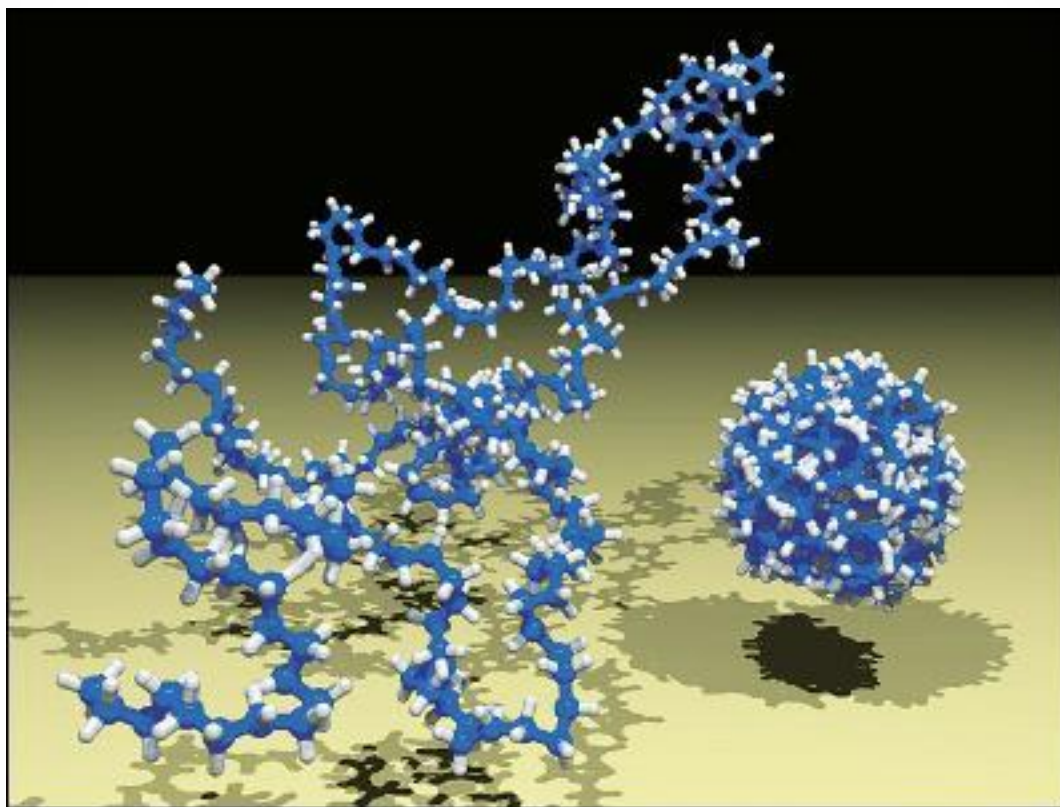


Материаловедение

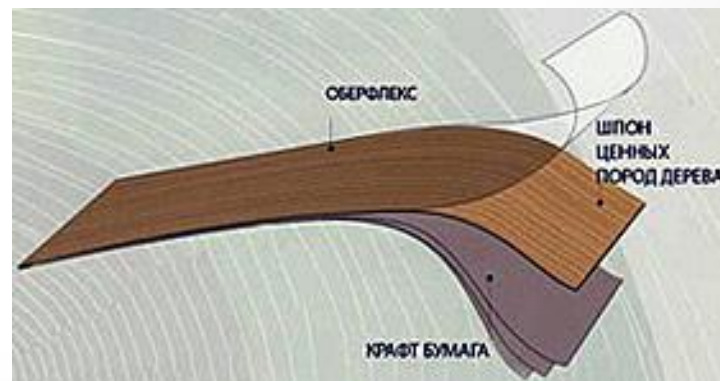


Полимеры и поликонденсационные материалы

Области применения

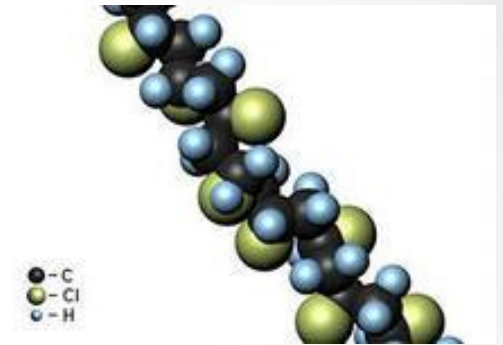
Полимеры и поликонденсационные материалы :

- ❑ применяются для электрической изоляции (например, полистирол, полиэтилен, поливинилхлорид)
- ❑ служат для изготовления электроизоляционных материалов – слоистых пластиков, резин, пластических масс, композиционных слюдосодержащих материалов и др.



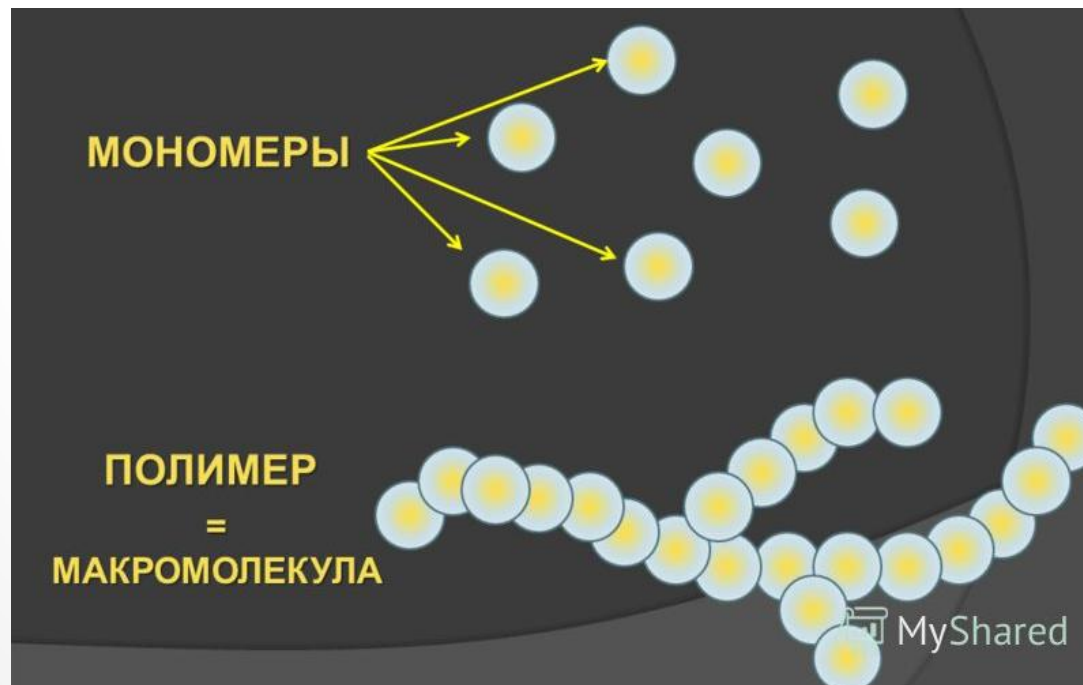
Полимеры

Полимером называется вещество, характеризующееся **многократным повторением** одного или нескольких **составных звеньев**, соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении либо удалении одного или нескольких составных звеньев



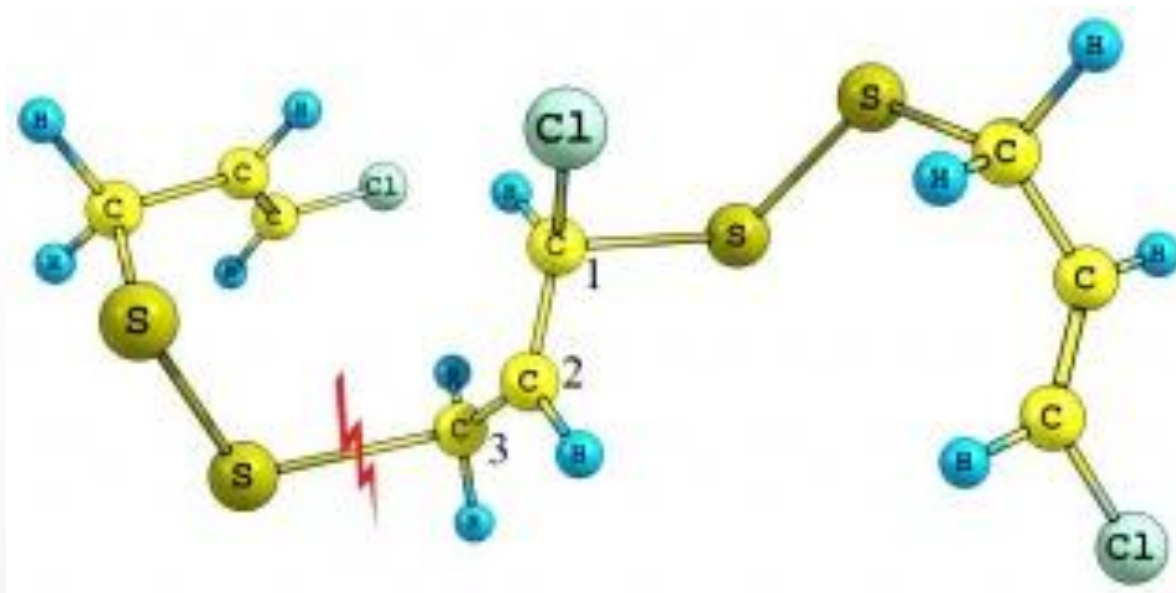
Структурные единицы полимеров

Полимеры получают из **мономеров** – веществ, каждая молекул которых способна образовать одно либо несколько составных звеньев, или олигомеров



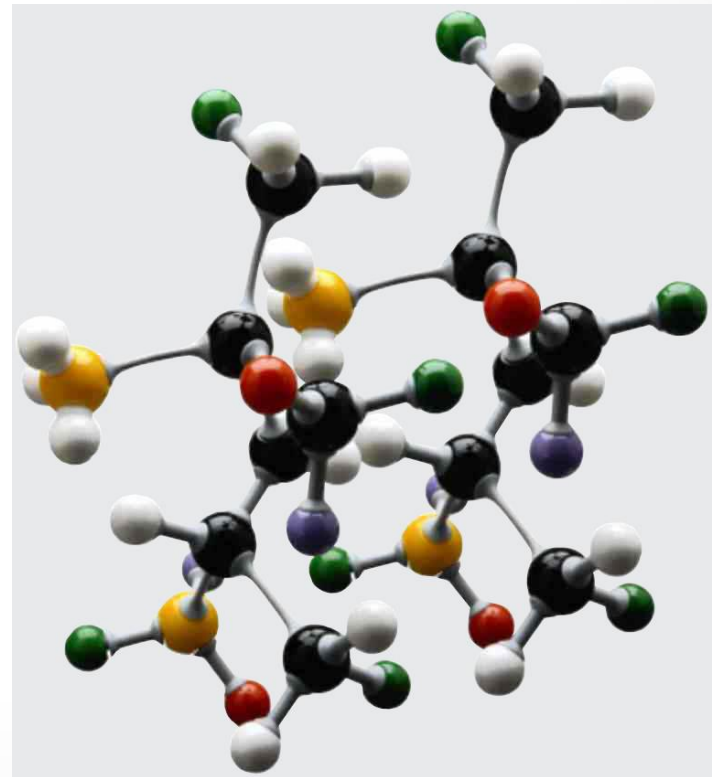
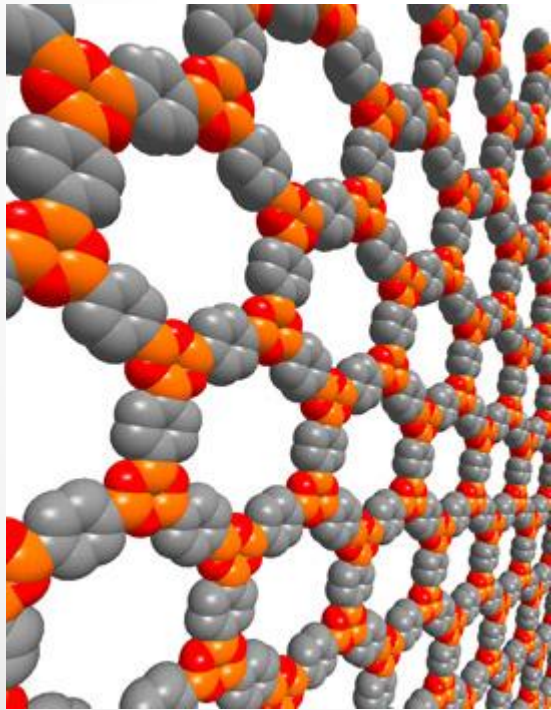
Олигомеры

Олигомером называется вещество, молекулы которого содержат составные звенья, соединенные повторяющимся образом друг с другом, и **комплекс свойств** которого **изменяется** при добавлении либо удалении, одного или нескольких составных звеньев



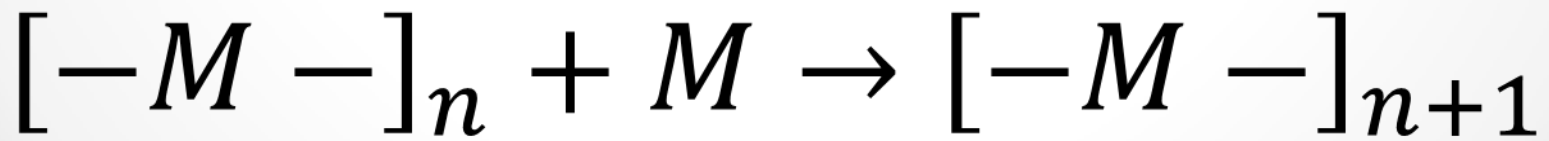
Способы получения

Существует два основных метода синтеза полимеров из низкомолекулярных соединений:
полимеризация и **поликонденсация**.



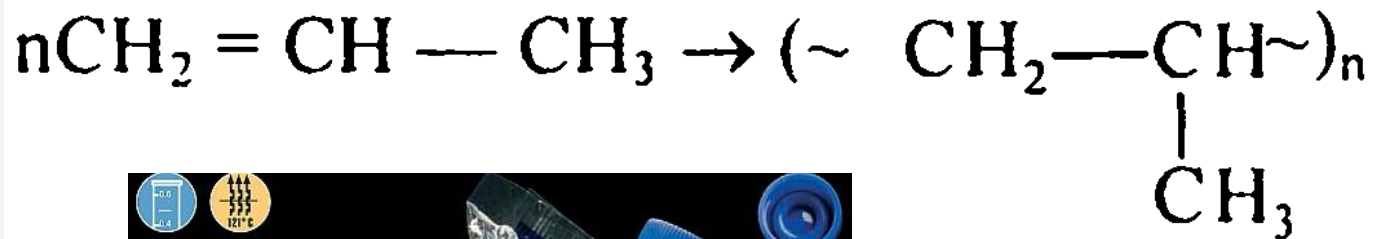
Полимеризация

Полимеризация – процесс образования макромолекул по цепному механизму последовательным присоединением n молекул мономера M к реакционноспособным (активным) центрам молекул, находящихся **на концах растущих цепей**



Полипропилен

термопластичный линейный полимер,
макромолекулы которого имеют линейное
строение

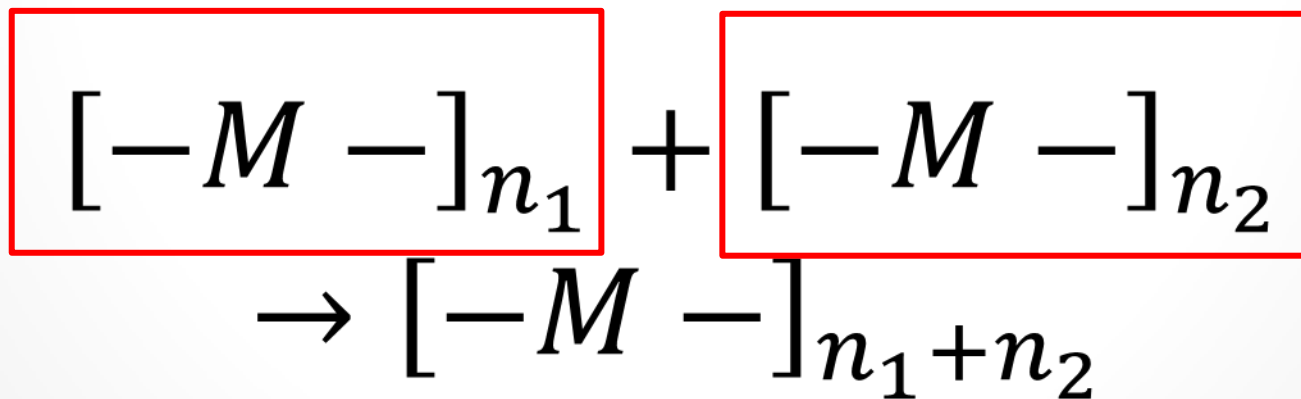


полипропилен

Поликонденсация

Поликонденсация - ступенчатый процесс

образования макромолекул взаимодействием друг с другом реакционноспособных центров всех реагентов системы. Общую схему поликонденсации можно представить так:



Олигомеры

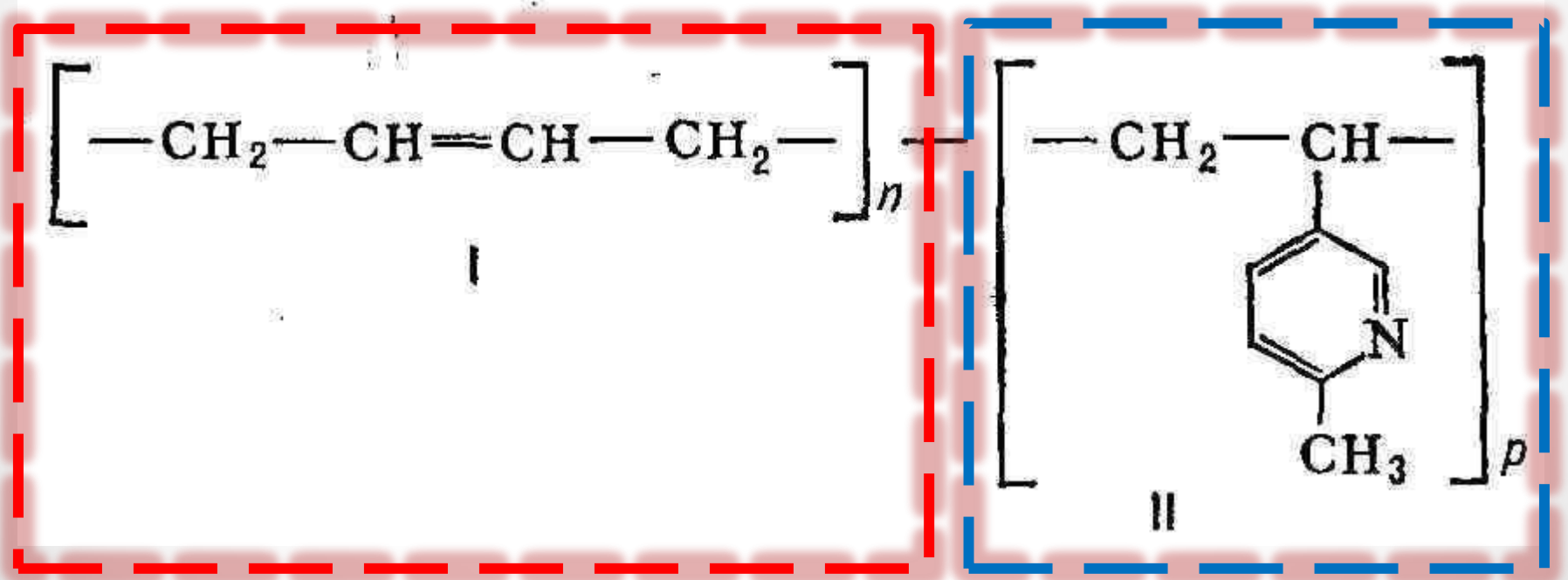
Поликонденсация

Поликонденсацией получают полиэфиры (например, полиэтилентерефталат — лавсан), полиамиды, полиуретаны, поликарбонаты, полисилоксаны, полиакрилаты, фенолоформальдегидные и карбамидоформальдегидные смолы и др.



Сополимеры

Сополимерами называют полимеры, макромолекулы которых построены из **двух** и более **разных типов мономеров**.

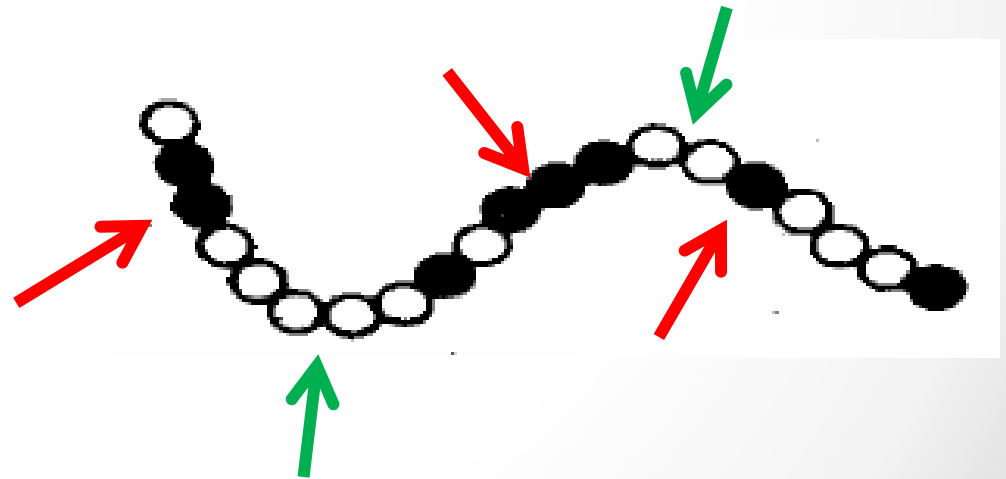


Винилпиридиновые каучуки

Классификация сополимеров

1) статистические

это сополимеры с неупорядоченными, *случайно распределенными* мономерами в макромолекуле



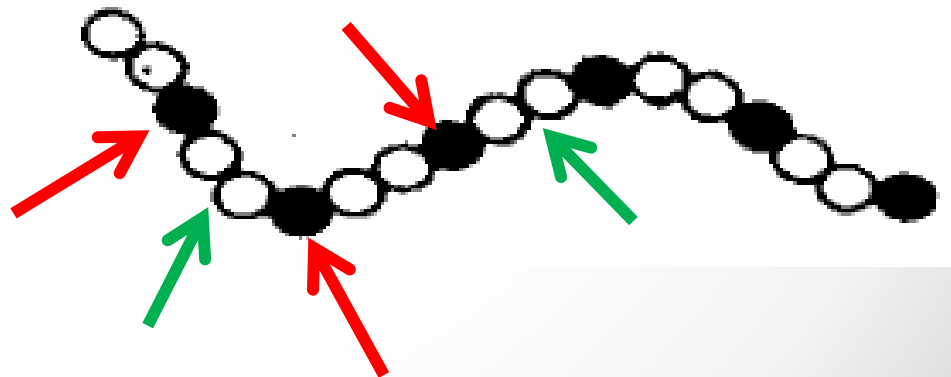
Классификация сополимеров

1) статистические

2) упорядоченные

это сополимеры *с упорядоченным распределением*

последовательностей мономерных звеньев, образуются при регулируемом дозировании мономеров в ходе процесса сополимеризации



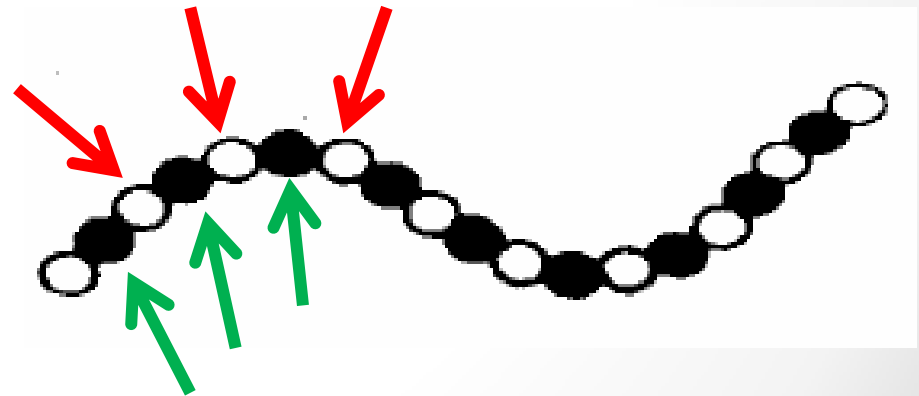
Классификация сополимеров

1) статистические

2) упорядоченные

3) регулярные

это сополимеры с *регулярно чередующимися мономерами*, образующиеся в ходе специально разработанных методов сополимеризации



Классификация сополимеров

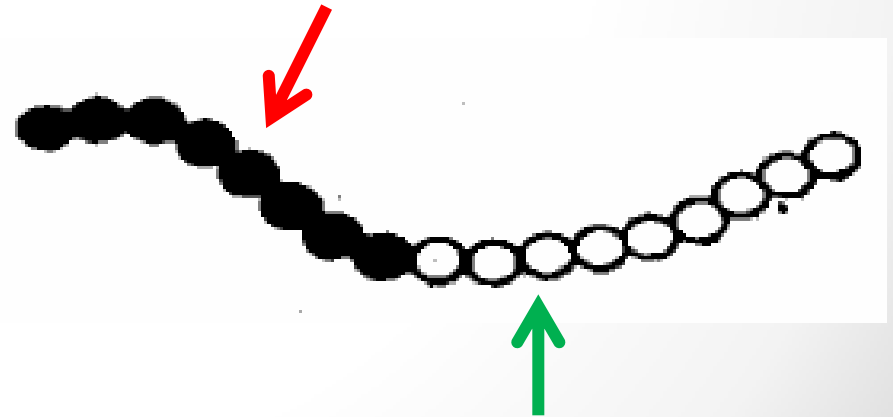
1) статистические

2) упорядоченные

3) регулярные

4) блок-сополимеры

это сополимеры построены из *химически разнородных сегментов*, концы которых соединяются друг с другом



Классификация сополимеров

1) статистические

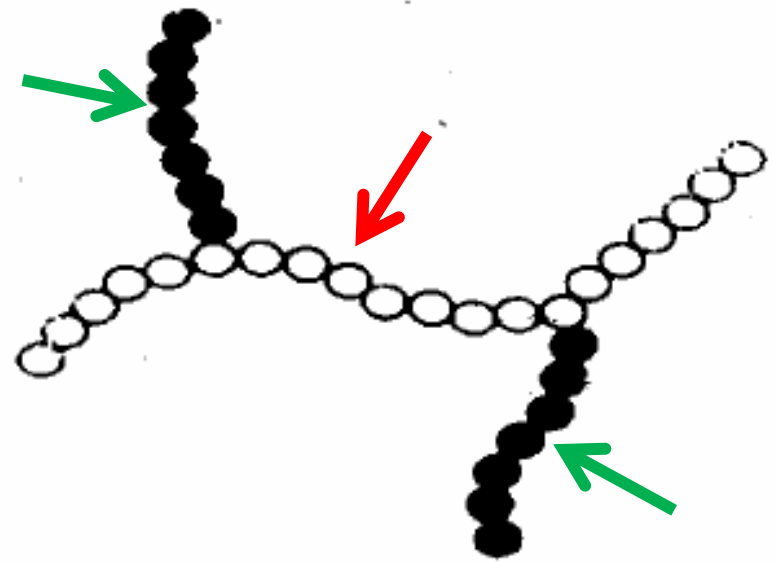
2) упорядоченные

3) регулярные

4) блок-сополимеры

5) привитые

это сополимеры, *главная цепь* которых построена из мономеров *одного типа*, а *боковые цепи* – из мономерных звеньев *другого типа*



Классификация сополимеров

1) статистические

2) упорядоченные

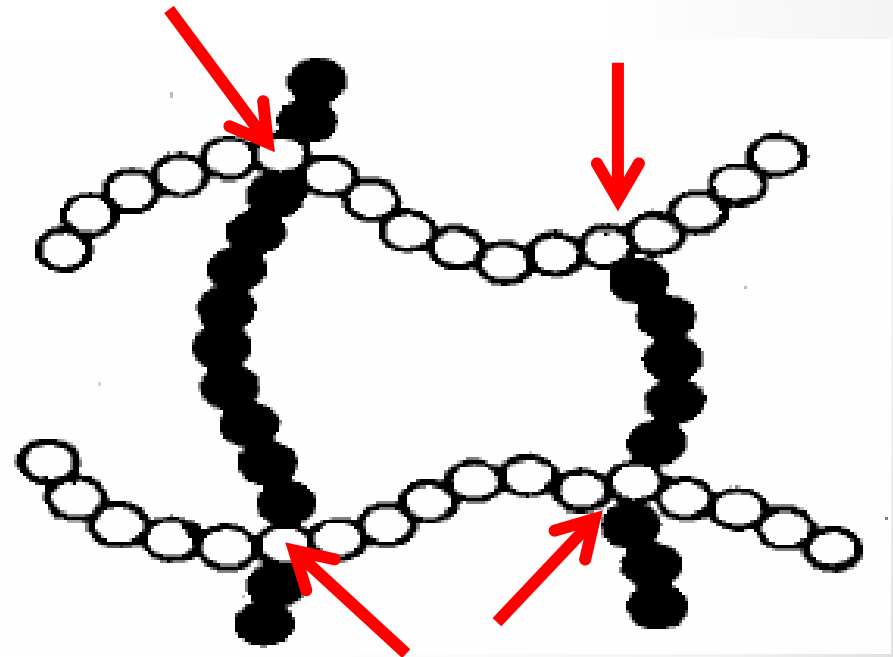
3) регулярные

4) блок-сополимеры

5) привитые

6) сшитые

это сополимеры, образующие
сетчатую структуру



Классификация полимерных материалов

1. Происхождение

Природные



- целлюлоза
- натуральный каучук

Классификация полимерных материалов

1. Происхождение

Природные

Синтетические

продукт
целенаправленного
химического синтеза



- Фторопласт
- Полиэтилен
- Бутадиеновый каучук
- Фенолформальдегидная смола

Классификация полимерных материалов

1. Происхождение

Природные

Синтетические

Искусственные

нитроцеллюлоза



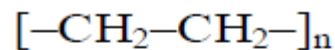
получают путем обработки
(модифицирования)
природных полимеров

Классификация полимерных материалов

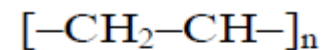
2. Химическое строение

Органические

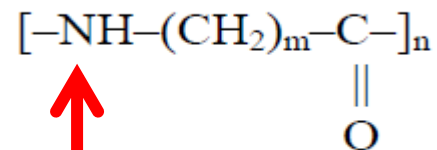
это соединения, молекулы **которых содержат атомы** углерода, водорода, азота, кислорода, серы, фосфора, галогенов, входящие в состав главной цепи и боковых групп



полиэтилен



поливинилхлорид



полиамид

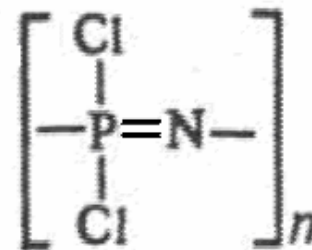
Классификация полимерных материалов

2. Химическое строение

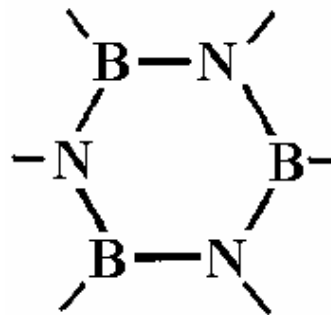
Органические

Неорганические

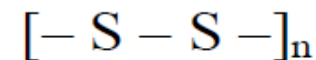
это соединения, которые *не содержат* в составе макромолекул **атомов углерода**



полифосфонитрилхлорид



нитрид бора



полимерная сера

Классификация полимерных материалов

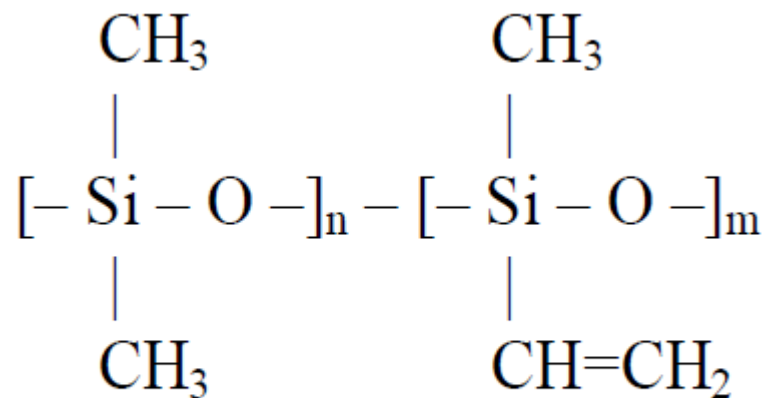
2. Химическое строение

Органические

Неорганические

Элементоорганические

это соединения главная молекулярная цепь состоит из атомов неорганических элементов (аналогична по строению неорганическим полимерам), а боковые группы



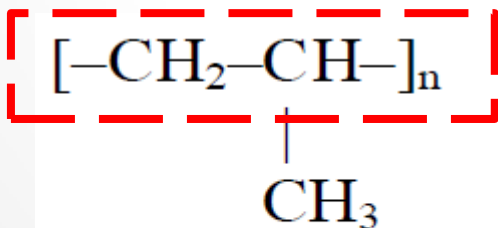
кремнийорганический

Классификация полимерных материалов

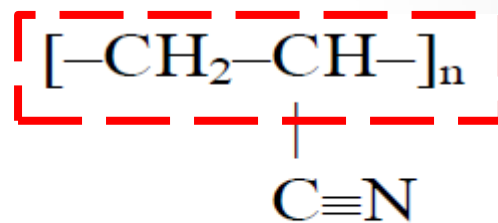
3. Химическое строение основной цепи

Карбоцепные

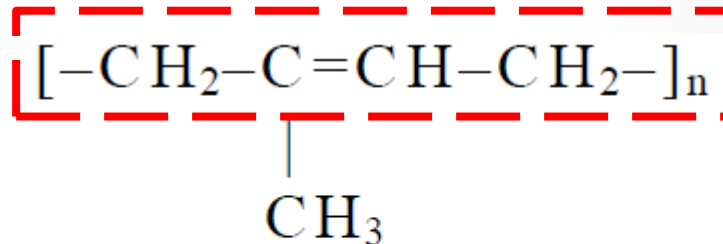
это соединения, *главная* молекулярная *цепь* которых состоит из атомов *углерода*



полипропилен



полиакрилонитрил



полиизопрен (натуральный каучук)

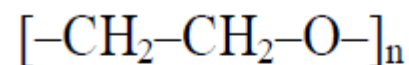
Классификация полимерных материалов

3. Химическое строение основной цепи

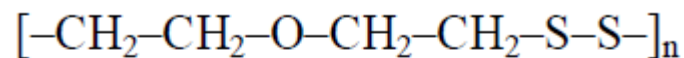
Карбоцепные

Гетероцепные

это соединения в главной молекулярной цепи кроме углерода *присутствуют гетероатомы*, как правило, это атомы азота, серы или кислорода.



полиэтиленгликоль



полисульфидный каучук
(тиокол)

Классификация полимерных материалов

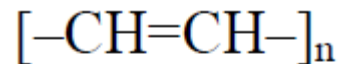
3. Химическое строение основной цепи

Карбоцепные

Гетероцепные

Полимерами с сопряженной системой связей

это высокомолекулярные соединения, у которых в основной цепи *есть двойные или тройные связи*, взаимодействующие друг с другом с образованием общего π -электронного облака.



полиацетилен

Классификация полимерных материалов

4. Пространственной конфигурации основной цепи

Линейные

Макромолекулы линейных полимеров состоят из **длинных неразветвленных молекулярных цепей**, в которых содержатся одинаковые или неодинаковые атомные группировки (звенья)



Гибкоцепные



Жесткоцепные



Циклические



Полиротаксаны

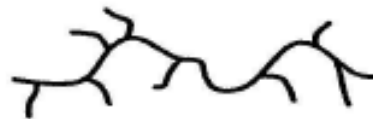
Классификация полимерных материалов

4. Пространственной конфигурации основной цепи

Линейные

Разветвленные

В макромолекулах разветвленных полимеров выделяют *главную* (основную) молекулярную цепь и *боковые цепи*



Статистические короткоцепочечные разветвления



Статистические длинноцепочечные разветвления



Регулярные гребнеобразные



Регулярные звездообразные

Классификация полимерных материалов

4. Пространственной конфигурации основной цепи

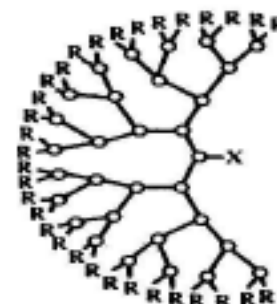
Линейные

Разветвленные

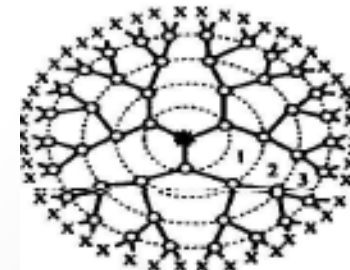
Дендритные



Сверхразветвленные



Монодендроны



Дендримеры

Дендритные полимеры в зависимости от строения макромолекулы разделяют на сверхразветвленные дендриты, монодендроны и дендримеры.

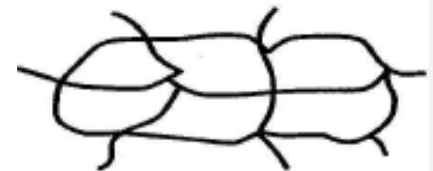
Классификация полимерных материалов

4. Пространственной конфигурации основной цепи

Линейные



Слабо сшитые



Плотно сшитые

Разветвленные

Дендритные

Сетчатые



Взаимопроникающие сетки

Макромолекулы соединяются друг с другом химическими связями, образуя *пространственную структуру*

Классификация полимерных материалов

5. По технологии переработки

Термопласты

Термопластичные полимеры (термопласты) обладают свойством *многократно переходить при нагревании в состояние расплава*, то есть при повышенных температурах они находятся в пластическом, вязко-текучем состоянии, а при пониженных температурах переходят в твердое (стеклообразное или кристаллическое) состояние

Классификация полимерных материалов

5. По технологии переработки

Термопласты

Реактопласты

Термореактивные полимеры (реактопласты), *при нагревании выше определенных*, характерных

В зависимости от типа связующего реактопласты подразделяются на фенопласты (композиционные материалы на основе фенолоформальдегидных смол), аминопласты (на основе аминоформальдегидных смол), эпоксипластики (на основе эпоксидных смол), полиэфирные, полиуретановые и другие пластики

Классификация полимерных материалов

5. По технологии переработки

Термопласты

Реактопласты

Эластомеры

Типичными представителями эластомеров являются **резины** (вулканизованные композиции на основе каучука)

Эластомерами называют материалы, **обладающие высокой эластичностью**, то есть способностью к большим обратимым деформациям при температурах эксплуатации

Классификация полимерных материалов

5. По технологии переработки

Термо

Реакто

Эласто

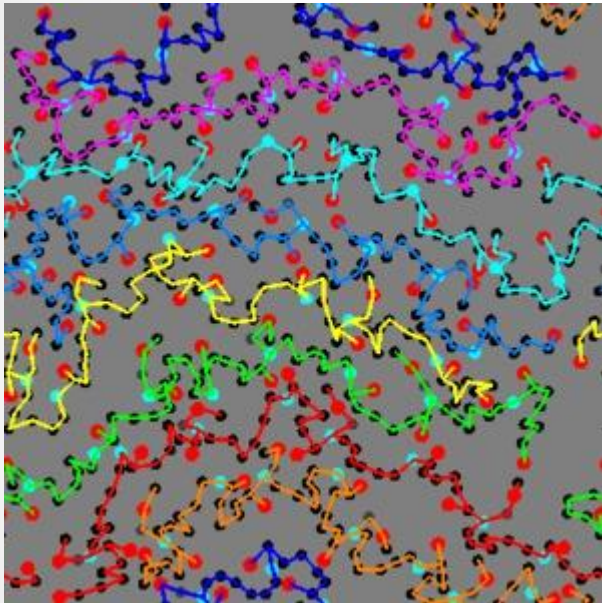
Термоэла

Способы получения:

– **синтез блок-сополимеров**, молекулы которых состоят из различных по химическому строению и свойствам блоков: один тип блоков обеспечивает образование в материале жесткой термопластичной фазы, а другой – эластичной, способностью к большим обратимым деформациям;

– **создание композиций** со свойствами ТЭП на основе каучуков и пластиков, в этом случае смешение проводится при температурах, на 20–40°C превышающих температуру перехода пластика в вязкотекучее состояние.

Классификация по ИСПОЛЬЗУЕМЫМ СВЯЗУЮЩИМ



Полимерные материалы – это, в большинстве случаев, **многокомпонентные системы**, основой которых является полимер или смеси полимеров.

Классификация по ИСПОЛЬЗУЕМЫМ СВЯЗУЮЩИМ

Полимерные материалы – это, в большинстве случаев, **многокомпонентные системы**, основой которых является полимер или смеси полимеров.



1) Пластмассы

Пластические массы (**пластмассы**) – это материалы, при формировании которых в качестве связующего (полимерной основы) используются **термопласты** и **реактопласты**.

Классификация по используемому связующим



Полимерные материалы – это, в большинстве случаев, **многокомпонентные системы**, основой которых является полимер или смеси полимеров.

1) Пластмассы

2) Резиновые смеси

В качестве связующих полимеров для **резиновых смесей** выступают **эластомеры** (каучуки). Продукт вулканизации резиновой смеси, как правило, называют резиной.

Классификация по назначению

1) общего назначения

Материалы для изготовления общетехнических изделий, работающих, как правило, в условиях механических нагрузок статических или динамических

Классификация по назначению

1) общего назначения

2) маслобензостойкие

Материалы предназначенные для работы в условиях воздействия нефти, углеводородных масел, бензина и подобных сред

Классификация по назначению

1) общего назначения

2) маслобензостойкие

3) теплостойкие

Материалы предназначенные для работы в условиях повышенных температур

Классификация по назначению

1) общего назначения

2) маслобензостойкие

3) теплостойкие

4) агрессивостойкие

Материалы предназначенные для работы в условиях воздействия кислот, щелочей, растворов ряда солей, окислительно-восстановительных сред

Классификация по назначению

1) общего назначения

2) маслобензостойкие

3) теплостойкие

4) агрессивостойкие

5) электропроводные

Материалы имеющие невысокое удельное сопротивление

Классификация по назначению

1) общего назначения

2) маслобензостойкие

3) теплостойкие

4) агрессивостойкие

5) электропроводные

6) медицинского и пищевого назначения

Материалы применяющиеся в пищевой и медицинской промышленности

Классификация по назначению

1) общего назначения

2) маслобензостойкие

3) теплостойкие

4) агрессивостойкие

5) электропроводные

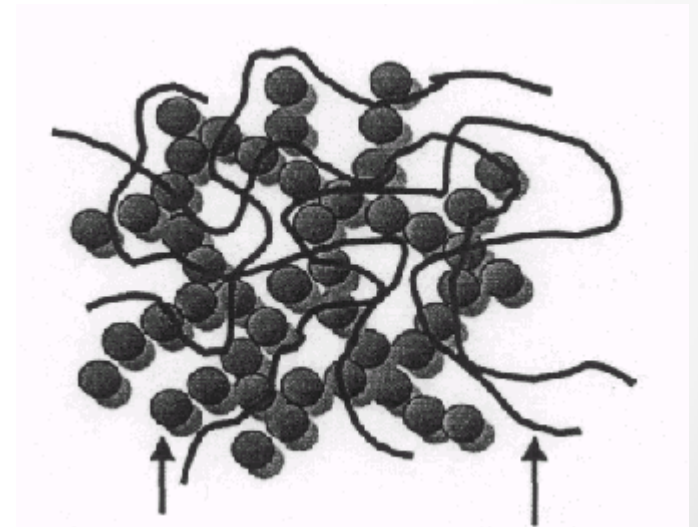
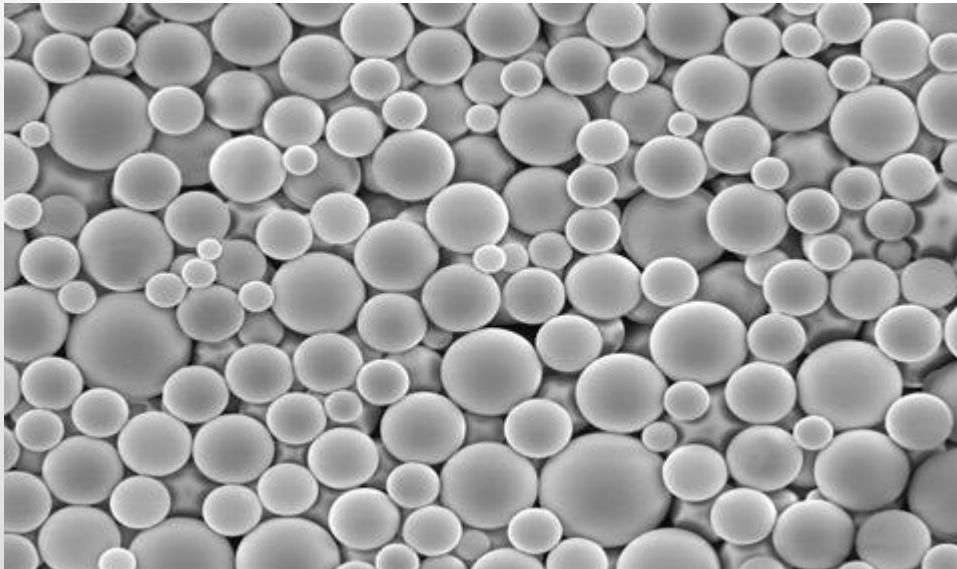
6) медицинского и пищевого назначения

7) морозостойкие

Материалы
предназначенные
для работы в
условиях низких
температур

Способы модификации макроструктуры полимеров

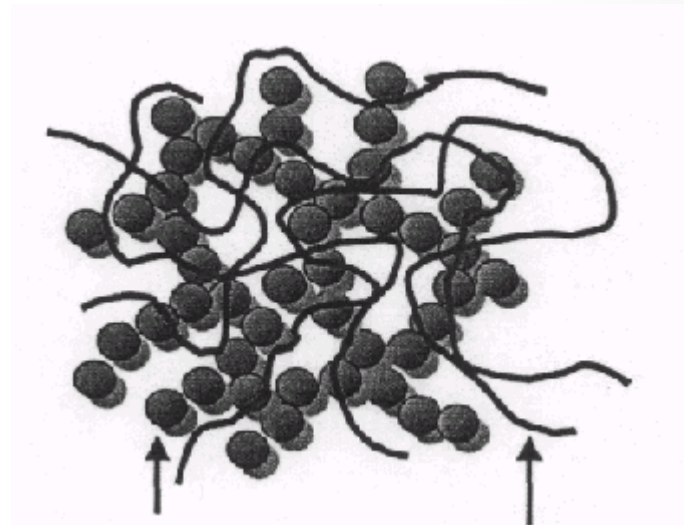
Основным технологическим приемом, позволяющим принципиально изменить макроструктуру полимерного материала, и его свойства является **введение** в него **различных наполнителей**



Классификация наполненных полимеров по структурному принципу

1) дисперсно-наполненные

газообразные, жидкие, твердые и коротковолокнистые наполнители



Классификация наполненных полимеров по структурному принципу

1) дисперсно-наполненные

2) армированные



Полимеры наполненные непрерывными ориентированными в одном, в двух и в трех направлениях волокнами, тканями, пленками, листами, сетками и другими материалами, создающими каркас

Классификация наполненных полимеров по структурному принципу

1) дисперсно-наполненные

2) армированные

3) взаимопроникающие системы

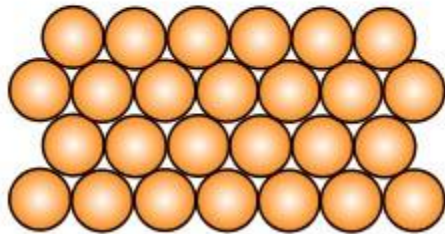


Смеси полимеров, импрегнированные материалы

Физическое состояние полимеров

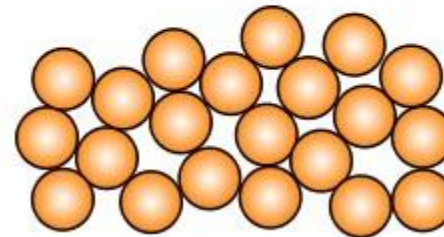
Отличительной **особенностью полимеров** является то, что их **нельзя** строго отнести к кристаллическим или аморфным веществам.

*Кристаллическое состояние
вещества*



Это связано с тем, что даже в кристаллических полимерах всегда присутствует **небольшое количество аморфной неупорядоченной фазы**.

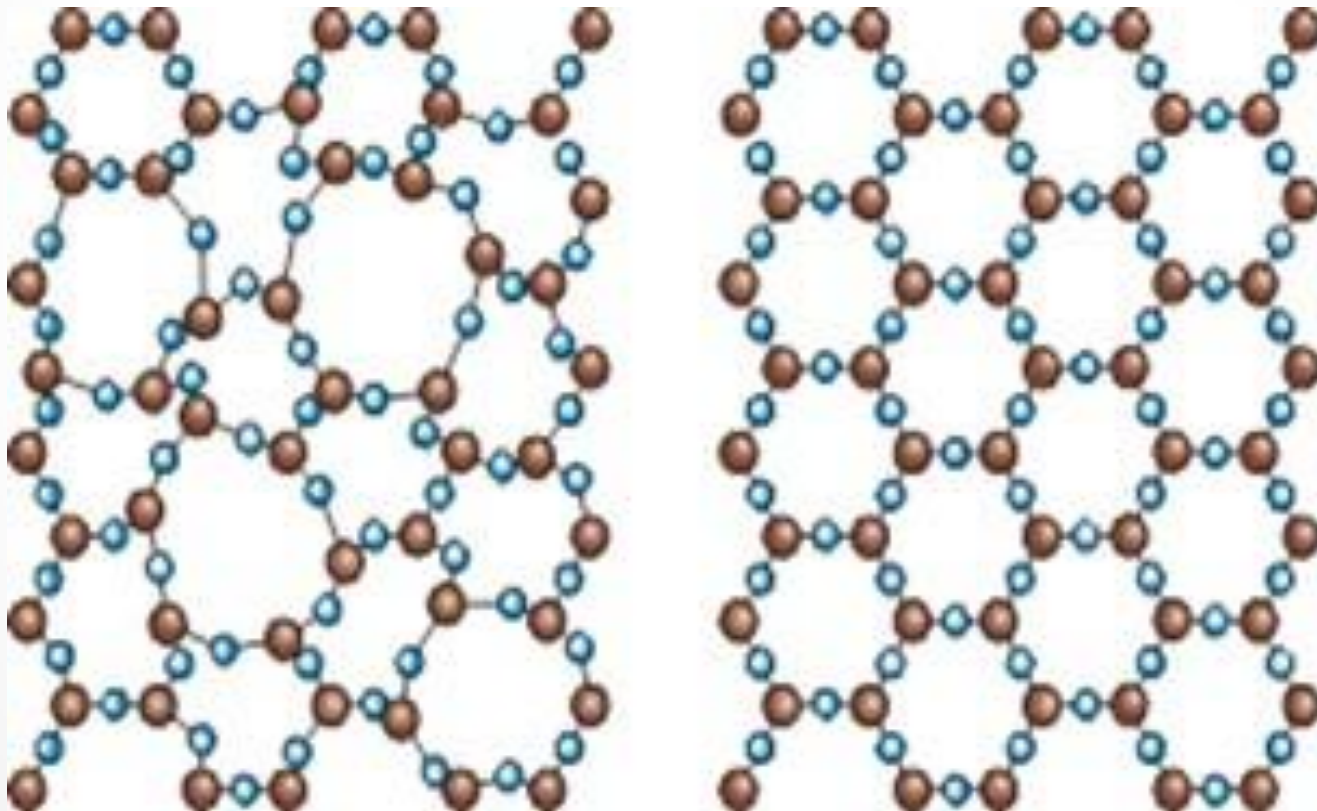
*Аморфное состояние
вещества*



В аморфных полимерах наоборот **всегда присутствует небольшое количество** частично **упорядоченных макромолекул** (до 20 %), которые могут являться в дальнейшем центрами кристаллизации полимера.

Физическое состояние полимеров

Таким образом, полимеры правильнее было бы называть –
«аморфно-кристаллические»



Физико-механические свойства полимеров

Физико-механические свойства полимеров определяются, в основном, их **длинноцепочечным строением**.



Главным свойством длинных макромолекул является их **гибкость**, зависящая, в основном, от температуры

Влияние температуры на деформацию полимеров

Термомеханическая кривая – это зависимость величины деформации при постоянной нагрузке от температуры образца.

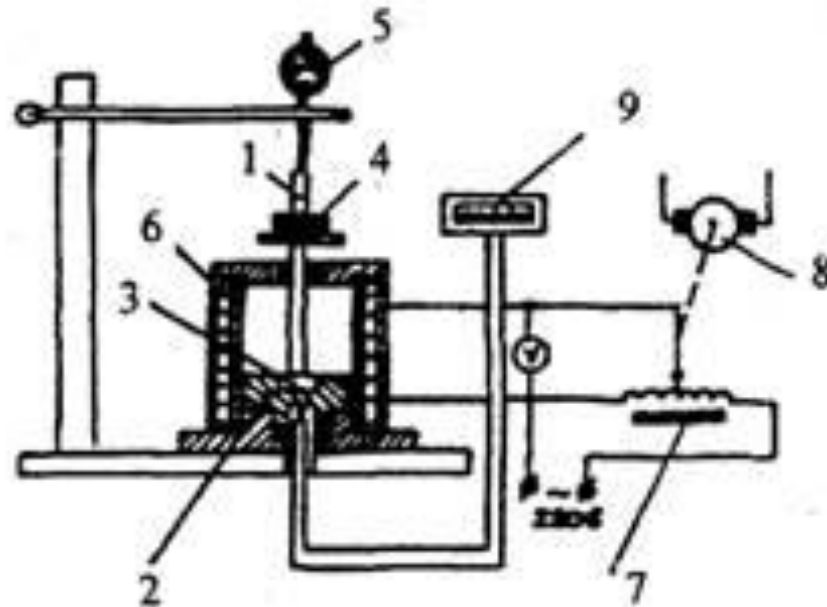
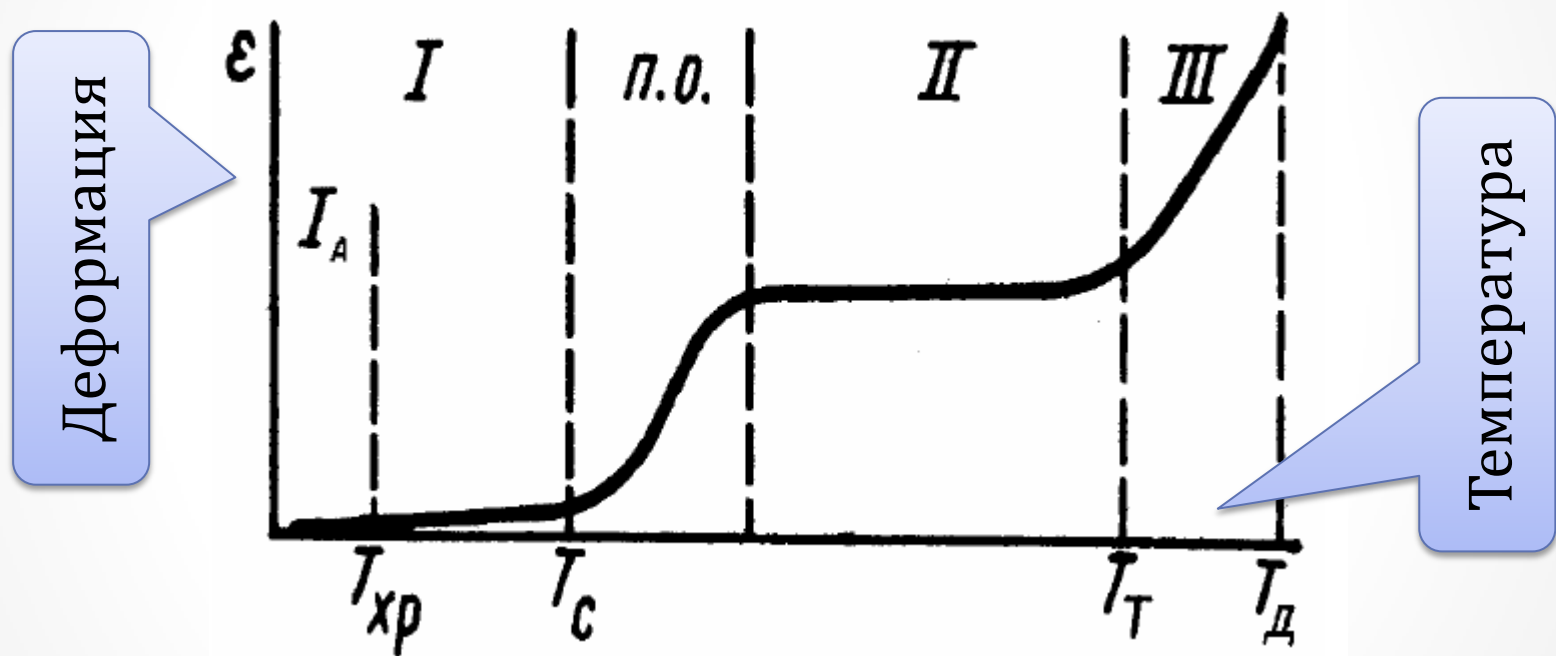


Рис. 18. Схема установки для снятия термомеханических кривых

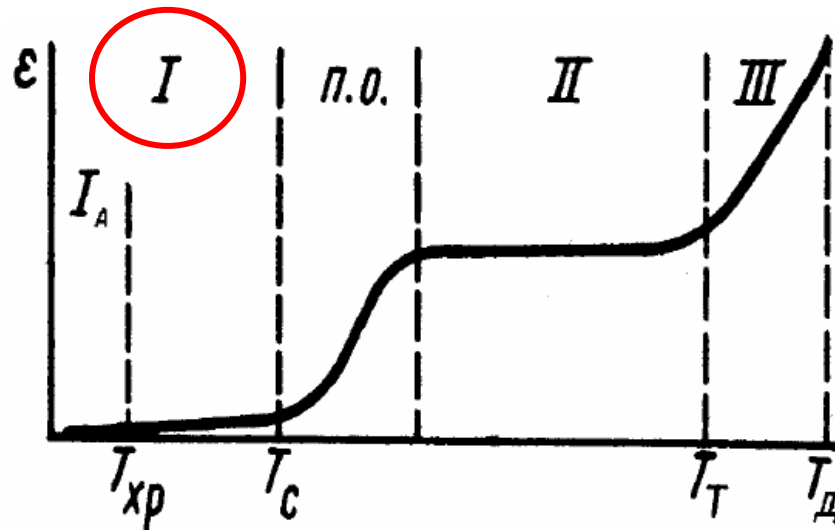
Влияние температуры на деформацию полимеров

Термомеханическая кривая аморфного полимера



В зависимости от температуры, полимерное вещество находится в одном из физических состояний: стеклообразном, высокоэластичном, вязкотекучем.

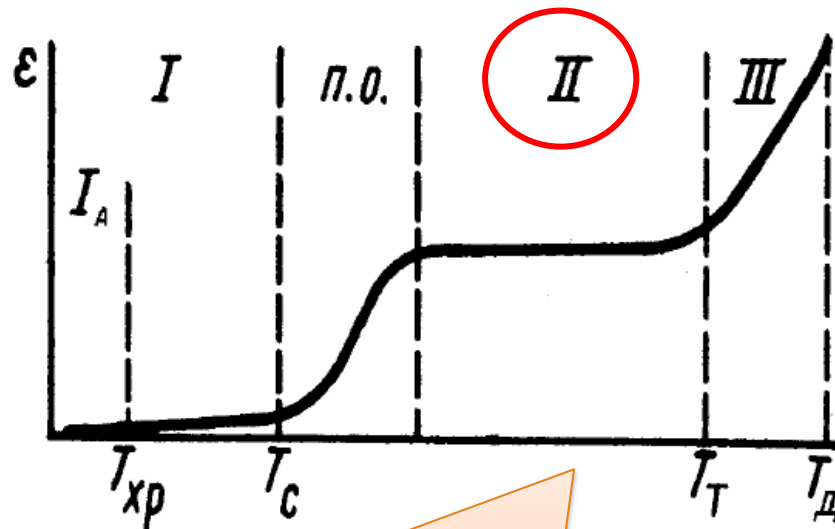
Влияние температуры на деформацию полимеров



Область (I) характеризуется малой величиной деформации, а ее величина пропорциональна температуре, то есть полимер ведет себя как обычное твердое тело, *подчиняясь закону Гука*.

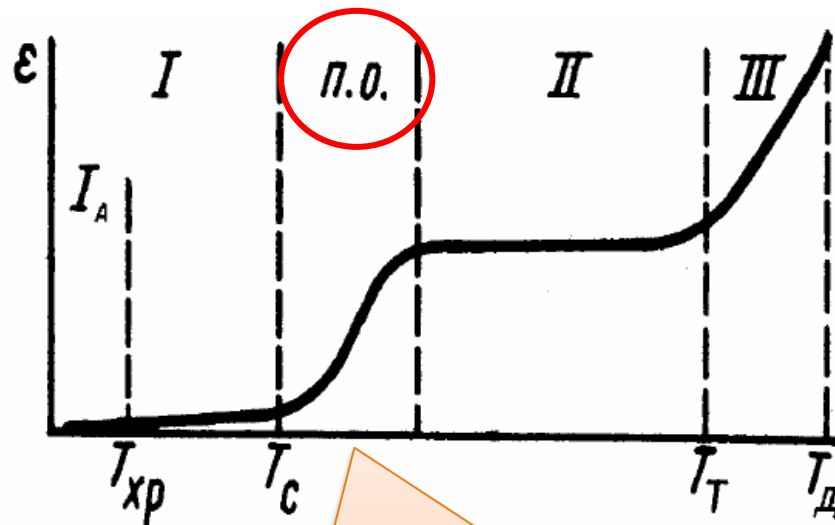
Полимеры при температурах ниже T_c подобны силикатным стеклам (прозрачны, хрупки и т.д.), состояние полимера в этой области называется **стеклообразным состоянием**; T_c – температурой стеклования.

Влияние температуры на деформацию полимеров



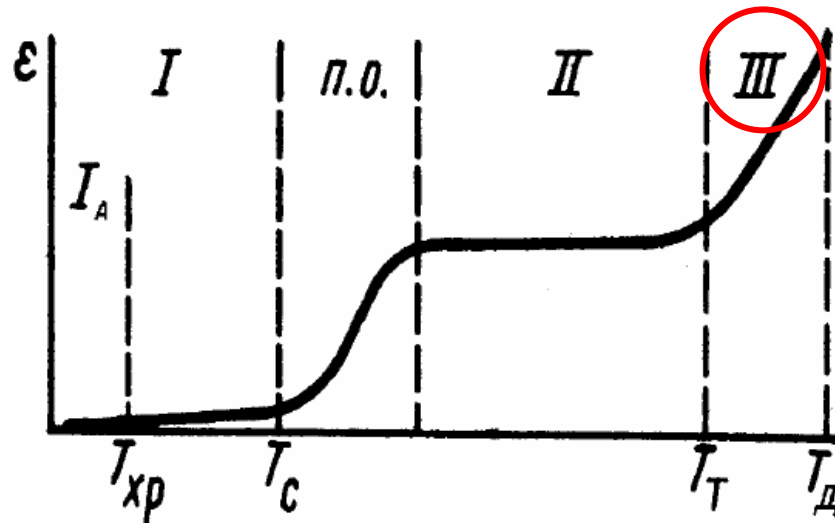
Область (II) между T_c и T_T (температура текучести) характеризуется также незначительным изменением деформации от температуры. Однако, в этой области деформация полимеров имеет обратимый характер. Состояние полимера в данной области называется **высокоэластическим состоянием.**

Влияние температуры на деформацию полимеров



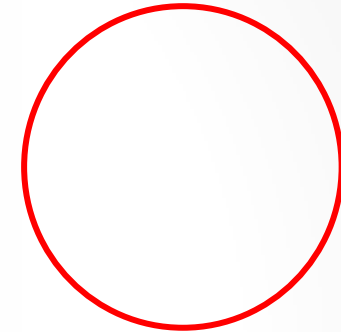
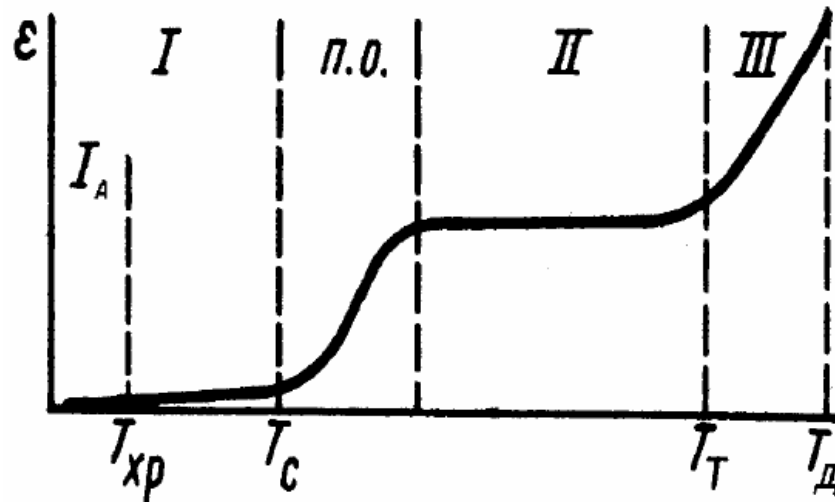
Переход полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое протекает в некотором температурном интервале, то на практике наблюдается возникновение переходной области между этими состояниями (область П.О.)

Влияние температуры на деформацию полимеров



Область (III) выше температуры текучести (T_T) характеризуется значительным увеличением деформации с ростом температуры, причем **деформация необратима**, то есть полимер течет. Поэтому данное состояние полимера называется **вязко-текучим состоянием**

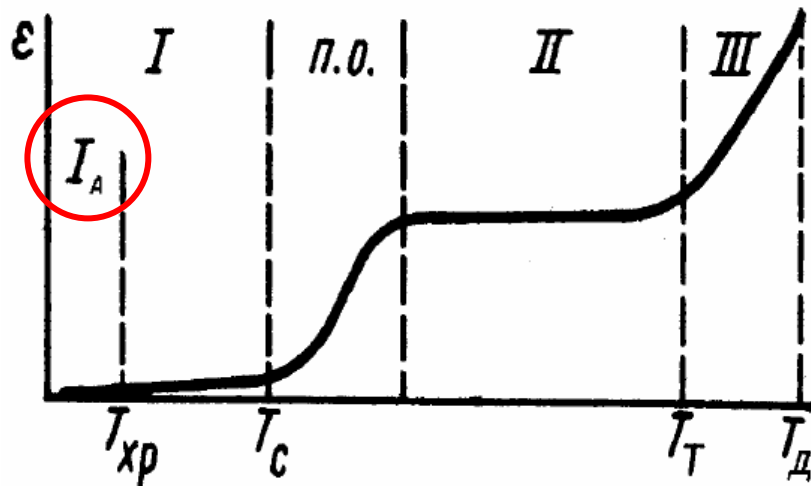
Влияние температуры на деформацию полимеров



При дальнейшем увеличении температуры выше T_D (температура деструкции) начинается **термическая деструкция** полимерной матрицы.

Переработка полимеров: стеклообразное состояние.

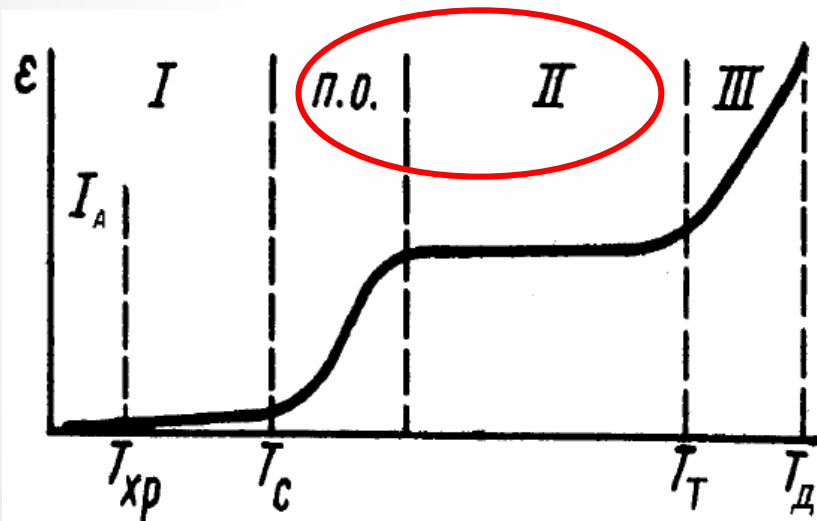
В стеклообразном состоянии полимеры обладают высокими вязкостью ($\geq 10^{12}$ Н·с/м²) и модулем упругости ($\geq 10^3$ МПа). Полимеры в этом состоянии можно перерабатывать **растворной технологией** или **механической обработкой**.



По механическому поведению стеклообразное состояние можно разделить на хрупкое (область IA), реализуемое при температурах ниже температуры хрупкости (T_{xp}), и нехрупкое, характеризуемое тем, что при медленном растяжении происходит вытяжка полимера.

Переработка полимеров: высокоэластическое состояние.

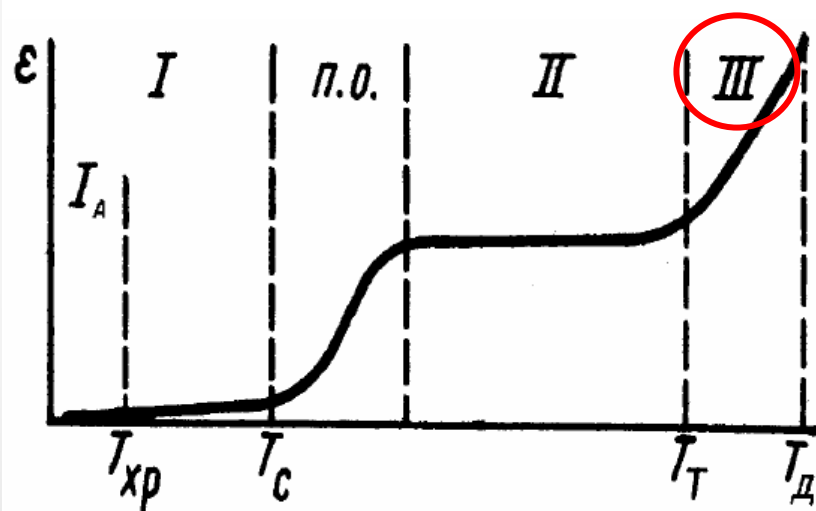
Высокоэластическое состояние полимеров характеризуется тем, что при их деформации доминирующим видом деформации являются большие упругие (высокоэластические) деформации.



У линейных полимеров и каучуков на высокоэластическую деформацию накладываются значительные необратимые (пластические) деформации. Поэтому в данном состоянии возможна переработка некоторых полимеров **пневно- и вакуумным формованием.**

Переработка полимеров: вязко-текущее состояние.

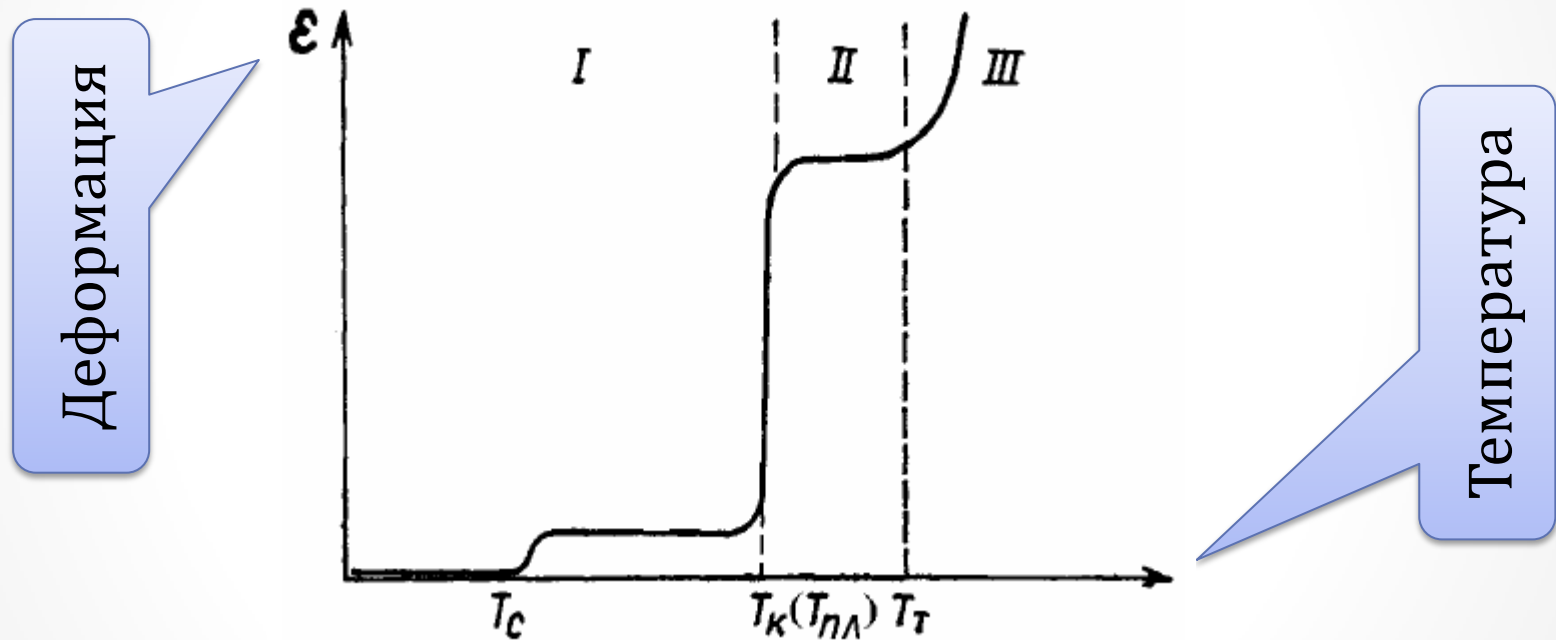
Вязко-текущее состояние – одно из основных физических состояний полимеров, при котором воздействие на полимерное тело механических сил приводит к развитию, в основном, **необратимых деформаций**.



По мере увеличения молекулярной массы, возрастает вязкость полимера, затрудняется развитие пластических деформаций, **увеличивается склонность к накоплению высокоэластических деформаций**, сохраняющихся в готовом изделии и влияющих на его эксплуатационные свойства. В результате этого возникает необходимость менять режим формования или даже сам метод переработки.

Влияние температуры на деформацию полимеров

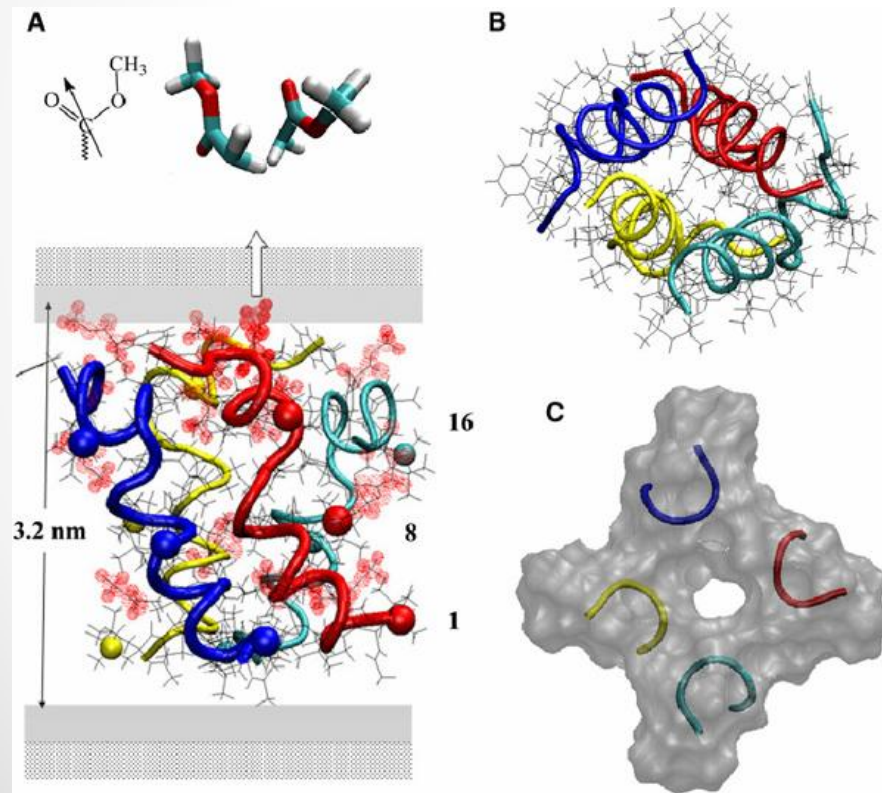
Термомеханическая кривая кристаллического полимера



В зависимости от температуры, полимерное вещество находится в одном из физических состояний: стеклообразном (I), высокоэластичном (II), вязкотекучем (III)

Надмолекулярное строение полимеров

Структура полимерного материала складывается из структуры молекул и надмолекулярной структуры – **взаимной укладки макромолекул** в полимерном веществе



Надмолекулярная структура появляется под влиянием сил **притяжения между молекулами** и теплового движения самих молекул.

Надмолекулярное строение полимеров

Наиболее характерной и важной формой теплового движения макромолекул являются **повороты частей молекул** по отношению друг к другу.

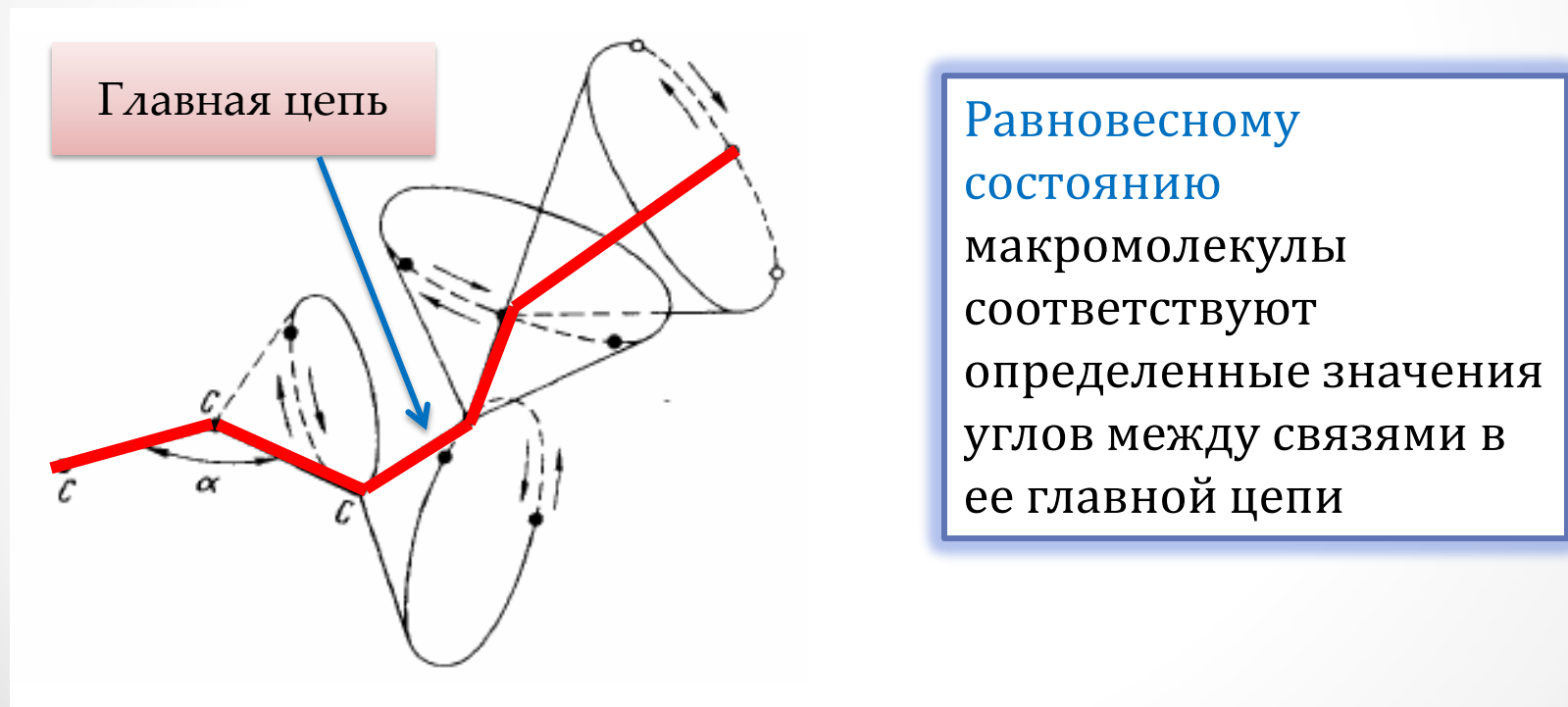
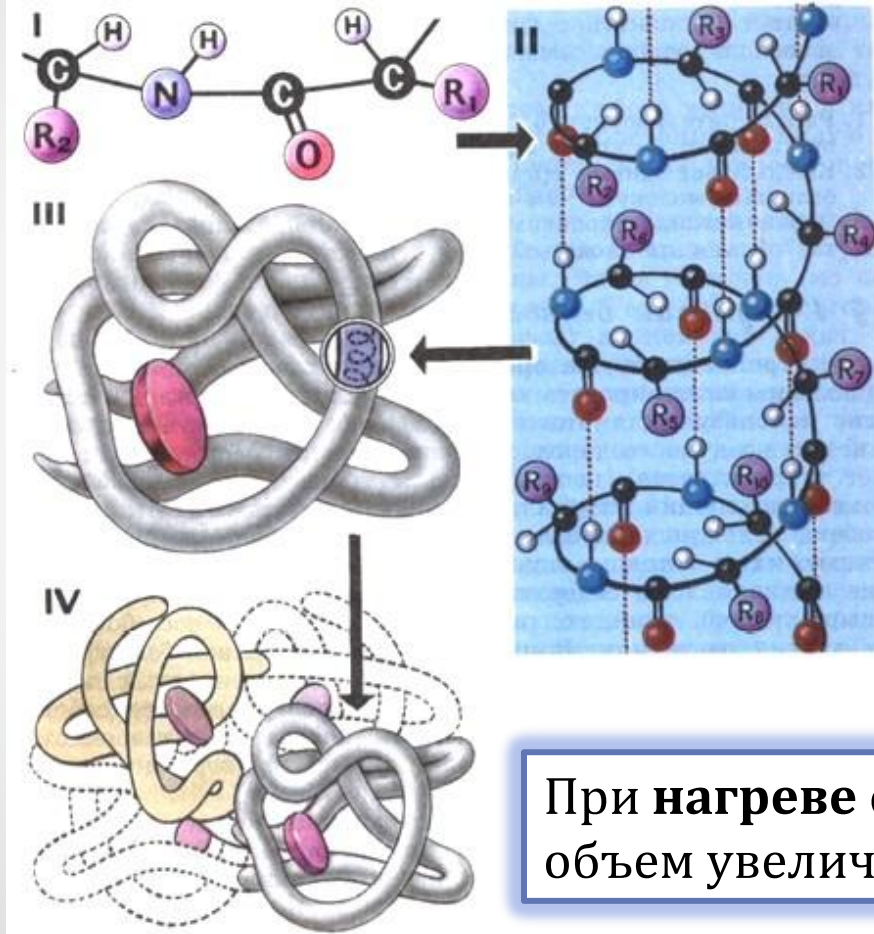


Схема поворотов вокруг связей в главной цепи макромолекулы

Надмолекулярное строение полимеров

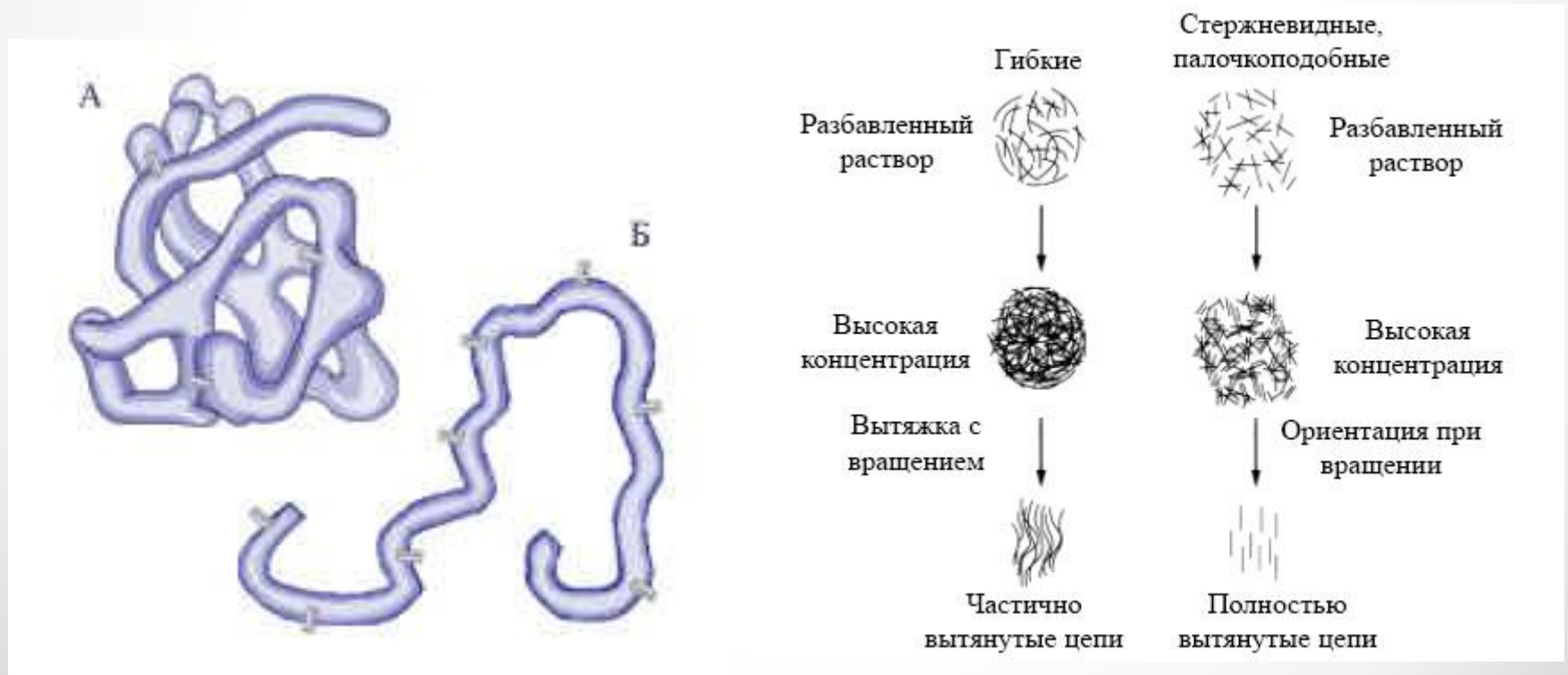


Макромолекулы в полимерном веществе не упакованы плотно, и **мерой плотности упаковки является свободный объем**, то есть разность между фактическим удельным объемом вещества и теоретическим удельным объемом при самой плотной упаковке.

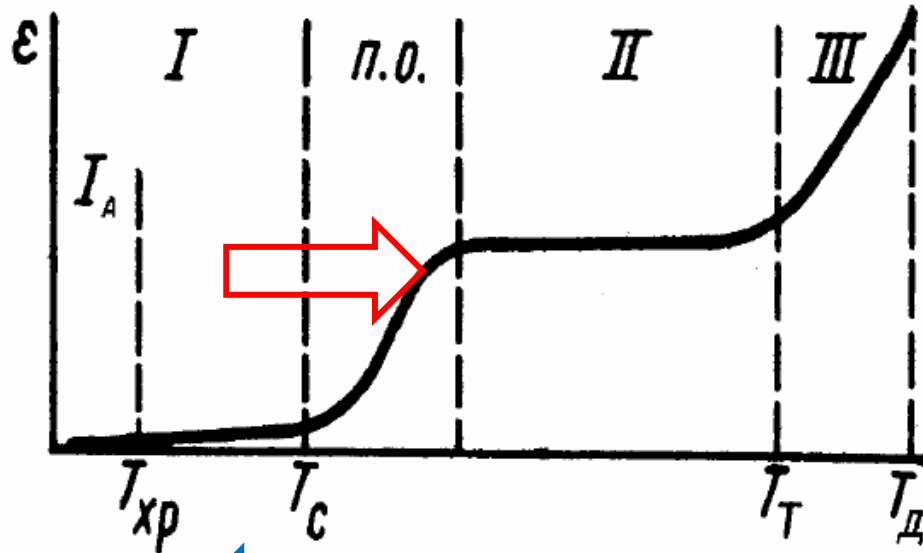
При **нагреве** свободный объем увеличивается

Надмолекулярное строение полимеров

Молекулярная структура полимера остается неизменной в ходе различных физических процессах (растворения, стеклования, кристаллизация, нагрев и др), в то время как надмолекулярная структура полимера в таких процессах легко изменяется.



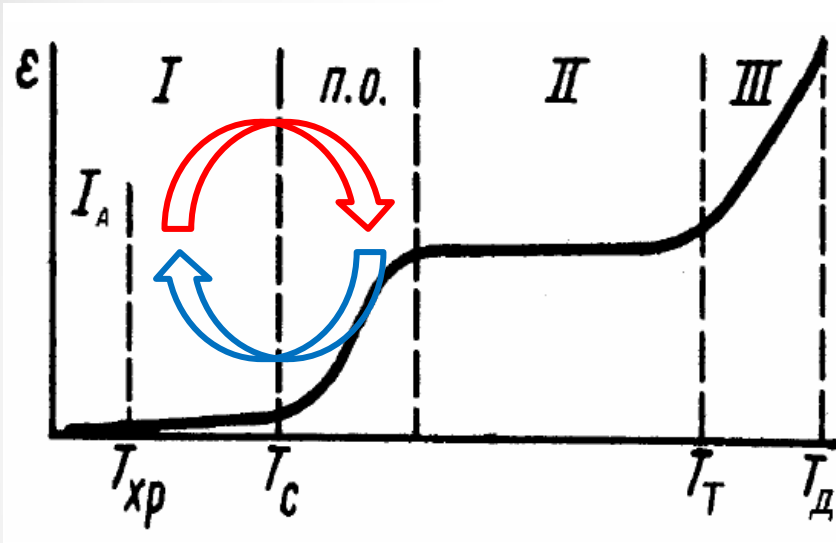
Надмолекулярное строение полимеров



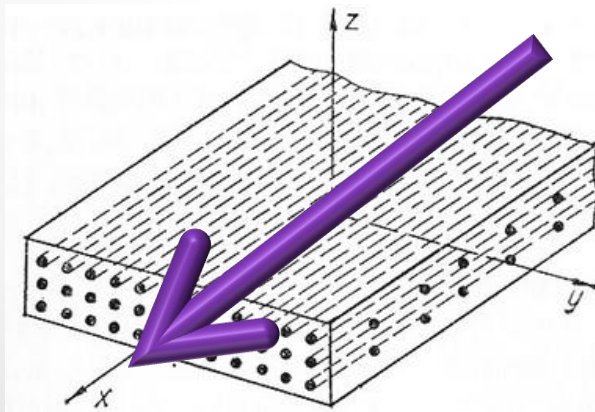
1) Неравновесные надмолекулярные структуры при нагреве выше температуры стеклования (T_c) **заменяются равновесными.**

2) При охлаждении ниже температуры стеклования (T_c), в материале полимера легко фиксируются **неравновесные надмолекулярные** структуры.

Надмолекулярное строение полимеров



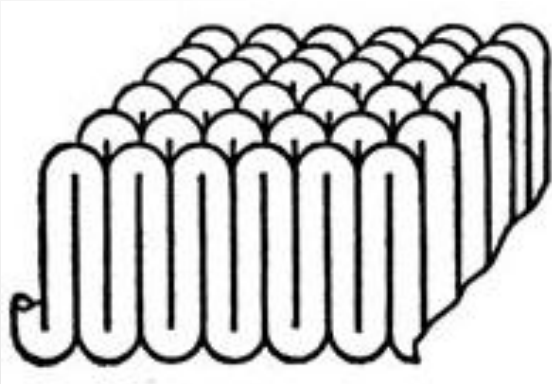
Если растянуть нагретый выше T_c термопластичный полимер и, не снимая нагрузки, охладить его ниже T_c , то высокоэластическое состояние «замораживается», вытянутые макромолекулы сохранят свою форму и после снятия нагрузки. Ориентация молекул по направлению растягивающего усилия обуславливает **анизотропию свойств.**



Кристаллические структуры, образующиеся в полимерах

Кристаллический полимер

Ламели



Ламели – это пластичные кристаллиты, которые образуются в результате складывания подвижных макромолекул полимеров.

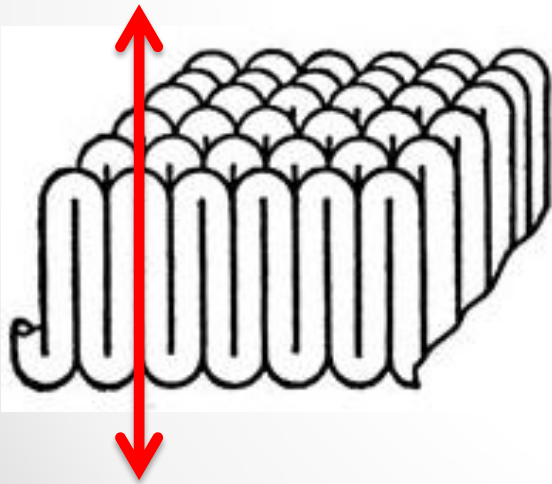
Толщина ламели обычно составляет 100–150 Å, а ширина и длина могут достигать нескольких микрометров.

Степень кристалличности ламелярных монокристаллов составляет, как правило, 75-85 %.

Кристаллические структуры, образующиеся в полимерах

Кристаллический полимер

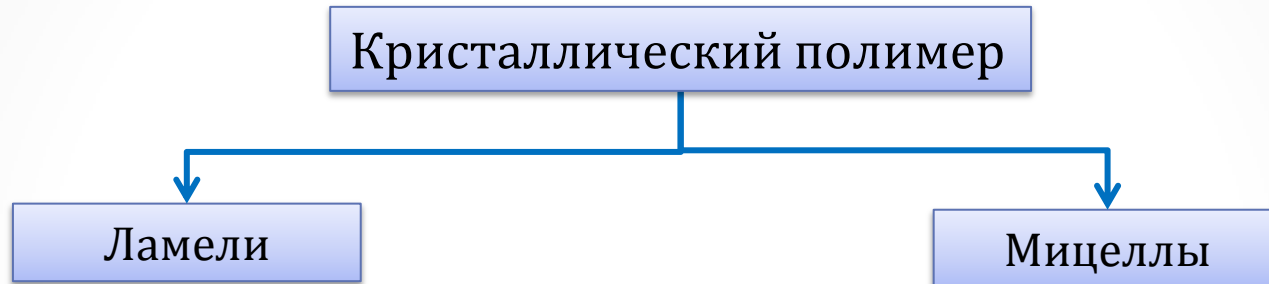
Ламели



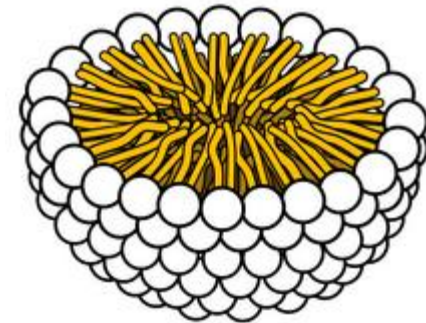
С повышением температуры и давления кристаллизации **высота ламели возрастает.**

Для многих полимеров существует прямая зависимость между длиной складки и обратной величиной разности между температурами плавления и кристаллизации (эффект переохлаждения).

Кристаллические структуры, образующиеся в полимерах



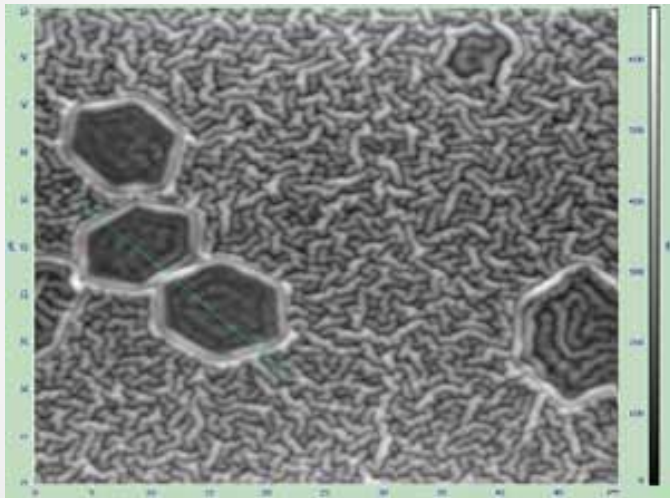
Мицеллы - частицы в полимерных системах, состоящие из кристаллического ядра малого размера, окруженного стабилизирующей оболочкой полимерных цепей.



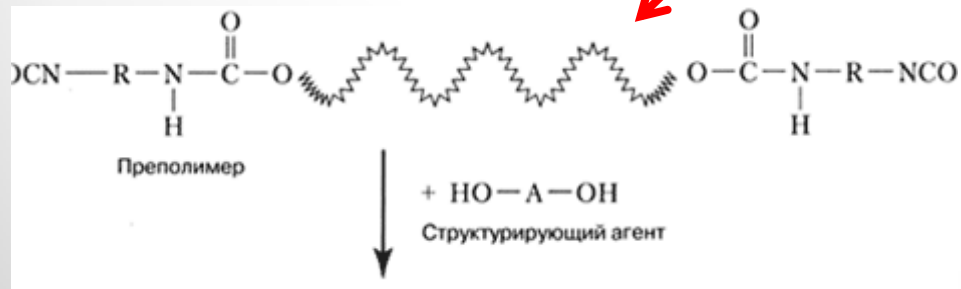
Надмолекулярные структуры

Формы надмолекулярных структур:

- 1) определяют комплекс физических свойств полимерного тела
- 2) зависят от химического строения макромолекул.



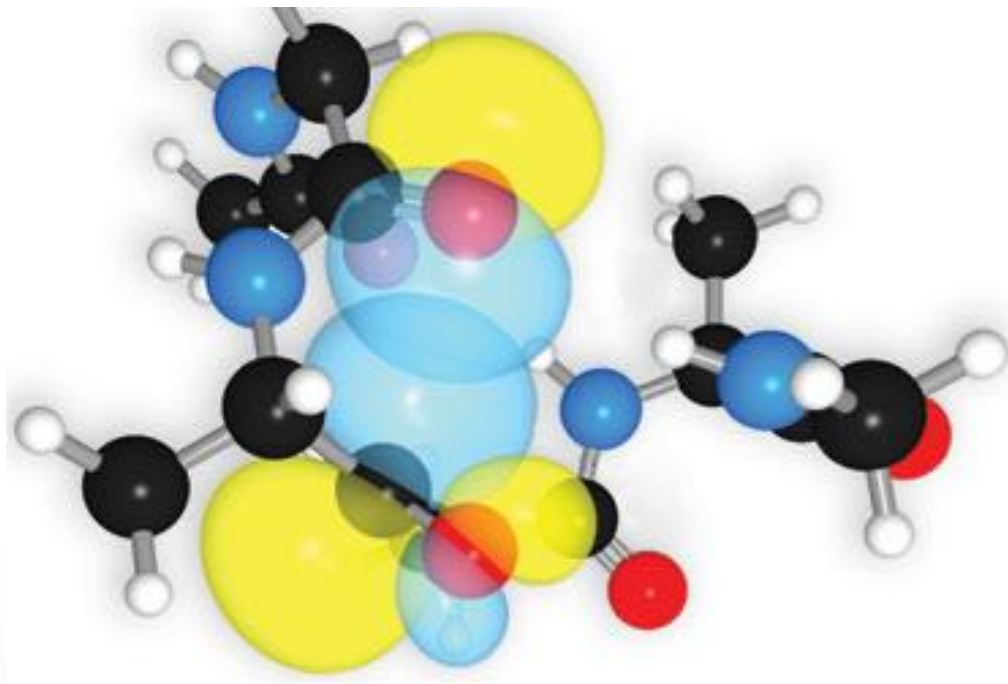
Макромолекулы полимеров в **высокоэластическом состоянии** обладают достаточной **гибкостью** и заметной **подвижностью**.



Поэтому элементы надмолекулярных структур **эластомеров** менее стабильны и менее выражены, чем в стеклообразных, а тем более в кристаллических полимерных телах.

Аморфные полимеры

1) Расположение молекул даже в низкомолекулярных жидкостях не полностью хаотично и характеризуется **ближним порядком**, который обусловлен энергией **межмолекулярного взаимодействия** молекул, которая возрастает с увеличением длины молекул;



Аморфные полимеры

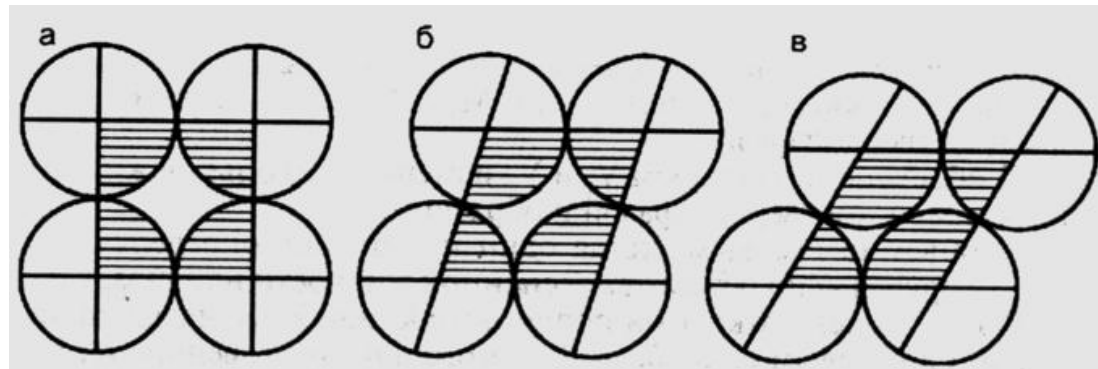
2) высокая скорость кристаллизации в полимерах позволяет предположить, что уже в аморфном состоянии наблюдается **упорядоченное расположение цепных молекул**;



Аморфные полимеры

3) Существует примерное равенство **коэффициентов упаковки** для аморфных и аморфно-кристаллических полимеров.

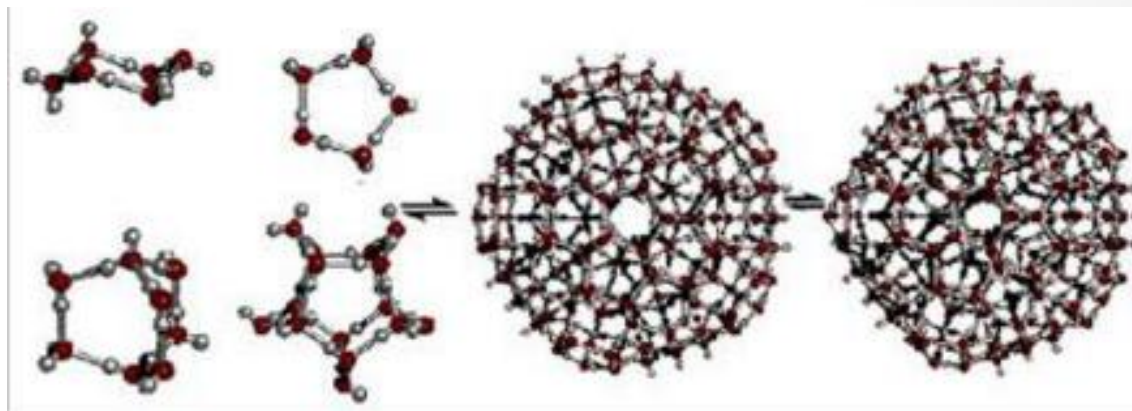
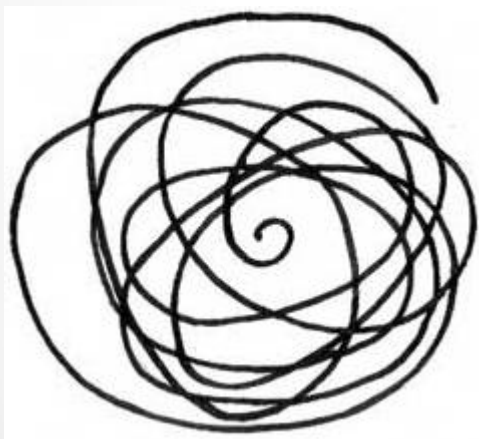
Беспорядочное расположение макромолекул вызывает образование множества пустот, которые могут привести к рыхлости упаковки и малой плотности аморфных полимеров, что противоречит экспериментальным данным



Количественной характеристикой плотности упаковки служит коэффициент упаковки, который представляет собой отношение собственного объема атомов, входящих в молекулу, к истинному объему твердого тела, определяемому на основании экспериментальных данных по плотности полимера

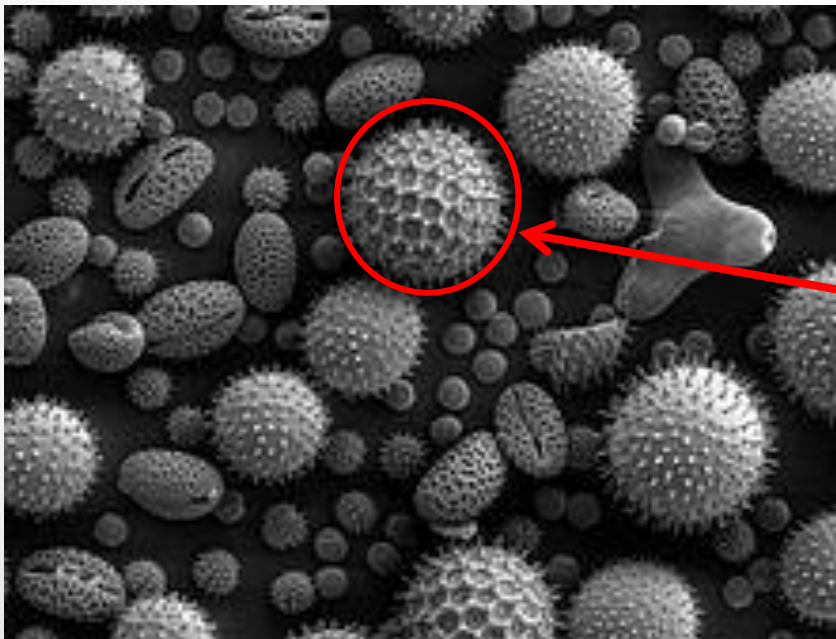
Аморфные полимеры

4) Электронно-микроскопические наблюдения показывают, что расположение цепных молекул в полимерах соответствует в одних случаях системе молекул, свернутых **на себя в клубки**, а в других – удлинённым упорядоченным образованиям, представляющим собой **ассоциаты** макромолекул.



Макроструктура полимерных КОМПОЗИТОВ

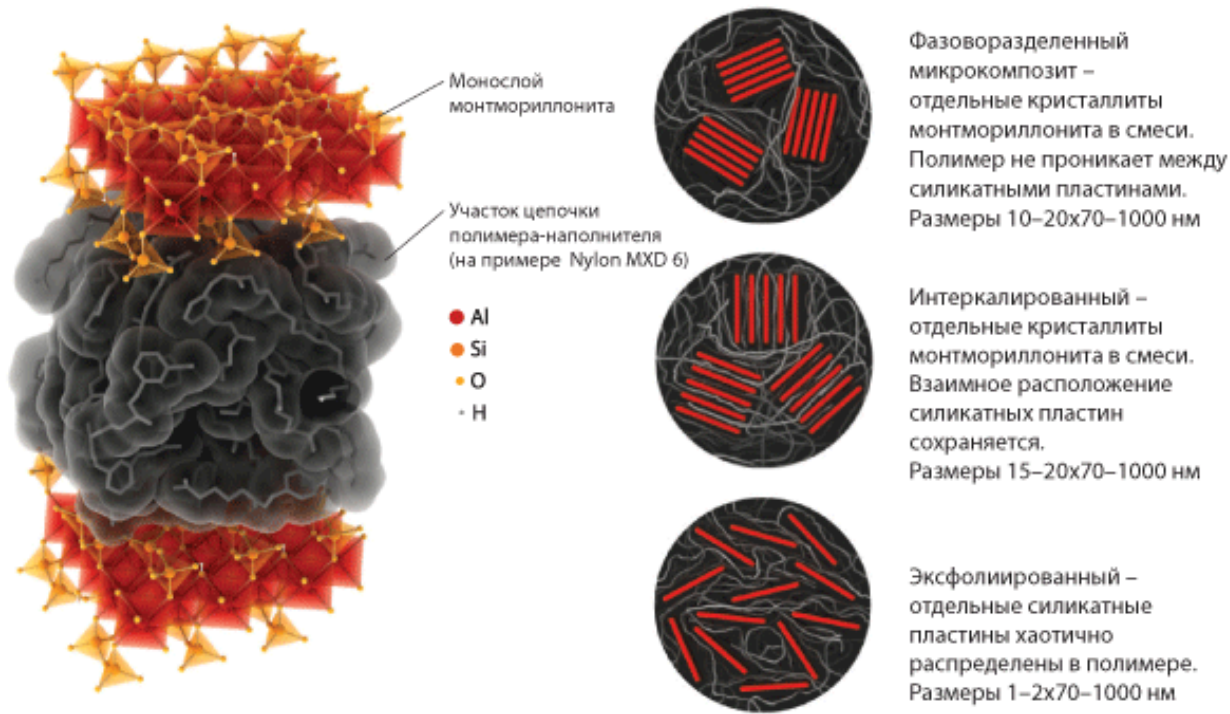
Полимерные композиционные материалы являются гетерофазными системами, полученными из двух или более компонентов (составных частей или ингредиентов), где один компонент является матрицей, в которой определенным образом распределен (диспергирован) другой (или другие) компоненты, отделенные от матрицы границей раздела.



Каждый **компонент** композита **занимает свой объем**, то есть находится в виде отдельной фазы, и при этом свойства каждой отдельной фазы такие же, как свойства компонента, взятого в отдельности.

Макроструктура полимерных КОМПОЗИТОВ

Основным технологическим приемом, позволяющим принципиально изменить макроструктуру полимерного материала и его свойства, является **введение в него различных наполнителей**



Варьируя количество введенного наполнителя, размеры и форму его частиц, состав и так далее, можно получать полимерные композиции с необходимыми, а следовательно, и желаемыми тепловыми и механическими свойствами.

Макроструктура полимерных КОМПОЗИТОВ

Наполнение полимеров – это их сочетание с твердыми, жидкими и газообразными органическими и неорганическими веществами, которые распределяются в непрерывной фазе полимера (матрице) и заполняют ее объем с образованием гетерофазной системы.



Наполнители вводят в полимеры с целью:

- создания **новых полимерных материалов** с комплексом ценных эксплуатационных свойств;
- улучшения технологических свойств и перерабатываемости наполненных полимеров;
- удешевления материалов;
- утилизации отходов и решения экологических задач;
- расширения сырьевой базы и ассортимента наполнителей.

Наполнители могут

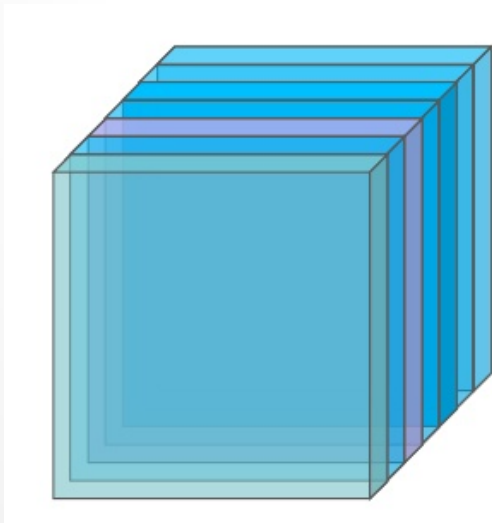
1) **изменять** текучесть полимера



2) **улучшить** формуемость и
формоустойчивость

Наполнители могут

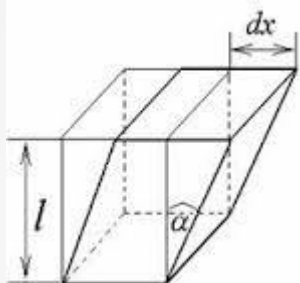
3) **снизить** термическую и механическую усадку, тепловое расширение, горючесть



4) **изменить** в широких пределах физико-механические, химические, электро- и теплофизические, а также оптические свойства полимерных материалов.

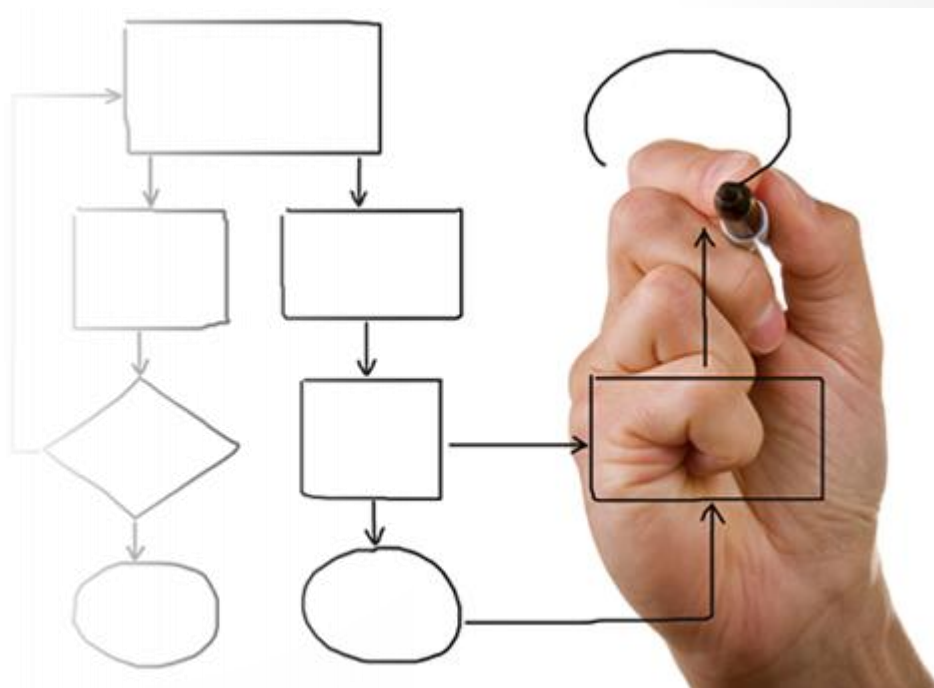
Наполнители

Введение наполнителей сопровождается одновременным улучшением одних характеристик наполненного материала и снижением других.



Например, жесткий твердый наполнитель повышает модуль упругости материала, но снижает деформацию.

Поэтому выбор наполнителя, его содержания всегда является **оптимизационной задачей**.



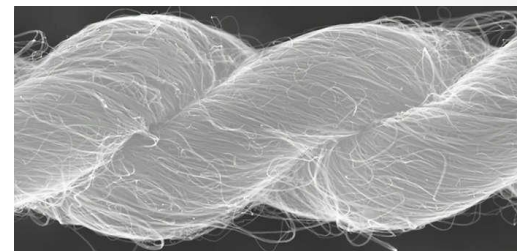
Наполнители

Выпускаемые промышленностью наполнители можно разделить по размерам и структуре на четыре основных вида:

1) дисперсные (порошкообразные)



2) волокнистые (волокна, нити, жгуты и т. д.);



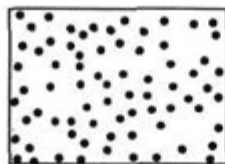
3) листовые (пленочные) с заданной структурой (ткани, бумага, ленты, листы, пленки, сетки);



4) объемные (каркасные) с непрерывной трехмерной структурой (объемные ткани, войлок, скелетные и пористые каркасы).



Армирующие наполнители



Материалы, наполненные порошкообразными частицами

Однонаправленные материалы

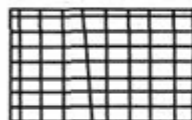


Материалы на основе нитей, жгутов, лент

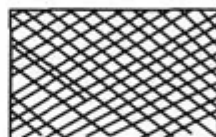


Материалы на основе волокон

Двухнаправленные материалы



Ткани, перекрестно уложенные нити и армированные ими материалы



Плетеные материалы, перекрестно уложенные нити и армированные ими материалы

С хаотическим расположением волокон/нитей в плоскости

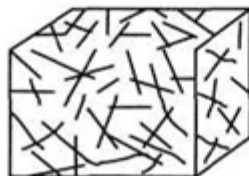


Нетканые материалы на основе нитей



Бумаги, армированные волокнами пленки

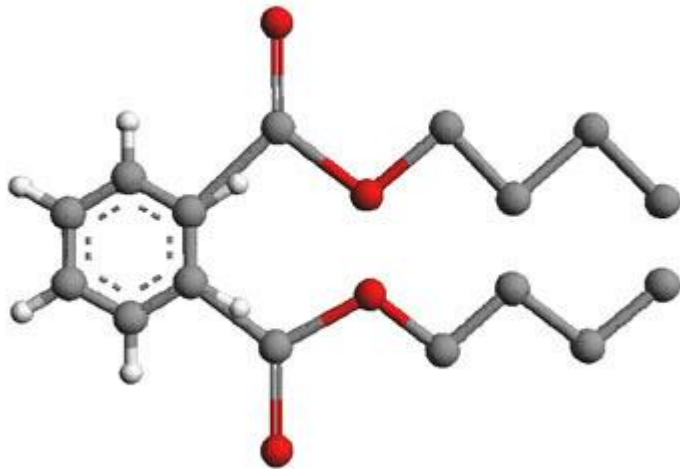
С хаотическим расположением волокон в пространстве



Материалы, армированные волокнами

Пластификаторы

Одним из важнейших **методов модификации** полимеров является **пластификация** – изменение свойств полимеров путем введения в композиции **низкомолекулярных добавок** – пластификаторов, изменяющих вязкость системы, гибкость макромолекул, подвижность надмолекулярных структур.



Одним из наиболее распространенных является **ДИБУТИЛФТАЛАТ** - бесцветная жидкость, не имеющая запаха, представляет собой высоко кипящую жидкость, практически не растворимую в воде

1) Пластификаторы облегчают диспергирование ингредиентов, снижают температуру технологической обработки композиций, благоприятно сказываются на морозостойкости полимеров, при этом часто ухудшая их теплостойкость.

2) Некоторые пластификаторы могут повышать устойчивость полимеров к огневому, световому и термическим воздействиям.

Пластификаторы

Пластификаторы подразделяются на **две группы**:

1) Пластификаторы - вещества, хорошо совмещающиеся с полимером, **понижающие их температуру стеклования**, улучшающие эластичность и морозостойкость.



2) Мягчители - вещества, облегчающие переработку и **снижающие вязкость** полимерных композиций, но не влияющие на морозостойкость.



Требования к пластификаторам

1. совместимость с полимерами;
2. химическая и термическая стойкость при переработке и эксплуатации изделий;
3. низкая летучесть;
4. отсутствие неприятного запаха;
5. низкая токсичность;
6. малое изменение вязкости в широком интервале температуры;
7. незначительное влияние на кинетику структурирования;
8. низкая стоимость.

Способы пластификации

1. **растворением** полимера в растворе пластификатора (производство пленок, искусственной кожи, лакокрасочных материалов);
2. **сорбцией** пластификатора полимером **из эмульсий** или растворов пластификаторов (пластикация ПВХ, ПА, производных целлюлозы и др.);
3. **добавлением** пластификатора к мономерам **перед полимеризацией** или поликонденсацией (пластикация ФФС, карбамидоформальдегидных олигомеров, полиэфиров; ПММА и др.);
4. **введением** пластификатора **в эмульсию полимера** перед его выделением и переработкой (пластикация ПВХ, получение маслонаполненных бутадиен-стирольных каучуков и др.);
5. непосредственной **переработкой** полимера **с пластификатором** (изготовление резиновых смесей, производство пластизолей, изделий из нитрата целлюлозы и др.).

Стабилизаторы

В процессе переработки, хранения полимеров и эксплуатации изделий из них происходит **изменение химических и физико-механических свойств.**

Основные причины изменений и как следствие «старение» изделий из полимеров являются:

1. окисление полимеров;
2. воздействие тепла;
3. воздействие света;
4. воздействие излучения;
5. механических деформаций.



Виды старения

- тепловое – старение в результате окисления, активированного повышенной температурой
- утомление – старение в результате окислительных процессов,
- активированных механическим воздействием;
- световое – старение в результате окисления, активированного ультрафиолетовым излучением;
- озонное – старение, окислительные процессы которого протекают в результате воздействия озона;
- радиационное – старение под воздействием ионизирующих излучений.

Для защиты полимеров **от старения** применяют специальные вещества – **стабилизаторы** (противостарители).

Стабилизаторы. Антиоксиданты

Антиоксиданты по механизму действия делятся на две группы:

- 1) блокирующие стабилизаторы** – вещества, подавляющие образование свободных радикалов (как правило, ароматические амины, фенолы с разветвленными алкильными заместителями);
- 2) превентивные антиоксиданты** – вещества, вызывающие разложение образующихся в полимере первичных продуктов окисления (сульфиды, меркаптаны, тиофосфаты).

Стабилизаторы. Противоутомители

В качестве **противоутомителей** обычно используются ингибиторы термического старения, которые эффективно защищают полимеры в условиях динамических нагрузок.

Для получения эластомерных композиций, работающих в условиях многократных деформаций, необходимо:

- создание структур, обеспечивающих сохранение пространственной сетки в процессе утомления (сшивки оптимальной сульфидности);
- повышенные дозировки ингибиторов, препятствующих развитию термоокислительных процессов;
- высокая диффузионная способность ингибиторов.

Механические свойства

Механическими свойствами называют такие, которые характеризуют способность материалов **сопротивляться механическим нагрузкам.**

Основными механическими показателями полимеров служат параметры прочности, твердость и триботехнические характеристики.

Эти характеристики не являются «чистыми» константами материалов, но существенно **зависят** от формы, размеров и состояния поверхности образцов, а также режимов испытаний, прежде всего скорости нагружения, температуры, воздействия сред и ряда других факторов.

Механические свойства

Прочность - свойство материалов сопротивляться разрушению, а также необратимому изменению формы под действием внешних нагрузок. Прочность обусловлена силами взаимодействия атомных частиц, составляющих материал.

Деформирование – изменение относительного расположения частиц в материале. Наиболее простые его виды – растяжение, сжатие, изгиб, кручение, сдвиг. Деформация – изменение формы и размеров образца или его частей в результате деформирования.

Механические свойства

Относительная деформация – отношение приращения длины образца к его первоначальной длине:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 \%,$$

где l и l_0 – длина образца после деформирования и исходная

Деформацию называют **упругой**, если она исчезает после снятия нагрузки, или **пластической**, если она необратима, то есть не исчезает после снятия нагрузки.

Пластическими свойствами материалов при малых деформациях часто пренебрегают.

Механические свойства

Условная прочность при растяжении – напряжения, соответствующие максимальному (в момент разрушения образца) значению нагрузки.

Определяется, как отношение силы, при которой разрушается образец, к первоначальной площади поперечного сечения образца:

$$\sigma_P = \frac{P}{S_0} ,$$

где P – нагрузка при разрыве,
 S_0 – площадь поперечного сечения
образца.

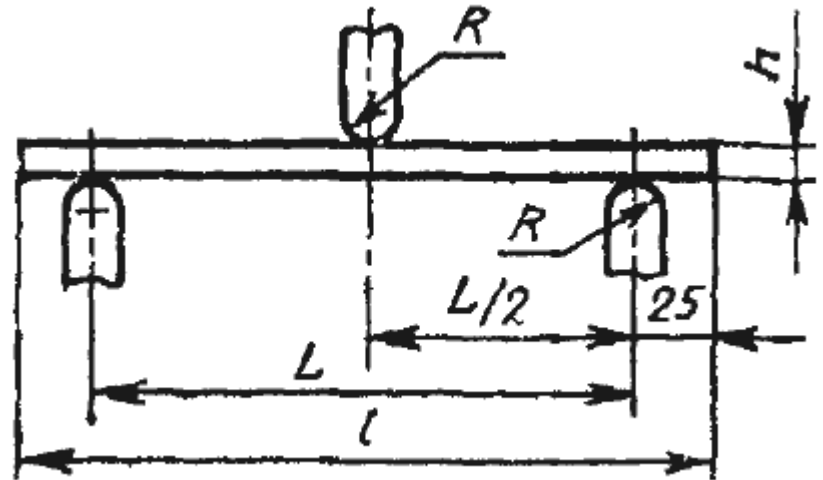
Истинный предел прочности – отношение растягивающей силы непосредственно перед разрывом к наименьшей площади поперечного сечения образца.

Механические свойства

Предел прочности при изгибе характеризуется изгибающим напряжением, возникающим в момент разрушения образца, помещенного между двумя опорами:

$$\sigma_{\text{и}} = \frac{3PL}{2bh^2},$$

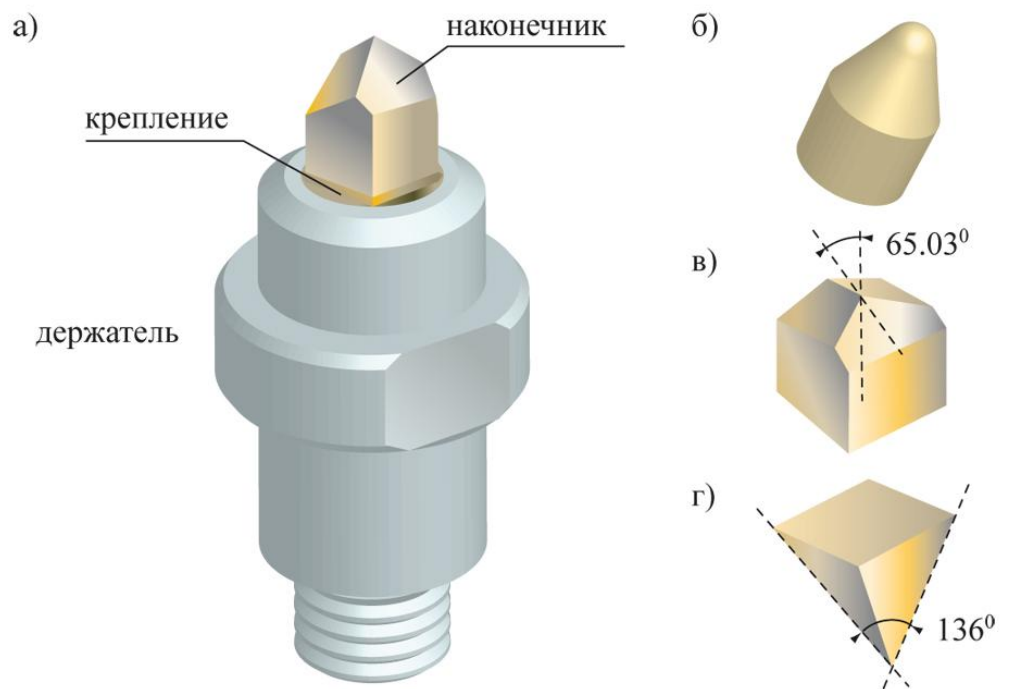
где P – нагрузка, действующая на образец в момент разрушения;
 L – расстояние между опорами;
 b – ширина образца,
 h – толщина образца.



Механические свойства

Поверхностная прочность (твердость) характеризуется способностью материала сопротивляться внедрению инородного тела.

Твердость оценивается как отношение силы, внедряющей в образец более твердое тело – индентор, к размеру отпечатка, образовавшегося при его внедрении.



Механические свойства

Твердость является механической характеристикой материалов, комплексно отражающей их прочность, пластичность, а также свойства поверхностного слоя образцов.

Твердость полимерных композиций определяется по вдавливанию в материал стального шарика под заданной нагрузкой и измерению глубины его вдавливания в поверхность образца через определенное время действия нагрузки при испытании.

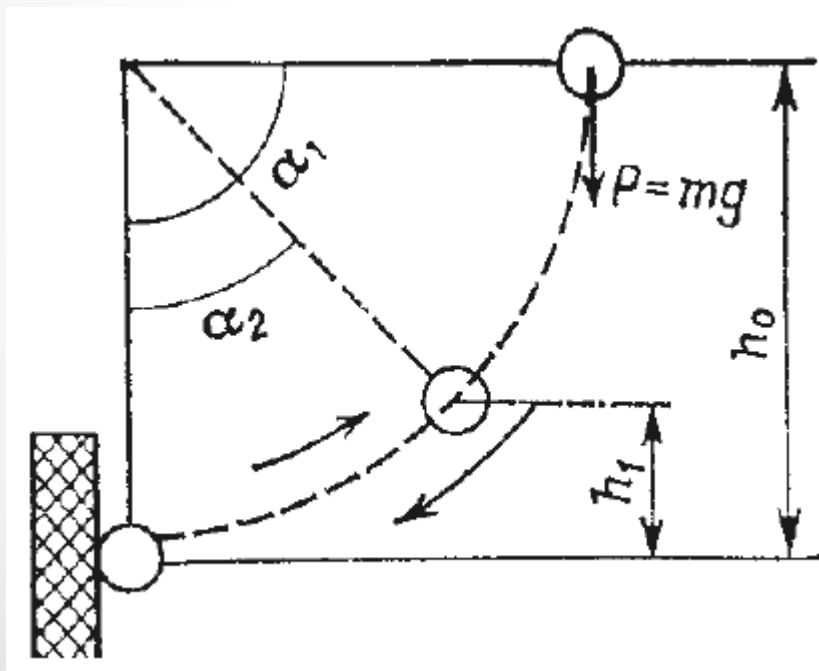
Механические свойства

Твердость пластмасс определяется, как правило, по Бринеллю (ГОСТ 4670-91 и ISO 2039-1:2001) при нагрузках 0,5–2,5 кН на шарик диаметром 5 мм и выражается в МПа (кН/м^2).

При **экспресс-испытаниях** твердость определяется **по методу Шора** (ГОСТ 263-75 и ГОСТ 24621-91), который заключается в замере глубины внедрения индентора в форме иглы под определенной нагрузкой, при этом твердость выражается в условных единицах.

Механические свойства

Эластичность по отскоку – способность полимерной композиции возвращать часть энергии, сообщенной при ударах, толчках и других кратковременных воздействиях



$$\varepsilon_{\text{отс}} = \frac{W_1}{W} \cdot 100 = \frac{h_1}{h_0} \cdot 100 = \frac{1 - \cos \alpha_1}{1 - \cos \alpha_2} \cdot 100$$

где W - энергия удара, затраченная на деформацию образца; W_1 - энергия, возвращенная образцом; h_0 - высота падения; h_1 - высота отскока маятника от образца; α_1 - угол падения маятника; α_2 - угол отскока маятника

Механические свойства

Ползучесть – непрерывное пластическое деформирование материалов под действием постоянной нагрузки. Любые твердые материалы в той или иной мере подвержены ползучести во всем диапазоне температур переработки и эксплуатации.

Предел ползучести – наибольшее *напряжение*, при котором скорость или деформация ползучести за определенный промежуток времени не превышает значения, установленного техническими условиями.