные* поли-меры с объемом мирового производ-ства несколько десятков миллионов тонн, *среднетоннажные* полимеры с объемом производства несколько мил-лионов тонн и *мелкотоннажные* поли-меры.

В первую группу входят такие ПМ общетехнического назначения, как полиэтилен, полипропилен, поливи-нилхлорид, полистирол, включая со-полимеры. Во вторую группу входят основные инженерные ПМ (напри-мер, полиамиды). Следует отметить, что состав этих групп не является не-изменным. Объемы производства могут значительно измениться в те-чение короткого периода времени. Так, с увеличением объема потреб-ления полиэтилентерефталата за счет производства емкостей для роз-лива напитков в последние 10 лет

объем его мирового производства резко возрос, что приблизило этот ПМ к группе крупнотоннажных ПМ. Другим примером является поливинилхлорид, применение которого в настоящее время начинает сокращаться в развитых странах по экологическим причинам.

Несмотря на то что рыночная цена ПМ определяется соотношением спроса и предложения, а также очень сильно зависит от цен на углеводородное сырье, соотношение цен различных полимеров достаточно жестко связано с соотношением объемов их производства. Так, наибольшая ценовая доступность характерна именно для крупнотоннажных ПМ (минимальные цены от 1000 долл./т). Для среднетоннажных ПМ характерны цены от 10000 долл./т. Цены на мелкотоннажные ПМ могут превышать 100000 долл./т.

Обобщенные данные, характеризующие потребительские качества основных промышленных ПМ, приведены в таблице.

В этой таблице, как и на представленных ранее диаграммах, под терминами “фенопласты”, “аминопласты”, “полиэфирные материалы”, “эпоксидные материалы”, “кремнийорганопласты” подразумеваются наполненные обычными порошкообразными наполнителями, отвержденные феноло-альдегидные, amino-альдегидные,

ненасыщенные полиэфирные, эпоксидные и кремнийорганические смолы соответственно.

Закрашенная ячейка в таблице указывает на принадлежность ПМ, название которого расположено в левой части строки, к определенной потребительской группе (ее название приведено в верхней части столбца). Например, полностью закрашенная ячейка, расположенная на пересечении столбца «жесткие» и строки «полиамид», указывает на полное соответствие полиамидов требованиям, предъявляемым к жестким ПМ (модуль упругости полиамидов значительно превышают 1 ГПа, а твердость – 80 МПа). У полипропилена к модулю, близким к 1 ГПа, и твердостью менее 60 МПа соответствующая ячейка закрашена не полностью (частичное соответствие), а у полиэтиленов, имеющих низкие модуль упругости и твердость, аналогичная ячейка оставлена незакрашенной (не соответствие требованиям).

Сказанное распространяется и на остальные потребительские группы с некоторыми уточнениями:

- для ударпрочных ПМ при «полном соответствии» условие превышения ударной прочностью значения 20 кДж/м² выполняется при испытании с надрезом, а при «частичном соответствии» – без надреза;

- для теплостойких ПМ при «полном

соответствии» теплостойкость по Мартенсу превышает значение 140 – 150 °С, а при «частичном соответствии» – 100 °С;

- для электроизоляционных ПМ при «полном соответствии» материал относится к высокочастотным диэлектрикам, а при «частичном соответствии» – к низкочастотным;

- для антифрикционных ПМ при «частичном соответствии» материал имеет недостаточную износостойкость;

- для светотехнических ПМ при «частичном соответствии» материал сохраняет прозрачность в пленках и тонкостенных изделиях;

- для огнестойких полимеров при «частичном соответствии» материал является горючим самозатухающим;

- в группе «дешевые» при «полном соответствии» ПМ в настоящее время является дешевым крупнотоннажным материалом, при «частичном соответствии» - более дорогим среднетоннажным, но доступным.

Используя модифицирующие наполнители, пластификаторы и добавки, можно повысить потребительские качества любого ПМ, однако его цена при этом будет возрастать.

*А.В. Марков, С.В. Власов,
Московская государственная академия
тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова*