

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ «ВИТЕБСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Методические указания по изучению курса
для студентов специальности 1 – 50 02 01**

**" Конструирование и технология изделий из кожи "
заочной формы обучения**

**Витебск
2014**

УДК 685.31

Основы переработки полимерных материалов : методические указания по изучению курса для студентов специальности 1 – 50 02 01" Конструирование и технология изделий из кожи" заочной формы обучения

Витебск: Министерство образования Республики Беларусь, УО «ВГТУ», 2014.

Составитель: к.т.н., доц. Томашева Р. Н.

В методических указаниях изложены содержание курса «Основы переработки полимерных материалов», рекомендации по его изучению, примерный перечень обзорных лекций по учебной дисциплине, методические указания к выполнению лабораторных работ, тематика индивидуальных заданий по дисциплине и требования к их выполнению, перечень рекомендуемой литературы. Методические указания являются практическим руководством для самостоятельной работы по изучению курса, подготовке к лабораторным работам и сдаче зачета по дисциплине. Предназначены для студентов специальности 1 – 50 02 01 «Конструирование и технология изделий из кожи» заочной формы обучения.

Одобрено кафедрой конструирования и технологии изделий из кожи
УО «ВГТУ» « 21 » октября 2014 г., протокол № 2

Рецензент: к.т.н., доцент Егорова Е. А.
Редактор: к.т.н., доцент Смелков В. К..

Рекомендовано к опубликованию редакционно-издательским советом
УО «ВГТУ» « 23 » октября 2014 г., протокол № 7

Ответственный за выпуск: Чумак В. М.

Учреждение образования «Витебский государственный технологический университет»

Подписано к печати 05.01.15. Формат 60x90 1/16. Уч.-изд. лист. 4,0.
Печать ризографическая. Тираж 40 экз. Заказ 1.

Отпечатано на ризографе учреждения образования «Витебский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/172 от 12 февраля 2014г.

210035, г. Витебск, Московский пр., 72

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1 Содержание учебной дисциплины	5
2 Тематика обзорных лекций	8
3 Тематика и методические указания к лабораторным работам по дисциплине	9
4 Тематика индивидуальных заданий по дисциплине	58
5 Вопросы к зачету по дисциплине	62
6 Перечень рекомендуемой литературы	63

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Основы переработки полимерных материалов» относится к числу специальных дисциплин, предусмотренных учебным планом для студентов специальности 1-50 02 01 «Конструирование и технология изделий из кожи» специализации 1 – 50 02 01 01 «Технология обуви».

Основы переработки полимерных материалов – прикладная дисциплина, изучающая классификацию, свойства и область применения полимерных материалов, применяемых в обувной промышленности, основы теории переработки полимерных материалов, современные способы их переработки и обработки.

В современных условиях производство обуви и кожгалантерейных изделий неразрывно связано с применением значительного числа комплектующих из самых разнообразных полимерных материалов. Учитывая это, важным требованием к специалистам обувного производства являются высокий уровень знаний в области химии и технологии полимеров. Только глубокое знание строения, состава и свойств применяемых в обувной промышленности полимеров позволит обеспечить рациональную комплектацию пакетов верха и низа обуви, определить оптимальные технологические процессы и режимы производства и обработки изделий и комплектующих из полимерных материалов и тем самым гарантировать высокое качество готовых изделий. Особую роль при этом играет изучение теоретических основ переработки современных полимерных материалов и эффективных методов их переработки, позволяющих получать готовые изделия с заданным комплексом эксплуатационных свойств.

Учитывая это, дисциплина «Основы переработки полимерных материалов» предполагает изучение современных методов изготовления изделий из различных полимерных материалов, принципов создания оптимальной технологии и разработки составов полимерных композиций с требуемыми технологическими и физико-механическими свойствами. Эти знания способствуют рациональному использованию сырья, повышению производительности труда, экономии энергоресурсов, улучшению качества продукции. В условиях повышения требований к эффективности производства, качеству и конкурентоспособности отечественной продукции эти задачи весьма актуальны для специалистов обувной и кожгалантерейной промышленности.

Целью изучения дисциплины «Основы переработки полимерных материалов» является формирование у студентов основополагающих знаний в области переработки полимеров, умений и навыков решения инженерных задач по определению состава литьевых композиций, технологии переработки полимеров и отделки полимерных изделий.

Основными задачами дисциплины является:

- приобретение теоретических и практических знаний о химическом составе, строении и свойствах полимеров, применяемых в изделиях из кожи;
- изучение сущности физико-химических процессов, происходящих при пе-

переработке различных полимеров;

- изучение методов и технологий переработки, соединения и отделки полимеров;

- приобретение практических знаний и навыков по анализу и составлению технологических процессов переработки различных полимеров.

Освоение дисциплины базируется на знаниях, умениях и навыках, приобретенных студентами ранее в курсах химии, физики, математики, химии высокомолекулярных соединений, материаловедения.

Общее количество часов, предусмотренных учебным планом для изучения дисциплины, составляет 90 часов, в том числе аудиторных :

- 14 часов (лекции – 8 ч., лабораторные работы – 6 ч.) – для студентов заочной формы обучения;

- 10 часов (лекции – 6 ч., лабораторные работы – 4 ч.) – для студентов заочной формы обучения на базе ССУЗ.

Обзорные лекции по дисциплине читаются в период зачетно-экзаменационной сессии и освещают отдельные, наиболее значимые вопросы курса. Значительную часть планируемого к изучению материала студенты осваивают самостоятельно. Итоговой формой контроля знаний по дисциплине является зачет.

1 СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Раздел 1. Введение. Классификация и ассортимент полимеров, применяемых в производстве изделий из кожи. Способы синтеза промышленных полимеров

Тема 1.1 Введение. Общие сведения о полимерах. Классификация и ассортимент полимеров

Цели и задачи учебной дисциплины «Основы переработки полимерных материалов». История развития науки о полимерах.

Общие сведения о полимерах. Классификация промышленных полимеров. Перспективные направления использования полимеров в промышленности.

Ассортимент и характеристика свойств полимерных материалов, применяемых в производстве изделий из кожи.

Тема 1.2 Основные способы получения синтетических полимеров

Сущность технологического процесса полимеризации промышленных полимеров. Особенности протекания процессов цепной и ступенчатой полимеризации. Промышленные способы полимеризации полимеров.

Сущность и особенности протекания процессов поликонденсации. Промышленные способы поликонденсации полимеров.

Раздел 2. Особенности строения полимерных материалов

Тема 2.1 Особенности строения макромолекул полимеров

Конфигурация и конформация макромолекул полимеров. Регулярные и нерегулярные полимеры. Гибкость полимерной цепи. Факторы, влияющие на гибкость полимерной цепи. Понятия о конформационных превращениях. Виды конформаций макромолекул полимера.

Тема 2.2 Надмолекулярная структура полимеров

Особенности упорядоченного состояния полимеров. Способность полимеров к кристаллизации. Механизм и кинетика процесса кристаллизации.

Типы надмолекулярных структур полимеров. Свободный объем полимера и степень упаковки макромолекул. Кинетика формирования различных надмолекулярных образований. Методы регулирования надмолекулярных структур в процессе переработки. Особенность свойств полимеров различного надмолекулярного строения.

Раздел 3. Структурные превращения и изменение физико-механических свойств полимеров при переработке

Тема 3.1 Химические реакции превращения полимеров

Основы химических превращений в полимерах. Реакции деструкции полимеров. Основные типы деструкции полимерных материалов.

Реакции сшивания полимеров. Сущность и практическое значение процессов вулканизации и отверждения полимерных материалов.

Реакции функциональных групп, внутримолекулярных перегруппировок и др. Стабилизация полимеров.

Тема 3.2 Физико-механические изменения в полимерах при переработке

Представления о фазовых состояниях и фазовых переходах. Агрегатное, физическое и фазовое состояние полимеров. Структурное и механическое стеклование. Изменение физико-механических свойств полимеров при преобразовании структуры. Факторы, влияющие на температуру стеклования, температуру текучести и температуру плавления полимеров. Практическая значимость учения о фазовых и физических состояниях полимеров для технологии их переработки и эксплуатации.

Раздел 4. Свойства полимеров

Тема 4.1 Эксплуатационные свойства полимеров

Механические свойства полимеров: прочность и деформация. Взаимосвязь деформационных свойств полимеров с их фазовым и физическим состоянием. Понятие о состоянии вынужденной эластичности полимеров.

Теплофизические свойства полимеров. Показатели теплофизических свойств полимеров и их значение для переработки полимерных материалов. Диэлектрические и оптические свойства полимеров. Химическая стойкость.

Влияние структуры полимеров на их свойства. Классификация полимер-

ных материалов, основанная на их механическом поведении.

Тема 4.2 Технологические свойства полимеров

Основные показатели реологических свойств полимеров. Зависимость вязкости полимерных систем от температуры и напряжения сдвига. Релаксационные процессы в полимерах. Критерий Деборы. Усадка, влажность и стабильность полимеров, физические характеристики полимеров в твердом состоянии. Их влияние на процесс переработки полимерных материалов.

Раздел 5. Рецептурно-технологические основы производства изделий из полимеров

Тема 5.1 Основы технологических процессов переработки полимерных материалов

Сущность, этапы и основные параметры технологических процессов переработки полимерных материалов.

Физико-химические основы переработки полимеров. Особенности методов переработки термопластов и реактопластов. Оптимизация рецептуры полимерного материала и режимов его переработки.

Тема 5.2 Многокомпонентные системы на основе полимеров

Принципы модификации свойств полимеров. Состав полимерных композиций. Изменение свойств полимеров при введении пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов, сшивающих агентов, красителей и др.

Тема 5.3 Подготовительные процессы при промышленной переработке различных видов полимеров

Сущность и назначение процессов измельчения, смешения, гранулирования и пластикации полимеров и композиций, составленных на их основе. Определение технологических параметров основных процессов подготовки полимерных композиций к переработке.

Раздел 6. Методы переработки полимеров

Тема 6.1 Классификация методов переработки полимеров

Хронология совершенствования технологии переработки полимеров. Классификация методов переработки полимеров. Факторы, обуславливающие выбор метода переработки полимерного материала.

Тема 6.2 Методы изготовления изделий из полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии

Характеристика сущности, достоинств и недостатков различных методов. Особенность технологии переработки полимеров различными методами. Перспективы применения методов в легкой промышленности.

Тема 6.3 Методы изготовления изделий из полимеров, находящихся в высокоэластичном состоянии

Характеристика сущности, достоинств и недостатков различных мето-

дов. Особенность технологии переработки полимеров различными методами. Перспективы применения методов в легкой промышленности.

Тема 6.4 Методы изготовления изделий из полимеров, находящихся в стеклообразном и кристаллическом состоянии

Характеристика сущности, достоинств и недостатков различных методов. Особенность технологии переработки полимеров различными методами. Перспективы применения методов в легкой промышленности.

Тема 6.5 Методы изготовления изделий с использованием растворов и дисперсий полимеров

Характеристика сущности, достоинств и недостатков различных методов. Особенность технологии переработки полимеров различными методами. Перспективы применения методов в легкой промышленности.

Раздел 7. Сборка, обработка и отделка изделий из полимеров

Тема 7.1 Сборка изделий из полимеров

Сварка полимеров. Склеивание полимеров. Особенность механического крепления пластмасс различными крепителями.

Тема 7.2 Обработка и отделка изделий из полимеров

Особенность механической обработки полимерных поверхностей. Напыление, металлизация и тиснение полимерных изделий. Окраска и полирование пластмасс. Декоративная отделка полимеров современными методами.

2 ТЕМАТИКА ОБЗОРНЫХ ЛЕКЦИЙ

1. Цели и задачи учебной дисциплины «Основы переработки полимерных материалов». Общие сведения о полимерах. Классификация промышленных полимеров (2 ч).

2. Основные способы получения синтетических полимеров (1 ч)*.

3. Особенности строения макромолекул полимеров. Конфигурация и конформация макромолекул полимеров. Гибкость полимерной цепи. Типы надмолекулярных структур полимеров (1 ч)*.

4. Агрегатные, физические и фазовые состояния полимеров (1 ч).

5. Сущность, этапы и основные параметры технологических процессов переработки полимерных материалов. Физико-химические основы переработки полимеров (1 ч).

6. Классификация и краткая характеристика основных методов переработки полимеров (2 ч).

Обзорные лекции не охватывают всего объема курса «Основы переработки полимерных материалов», а лишь освещают отдельные, наиболее значимые вопросы. Основным видом изучения материала является самостоятельная рабо-

та с учебной литературой.

* - для студентов заочной формы обучения (со сроком обучения 6 лет).

3 ТЕМАТИКА И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

3.1 Перечень лабораторных работ по дисциплине

В соответствии с учебной программой дисциплины для студентов заочной формы обучения предусмотрено выполнение следующих лабораторных работ:

1) изучение ассортимента и свойств полимеров, применяемых в производстве изделий из кожи:

- 4 ч. – для студентов заочной формы обучения со сроком обучения 6 лет;
- 2 ч. – для студентов заочной формы обучения на базе ССУЗ;

2) изучение основных методов переработки полимерных материалов (2 ч).

3.2 Методические указания к выполнению лабораторных работ

Отчеты по лабораторным работам оформляются письменно в тетради строго в соответствии с методическими указаниями к лабораторным работам и предоставляются студентом преподавателю при сдаче зачета по дисциплине. Студенты, не выполнившие лабораторные работы и не оформившие в установленном порядке отчеты по ним, к сдаче зачета по курсу «Основы переработки полимерных материалов» не допускаются.

Лабораторная работа № 1

Тема: «Изучение ассортимента и свойств полимеров, применяемых в производстве изделий из кожи»

Цель работы: изучить классификацию и ассортимент промышленных полимеров, применяемых в обувном производстве, научиться характеризовать их строение и физико-механические свойства.

План работы:

1. Изучить ассортимент полимеров, применяемых в производстве изделий из кожи, в соответствии с представленной справочной информацией.
2. Дать описание полимеров в соответствии с классификацией.
3. Охарактеризовать физико-механические свойства полимеров.

Методические указания к выполнению работы

1. Изучение ассортимента промышленных полимеров

Ознакомиться с представленной справочной информацией об основных видах промышленных полимеров, применяемых при производстве изделий из кожи. Изучить их природу, строение, способ получения и область применения,

основные характеристики физико-механических свойств и отличительные особенности.

2. Описание полимеров.

На основании изученной информации составить подробную характеристику полимеров в соответствии с классификацией, принятой в физико-химии полимеров. Основными признаками этой классификации являются:

1. Происхождение полимера: природные, искусственные, синтетические.
2. Химический состав мономерного звена – органические, неорганические, элементоорганические.
3. Строение макромолекулы (первичной структуры):
 - а) регулярные, нерегулярные, стереорегулярные, атактические;
 - б) порядок присоединения мономеров: «голова к хвосту», «голова к голове», «хвост к хвосту» и др.
4. Форма цепи (макромолекулы): линейные, разветвленные, сетчатые.
5. Степень гибкости цепи (макромолекулы): гибкоцепные, жесткоцепные.
6. Конформация макромолекулы: конформация клубка; конформация вытянутой жесткой палочки - стержня; конформация спирали; конформаций глобулы; конформация коленчатого вала; конформация складчатая.
7. Особенности упорядоченного состояния макромолекул (способность к кристаллизации):
 - а) аморфный, кристаллический, аморфнокристаллический;
 - б) тип надмолекулярной структуры: глобулярная, полосатая, фибриллярная, сферолиты, кристаллы.
8. Поведение полимера при нагревании: термопласты, реактопласты.
9. Отличительные особенности внешнего вида и свойств.
10. Основные способы переработки.

Если какой-то из признаков классификации не подлежит определению, то его опускают с пояснением возникших затруднений.

Основные сведения о рассматриваемых полимерах представить в виде таблицы 1.1 .

Таблица 1.1 – Описание промышленных полимеров

Название полимера	Происхождение	Химическая формула	Строение макромолекулы*	Особенность упорядоченного состояния макромолекул, тип надмолекулярной структуры**	Способ получения	Поведение при нагреве	Область применения в обувной промышленности	Отличительные особенности	Способы переработки
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

* – указывается степень регулярности структуры, порядок присоединения мономеров, форма макромолекулы и её конформация в соответствии с пунктами

3,4,5,6 классификации

** – указывается степень кристалличности и тип надмолекулярной структуры.

3. Характеристика физико-механических свойств полимеров.

По заданию преподавателя для 2-3-х полимеров составляется подробная характеристика показателей физико-механических свойств. Объясняется сущность показателей. Результаты работы целесообразно представить в виде таблицы следующей формы:

Таблица 1.2 – Показатели физико-механических свойств полимеров

№ п/п	Показатели физико-механических свойств	Единиц ы измере ния	Наименование полимеров		
			...	...	...
1	2	3	4	5	6

Общие сведения о полимерах, применяемых в производстве изделий из кожи

Полиэтилен (ПЭ) – полимерный углеводород, молекулы которого состоят из этиленовых звеньев $[-CH_2-CH_2-]_n$.

Структура и свойства полиэтилена определяются способом его получения. Промышленность выпускает три подвида полиэтилена:

- полиэтилен высокого давления (ПЭВД);
- полиэтилен низкого давления (ПЭНД);
- полиэтилен среднего давления (ПЭСД).

Эти три типа полиэтилена различаются по степени разветвленности макромолекул и, следовательно, по степени кристалличности и плотности, молекулярной массе и другим показателям.

Самым дешевым и наиболее распространенным (75 % общего выпуска) является полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Его получают в результате полимеризации при давлении $130 - 250 \text{ МПа}$ ($1300 - 2500 \text{ атм}$) в присутствии радикальных инициаторов (перекисей, кислорода). Этот подвид ПЭ наиболее разветвлен, имеет степень кристалличности 60 % и невысокую плотность (до $0,93 \text{ г/см}^3$), поэтому его называют ПЭ низкой плотности (ПЭНП). Полимеризация этилена при низком и среднем давлении обеспечивает получение ПЭ высокой плотности (ПЭВП) – $0,96 - 0,97 \text{ г/см}^3$ с незначительной разветвленностью и высокой степенью кристалличности: у ПЭНД – 70 – 85 % и у ПЭСД – 90 %.

В макромолекуле полиэтилена на концах основной полимерной цепи и боковых цепей содержатся CH_3 -группы: на 1000 атомов углерода в ПЭВД – 15 – 25, в ПЭНД – 3 – 6, в ПЭСД – не более 3. Короткие ответвления в ПЭВД –

метильные, этильные и бутильные группы, в ПЭНД и ПЭВД – метильные и этильные группы. У ПЭВД наряду с короткими ответвлениями имеются и длинные боковые цепи. В макромолекуле полиэтилена могут содержаться также ненасыщенные связи (число ненасыщенных связей на 1000 атомов углерода в ПЭВД 0,4 – 0,6, в ПЭНД и ПЭСД – 0,6 – 0,8), а также очень незначительное число групп $>\text{C}=\text{O}$ или $-\text{OH}$.

Конформация цепи полиэтилена – плоский зигзаг. Надмолекулярная структура прессованных образцов характеризуется наличием сферолитов с размерами 1 – 10 мкм для ПЭВД и 1 – 20 мкм для ПЭНД. Размеры сферолитов существенно зависят от режимов изготовления изделий (скорости и равномерности охлаждения). При растяжении полиэтилена сферолитная структура исходного образца превращается в фибриллярную, ориентированную в направлении вытяжки. Поэтому свойства изделий и полиэтилена будут определяться не только свойствами исходного образца, но и конфигурацией изделий и режимами их изготовления.

Полиэтилены имеют высокую молекулярную массу (для ПЭВД 30 – 400 тыс., для ПЭНД и ПЭСД 50 – 800 тыс.) и представляют собой маслянистые на ощупь, полупрозрачные или непрозрачные в толстом слое полимеры различной степени жесткости, без запаха и вкуса. Для полиэтилена характерно сочетание легкости, низкой плотности, высокой прочности, стойкости к ударным воздействиям, достаточной эластичности и способности функционировать в широком интервале температур (от -120 до 100 °С). В то же время ПЭ обладает ползучестью, образует трещины при многократных нагрузках. Плотность, твердость, жесткость, предел текучести и теплостойкость полиэтиленов возрастают по мере снижения разветвленности и повышения степени кристалличности.

Полиэтилен – неполярный полимер, обладающий высокими электроизоляционными свойствами. ПЭ термопластичен, при нагревании плавится ($T_{\text{пл}}$ ПЭВД 103 – 110 °С, ПЭНД – 125 – 132 °С), хорошо сваривается, в пламени загорается и горит без копоти, выделяя запах парафина. При температуре выше 290 °С происходит термическая деструкция. Полиэтилен, благодаря неполярности, обладает высокой химической стойкостью и электроизоляционными свойствами. Он не смачивается водой и другими полярными жидкостями, устойчив к действию щелочей, кислот, растворов солей, нефтепродуктов, но разрушается концентрированной азотной кислотой и при нагревании серной кислотой, хлором и фтором. При комнатной температуре ПЭНД не растворяется в органических растворителях, при повышенной температуре (выше 70 °С) – сначала набухает, а затем растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах. При длительном контакте с жирами ПЭ постепенно их поглощает и в результате окисления жиров приобретает неприятный запах.

Полиэтилен практически безвреден. Вредное действие на организм могут оказать лишь продукты его разложения. Для улучшения свойств ПЭ модифицируют для повышения атмосферостойкости и эластичности; подвергают вул-

канизации – сшивке линейных цепей в целях значительного повышения морозостойкости и прочности. Совмещение ПЭНП с полиизобутиленом приводит к уменьшению растрескивания и повышению эластичности. Сополимеры ПЭ с винилацетатом имеют повышенную растворимость, прозрачность и эластичность, хорошую адгезию, а с пропиленом – более высокую стойкость к растрескиванию и эластичность.

В промышленности полиэтилен получают полимеризацией этилена ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) по радикальному механизму при высоком давлении, по ионно-координационному механизму на катализаторах Циглера при низком давлении и по ионному механизму на металлоокисных катализаторах при среднем давлении.

Полиэтилен способен перерабатываться при температуре 120 – 280 °С всеми известными высокопроизводительными методами, применяемыми при переработке термопластов. Он легко перерабатывается экструзией и литьем под давлением, так как он имеет относительно низкие температуру плавления и вязкость расплава при рабочей температуре, легко формуется и сваривается в изделия сложных форм. Кроме того, полиэтилен – один из самых дешёвых полимеризационных пластиков. Учитывая это, полиэтилен и композиции на его основе широко используют для изоляции проводов и кабелей, деталей и устройств электро-, телефоно- и радиоаппаратуры. Из полиэтилена изготавливают трубы и соединительные детали к ним, санитарнотехнические изделия, емкости для хранения агрессивных жидкостей, детали машин и аппаратов (вентили, фильтры, отстойники и др.), гальванические ванны и другие технические изделия, а также высокопрочное волокно для технических целей и теплозвукоизоляционные пенопласты.

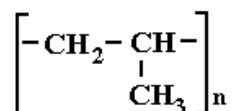
Таблица 1.3 – Свойства полиэтилена

Показатели	Полиэтилен в.д.	Полиэтилен н.д.	Полиэтилен с.д.
Плотность при 20 ⁰ С, г/см ³	0,918 – 0,930	0,954 – 0,960	0,960 – 0,968
Температура, °С			
- плавления	110 – 103	132 – 124	135 – 128
- хрупкости	(-120) – (-80)	(-150) – (-70)	(-140) – (-70)
Теплопроводность, Вт/м*К	0,33 – 0,36	0,42 – 0,44	0,46 – 0,52
Прочность, Мн/м ²			
- при растяжении	10 – 17	18 – 45	18 – 40
- при изгибе	17 – 20	20 – 40	25 – 40
- при срезе	14 – 17	20 – 36	20 – 37
Предел текучести, Мн/м ²	9 – 16	25 – 35	28 – 38
Ударная вязкость с надрезом, кДж/м ²	Не ломается	2,0 – 150	7,0 – 120
Относительное удлинение при разрыве, %	500 – 800	50 – 1200	50 – 900
Твердость по Бринеллю, Мн/м ²	17 – 25	49 – 60	60 – 68

Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом*м	$10^{17} - 10^{18}$	$10^{17} - 10^{18}$	$10^{17} - 10^{18}$
---	---------------------	---------------------	---------------------

Широкое распространение получили пленки из ПЭ технического и бытового назначения. Их используют для упаковки пищевых и других продуктов, защиты от коррозии машин, нефте- и газопроводов, строительства теплиц, оранжерей, помещений для хранения урожая, машин и оборудования, емкостей для силоса и удобрений, облицовки и внутренней обкладки тары, изготовления плащей, салфеток, скатертей, сумок, обувных колодок, пластмассовых каблучков для обуви (ПЭНД), липких лент, волокон. Из полиэтиленовой пленки, армированной подокнами и стеклотканью, производят мешки, сумки, защитную одежду. Значительная доля ПЭ перерабатывается в изделия народного потребления (посуду, игрушки, галантерейные изделия, лодки, пляжные туфли), и особенно широко он применяется в производстве тары.

Полипропилен (ПП) – термопластичный линейный полимер строения.



Получают полимеризацией газа пропилена в растворе или массе (блоке) в присутствии металлосодержащих катализаторов.

Полипропилен может быть изотактической, синдиотактической или атактической конфигурации. Наибольшее значение имеет изотактический полипропилен. В небольшом количестве синтезируют атактический и олигомерный ПП.

Изотактический ПП представляет собой твердый, жесткий, блестящий, окрашенный или неокрашенный (белого или кремового цвета), полупрозрачный, а в тонких пленках – прозрачный материал с высокими показателями физико-механических свойств. Он имеет наименьшую плотность из всех жестких термопластов (0,9 – 0,93 г/см³).

Его макромолекулы преимущественно линейны с регулярно построенной («голова к хвосту») цепью, принимают спиральную конформацию типа 3/1 (в одном витке три мономерных звена).

Полипропилен имеет высокую степень кристалличности (73 – 75 %), плавится при температуре 164 – 172 °С, изделия из него сохраняют свою форму без механического воздействия до 150 °С. Термическая деструкция ПП при нагревании в отсутствии воздуха становится заметной при 300 °С, т.е. значительно выше области температур эксплуатации изделий. Обладая высокой кристалличностью, полипропилен отличается жесткостью (твердостью) и другими повышенными прочностными характеристиками (высоким пределом прочности на растяжение), что обеспечивает его широкое промышленное использование.

По сравнению с ПЭ, полипропилен более жесткий, прочный на растяжение и изгиб, теплостойкий, но менее морозостойкий (от -5 до -25 °С). Сополимеры ПП с полибутадиеновым каучуком или с полиэтиленом имеет повы-

шенную морозостойкость до -30°C . ПП обладает хорошими диэлектрическими свойствами, стоек к воде, органическим растворителям, маслам и агрессивным средам. Заметное воздействие на него оказывают только сильные окислители: концентрированные азотная и серная кислоты. При нагревании до 80° и выше он начинает растворяться в ароматических (бензол, толуол) и хлорированных углеводородах. Чистый ПП физиологически безвреден.

Для полипропилена характерна высокая стойкость к многократным изгибам; он обладает сравнительно высокой ударной прочностью, которая возрастает с увеличением молекулярной массы. Изделия из ПП отличаются относительно хорошей износостойкостью, сравнимой с износостойкостью изделий из полиамидов.

Ниже приведены основные свойства изотактического полипропилена:

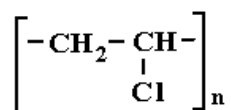
Плотность при 20°C , г/см^3	0,92 – 0,93
Температура, $^{\circ}\text{C}$	
- плавления	172
- стеклования	$(-10) - (-20)$
Теплопроводность, $\text{Вт/м}^{\circ}\text{K}$	0,15
Прочность при растяжении, Мн/м^2	27 – 30
Предел текучести, Мн/м^2	27 – 30
Ударная вязкость с надрезом, кДж/м^2	5 – 12
Относительное удлинение при разрыве, %	200 – 800
Теплостойкость по Вика, $^{\circ}\text{C}$	95 – 110
Морозостойкость, $^{\circ}\text{C}$	$(-5) - (-25)$

ПП и его сополимеры легко перерабатываются в изделия механической обработкой, методами пластической деформации, литьем, свариванием и склеиванием. Из-за неполярной структуры полипропилен имеет низкую адгезию, поэтому основной метод соединения изделий из полипропилена – сварка. Примерно половину всего производимого полипропилена перерабатывают литьем под давлением. Этим методом из полипропилена изготавливают детали машин (автомобилей и мотоциклов, телефонов и радиоприемников, холодильников, сепараторов и др.), различную арматуру, бытовые изделия (игрушки, бытовую посуду, контейнеры для хранения и перевозки сыпучих грузов и ёмкости для жидкостей (аккумуляторные баки, бутылки, флаконы и другие емкости).

Около 30 % полипропилена перерабатывают в волокна для производства для технических тканей и канатов. Методом экструзии из полипропилена получают пленки, трубы и профилированные изделия. Эффективно применение полипропиленовых трубопроводов для подачи горячей воды и химических веществ, минеральных масел. Полипропиленовые пленки применяют в тех же областях, что и пленки из ПЭ. Пенопласт из полипропилена получают методом химического или механического вспенивания расплава полимера. Пенополипропилен используют для теплоизоляции холодильников и холодильных агре-

готов. В обувной промышленности полипропилен применяется в основном при производстве жестких деталей низа обуви (каблуки, набойки, геленки).

Поливинилхлорид (ПВХ) – термопластичный полимер преимущественно линейного строения,



который получается полимеризацией винилхлорида. Свойства и области применения ПВХ в значительной мере определяются способом его получения. В промышленности ПВХ получают суспензионной, блочной (или полимеризацией в массе) и эмульсионной полимеризацией.

Поливинилхлорид — один из старейших синтетических полимеров, который был синтезирован еще в 1835 г. Однако промышленное производство ПВХ было начато в 30-е годы XX века. В настоящее время поливинилхлорид, как и ПЭ, является наиболее распространенным полимером.

Технический ПВХ представляет собой белый порошок плотностью 1,35 – 1,46 г/см³. Молекулярная масса промышленных марок ПВХ составляет 30000 – 150000. ПВХ – преимущественно аморфный полимер. Степень кристалличности ПВХ может достигать 10 %, а полученного при температуре ниже (-10)°С – 10 – 23 %. Температура стеклования ПВХ составляет 78 – 105 °С.

Элементарные звенья в цепях полимера расположены в основном в положении 1,2. Степень упорядоченности макромолекул ПВХ зависит от температуры полимеризации и молекулярной массы. Максимально возможная упорядоченность реализуется при температурах полимеризации выше 55 °С или в случае отжига при температурах выше 70 – 80 °С. Конформация цепи – плоский зигзаг.

ПВХ характеризуется низкими теплостойкостью, термостабильностью и морозостойкостью. Температура текучести ПВХ тем выше, чем ниже температура полимеризации. Она составляет 150 – 200 °С (в зависимости от молекулярной массы), что совпадает или даже выше температуры заметной деструкции. При температуре 60 – 70 °С ПВХ размягчается, при нагревании до 130 – 150 °С начинает разлагаться с выделением хлористого водорода и других продуктов деструкции. При 200 °С глубокое разложение происходит менее чем за 5 мин. Стабилизация позволяет повысить термостойкость полимера и облегчить его переработку.

Благодаря высокому содержанию хлора (около 56 %), ПВХ не воспламеняется и практически не горит. При наличии пластификаторов полимер загорается легче и горит коптящим пламенем. Морозостойкость ПВХ колеблется от (-10) до (-50) °С (в зависимости от содержания пластификатора).

ПВХ обладает высокой химической стойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами. Он устойчив к действию воды, кислот, щелочей, нефтепродуктов, масел и спиртов. Растворяется ПВХ в хлорированных углеводородах, смеси ацетона с бензолом и других растворителях. Пластмассы на основе

ПВХ полупрозрачны или непрозрачны, легко механически обрабатываются и свариваются, обладают высокой стойкостью к трению и износостойкостью.

Свойства ПВХ зависят не только от средней молекулярной массы, но и его полидисперсности. Наличие низкомолекулярных фракций облегчает переработку ПВХ, но снижает его термостабильность и ухудшает эластичность. ПВХ обладает высокой механической прочностью (предел прочности при одноосном растяжении составляет 40 – 60 МПа) и небольшим относительным удлинением при разрыве (5 – 100 %).

Пластические массы на основе ПВХ и его сополимеров выпускают двух типов: непластифицированные жесткие (*винилпласты*) и пластифицированные мягкие (*пластикаты*).

Непластифицированный жесткий пластик – винилпласт – имеет гладкую поверхность, умеренный блеск, он достаточно твердый и прочный. Однако для деталей машин и другой продукции, эксплуатируемой в условиях длительных нагрузок, винилпласт непригоден в связи с хладотекучестью (ползучестью), снижением прочности при надрезах, короблением при работе в условиях переменных температур. Жесткий ПВХ (винилпласт) выпускают в виде листов, пленок, труб и конструктивных деталей. Его широко используют для изготовления емкостей, трубопроводов и частей к ним (фланцев, муфт, кранов). Из него вырабатывают тару (сосуды, контейнеры, флаконы) и упаковочную пленку; используют в строительстве для отделки стен, изготовления окон, дверей, покрытия кровли; для электротехнических целей и т.д.

Пластифицированный ПВХ-пластикат при комнатной температуре представляет собой эластичный, гибкий материал различной прочности и твердости. С увеличением содержания пластификатора прочность и диэлектрические свойства снижаются, а гибкость, морозостойкость и относительное удлинение возрастают. Сильнопластифицированный ПВХ используется в виде паст и заливочных (гидропласт) составов. Пасты ПВХ представляют собой дисперсии ПВХ в пластификаторах.

Хлорированный ПВХ – перхлорвинил – по внешнему виду напоминает суспензионный ПВХ. Он содержит до 66 % хлора, сохраняет многие ценные свойства ПВХ, обладает повышенной адгезией, хорошо растворяется во многих органических растворителях (дихлорэтаноле, хлорбензоле, толуоле, ксилоле, ацетоне и др.), может эксплуатироваться при температуре до 85 °С. Перхлорвинил используют для получения лаков, эмалей, клеев, труб, ванн, контейнеров и других изделий, а также волокна «хлорин», которое применяют для производства фильтровальных и негорючих драпировочных тканей, нетканых материалов. В обувной промышленности применяется в качестве клеящих материалов.

Пластифицированный ПВХ применяют для изоляции проводов и кабелей, изготовления труб и шлангов, пленок и лент, линолеума, плиток, обоев, галантерейных и других изделий. Широкое применение нашли ПВХ-пластикаты в обувной промышленности для производства деталей низа обуви методами ли-

тля под давлением и прямого литья подошв на верх обуви, производства различных видов цельноформованной обуви (сланцы, галоши, сапоги и т.п.) и др.

Для изготовления подошвенных ПВХ-пластиков используется суспензионный ПВХ, обладающий более высокими показателями физико-механических и технологических свойств. Применение паст (пластизолей) из эмульсионного ПВХ для изготовления деталей низа обуви не получило широкого распространения из-за низкой эффективности формования, обусловленной в первую очередь длительностью процесса желирования паст ПВХ.

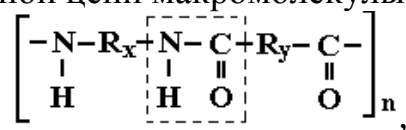
В последние годы разработаны композиции на основе ПВХ, модифицированные бутadiеннитрильными каучуками и сополимерами ЭВА. Модифицированные пластики обладают повышенными показателями морозостойкости, эластичности, сопротивления истиранию и хорошими фрикционными свойствами. По многим свойствам они приближаются к композициям на основе термоэластопластов, однако уступают последним по морозостойкости и фрикционным свойствам.

Поливинилхлоридная пленка используется в качестве упаковки пищевых продуктов и товаров народного потребления, для изготовления дождевых плащей-накидок, средств индивидуальной защиты при работе с радиоактивными веществами, гидроизоляции и остекления строительных сооружений. Дублированные с тканями ПВХ - пластики заменяют брезент при укрытии транспортных средств и используются в качестве транспортных лент.

ПВХ пасты используют для изготовления искусственной кожи, клеенки, водостойких тканей, некоторых видов поропластов, изделий, получаемых литьем в формы или маканием: перчаток, сапог, игрушек, мячей, пробок и др.

Пено- и поропласты из ПВХ и его сополимеров применяют для термоизоляции холодильников и транспортных средств, звукоизоляции, изготовления плавучих средств, амортизационных сидений и других целей.

Полиамиды (ПА) – гетероцепные полимеры, у которых амидная группа CONH - расположена в основной цепи макромолекулы.



где $\mathbf{R} = \text{--CH}_2\text{--}$ (метиленовая группа) или 

Полиамиды могут быть *алифатическими* или *ароматическими* в зависимости от того, с алифатическими ($\mathbf{R} = \text{--CH}_2\text{--}$) или ароматическими ($\mathbf{R} = \text{--} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{--}$) радикалами связаны группы --CO--NH-- .

Полиамиды могут быть получены поликонденсацией или полимеризацией. Основную группу ПА составляют *гомополиамиды*, получаемые поликонденсацией из диамин ($\text{H}_2\text{N--R--NH}_2$) и дикарбоновой кислоты (HOOC--R--COOH), из ω -аминокислоты и полимеризацией из лактама аминокислоты. *Смешанные* ПА представляют собой сополимеры, получаемые сополикон-

денсацией, т.е. из двух или более диаминов с одной дикарбоновой кислотой, из одного диамина с двумя или более дикарбоновыми кислотами, а также из аминокислоты или лактама со смесью диамина и дикарбоновой кислоты.

Поликонденсацию можно проводить в расплаве исходных соединений или в растворе высококипящего растворителя, инертного по отношению к мономерам и образующемуся полимеру, а в некоторых случаях и в твердой фазе.

В зависимости от химического строения ПА могут быть линейными, разветвленными или сшитыми.

Для изготовления пластмасс применяют главным образом линейные алифатические ПА, у которых амидные группы чередуются с метиленовыми группами ($-\text{CH}_2-$), число которых колеблется от 4 до 12. Кодовое обозначение ПА состоит из слова «полиамид» (или «наилон») и одной или нескольких цифр, обозначающих число атомов углерода в исходных мономерях. Так, найлоны, получаемые из дикарбоновых кислот и диаминов, обозначают двумя цифрами, первая из которых соответствует числу углеродных атомов в диамине, а вторая – в дикарбоновой кислоте. Наибольшее практическое значение имеют полиамид 6,6 (анид) – получается поликонденсацией гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (соль АГ), полиамид 6,10 – получается поликонденсацией гексаметилендиамина и себациновой кислоты (соль СГ). Найлоны, получаемые в результате гомополиконденсации аминокислот или в результате полимеризации лактамов с раскрытием цикла, обозначают одной цифрой. Например, полиамид 6 (капрон) получают полимеризацией ϵ -капролактама.

Свойства алифатических ПА могут изменяться в широких пределах в зависимости от химической структуры. Одни ПА – твердые, рогообразные, в большинстве случаев кристаллические продукты белого цвета, другие – аморфные, прозрачные, стеклообразные вещества.

Макромолекулы ПА в твердом состоянии обычно имеют конформацию плоского зигзага. Благодаря наличию амидных групп, макромолекулы ПА связаны между собой водородными связями, которые обуславливают относительно высокие температуры плавления кристаллических полиамидов. Максимальная степень кристалличности ПА зависит от симметрии звеньев и от регулярности их расположения в макромолекуле. Высокой степенью кристалличности (40 – 60 %) обладают регулярные алифатические полиамиды (например, полиамид 6,6, полиамид 6,10, полиамид 6), а также некоторые ПА, содержащие в своем составе чередующиеся алифатические и ароматические звенья.

ПА, полученные из дикарбоновых кислот и диаминов с четным числом атомов углерода в молекуле, обладают более высокими температурами плавления, чем ПА из дикарбоновых кислот и диаминов с нечетным числом атомов углерода. Температура плавления повышается с уменьшением числа метиленовых групп в звеньях макромолекул ПА, что связано с увеличением числа водородных связей между отдельными макромолекулами в единице объема.

Гомополиамиды имеют небольшую плотность ($1,04 - 1,14 \text{ г/см}^3$), непро-

зрачные, белого или светло-желтого цвета, жесткие, твердые, стойкие к трению и ударным воздействиям рогоподобные пластики с хорошей износостойкостью и диэлектрическими свойствами. Химические свойства ПА в значительной степени обусловлены амидными группами, полярный характер которых определяет чувствительность полимера к полярным веществам. ПА стойки к воде, низшим спиртам, эфирам, кетонам, бензину, маслам и жирам, разбавленным щелочам, но растворяются в фенолах и фторированных спиртах, разрушаются кислотами, особенно минеральными. Заметно разрушают полиамиды под действием окислителей, отбеливающих хлорсодержащих веществ, солнечного света. Деструкция происходит по линии амидных связей и сопровождается потерей механической прочности и эластичности.

По сравнению с другими синтетическими полимерами полиамиды имеют повышенную гигроскопичность (до 4 %). Полиамиды термопластичны, теплоустойчивость у них колеблется от 70 до 150 °С. Они плавятся при температуре 180 – 200 °С, легко вытягиваются в нити. Полиамиды трудно воспламеняются, но порошково-воздушные смеси взрывоопасны. Совмещенные полиамиды обладают более низкой температурой плавления, значительно лучшей растворимостью, чем соответствующие гомополиамиды, легче формуются и совмещаются с наполнителями и пластификаторами, имеют более высокую адгезию.

Высокая кристалличность обуславливает хорошие физико-механические свойства ПА. Прочность при растяжении, модуль упругости при растяжении и твердость ПА возрастают с увеличением степени кристалличности, в то время как абсорбция влаги и ударная вязкость несколько уменьшаются.

Таблица 1.4 – Свойства некоторых промышленных полиамидов

Показатели	Поли-амид-6 (капрон)	Поли-амид-6,6 (анид)	Полиамид 6,10	Поли-амид -7 (энант)
Плотность, г/см ³	1,13	1,14	1,09 – 1,11	1,13
Температура, °С				
- плавления	225	264	213 – 220	223
- размягчения	210	250		
Прочность, Мн/м ²				
- при растяжении	60	80	45 – 60	60
- при сжатии	75 – 90	46	70 – 90	-
- при изгибе	90	100	70 – 90	25
Ударная вязкость, кДж/м ²	150 – 170	–	100 – 120	120 – 150
Относительное удлинение, %	150 – 400	80 – 100	100 – 150	100 – 200
Твердость по Бринеллю, Мн/м ²	140 – 150	–	100 – 150	140 – 150
Теплостойкость по Вика, °С	160 – 180	220 – 230	195 – 205	200

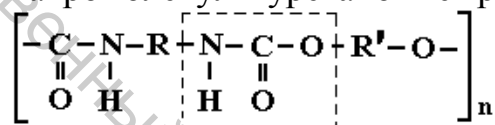
Полиамиды используют в виде волокон, пленок и наполненных пластмасс.

Полиамидные волокна широко используются наряду с другими синтетическими волокнами в производстве текстильных изделий. Они обладают высокой прочностью, устойчивостью к истиранию, гниению, действию бактерий и применяются для изготовления тканей, трикотажных изделий, шнуров, канатов, щеток, рыболовных снастей. Пленки ПА применяют для оболочек колбас, упаковки и хранения масла, жиров, мяса, рыбы и других замороженных продуктов, в качестве электроизоляционного, прокладочного и герметизирующего материала.

Из наполненных полиамидов изготавливают антифрикционные изделия: шестерни, подшипники, втулки и другие детали узлов трения с затрудненной смазкой или без нее; детали приборов и механизмов (каркасы, веретена, болты, гайки, корпуса и т.д.); трубы и шланги для бензо- и маслопроводов.

В обувной промышленности различные полиамиды находят применение в качестве клеящих материалов (полиамидные клеи), волокон для производства текстильных подкладочных материалов, ниток и др., полимерных покрытий и отделочных композиций для производства искусственных кож, производства жестких деталей низа обуви (каблуки, набойки, геленки и т.п.).

Полиуретанами (ПУ) называют высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи макромолекулы уретановые группы $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$.



Структура полиуретанов напоминает структуру полиамидов. Однако присутствие в полиуретане дополнительного атома кислорода в основной цепи увеличивает её гибкость и обуславливает более низкие температуры плавления полиуретанов в сравнении с соответствующими полиамидами.

В зависимости от природы исходных соединений в макромолекулах полиуретанов, кроме уретановых, могут содержаться и другие группы (амидные, карбамидные, эфирные). В ряде случаев число уретановых групп незначительно по сравнению с содержанием других функциональных групп, однако наиболее важные характеристики полиуретанов определяются наличием в макромолекулах уретановых групп.

Полиуретаны получают главным образом поликонденсацией ди- или полиизоцианатов с ди- или многоатомными спиртами – диолами (гликолями) и полиолами. В качестве диолов и полиолов применяют в основном простые и сложные олигоэфиры.

Различают:

- гомополиуретаны – на основе одного диизоцианата и одного гликоля;
- сополиуретаны – на основе двух диизоцианатов и одного гликоля или одного диизоцианата и двух гликолей;

- блоксополиуретаны – на основе диизоцианата и простого или сложного олигоэфира. В молекулах блоксополиуретанов возможно чередование блоков различной природы.

Если в исходных соединениях содержится по две реакционно-способные группы, то получают линейные полиуретаны, если больше двух, то образуются разветвленные и сшитые полиуретаны.

Линейные кристаллизующиеся полиуретаны применяют в качестве пластмасс, характеризующихся высокой жесткостью и небольшим влагопоглощением. Сшитые полиуретаны применяют в качестве эластомеров, пенопластов, для изготовления лаков и эмалей, волокон, клеев, искусственных кож и др. В обувной промышленности для производства деталей низа наибольшее применение нашли полиуретановые эластомеры (уретановые каучуки).

Различают следующие типы уретановых эластомеров:

- вальцуемые эластомеры – высокомолекулярные твердые уретановые каучуки линейного строения, которые перерабатываются по технологии резинового производства;

- литьевые эластомеры – жидкие низкомолекулярные полиуретаны (форполимеры, или преполимеры), перерабатываемые в твердые изделия методом жидкого формования;

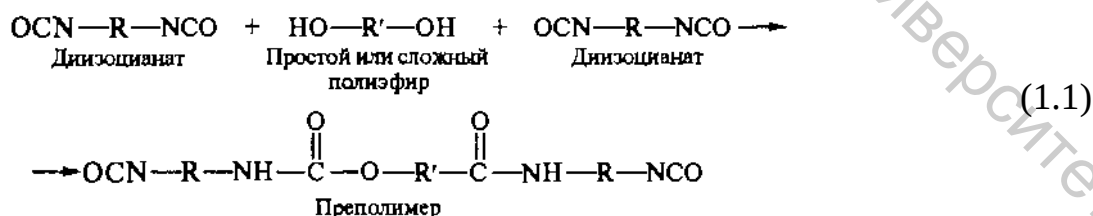
- уретановые термоэластопласты (или термопластичные полиуретаны), которые можно перерабатывать как обычные термопласты.

Наибольшее значение имеют уретановые эластомеры двух последних групп.

В производственных условиях процесс синтеза уретановых эластомеров проводится двумя методами:

- одностадийным – все компоненты смешиваются одновременно;
- двухстадийным (преполимерным) – вначале получают преполимер, который затем подвергают структурированию (отверждению).

Преполимер, или форполимер, представляет собой низкомолекулярное соединение с уретановыми группами в основной цепи и с реакционно-способными изоцианатными группами на концах молекул. Синтез преполимера происходит в результате взаимодействия олигомеров, содержащих концевые гидроксильные группы (простые или сложные олигоэфиры, олигодиендиолы; с мол. массой 1000 – 3000), с избытком диизоцианата :



Полученный преполимер называют также удлиненным диизоцианатом, или макродиизоцианатом.

На второй стадии осуществляют структурирование форполимера. Нарастивание цепи низкомолекулярного преполимера проводится путем его взаимодействия с низкомолекулярными соединениями, содержащими активные атомы водорода – водой, гликолями, аминами, аминспиртами. Преполимер превращается в полимер (с молекулярной массой 20 000 – 50 000) за счет взаимодействия концевых изоцианатных групп с удлинителями цепи с образованием уретановых или карбамидных связей.

Если диизоцианат в смеси имеется в избытке относительно гидроксильных групп, то преполимер используется для удлинения цепи не полностью. Тогда остаток диизоцианата может взаимодействовать с уретановыми группами цепи, образуя поперечные сшивки (биуретановые, аллофанатные связи), в результате чего получается сетчатый полимер с ячейками сетки практически одинакового строения.

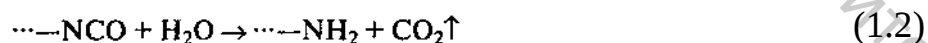
Варьируя химический состав полиуретанов путем применения олигомеров разного строения и молекулярной массы, а также различных изоцианатов, можно в широких пределах изменять структуру сетки полимеров, а, следовательно, и их физико-механические свойства.

Изменяя общее молярное соотношение групп **NCO/OH**, получают уретановые эластомеры с разными концевыми группами в макромолекулах – изоцианатными, гидроксильными или и теми и другими. Вальцуемые каучуки, синтезируемые при соотношении **NCO/OH** ≤ 1 , – линейные полимеры.

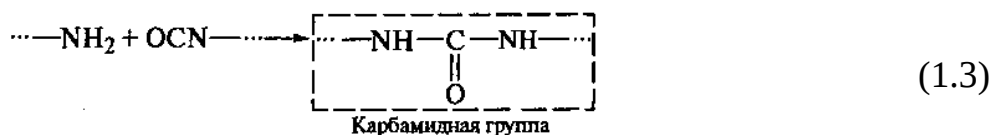
Уретановые термоэластопласты получают при большом избытке низкомолекулярных диолов, при этом общее молярное соотношение **NCO/OH** ≥ 1 . Макромолекулы уретановых эластомеров, синтезируемые с применением не большого избытка диизоцианатов, имеют слабо разветвленное строение.

Литьевые уретановые эластомеры с невысокой твердостью (ниже 65 по ТМ-2) получают с использованием низкомолекулярных триолов, в результате чего образуются трехмерные полимеры. Для получения литьевых эластомеров с более высокой твердостью применяют диамины ($H_2N-R-NH_2$) в реакции с избытком диизоцианата, в результате чего образуется значительное число поперечных связей.

Микроячеистые уретановые эластомеры (МУЭ) получают при взаимодействии диизоцианатов с олигоэфирдиолами и водой. В этом случае одновременно с основной реакцией образования полиуретана (см. формулу 1.1) протекает реакция между изоцианатными группами и водой с образованием аминных групп и выделением диоксида углерода, что приводит к порообразованию:



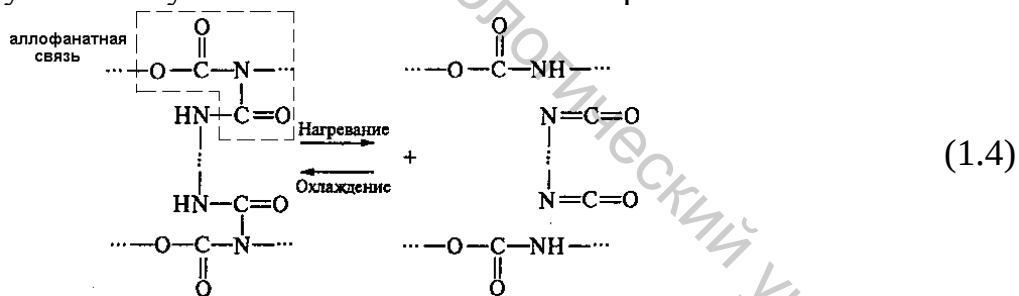
Полученные аминные группы реагируют со свободными изоцианатными группами, содержащимися в смеси, с образованием карбамидных (мочевинных) групп:



Таким образом, при получении микропористых полиуретанов одновременно протекают три химические реакции, в ходе которых происходит удлинение молекул олигоэфира через уретановые группы, вследствие чего вязкость реакционной смеси возрастает вплоть до потери ее текучести, и одновременно смесь вспенивается выделяющимся диоксидом углерода.

По структуре уретановые эластомеры являются блоксополимерами, гибкие блоки которых образованы олигомерными, а жесткие – изоцианатными, диолуретановыми, мочевиноуретановыми звеньями. В макромолекулах вальцуемых и литьевых полиуретанов фрагменты исходных олигомеров и различные функциональные группы (уретановые, сложноэфирные и др.) распределены по основной цепи статистически (нерегулярно). В уретановых термоэластопластах (блоксополимерах типа $(A-B)_n$) гибкие олигомерные и жесткие диолуретановые блоки присутствуют в виде термодинамически несовместимых микрообластей (микрофаз). Жесткие блоки (кристаллическая или аморфная фаза) агрегируются в домены, которые распределяются в матрице гибких эластичных блоков (аморфная фаза). Вследствие агрегации жестких блоков ТПУ не обладают текучестью при умеренных температурах.

Способность уретановых термоэластопластов перерабатываться как обычные термопласты объясняется тем, что участвующие в образовании поперечных связей аллофанатные и биуретановые группы термически менее стабильны, чем уретановые и карбамидные. Поэтому молекулярная сетка ТПУ при температуре переработки разрушается с установлением химического равновесия:



При охлаждении полимера равновесие реакции вновь сдвигается в сторону образования аллофанатных или биуретановых групп, формирующих молекулярные сетки.

Гибкость молекул полиуретана определяется соотношением содержащихся в них участков, образованных остатками диизоцианата и гидроксилсодержащего соединения, а также их природой. При наличии простых эфирных связей гибкость макромолекул увеличивается; при наличии ароматических колец, уретановых, мочевиновых и сложноэфирных групп – уменьшается. С увеличением гибкости макромолекул возрастают мягкость и эластичность, понижаются температуры плавления и стеклования.

Уретановые эластомеры – вещества аморфной или кристаллической структуры. Способность их к кристаллизации определяется строением и молекулярной массой олигомерного блока. Склонность уретановых эластомеров к кристаллизации снижается при уменьшении молекулярной массы олигомеров, повышении частоты (плотности) вулканизационной сетки, а также при применении олигомеров, полученных из смеси мономеров. С увеличением степени кристалличности уменьшаются растворимость, эластичность, относительное удлинение, гибкость, возрастают прочность, температура плавления и твердость. Кристаллизующиеся полиуретаны проявляют способность к волокнообразованию.

Полиуретаны по свойствам близки к полиамидам, но благодаря присутствию сложной эфирной группы, имеют повышенную химическую стойкость и адгезию, незначительную гигроскопичность. Все уретановые эластомеры характеризуются высокой износостойкостью при умеренных температурах, имеют удовлетворительные диэлектрические свойства. Они устойчивы к щелочам, разбавленным кислотам, маслам, органическим растворителям, обладают высокой атмосферостойкостью, растворяются в фенолах и муравьиной кислоте. Термостойкость полиуретанов ниже, чем у полиамидов: при 170 – 180 °С они плавятся, выше 200 °С – разлагаются. Пенополиуретаны обладают хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами, хорошей упругостью, но под действием света и окислителей в процессе эксплуатации они желтеют, становятся жесткими и хрупкими. Один из основных недостатков уретановых эластомеров, особенно сложноэфирного типа, – низкая гидролитическая устойчивость.

Литьевые эластомеры (вулколаны, байфлекс (Германия), адипрены L (США), СКУ-6 и др.) превосходят вальцуемые по механическим свойствам. Микроячеистые литьевые эластомеры, занимающие по плотности (0,2 – 0,8 г/см³) промежуточное положение между пенополиуретаном и обычными литьевыми уретановыми эластомерами, характеризуются отличной амортизационной способностью, высокой эластичностью и малой остаточной деформацией.

Термопластичные полиуретаны обладают самыми высокими показателями механических свойств из всех получаемых полиуретанов. Предел прочности при растяжении уретановых термоэластопластов составляет 30 – 60 МПа, а относительное удлинение при разрыве – 400 – 700 %. Термоэластопласты с концевыми гидроксильными группами (эстаны, авалоны (США), десмопаны, десмоколлы (Германия), УК-1 (РФ)) – линейные полимеры с молекулярной массой 15000 – 20000; термоэластопласты с молекулярной массой 30000 – 40000 (десмопаны (Германия), тексины, джекотаны (США) и др.) – слабо сшитые полимеры. В промышленности все термопластичные полиуретаны выпускаются в виде гранул.

Наибольшее применение в промышленности получили литьевые уретановые эластомеры, из которых изготавливают крупногабаритные изделия и изделия средних размеров. Термопластичные полиуретаны используют в основном для изготовления больших партий изделий малых размеров и массы. Вальцуе-

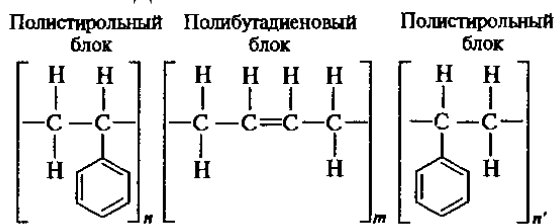
мые каучуки чаще всего применяют в производстве изделий сложного профиля.

Литьевые полиуретаны применяют для производства деталей машин, радио- и электротехнических изделий, массивных шин для внутризаводского транспорта, для изготовления штампов-матриц в металлообрабатывающей промышленности, для производства эластичной и износостойкой подошвы в обувной промышленности. В настоящее время разработана технология изготовления цельноформованных сапог из полиуретанов. Существенными преимуществами сапог из полиуретановых систем являются их высокие теплоизоляционные характеристики, износостойкость и примерно вдвое меньшая масса, чем подобных изделий из резины или ПВХ.

Термопластические полиуретаны широко используют в автомобилестроении, для изготовления волокон, пленок, искусственных кож, подошв, лаков, клеев. Пенополиуретаны эластичные (поролон) используют в качестве амортизационного, термо-, звукоизоляционного материала, в автомобиле-, вагоно-, самолетостроении, при изготовлении мебели, а также применяют для упаковки бьющихся изделий, изоляции труб, для производства хозяйственных изделий. Жесткие пенополиуретаны используют в самолето- и судостроении.

Термоэластопласты (ТЭП) – полимерные материалы, которые в условиях эксплуатации способны, подобно эластомерам, к большим обратимым деформациям, а при повышенных температурах – к течению. Термоэластопласты представляют собой блоксополимеры типа А-В-А или (А-В)_n, где А – жесткие термопластичные блоки (полистирольные, полиэтиленовые, полипропиленовые, полиакрилатные и др.), В – гибкие эластомерные блоки (полибутадиеновые, полиизопреновые, сополимерные – бутадиен-стирольные, изопрен-стирольные, этилен-пропиленовые и др.).

Для изготовления подошвенных композиций используют термоэластопласты типа А-В-А, в которых в качестве термопластичных блоков наиболее часто применяют винилароматические углеводороды (стирол и α-метилстирол), а эластомерных блоков – диеновые углеводороды (полибутадиен и полиизопрен). Структурная формула бутадиен-стирольного (дивинилстирольного) термоэластопласта имеет вид:



Благодаря расположению на концах макромолекул блоксополимера полистирольных блоков образуется специфическая структура термоэластопластов, при формировании которой полистирольные блоки вследствие их химического сродства агрегируются в надмолекулярные образования (домены), играющие роль узлов трехмерной структуры. Схематическая структура бутадиен-

стирольного термоэластопласта представлена на рисунке 1.1.

Такая структура формируется при следующих условиях. Во-первых, термопластичные блоки должны располагаться на обоих концах макромолекул блоксополимера. Во-вторых, длина термопластичного и эластичного блоков должна быть достаточно большой, иначе структура и свойства блоксополимера не отличаются от структуры и свойств статистического сополимера.



1 — полистирольные блоки; 2 — бутадиеновые блоки; 3 — полистирольные домены

Рисунок 1.1 — Схематическое изображение структуры термоэластопласта

Характерной особенностью структуры термоэластопластов является разделение фаз термопластичного и эластичного блоков. Такая структура формируется только при достаточной длине блоков и благодаря термодинамической несовместимости гомополимеров, составляющих блоки.

Такая структура термоэластопластов объясняет сочетание их эластических свойств со способностью перерабатываться подобно термопластам. При обычных температурах прочность термоэластопластов обеспечивается физическими (ван-дер-ваальсовыми) связями термопластичных блоков в доменах, а эластичность — гибкостью эластичных блоков.

Поэтому блоксополимеры обладают способностью к большим обратимым деформациям. При повышенных температурах физические связи термопластичных блоков в доменах обратимо разрушаются, освобождая макромолекулы блоксополимера, который приобретает способность к течению. Однако при этом химические связи между термопластичными и эластичными блоками сохраняются. Обратимость разрушения доменов означает возможность их восстановления при снижении температуры, в результате чего блоксополимер возвращает свои исходные свойства.

Диен-винилароматические термоэластопласты получают полимеризацией мономеров в углеводородных растворителях, например циклогексане, при температурах от 0 до 80 °С для предотвращения образования побочных продуктов (блоксополимеров типа АВ или гомополимеров).

Важной характеристикой термоэластопластов является молекулярная масса гомополимеров, составляющих блоки, и их молекулярно-массовое распределение (ММР). Формирование двухфазной структуры бутадиен-стирольных блоксополимеров, обладающих свойствами термоэластопластов, возможно лишь при массе полистирольных блоков не ниже 5000 – 10000 при молекулярной массе полибутадиеновых блоков не менее 50 000.

Термоэластопласты имеют узкое ММР (полидисперсность лежит в интервале 1,1 – 1,3), вследствие чего при формировании их структуры происходит четкое разделение термопластичных и эластичных блоков на фазы. Вследствие двухфазной структуры термоэластопласты обладают высокими показате-

лями прочности, удлинения при разрыве, истираемости и другими важными свойствами. Расширение ММР блоков приводит к увеличению их совместимости, изменению характера надмолекулярных образований и, как следствие, к ухудшению физико-механических свойств блоксополимеров.

Варьированием соотношения исходных компонентов можно в широких пределах изменять свойства термоэластопластов. Увеличение содержания полистирольных блоков при постоянной общей молекулярной массе блоксополимера сопровождается возрастанием прочности при растяжении, твердости, температуростойкости термоэластопластов и снижением их эластичности. Напротив, увеличение содержания полибутадиеновых блоков приводит к уменьшению прочности и росту удлинения при разрыве.

Кроме соотношения компонентов большое влияние на физико-механические свойства термоэластопластов оказывают молекулярная масса и степень разветвленности макромолекул. Так, достаточно высокие показатели прочности при растяжении и эластичности отмечаются у термоэластопластов на основе полистирола и каучуков, начиная с молекулярной массы блоков полистирола 7000 – 15000 и блоков каучука 20000 – 80000. У линейных бутадиенстирольных блоксополимеров усилие и удлинение при разрыве повышаются с возрастанием их молекулярной массы. При молекулярной массе $(7 - 8) \cdot 10^4$ прочность и удлинение при разрыве максимальны. При этом показатель текучести расплава значительно снижается, а при молекулярной массе свыше 10^5 происходит потеря текучести блоксополимера. Прочность при растяжении разветвленных бутадиенстирольных термоэластопластов повышается с увеличением молекулярной массы с 10^5 до $3 \cdot 10^5$. Однако в целом физико-механические свойства термоэластопластов линейного и разветвленного строения близки.

Двухфазная структура термоэластопластов обуславливает наличие двух температур их стеклования, близких по значению к температурам стеклования гомополимеров, составляющих блоки. Температура стеклования эластичных блоков (лежащая в области отрицательных температур) определяет морозостойкость термоэластопластов, а термопластичных блоков – теплостойкость блоксополимеров и температурный интервал их переработки. При этом следует отметить, что температуры стеклования гомополимеров существенно зависят от их молекулярной массы.

Морозостойкость термоэластопластов определяется не только температурой стеклования эластичного блока, но и содержанием связанного стирола. С увеличением содержания связанного стирола морозостойкость блоксополимера снижается. Тем не менее термоэластопласты обладают достаточно высокой морозостойкостью: работоспособность бутадиенстирольных и бутадиен- α -метилстирольных термоэластопластов сохраняется до $(-60)^\circ\text{C}$, изопренстирольных – до $(-50)^\circ\text{C}$. Предельная температура эксплуатации для бутадиен- и изопренстирольных термоэластопластов составляет $45 - 50^\circ\text{C}$, а для бутадиен-

α -метилстирольных – до 70 – 80 °С. По сопротивлению истиранию термоэластопласты превосходят резины на основе натурального и некоторых видов синтетических каучуков.

Основными недостатками термоэластопластов являются низкая теплоустойчивость, неудовлетворительная масло- и бензостойкость, недостаточная устойчивость к действию кислорода и озона, особенно при термомеханических нагрузках. Расплавы высокомолекулярных термоэластопластов имеют высокую вязкость, что затрудняет их переработку. Для получения подошвенных материалов с заданными физико-механическими и технологическими свойствами термоэластопласты модифицируют путем их смешения с наполнителями, пластификаторами, стабилизаторами, термопластами и другими ингредиентами.

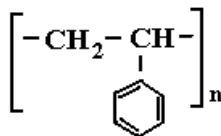
Термоэластопласты можно перерабатывать как методами, обычными для термопластов (литьем под давлением, экструзией и др.), так и методами, характерными для эластомеров – вальцеванием, каландрованием. Оптимальная температура переработки термопластов литьем и экструзией 150 – 200 °С; при более низких температурах может протекать интенсивная механодеструкция, при более высоких – окисление.

Термоэластопласты широко применяют в обувной промышленности для изготовления верха и низа обуви; в строительстве – для получения герметизирующих мастик и листов для гидро- и звукоизоляции; в производстве резинотехнических изделий, медицинских изделий, изоляционных лент, игрушек и др.

Для изготовления подошвенных композиций используют бутадиенстирольные (ДСТ), изопренстирольные (ИСТ), бутадиен- α -метилстирольные линейные (ДМСТ) и разветвленные (ДМСТ-Р) термоэластопласты. При обозначении типа термоэластопласта с блоком его гомополимеров обычно указывают содержание связанного термопласта. Например, ДСТ-30 обозначает бутадиенстирольный термоэластопласт с содержанием связанного стирола, равным 30 %.

Наилучшими резиноподобными свойствами обладают термоэластопласты, содержащие 25 – 30 % связанного стирола или 35 – 40 % связанного α -метилстирола. Эти композиции характеризуются высокими показателями предела прочности при растяжении (25,5 – 32,0 МПа), относительного удлинения при разрыве (830 – 1063 %) при сравнительно небольшом остаточном удлинении (11 – 30%) и обладают твердостью в достаточно широком диапазоне (54 – 70 у. е.)

Полистирол (ПС) – термопластичный полимер преимущественно линейного строения, полученный полимеризацией стирола блочным, эмульсионным и суспензионным способами.



Выпускаемый в промышленности полистирол характеризуется аморфной структурой. Он представляет собой твердый, блестящий, прозрачный (пропус-

кает 90 % видимого света), бесцветный, относительно хрупкий, без запаха и вкуса пластик, с плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$ и степенью полимеризации 600 – 2500. При ударе ПС издает металлический звук, этим он отличается от других полимеров. Полистирол обладает высокой водостойкостью и стойкостью к щелочам, разбавленным кислотам, спиртам, простым эфирам, но растворяется в собственном мономере, ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах и кетонах. Высокомолекулярный очищенный полистирол безвреден. ПС легко окрашивается в различные цвета, обладает отличными диэлектрическими свойствами, легко перерабатывается в изделия всеми способами, применяемыми для переработки термопластов. Недостатками ПС являются низкая теплостойкость (80°C), относительно низкая механическая прочность к ударным воздействиям и изгибу, склонность к старению под действием УФ-лучей и, как следствие этого, к помутнению, пожелтению и растрескиванию.

Изделия из аморфного ПС можно использовать при температуре до $+75^\circ\text{C}$, более высокий нагрев переводит полистирол в каучукоподобное состояние, а при температуре выше 180°C вызывает деструкцию. В пламени ПС легко воспламеняется и горит ярким сильно коптящим пламенем с запахом стирола.

Для устранения недостатков полистирола получают сополимеры стирола: Эти материалы характеризуются более высокой теплостойкостью, сопротивлением удару, стойкостью к действию растворителей, чем полистирол, и в то же время сохраняют характерные для полистирола свойства – твердость, формоустойчивость, приятный внешний вид и легкость переработки.

Сополимеризацией раствора бутадиенового или бутадиен-стирольного каучука в стироле получают **ударопрочный полистирол**. Сополимеризацией стирола с метилметакрилатом получают сополимер (**МС**), обладающий высокой прозрачностью, хорошими оптическими свойствами. Сополимеризацией стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилом получают сополимер (**МСН**) окрашенный и наполненный, который обладает хорошей рассеивающей способностью, улучшенными прочностными свойствами. Сополимеризацией стирола с акрилонитрилом получают сополимер (**САН**), который обладает более высокой теплостойкостью, прочностью при растяжении, сопротивлением к растрескиванию в агрессивных средах. Наиболее перспективным является **АБС-пластик** – тройной сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола. АБС-пластик характеризуется значительно более высокими прочностными показателями, жесткостью, стойкостью к действию динамических нагрузок.

Некоторые свойства полистирола приведены ниже:

Плотность, при 20°C , г/см^3	1,05
Температура стеклования, $^\circ\text{C}$	93
Теплопроводность, $\text{Вт/(м}^\circ\text{К)}$	0,093
Прочность, Мн/м^2 : - при растяжении,	35 – 50
- при изгибе	80 – 100
Относительное удлинение, %	1,2 – 2,0

Модуль упругости при изгибе, Гн/м ²	3,2
Ударная вязкость, кДж/м ²	1,5 – 2,0
Твердость по Бринеллю, Мн/м ²	140 – 200
Усадка при литье, %	90 – 105
Теплостойкость по Мартенсу, °С	0,4 – 0,8

Основные методы переработки полистирола – литье под давлением и экструзия. Изделия из полистирола склеивают и сваривают.

Полистирол широко применяют как литьевой конструкционный и декоративный материал, в основном для изготовления предметов широкого потребления (посуда, игрушки, упаковка для пищевой и медицинской промышленности, мебель, панели приборов бытовой электронной аппаратуры, фурнитура и др.). Важное техническое значение имеет пенополистирол. Полистирольную пленку и нити используют в электротехнике для изоляции и изготовления конденсаторов.

АБС-пластик (луран, люстран, силак, сиколлак, терлуран) – аморфный термопластичный тройной сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (назв. пластика образовано из начальных букв наименований мономеров). Химическая формула: $(C_8H_8)_x \cdot (C_4H_6)_y \cdot (C_3H_3N)_z$.

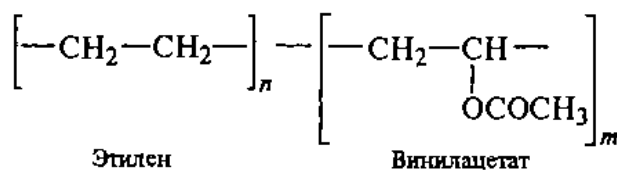
АБС-пластик содержит 5 – 25 % бутадиенового или бутадиенстирольного каучука, 15 – 30 % акрилонитрила и 40 – 60 % стирола.

Представляет собой дисперсную систему: непрерывная фаза (матрица) – статистический сополимер стирола с акрилонитрилом мол. м. 120 – 180 тыс., дисперсная фаза – бутадиеновый или бутадиенстирольный каучук с размером частиц менее 1 мкм. Частицы каучука содержат окклюдированные микрочастицы матричного сополимера и привитые к каучуку макромолекулы этого сополимера, обеспечивающие межфазное взаимодействие. Доля дисперсной фазы – 15 – 30% от массы пластика.

Основной метод получения АБС-пластиков – эмульсионная сополимеризация. В небольших количествах их получают полимеризацией в растворе, которую ведут до степени превращения мономеров не выше 60 %.

АБС-пластики – непрозрачные, обычно темноокрашенные материалы, обладающие высокими прочностью при растяжении и жесткостью, устойчивостью к действию динамических нагрузок. Они имеют высокую влагостойкость и стойкость к действию растворителей, масел, кислот и щелочей. Обладают большей твердостью и прочностью при изгибе, чем полиэтилен и поливинилхлорид. Имеют широкий диапазон эксплуатационных температур (от (–40) °С до + 90 °С). Характеризуется пониженными электроизоляционными свойствами по сравнению с полистиролом и ударопрочным полистиролом.

Механические свойства изменяются в широких пределах в зависимости от состава сополимера. Прочность и твердость повышаются при увеличении содержания акрилонитрила. Повышение содержания бутадиена увеличивает ударопрочность, в том числе при низких температурах. Увеличение содержания



СЭВА можно получать практически с любым содержанием винилацетатных (ВА) звеньев. В промышленности сополимеры с содержанием ВА-звеньев до 40 % получают сополимеризацией под давлением 100 – 300 МПа при температуре 100 – 350 °С в присутствии инициаторов. При этом чем ниже содержание ВА-звеньев, тем выше давление и температура.

С увеличением содержания ВА-звеньев затрудняется получение продуктов с высокой молекулярной массой, поэтому сополимеры с содержанием ВА-звеньев более 35 % синтезируют преимущественно в растворе при давлении 10 – 50 МПа и температуре 60 – 80 °С. Сополимеры с высоким содержанием ВА-звеньев (более 50 %) получают эмульсионным методом при давлении до 20 МПа и температуре 60 – 70 °С.

Этиленвинилацетат – это легкий и упругий материал, имеющий хорошие амортизирующие свойства. Значительно превосходит полиэтилен по прозрачности и эластичности при низких температурах, обладает повышенной адгезией к различным материалам.

Механические свойства СЭВА зависят от содержания ВА-звеньев, степени полимеризации, ММР, степени длинноцепного и короткоцепного разветвления. С увеличением содержания ВА-звеньев снижаются предел прочности при растяжении, температура размягчения, химическая стойкость, твердость и кристалличность СЭВА (при содержании ВА-звеньев 45 % кристалличность СЭВА становится равной нулю). Однако при этом возрастают плотность, относительное удлинение при разрыве, эластичность, адгезионные характеристики, масло-стойкость, устойчивость к растворителям, озону и высокой температуре. По мере увеличения содержания ВА-звеньев повышаются прозрачность СЭВА, газо- и паропроницаемость, совместимость с другими полимерами, способность к поглощению наполнителей, облегчается химическое и радиационное сшивание.

По эластичности СЭВА близки к ПВХ-пластикатам, однако сохраняют высокие показатели эластических свойств и при низких температурах. Будучи близкими по свойствам к каучукам, СЭВА обладают более высокой озоностойкостью. Сополимеры с низким содержанием ацетата обладают свойствами, близкими к свойствам полиэтилена низкой плотности. Диапазон рабочих температур СЭВА: от (–80) °С до + 55°С. СЭВА физиологически безвредны.

В зависимости от областей применения СЭВА можно разделить на следующие группы:

- твердые сополимеры, содержащие от 2 до 25 % ВА звеньев;
- эластомерные сополимеры с содержанием винилацетата от 25 до 80 %;
- сополимеры для компаундов, содержащие от 15 до 70 % ВА-звеньев;
- дисперсии, содержащие от 60 до 95 % винилацетатных звеньев.

Чаще всего используют ЭВА с 10 – 50 % содержанием винилацетата.

Одно из самых востребованных применений сополимеров ЭВА – это из-

готовление на основе этиленвинилацетата клеев-расплавов (содержание ВА 19-40 %) для полиграфической, мебельной, обувной и других отраслей промышленности. Также гибкие, выдувные изделия, шланги, обувная подошва, цельноформованная обувь. Атмосферостойкие, прозрачные пленки для теплиц, упаковки, ламинированные пленки. Покрытие бумаги и картона при производстве тары. Кроме того сополимер этиленвинилацетата нашел широкое применение и в приготовлении компаундов с другими полимерами, например, каучуком, ПВХ или полиэтиленом, а также смесей с наполнителями и добавками

Для производства подошвенных композиций используются эластомерные СЭВА, которые применяются для формования подошв, изготовления пляжных сланцев, сандалий, вкладышей для низа спортивной обуви и производства внутренних слоев двухслойных подошв. Основными преимуществами подошв из композиций на основе СЭВА по сравнению с другими подошвенными материалами являются их легкость при достаточно высоких показателях механических свойств, более высокие показатели гибкости, сопротивления истиранию и адгезионной прочности. Средние значения показателей свойств СЭВА различного назначения представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Средние показатели свойств СЭВА различного назначения

Наименование показателя	Формуемые изделия		
	Сланцы, сандалии	Подошвы	Внутренние слои подошвы
Плотность, 10^3 кг/м^3	0,18 – 0,20	0,35	0,20
Твердость по Шору, усл.ед.	44	50	35 – 40
Сопротивление раздиру, кН/м	2,5 – 3,0	5,0	3,0
Относительное удлинение при разрыве, %	190	250 – 280	180 – 200
Коэффициент расширения	1,6	1,4	1,6
Усадка при выдержке при 70°C в течение 24ч, %	2	4	2

Перерабатывают СЭВА в основном литьем под давлением и экструзией. Эластомерные СЭВА могут перерабатываться также подобно резиновым смесям.

Каучуки – являются основными ингредиентами резиновых смесей, используемых в производстве резиновых изделий (*вулканизатов*). Их широкое применение обусловлено способностью подвергаться значительным обратимым деформациям под действием небольших нагрузок, высокими газо- и водонепроницаемостью и хорошими диэлектрическими свойствами. Благодаря способности к большим обратимым высокоэластическим деформациям, которая проявляется в широком интервале температур, каучуки и резины на их основе относятся к особой группе высокомолекулярных соединений – эластомерам.

Характерными особенностями каучуков независимо от их происхождения являются:

- большая длина макромолекул и соответственно высокая молекулярная масса – около 10^4 – 10^6 ;
- гибкость молекулярных цепей и связанная с ней высокоэластичность;
- способность вулканизоваться и образовывать при этом пространственную сетчатую структуру.

По происхождению каучуки подразделяются на *натуральные* и *синтетические*. Натуральный каучук получают из млечного сока каучуконосных деревьев. Синтетические каучуки получают из низкомолекулярных органических соединений методом полимеризации (основной метод) или поликонденсации.

Все каучуки подразделяются на *ненасыщенные* (макромолекулы которых имеют двойные связи) и *насыщенные*. В строении и свойствах ненасыщенных каучуков имеется много общего. Напротив, насыщенные каучуки значительно отличаются по строению, свойствам и особенностям вулканизации как от ненасыщенных каучуков, так и друг от друга.

В зависимости от областей применения различают каучуки *общего* и *специального* назначения. К первым относятся бутадиенстирольные, бутадиеновые, изопреновые. Каучуки специального назначения применяются в основном для производства изделий, обладающих какими-либо особыми техническими свойствами: маслостойкостью, теплостойкостью, высокой газонепроницаемостью и т. п. К этой группе каучуков относятся бутадиеннитрильные, полисульфидные, кремнийорганические, бутадиенметилвинилпиридиновые, фторсодержащие, хлоропреновые, бутилкаучуки. При этом хлоропреновые каучуки все чаще применяют как каучуки общего назначения.

Характеристика наиболее важных промышленных синтетических каучуков представлена в таблице 1.6. Большинство синтетических каучуков относится к карбоцепным полимерам. Некоторые, например полисульфидные, уретановые, содержат в главной цепи макромолекулы гетероатомы.

По строению макромолекул каучуки делятся на стереорегулярные и нестереорегулярные, со статистическим и упорядоченным расположением звеньев, полярные и неполярные. В макромолекулах полярных каучуков содержатся несимметрично расположенные полярные группы и соответственно имеются несимметричные полярные связи $C-COON$, $C-CN$, $C-Cl$. При отсутствии полярных групп или симметричном расположении полярных связей (вследствие чего они уравнивают друг друга) каучуки неполярны.

Особенностью каучуков является высокая гибкость цепей при комнатной температуре, в этом отношении они значительно превосходят гибкость цепей полимеров, входящих в состав пластических масс.

Основные свойства каучуков – их прочность, эластичность, стойкость к окислению и действию различных реагентов, способность к химическим превращениям и к переработке – зависят от их состава и молекулярной структуры. Механическая прочность каучуков возрастает с ростом степени полимеризации, а, следовательно, длины макромолекул каучука, поскольку увеличивается число

контактов между ними. С увеличением молекулярной массы резко возрастает вязкость концентрированных растворов каучуков линейного строения, расширяется температурный интервал, в котором каучук сохраняет свои высокие показатели эластических свойств, возрастает прочность и эластичность каучуков и резиновых смесей. Одновременно возрастает их жесткость, что затрудняет

Таблица 1.6 – Характеристика важнейших видов каучуков

Каучук	Структурная формула	Химический состав	Специальные свойства
Натуральный	$\left[-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$	Полиизопрен	
Синтетические общего назначения			
Бутадиеновые (СКБ, СКД, СКВ и др)	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$	Полибутадиен нерегулярного (СКБ) или стереорегулярного (СКД) строения	
Изопреновые СИ	$\left[-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$	Стереорегулярный полиизопрен с высоким содержанием звеньев <i>цис</i> -1,4	
Хлоропреновые (наиритовые)	$\left[-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$	Полихлоропрен	Удовлетворительная масло- и бензостойкость
Бутадиенстирольный (СКС) или бутадиенметилстирольный (СКМС)	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}}-\text{CH}_2- \right]_n$	Сополимер бутадиена со стиролом или α -метилстиролом	
Бутилкаучук БК	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}}-\text{CH}_2- \right]_n$	Сополимер изобутилена с небольшим количеством изопрена	Высокая газонепроницаемость, стойкость к окислению, атмосферостойкость
Синтетические специального назначения			
Бутадиеннитрильные (СКН)	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2- \right]_n$	Сополимеры бутадиена с акрилонитрилом	Масло- и бензостойкость
Полисульфидные (тиокол)		Полисульфиды	Масло- и бензостойкость
Кремнийорганические СКТ		Полиорганосилоксаны	Тепло- и морозостойкость, высокие диэлектрические показатели, физиологическая инертность
Фторсодержащие СКФ		Полифторопрен, сополимеры фторолефинов, фторированные полиэфиры и др.	Тепло-, масло-, атмосферостойкость, огнестойкость, стойкость к действию агрессивных сред
Акрилатные		Сополимеры эфиров акриловой кислоты с различными непредельными соединениями	Удовлетворительная тепло- и маслостойкость

Уретановые СКУ		Полиуретаны	Высокая прочность при растяжении, износостойкость
Полиизобутилен		Полиизобутилен	Стойкость к действию агрессивных сред, высокие диэлектрические показатели

изготовление резиновых изделий. Поэтому важно регулирование роста молекулярных цепей каучуков в процессе синтеза, чтобы получить прочные каучуки с умеренной жесткостью. Расширение молекулярно-массового распределения (ММР) улучшает технологические свойства каучуков и резиновых смесей на их основе. Это объясняется тем, что низкомолекулярные фракции каучука подобно пластификаторам оказывают размягчающее действие на высокомолекулярные. Однако при большом количестве низкомолекулярных фракций снижается прочность и эластичность вулканизатов.

При большой длине боковых разветвлений молекулярной цепи существенно ухудшаются технологические свойства резиновых смесей, а также эластические и прочностные свойства вулканизатов этих каучуков.

Каучуки являются в основном аморфными полимерами и значительно отличаются от других полимеров температурами стеклования T_c и текучести T_m . У каучуков температура стеклования T_c значительно ниже комнатной. Так, для натурального каучука она составляет $(-72)^\circ\text{C}$, а температура текучести T_m равна $180 - 200^\circ\text{C}$. Таким образом, каучуки обладают высокоэластическими свойствами в значительно более широком интервале температур, чем термопластичные полимеры.

Аморфные каучуки регулярной структуры способны кристаллизоваться. По способности к кристаллизации аморфные каучуки подразделяются на две группы:

- каучуки, не кристаллизующиеся в любых условиях, в том числе в растянутом состоянии (СКС, СКН, СКВ);
- каучуки, кристаллизующиеся при охлаждении и при растяжении (натуральный, изопреновый, хлоропреновый, уретановый).

Механические свойства кристаллизующихся каучуков определяются в первую очередь наличием кристаллической фазы. Кристаллизация каучуков приводит к возрастанию их прочности, уменьшению эластичности, повышению твердости и жесткости. Высокая морозостойкость и эластичность некоторых синтетических каучуков обусловлена не только низкими температурами их стеклования, но и невысокой способностью к кристаллизации вследствие неоднородности молекулярной цепи.

Характеристика физико-механических свойств резин на основе различных каучуков представлена в таблице 1.7

Натуральный каучук – продукт растительного происхождения, содержащийся в млечном соке (латексе) каучуконосных растений или в виде отдельных включений в клетках их коры и листьев. Каучук натуральный добывают

главным образом из латекса бразильской гевеи, произрастающей преимущественно в странах Юго-Восточной Азии.

Макромолекулы каучука натурального содержат 98 – 99 % звеньев изопрена, присоединенных в положении 1,4-цис:

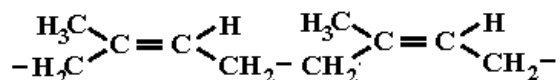


Таблица 1.7 – Характеристика свойств резин на основе различных каучуков*

Показатели свойств	Натуральный	Бутадиенстирольный	Изопреновый	Бутадиеновый**	Бутилкаучук	Этиленпропиленовый	Хлоропреновый	Бутадиеннитрильный	Уретановый	Полисульфидный	Фторсодержащий	Кремнийорганический
1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Прочность резины при растяжении												
- наполненные	X	XП	XX	У	У	У	X	У	О	П	У	П
- ненаполненные	X			П	У	П	X	П	О	П	У	П
Сопротивление раздиру	О	П	X	У	X	У	X	П	О	П	У	П
Износостойкость	X	X	X	О	У	X	X	X	О	П	У	У
Эластичность	О	У	О	О	П	X	У	У	У	П	П	П
Температурные пределы эксплуатации, °С	-60 ÷ 150	-40 ÷ 150	-60 ÷ 150	-80 ÷ 150	-30 ÷ 190	-35 ÷ 200	-35 ÷ 180	-40 ÷ 170	-15 ÷ 100	-45 ÷ 180	-45 ÷ 300	-150 ÷ 250
Атмосферостойкость	У	У	У	У	О	О	О	У	X	X	X	О
Стойкость к окислению	У	У	У	У	О	О	X	У	X	X	О	X
Маслостойкость	П	П	П	П	П	У	X	О	О	О	X	У
Стойкость к действию растворителей:												
- алифатических	П	П	П	П	П	П	X	X	X	О	X	X
- ароматических	П	П	П	П	П	П	У	У	П	О	-	X
- хлорированных	П	П	П	П	П	П	П	П	П	О	-	П

* – О – отличные; X – хорошие; У – удовлетворительные; П – плохие.

** – стереорегулярный

Остальные звенья изопрена присоединены в положении 3,4. В макромолекулах каучука натурального имеются небольшие количества кислородсодержащих функциональных групп.

Ненасыщенность каучука натурального составляет 96 %. Молекулярная масса непластифицированного натурального каучука находится в пределах от $70 \cdot 10^3$ до $2,5 \cdot 10^6$. С целью облегчения переработки каучук натуральный подвергают пластикации на вальцах в течение 4 мин, что приводит к понижению его средней молекулярной массы до $1,31 \cdot 10^6 - 0,37 \cdot 10^6$. Макромолекулы каучука натурального характеризуются высокой гибкостью.

Каучук натуральный хорошо растворяется в толуоле, ксилоле, бензине, четыреххлористом углероде, хлороформе, сероуглероде, циклогексане; в меньшей степени – в сложных эфирах, высших кетонах. Нерастворим в спиртах, ацетоне, феноле, стоек к действию воды.

Каучук натуральный аморфен при температурах выше 10°C . Длительное хранение при температурах ниже 10°C или растяжение при комнатной температуре более чем на 70 % приводят к кристаллизации натурального каучука. Вулканизаты натурального каучука кристаллизуются в условиях комнатной температуры при растяжении более чем на 200 %.

Способность натурального каучука к кристаллизации обуславливает высокую прочность при растяжении резин на его основе. При введении активных наполнителей существенно повышаются модуль упругости и сопротивление раздиру. Резины на основе натурального каучука характеризуются хорошей эластичностью, износо- и морозостойкостью, высокими динамическими свойствами, но низкой стойкостью к действию растворителей, масел, и других агрессивных сред (таблицы 1.7, 1.8).

Таблица 1.8 – Физико-механические свойства резин из натурального каучука

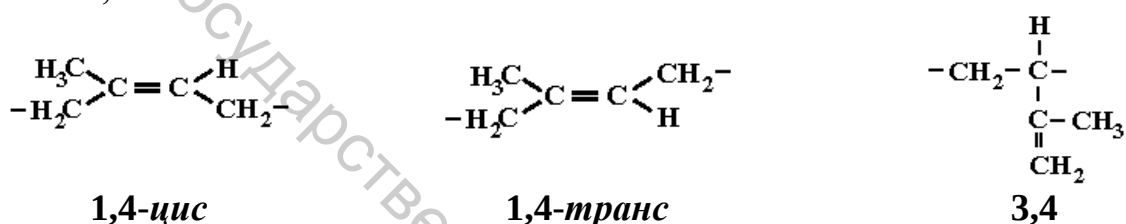
Показатели	Ненаполненный вулканизат	Наполненный вулканизат*
Прочность при растяжении, Мн/м^2		
- при 20°C	29 – 31	32 – 35
- при 100°C	18 – 21	20 – 23
Относительное удлинение, %		
- при 20°C	800 – 900	600 – 700
- при 100°C	850 – 950	700 – 750
Остаточное удлинение, %	10 – 13	28 – 33
Сопротивление раздиру, кН/м	40 – 45	130 – 140
Эластичность по отскоку, %		
- при 20°C	69 – 72	50 – 53
- при 100°C	73 – 77	62 – 64
Твердость по ТМ-2	33 – 36	55 – 57
Температура хрупкости, $^\circ\text{C}$	$(-59) \div (-61)$	$(-59) \div (-61)$
Коэффициент морозостойкости при -45°C	0,8 – 0,9	0,45 – 0,50

* - наполнитель – сажа.

Основная область применения натурального каучука – производство шин. Используется также при производстве резино-технических изделий (амортизаторы, уплотнители, прокладки, транспортные ленты и др.), клеев, резиновых изделий народного потребления (резиновая обувь, игрушки, мячи и др.), изделий санитарии и гигиены, медицинского назначения (трубки для переливания крови, зонды, перчатки), резины пищевого назначения. Значительную часть натурального каучука используют в виде латекса.

Изопреновые каучуки – продукты полимеризации изопрена ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$) в растворах. Их получают в присутствии комплексных или литиевых катализаторов.

Стереорегулярные изопреновые каучуки аналогичны по микроструктуре натуральному каучуку. Их макромолекулы состоят главным образом из звеньев структуры 1,4-*цис*; возможно также наличие небольшого числа звеньев 1,4-*транс* и 3,4:



Изопреновые каучуки с наибольшим количеством звеньев 1,4-*цис* получают при полимеризации изопрена на комплексных катализаторах.

Плотность изопреновых каучуков 0,91 – 0,92 г/см³; температура стеклования около (–70) °С; ненасыщенность составляет 95 – 98 %. Изопреновые каучуки аморфны при комнатной температуре. Подобно натуральному каучуку, они кристаллизуются при растяжении (выше 0 °С) или температурах ниже 0 °С.

Изопреновые каучуки растворимы в CCl_4 , циклогексане, бензоле, монохлорбензоле, CS_2 , толуоле; нерастворимы в спиртах, кетонах. Набухание изопреновых каучуков в ароматических маслах достигает 500 %. Изопреновые каучуки не стойки к действию концентрированных кислот и щелочей, стойки к действию воды.

Изопреновые каучуки легко смешиваются с различными каучуками, наполнителями и другими ингредиентами. Смеси на их основе хорошо каландруются, шприцуются и формуются. Клейкость смесей из изопреновых каучуков, получаемых на комплексных катализаторах, приближаются к клейкости смесей из натурального каучука; клейкость смесей из литиевых изопреновых каучуков значительно ниже.

Основной недостаток сырых резиновых смесей из изопреновых каучуков – низкая прочность при растяжении: 0,2 – 0,4 МПа (у смесей из натурального каучука – 1,5 – 2,0 МПа). Этот показатель повышают, добавляя в смеси структурирующие агенты, которые наиболее эффективны в смесях, наполненных активными сажами. Они повышают прочность смесей примерно в 5 раз и способ-

ствуют также повышению модуля упругости, эластичности и динамических свойств резин.

Изопреновые каучуки и смеси на их основе перерабатывают на обычном оборудовании резиновых заводов. В отличие от натурального каучука, изопреновые каучуки, получаемые на комплексных катализаторах, не подвергают пластикации. Продолжительность пластикации каучуков, получаемых на литиевых катализаторах, меньше, чем для натурального каучука.

Смеси из изопренового каучука изготавливают как на вальцах, так и в резиносмесителях. Склонность этих каучуков к деструкции обуславливает необходимость строгого соблюдения температурных режимов смешения: на вальцах $70 - 80^{\circ}\text{C}$, в резиносмесителе $9 - 115^{\circ}\text{C}$ (при введении структурирующих агентов $12 - 130^{\circ}\text{C}$). Смеси из изопреновых каучуков вулканизируют при температурах не выше 150°C . Благодаря способности легко растекаться в форме, они особенно пригодны для изготовления изделий методом литья под давлением.

Изопреновые каучуки применяют не только самостоятельно, но и в композициях с другими каучуками – главным образом с натуральными, бутадиенстирольным и стереорегулярным бутадиеновым. Резины на основе композиций изопренового каучука с другими каучуками по некоторым свойствам превосходят резины на основе каждого из этих каучуков.

Основные физико-механические свойства резин на основе изопренового каучука представлены в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Физико-механические свойства вулканизатов изопренового каучука, получаемого на комплексных катализаторах

Показатели	Ненаполненный вулканизат	Наполненный вулканизат*
Прочность при растяжении, Мн/м^2		
- при 20°C	28 – 32	32 – 36
- при 100°C	18 – 22	22 – 24
Относительное удлинение, %		
- при 20°C	750 – 850	720 – 800
- при 100°C	850 – 1000	850 – 920
Остаточное удлинение, %	8 – 12	26 – 32
Сопротивление раздиру, кН/м		
- при 20°C	38 – 45	100 – 115
- при 100°C	16 – 20	30 – 37
Эластичность по отскоку, %		
- при 20°C	67 – 70	48 – 53
- при 100°C	75 – 81	56 – 60
Твердость по ТМ-2	–	56 – 60
Температура хрупкости, $^{\circ}\text{C}$	–	(–59) – (–61)
Коэффициент морозостойкости при $(-45)^{\circ}\text{C}$	0,75 – 0,85	0,45 – 0,55

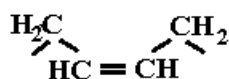
* - наполнитель – сажа.

Вулканизаты смесей изопренового каучука равноценны вулканизатам смесей из натурального каучука по большинству механических свойств. Резины из изопренового каучука, не содержащие примесей водорастворимых соединений, равноценны по диэлектрическим свойствам резинам из натурального каучука. Их удельное объемное сопротивление составляет $3,4 \cdot 10^{14}$ Ом/см, диэлектрическая проницаемость – 3,8.

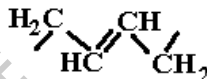
Резины на основе изопренового каучука стойки к действию ацетона, воды, этилового спирта и не стойки к действию некоторых кислот (азотной, соляной, муравьиной и др.), щелочей, минеральных масел, ароматических углеводородов. Изопреновые каучуки применяют вместо натурального каучука при изготовлении практически всех резиновых изделий: в производстве шин, резино-технических изделий, резиновой обуви, медицинских изделий, некоторых изделий народного потребления (мячи, игрушки и др.).

Бутадиеновые каучуки – продукты полимеризации бутадиена ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) в растворителях (бензоле, толуоле и др.).

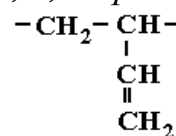
Бутадиен может полимеризоваться в положении 1,4-*цис*, 1,4-*транс* и 1,2:



1,4-*цис*



1,4-*транс*



1,2

1,4- *транс*-полибутадиен, 1,2-изотактический и 1,2 – синдиотактический полибутадиены являются кристаллизующимися пластиками белого цвета, линейного строения, способными образовывать волокна.

Эластомерами (бутадиеновыми каучуками) являются 1,4-*цис*-полибутадиен, статистический полибутадиен и блоксополимеры, содержащие менее 70 – 90 % 1,4-*транс*- или 1,2-звеньев изотактической или синдиотактической структуры.

В зависимости от природы катализатора, способа и условий полимеризации получают бутадиеновые каучуки, содержащие различные количества звеньев бутадиена конфигурации 1,4-*цис*, 1,4-*транс* и 1,2.

Бутадиеновые каучуки подразделяют на стереорегулярные и нестереорегулярные. К стереорегулярным относят бутадиеновые каучуки, синтезируемые на координационно-ионных или литийорганических катализаторах. К нестереорегулярным – синтезируемые в присутствии щелочных металлов или под действием радикальных инициаторов.

Наибольшее значение имеют стереорегулярные бутадиеновые каучуки.

В зависимости от типа катализатора полимеризации получают бутадиеновые каучуки различной микроструктуры. Например, с помощью комплексных катализаторов кобальтового или никелевого типа получают бутадиеновые каучуки, содержащие 93 – 98 % звеньев структуры 1,4-*цис*; с помощью ком-

плексных катализаторов титанового типа – бутадиеновые каучуки, содержащие 87 – 95 % звеньев структуры 1,4-*цис*; с применением литийорганических катализаторов получают бутадиеновые каучуки, содержащие 32 – 52 % звеньев структуры 1,4-*цис*. Наибольшей разветвленностью характеризуются макромолекулы литиевых, наибольшей – кобальтовых бутадиеновых каучуков.

Макромолекулы бутадиенового каучука имеют высокую гибкость, близкую к гибкости макромолекул натурального каучука. Значения молярной когезии у стереорегулярных бутадиеновых каучуков ниже, чем у натурального и других каучуков. Низкая молярная когезия и относительно высокая гибкость макромолекул обуславливают высокую подвижность молекулярных цепей бутадиенового каучука в широком интервале температур и пониженные по сравнению с натуральным каучуком температуры их стеклования.

Стереорегулярные бутадиеновые каучуки аморфны; при охлаждении каучуки, содержащие более 80 % звеньев 1,4-*цис*, кристаллизуются. Уменьшение содержания *цис*-звеньев, молекулярной массы каучука, а также вулканизация приводят к снижению скорости и степени кристаллизации.

Бутадиеновые каучуки значительно меньше поглощают воду, чем натуральный и бутадиен-стирольный каучуки, имеют более высокую газопроницаемость, характеризуются повышенной хладотекучестью. Они хорошо растворимы в хлорированных и ароматических углеводородах, циклогексане, бензине, хуже – в алифатических углеводородах. По теплофизическим свойствам бутадиеновые каучуки близки к бутадиен-стирольным каучукам. В интервале температур 20 – 160 °С их коэффициент теплопроводности практически не зависит от температуры и составляет 0,176 – 0,189 Вт/(м*К).

Бутадиеновые каучуки взаимодействуют с хлором, бромом и галогенсодержащими соединениями, легко подвергаются гидрированию в растворах в присутствии растворимых катализаторов.

Сырые резиновые смеси на основе бутадиенового каучука с трудом подвергаются вальцеванию, шприцеванию и каландрованию, имеют высокую усадку, пониженную когезионную прочность, плохую клейкость. Ингредиенты распределяются в них с большим трудом, чем в натуральном или бутадиен-стирольном каучуках. Поэтому, для улучшения технологических свойств, стереорегулярные бутадиеновые каучуки применяют главным образом в смеси с изопреновым или бутадиен-стирольным каучуками. Количество бутадиенового каучука составляет обычно 20 – 70 % от смеси каучуков. Могут также совмещаться с бутадиен-нитрильными, хлоропреновыми каучуками, бутилкаучуком.

По скорости вулканизации бутадиеновые каучуки занимают промежуточное положение между натуральным и бутадиен-стирольным каучуками.

Свойства наполненных резин на основе бутадиеновых каучуков представлены в таблице 1.10.

Саженаполненные резины из стереорегулярных бутадиеновых каучуков превосходят резины на основе других каучуков по износостойкости в широком

диапазоне температур, что объясняется: 1) повышенным взаимодействием бутадиеновых каучуков с активными наполнителями, обуславливающим высокие динамические модули резин; 2) пониженным коэффициентом трения резин их бутадиеновых каучуков, благодаря чему их истирание осуществляется по «усталостному» механизму. Они характеризуются более высоким динамическим модулем при малых деформациях и высоких скоростях деформации и температурах.

Витебский государственный технологический университет

Таблица 1.10 – Свойства наполненных резин на основе бутадиеновых каучуков и их композиций с другими каучуками

Показатели	СКД (бутадиеновый)	СКБМ* (литий-бутадиеновый)	СКВ* (калий-бутадиеновый)	СКБ* (натрий-бутадиеновый)	СКД+СКИ-3 (1:1) (бутадиеновый + изопреновый)	СКД+СКС-30АРКМ-15 (1:1) (бутадиеновый + бутадиен-стирольный)
Прочность при растяжении, Мн/м ²						
- при 20 °С	19,5 – 22	13 – 18	13 – 18	12 – 16	20 – 25	19 – 24
- при 100 °С	9 – 11,5	5,5 – 8	5 – 7	5 – 7	11 – 14	9 – 12
Относительное удлинение, %						
- при 20 °С	480 – 650	400 – 650	400 – 650	400 – 650	500 – 600	500 – 600
- при 100 °С	300 – 550	300 – 450	300 – 450	250 – 400	350 – 600	350 – 600
Остаточное удлинение, %	4 – 12	10 – 20	15 – 35	15 – 45	10 – 20	10 – 15
Сопротивление раздиру, кН/м						
- при 20 °С	30 – 55	30 – 55	30 – 55	30 – 55	70 – 100	40 – 60
- при 100 °С	20 – 45	20 – 45	20 – 40	20 – 40	40 – 60	20 – 50
Эластичность по отскоку, %						
- при 20 °С	49 – 58	37 – 45	34 – 42	30 – 34	46 – 50	38 – 50
- при 100 °С	50 – 62	42 – 50	40 – 48	38 – 42	50 – 60	50 – 55
Твердость по ТМ-2	60 – 68	58 – 62	58 – 62	58 – 62	60 – 65	60 – 65
Сопротивление росту трещин, тыс.циклов	4 – 35	2 – 30	2 – 30	2 – 30	20 – > 360	20 – 60
Истираемость, см ³						
- при 20 °С	90 – 150	220	–	340	180 – 220	180 – 220
- при 100 °С	130 – 180	290	–	600	240 – 260	240 – 260

* – нестереорегулярные бутадиеновые каучуки щелочной полимеризации.

По прочности при растяжении, сопротивлению раздиру и росту трещин резины из стереорегулярных бутадиеновых каучуков уступают резинам на основе натурального и бутадиен-стирольного каучуков. По сопротивлению тепловому старению резины из бутадиеновых каучуков уступают резинам из бутадиен-стирольных, но превосходят резины из натурального каучука. По эластичности при комнатной и пониженной температурах резины из бутадиеновых каучуков превосходят резины на основе других каучуков, а при высоких температурах – близки к резинам из натурального каучука.

По комплексу прочностных и эластических свойств резины на основе стереорегулярных бутадиеновых каучуков различных типов близки между собой и значительно превосходят резины на основе нестереорегулярных бутадиеновых каучуков.

Кристаллизация при охлаждении бутадиеновых каучуков, содержащих более 90 – 95 % звеньев 1,4-*цис*, обуславливает пониженную морозостойкость резин на их основе. Наибольшей морозостойкостью характеризуются резины из некристаллизующихся бутадиеновых каучуков, получаемых на литийорганических катализаторах и содержащих 32 – 52 % звеньев структуры 1,4-*цис*.

Резины на основе стереорегулярных бутадиеновых каучуков характеризуются низкой стойкостью к действию масел, растворителей, топлив, отличаются высокой водостойкостью. По газонепроницаемости они уступают, а по стойкости к действию ультрафиолетовых лучей и озоностойкости превосходят резины из натурального каучука. По огнестойкости близки к резинам из бутадиен-стирольного каучука.

Стереорегулярные бутадиеновые каучуки применяют для изготовления автомобильных шин, транспортерных лент, низа резиновой обуви, изоляции кабелей, морозостойких резиновых изделий, ударопрочного полистирола и др.

Бутадиен-стирольный каучук – продукт сополимеризации бутадиена и стирола. В макромолекуле бутадиен-стирольного каучука около 80 % звеньев бутадиена присоединены в положении 1,4 (*цис*- или *транс*- конфигурации), около 20 % – в положении 1,2. Содержание звеньев 1,4 зависит от температуры полимеризации: при понижении температуры доля *транс*-структуры возрастает. Содержание звеньев 1,2 от температуры полимеризации практически не зависит. Звенья стирола распределены в макромолекуле бутадиен-стирольного каучука нерегулярно. Ненасыщенность каучуков составляет 89 %.

Бутадиен-стирольные каучуки получают главным образом при температуре около 5 °С (низкотемпературные), а также при температуре около 50 °С (высокотемпературные). Соотношения бутадиен:стирол (по массе) составляют 90:10, 70:30, 50:50. Содержание связанного стирола в бутадиен-стирольных каучуках, полученных при указанных соотношениях мономеров, составляет соответственно около 8, 23 и 45 %.

Бутадиен-стирольные каучуки растворяются в ароматических и алифатических углеводородах, не стойки к действию смазочных масел, достаточно

стойки к действию кислот, кетонов. По стойкости к действию воды превосходят натуральный каучук, обладают высокой газопроницаемостью.

Резины на основе низкотемпературных бутадиен-стирольных каучуков, содержащих активные сажи, превосходят по прочностным свойствам вулканизаты высокотемпературных каучуков. С увеличением содержания связанного стирола в макромолекуле бутадиен-стирольного каучука возрастают его прочность, сопротивление раздиру, снижается деформационная способность и истираемость. Саженаполненные вулканизаты бутадиен-стирольного каучука уступают вулканизатам натурального каучука по эластичности, сопротивлению раздиру, температуростойкости, сопротивлениям многократным деформациям изгиба и растяжения, но превосходят их по сопротивлению тепловому и естественному старению и износостойкости.

Таблица 1.11 – Физико-механические свойства вулканизатов на основе низкотемпературных бутадиен-стирольных каучуков

Показатели	СКМС-30 АРК*	СКМС -30 АРКМ-27*
Прочность при растяжении, Мн/м ²	31	23
Относительное удлинение, %	680	660
Остаточное удлинение, %	14	15
Сопротивление раздиру, кН/м		
- при 20 °С	54	39
- при 100 °С	40	20
Эластичность по отскоку, %		
- при 20 °С	38	31
- при 100 °С	50	54
Твердость по ТМ-2	65	59
Температура хрупкости, °С	– 53	– 45

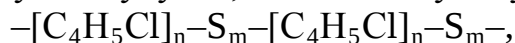
* - наполнитель – сажа.

Бутадиен-стирольные каучуки – наиболее распространенные синтетические каучуки. Основная их область применения – производство шин. Кроме того, они широко используются в производстве резино-технических изделий, обуви и других изделий народного потребления. Бутадиен-стирольные каучуки, содержащие 8 – 10 % связанного стирола, используют для изготовления изделий, эксплуатируемых при низких температурах. На основе бутадиен-стирольных каучуков изготавливают защитные резины, стойкие к воздействию γ -радиации.

Хлоропреновые каучуки – продукты гомо- и сополимеризации хлоропрена. Основной промышленный способ получения – эмульсионная полимеризация, протекающая по радикальному механизму. Выпускают хлоропреновые каучуки:

- регулированные серой и тиурамом (например, наирит НТ, СР, СРБК (РФ), неопрены GN, GS, GNA (США), байпрены 610, 710 (Германия), бутахлор

SC (Франция). Макромолекулы каучуков, имеют следующую структуру:



где $m = 2 - 8$, $n = 100 - 1000$ (в среднем на 100 звеньев хлоропрена приходится 1 атом серы).

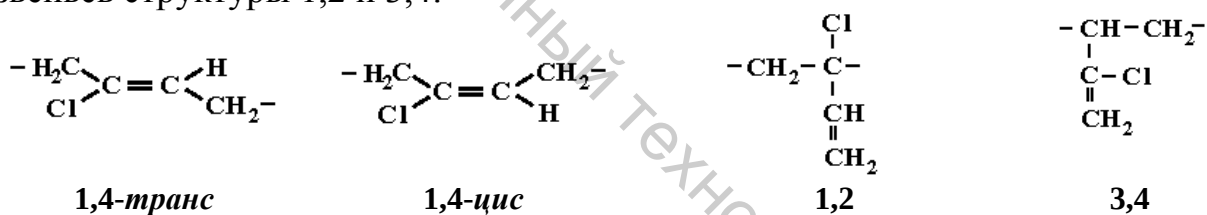
Хлоропреновые каучуки, регулированные только серой, не пригодны для переработки из-за их высокой молекулярной массы, достигающей нескольких миллионов. Добавление тиурама Е приводит к частичной деструкции каучуков по полисульфидным связям, благодаря чему получают полимеры с хорошими технологическими свойствами;

- регулированные меркаптанами (например, наириты НП, П, ПНК (РФ), неопрены W, WRT (США), байпрены 110, 210 (Германия), бутахлор МС-30 (Франция). Макромолекулы полимеров в этом случае содержат концевые сульфгидрильные группы $-[C_4H_5Cl]_n-SH$ ($n = 1000 - 5000$);

- комбинированным регулированием серой, тиурамом и меркаптанами (например, наирит КРА (РФ), неопрены GT (США)). Комбинированное регулирование приводит к получению легко обрабатываемых каучуков;

- получаемые без регулятора (например, неопрен S (США)).

Макромолекулы полихлоропрена, полученного при температуре $40^\circ C$, содержат 85 – 90 % звеньев 1,4-*транс*, 8 – 12 % звеньев 1, 4-*цис* и 2 – 3 % звеньев структуры 1,2 и 3,4:



Высокое содержание звеньев 1,4-*транс* обуславливает способность хлоропреновых каучуков к кристаллизации. С повышением полимеризации доля звеньев 1,4-*транс* уменьшается и, соответственно, снижается склонность каучуков к кристаллизации.

Молекулярная масса хлоропреновых каучуков находится в пределах 10000 – 1000000, наиболее распространенных промышленных типов – в пределах 100000 – 500000. Хлоропреновые каучуки растворяются в ароматических и хлорированных углеводородах, частично – в некоторых эфирах и кетонах. В спиртах, неорганических кислотах и щелочах они нерастворимы.

Хлоропреновые каучуки применяют как самостоятельно, так и в композициях с бутадиен-нитрильными, бутадиеновыми, бутадиен-стирольными, натуральным и синтетическим изопреновыми каучуками.

Механические свойства вулканизатов хлоропреновых каучуков определяются типом полимера (таблица 1.12). Кристаллизация хлоропреновых каучуков обуславливает высокую прочность при растяжении ненаполненных вулканизатов на их основе. Наиболее важные специфические свойства резин из хлоропреновых каучуков – масло-, бензо-, озono-, свето-, тепло- и огнестойкость.

Таблица 1.12 – Физико-механические свойства вулканизатов хлоропреновых каучуков

Показатели	Ненаполненный вулканизат на основе каучука, регулируемого		Наполненный вулканизат на основе каучука, регулируемого	
	серой и тиурамом	меркаптанами	серой и тиурамом	меркаптанами
Прочность при растяжении, Мн/м ² - при 25 °С - при 100 °С	24 – 28 13 – 15	21 – 23 12 – 15	15 – 17 7,5 – 9	19 – 22 7 – 9
Относительное удлинение, % - при 25 °С - при 100 °С	880 – 1100 550 – 700	780 – 900 500 – 680	450 – 550 320 – 400	450 – 550 300 – 400
Остаточное удлинение, %	10 – 20	10 – 15	10 – 20	10 – 15
Сопротивление раздиру, кН/м	30 – 45	25 – 35	55 – 70	55 – 65
Эластичность по отскоку, % - при 25 °С - при 100 °С	40 – 42 60 – 62	40 – 42 67 – 70	32 – 35 51 – 54	38 – 40 56 – 58
Твердость по ТМ-2	45 – 50	37 – 42	63 – 70	60 – 65
Истираемость, см ³ / (кВт·ч)	–	–	350 – 450	230 – 400
Температура хрупкости, °С	–37	(–37) ÷ (–39)	(–37) ÷ (–39)	(–37) ÷ (–39)
Остаточная деформация после сжатия на 20 % при 100 °С в течение 120 ч, %	80 – 90	35 – 40	80 – 85	45 – 53
Коэффициент теплового старения при 100 °С в течение 120 ч - по прочности при растяжении - по относительному удлинению	0,80 0,72	0,85 – 0,92 0,78 – 0,86	0,90 0,73	0,90 – 0,94 0,78 – 0,86

Хлоропреновые каучуки применяются в основном для производства резино-технических изделий (конвейерных лент, приводных ремней, уплотнительных деталей и прокладок, эксплуатируемых в контакте с агрессивными средами). Широкое применение хлоропреновые каучуки находят при изготовлении защитной оболочки и при обкладке химической аппаратуры. Из быстро кристаллизующихся полимеров изготавливают клеи, в том числе обувные. Жесткие хлоропреновые каучуки, получаемые без регулятора, применяют в обувной промышленности для изготовления креповой подошвы.

Лабораторная работа № 2

Тема: «Изучение методов переработки полимерных материалов»

Цель работы: изучить особенности процессов переработки полимерных материалов различными способами.

План работы:

1. Изучить классификацию методов переработки промышленных полимеров в соответствии с приведенной в работе таблицей 2.1.
2. Изучить сущность, особенности и технологические параметры различных способов переработки полимеров, их достоинства и недостатки.
3. На основании представленной информации и данных справочной литературы дать краткое описание наиболее распространенных способов переработки промышленных полимеров.

Методические указания к выполнению работы

1. В соответствии с лекционным курсом и представленной таблицей 2.1 ознакомиться с классификацией основных методов переработки промышленных полимеров.

В таблице 2.1 представлена классификация методов переработки полимеров по их свойствам и по параметрам самого процесса формования. Свойства полимера в условиях непосредственного получения изделия характеризуются физическим состоянием полимера (вязкотекучее, высокоэластические, твердое) и величиной вязкости расплава (раствора). Процесс формования характеризуется диапазоном давлений начиная от атмосферного и до $P \geq 50$ МПа. Как видно из таблицы, классифицируемые методы смещаются по диагонали вниз слева направо: чем больше вязкость расплава, тем выше давление при переработке (больше энергозатраты). Следует отметить, что размещение методов по ячейкам дает правильное представление о применимости того или иного метода, однако, в некоторой степени остается формальным. Так, сварка отнесена к «вязким расплавам», учитывая условия формирования сварного шва, хотя сваривают твердые материалы. То же характерно и для склеивания.

2. Используя представленную в работе справочную информацию и литературные источники, изучить сущность, особенности и технологические режимы переработки полимеров различными способами, обозначить достоинства и недостатки методов.

3. В отчете в краткой форме отразить сущность наиболее распространенных методов переработки промышленных полимеров:

- литье под давлением,
- экструзия,
- каландрование,
- прессование,
- методы формования на внутренней полости формы.

Описание может сопровождаться схематическим изображением процесса.

Таблица 2.1 – Классификация методов переработки полимерных материалов

Состояние полимера	Вязкость, η , Па·с	Давление при переработке			
		атмосферное $P = 0,1$ МПа	малое $P \leq 0,1$ МПа или вакуум	среднее $P < 50$ МПа	высокое $P > 50$ МПа
Вязкотекучее ($T > T_{тек}$):					
мономеры, олигомеры, растворы полимеров	≤ 10	полив пленок, заливка, намотка	пропитка, каширование, склеивание		
дисперсии, низковязкие расплавы	$\leq 10^2$	макание	ротационное формование пластизоль		
высоконаполненные смолы (олигомеры)	$\leq 10^3$	виброформование			
вязкие расплавы	$\leq 10^4$		сварка	экструзия, литье под давлением	
плавящиеся порошки, гранулы	$\leq 10^8$	напыление покрытий	ротационное формование	прессование реакто- и термопластов, спекание	
Высокоэластичное ($T_{ст} < T < T_{тек}$) – листы, пленки				ориентацион. вытяжка	
			каландрование, пневмоформование, горячая штамповка		
Стеклообразное ($T_{хр} < T < T_{ст}$)		металлизация, холодная штамповка			
Кристаллическое ($T_{ст} < T < T_{пл}$)		сборка			
Хрупкое ($T < T_{хр}$)		измельчение			

4. В табличной форме (таблица 2.2) дать краткую характеристику описанных способов переработки с указанием следующих признаков:

- тип перерабатываемого полимера: термопласты, реактопласты, эластомеры;
- физическое состояние полимера при переработке: вязкотекучее (расплав), жидкое в виде раствора или дисперсии, твердое, высокоэластическое, жидкий мономер и др.;
- основные технологические параметры процесса переработки: температура, давление, время, скорость, вакуум и др.;
- периодичность процесса: непрерывный или дискретный;
- применяемое оборудование;
- тиражность, форма, толщина и габариты получаемых изделий;
- достоинства и недостатки метода.

Таблица 2.2 – Характеристика методов переработки полимерных материалов

Метод переработки	Тип перерабатываемого полимера	Физическое состояние полимера при переработке	Технологические параметры переработки	Периодичность процесса	Оборудование	Достоинства и недостатки метода	Форма и размеры изделий
1	2	3	4	5	6	7	8
...							

Краткая характеристика основных методов переработки полимерных материалов

Наиболее распространенными методами переработки полимеров являются:

1. Прессование – это метод формования изделий из термопластов, реактопластов и резиновых смесей, заключающийся в пластической деформации материала при одновременном действии на него тепла и давления и последующей фиксации формы изделия. При переработке термопластов прессование применяют для изготовления деталей толщиной $> 10 - 15$ мм, если при температуре переработки материал имеет слишком высокую вязкость, а также если температура текучести близка к температуре его деструкции.

Прессование осуществляется в прессформах, конфигурация полости которых соответствует конфигурации изделия. Прессформы устанавливаются на прессах, которые создают необходимое сжимающее усилие (давление прессования). Помещенный в прессформу холодный или предварительно подогретый материал разогревается до температуры прессования и, подвергаясь под давлением прессования деформации одномерного течения, заполняет полость формы и одновременно уплотняется. Фиксация формы изделия происходит в результате: отверждения – для реактопластов; вулканизации – при прессовании резиновых смесей; охлаждения до температуры ниже температуры стеклования – для термопластов.

Основные параметры прессования: начальная температура материала и прессформы, температура прессования, удельное давление и скорость его приложения, при прессовании термопластов дополнительно температура, при которой изделие может быть извлечено из прессформы.

Различают:

- *холодное прессование* (процесс идет без нагревания);
- *компрессионное (прямое) прессование*, при котором материал загружается в открытую полость прессформы. Для снижения вязкости материала перед подачей давления или для осуществления фиксации формы изделия за счет реакции отверждения необходим нагрев. Это наиболее простой и распространенный способ, отличается сравнительно невысокой производительностью, применяется для переработки практически любых полимерных материалов;

– *литьевое прессование*, при котором предварительно размягченный (пластифицированный) материал впрыскивается из загрузочной камеры через литниковые каналы в замкнутую полость прессформы. Этим методом перерабатывают быстро отверждающиеся реактопласты и высоковязкие термопласты. Литьевое прессование более производительное, чем компрессионное, позволяет получать детали с тонкой и сложной арматурой и с повышенной стабильностью размеров, но требует более высоких удельных давлений прессования.

Прессованием можно получать изделия различной формы, разнообразных размеров и толщины. Чаще всего прессованные изделия имеют простые формы (цилиндрические, конические) с ровной гладкой поверхностью.

Основной недостаток метода – низкая производительность.

2. Литье под давлением – процесс, при котором материал переводится при нагревании в вязкотекучее состояние и затем впрыскивается под давлением в форму, где материал приобретает конфигурацию внутренней полости формы и затвердевает. Применяется для переработки термопластичных полимеров, а также реактопластов и резиновых смесей. Отличительной особенностью метода является его цикличность, что ограничивает его производительность. Осуществляют под давлением 80–140 МПа на литьевых машинах поршневого или винтового типа, имеющих высокую степень механизации и автоматизации.

К основным достоинствам литья под давлением относятся: универсальность по видам перерабатываемых пластиков, высокая производительность, высокое качество получаемых изделий, возможность изготовления деталей весьма сложной конфигурации или тонкостенных изделий, отсутствие дополнительной обработки конечного продукта (за исключением операции удаления литников), полная автоматизация процесса.

Недостатки метода: сложность и высокая стоимость литьевых машин.

К технологическим параметрам литья под давлением относятся: температура плаستيцирующего цилиндра, температура формы, удельное давление литья, продолжительность стадий цикла литья.

Литьем под давлением можно получать изделия, разнообразные по массе, конфигурации и размерам, пористые изделия с различной плотностью по сечению изделия, многослойные изделия, изделия двух и более цветов. Наиболее эффективно использование данного метода при высокой тиражности изделий.

Реактопласты льют под давлением реже, чем термопласты, однако этот метод их переработки является прогрессивным. Благодаря интенсивному перемешиванию материала в процессе формования скорость и степень отверждения материала выше, чем при прессовании. Наиболее эффективен он при производстве толстостенных деталей.

3. Экструзия – это метод формования изделий или полуфабрикатов неограниченной длины продавливанием расплава полимера через формующую головку с каналами необходимого профиля с последующим охлаждением, калиброванием и т.д. Для этого используют шнековые или червячные экструдеры.

Это один из самых дешёвых и высокопроизводительных методов переработки термопластов с высокой степенью автоматизации технологического процесса. Производительность крупных экструдеров достигает 3 – 3,5 т/ч. Ограничивающее условие – полимеры в состоянии плавления должны обладать высокой вязкостью, чтобы выходящий из формующей головки расплав не растекался, а сохранял на короткое время приданную ему форму. Недостатки метода – сложность управления процессом и высокая стоимость оборудования.

К технологическим параметрам способа относятся: температура расплава полимера в цилиндре и в головке, давление расплава в головке, частота вращения червяка, температурные режимы охлаждения сформованного экструдата.

Используется для изготовления непрерывных изделий различного профиля (трубы, ремни, шланги и др.), листов, пленок, нанесения полимерной изоляции на провода, полимерных покрытий на бумагу, картон, фольгу и др. Экструзией можно также получать многослойные изделия, вспененные изделия с поверхностью, имитирующей различные декоративные материалы.

4. Литье без давления – позволяет изготовить изделия непосредственно из мономеров или олигомеров, минуя промежуточную стадию получения полимера. Объединяет в одном технологическом процессе синтез полимера и его переработку. Так как большинство мономеров в жидком состоянии обладают низкой вязкостью, то для осуществления процесса не требуется приложения значительного внешнего давления и вполне достаточно давления в несколько атмосфер, создаваемого перекачивающим оборудованием (насосами).

Применяется для переработки как мономеров, дающих при полимеризации термопластичные продукты, так и термореактивных материалов, дающих при отверждении неплавкие и нерастворимые продукты с пространственным строением.

5. Каландрование – это процесс непрерывного формования термопластического полимерного материала при пропускании его расплава через зазор между двумя или несколькими вращающимися валиками каландра. Осуществляют на агрегатах непрерывного действия, основные частью которых является многовалковый каландр. При каландровании расплав полимерного материала проходит через каждый зазор только один раз. При этом происходит увеличение ширины ленты материала при одновременном ее утонении. В результате получают полотно (пленку) заданной толщины и ширины.

6. Формование на подложке. Применяется при создании комбинированных материалов или пленок, в первом случае – за счет пропитки основы полимерными растворами или расплавами, а во втором – отливки полимерной пленки из раствора.

7. Формование на внутренней поверхности формы. Объединяет следующие способы переработки:

– **термоформование** (вакуум- и пневмоформование) – процесс формования изделий из заготовок в виде пленки или листа, нагретых до температур вы-

сокоэластического состояния, которые приложенным усилием оформляются в изделия и затем охлаждаются при сохраняющемся усилии формования.

При *вакуумформовании* давление, необходимое для формования изделий, создается за счет разности давлений между наружным атмосферным давлением и разрежением, создаваемым в полости между листом и поверхностью формы (до 0,07 – 0,085 МПа). Диапазон толщин формуемых материалов от 0,05 до 15 мм, для вспененных материалов – до 60 мм.

Преимущества метода: рентабельный инструмент для формования, высокая производительность вакуумформовочных машин, относительно невысокая стоимость вакуумформовочных машин, что позволяет применять метод для производства небольших партий изделий, возможность переработки многослойных и вспененных материалов, а также материалов с предварительно нанесенной на них печатью, возможность получения чрезвычайно тонкостенных изделий из формуемых материалов с высокой вязкостью расплава (в то время как при литье под давлением для таких изделий требуется гранулят с низкой вязкостью расплава).

Недостатки метода: значительная разнотолщинность изделий, обусловленная различной степенью вытяжки; невозможность получения изделий сложной конфигурации; необходимость дополнительной механической обработки изделий; невозможность переработки листов толщиной более 6 мм; большое количество отходов (до 50 %) при изготовлении изделий с большой глубиной вытяжки.

При *пневмоформовании* процесс формования изделий из заготовок осуществляется сжатым воздухом.

Достоинства метода: простота технологии и машинного оформления, низкая энергоемкость, невысокая стоимость оснастки, возможность полной автоматизации процесса, универсальность по виду перерабатываемых пластмасс. Преимущество пневмоформования заключается в возможности использовать высокое давление формования (0,15 – 2,5 МПа), что позволяет получать изделия с более толстыми стенками, крупногабаритные детали. Изделия получают с небольшой разнотолщинностью, имеют четкий контур, точные размеры.

Основными недостатками метода являются: сравнительно высокие отходы полимера; длительность технологического цикла.

– **выдувное формование** – выдавливание трубчатой заготовки на экструдере и ее раздувание сжатым воздухом.

Применяется метод для получения полых и объемных изделий из термопластов – бочки, бутылки, игрушки и т. п. Изготовление пустотелых изделий раздуванием позволяет уменьшить толщину их стенки, сокращает расход дорогостоящего полимерного материала вследствие отсутствия пресс-кантов и приливов, увеличивает прочность и улучшает внешний вид продукции.

Недостаток изделий, изготовленных этим методом, в том, что все изделия обладают способностью необратимо утрачивать свою форму при повышении температуры выше температуры размягчения, что накладывает ограничения на

температурный интервал их эксплуатации. Производство изделий данным методом сопровождается образованием значительного количества отходов (до 35 %).

Технологическими параметрами процесса выдувного формования являются: давление воздуха, температура заготовки (с увеличением давления улучшается качество поверхности, снижается коробление, уменьшается время охлаждения), температура формы, время охлаждения.

– **ротационное формование** – метод изготовления тонкостенных полых изделий из порошков или паст термопластов во вращающейся форме. Заполненная порошкообразным или гранулированным материалом закрытая полая металлическая форма вращается вокруг двух и более взаимноперпендикулярных пересекающихся осей. При этом происходит распределение сырьевого материала по внутренней поверхности полости формы, а одновременный нагрев формы способствует его расплавлению с образованием тонкого монолитного покрытия в виде оболочки, которое удерживается центробежными силами и адгезией. Фиксация формы и размеров получаемого полого изделия достигается охлаждением вращающейся формы в специальной камере. При этом изделие затвердевает или желатинизируется. Охладившуюся форму останавливают, открывают и извлекают из нее изделие, которое легко отделяется от холодной поверхности.

К достоинствам метода относятся: высокая экономичность; простота изготовления по сравнению с другими методами полых крупногабаритных изделий сложной замкнутой формы и многослойных конструкций; возможность получения изделий с постоянной толщиной стенки; возможность образования отверстий в стенке изделий или точное изменение толщины стенки за счет изменения теплопроводности стенки формы; отсутствие отходов материала и затрат на дополнительную механическую обработку готовых изделий; отсутствие внутренних напряжений в готовых изделиях; отформованные изделия имеют гладкую поверхность без сварных швов, снижающих прочность изделий. При этом наиболее прочными являются углы и кромки изделия, которые обладают наименьшей прочностью при раздувном и пневмовакуумном формовании.

Ротационное формование относится к высокопроизводительным процессам, уступая по производительности лишь литью под давлением, выдувному и экструзионному формованию. Причем, в ряде случаев экономически целесообразно использование ротационного формования для получения партий изделий, насчитывающих всего несколько штук. К недостаткам метода следует отнести большую длительность технологического цикла изготовления изделий.

Ротационное формование производится на установках непрерывного или периодического действия, состоящих из неподвижной части (стол, на котором осуществляется замыкание и размыкание форм, туннельная печь и охлаждающая камера) и подвижной части (установка для двухосного вращения форм). Изменяемыми технологическими параметрами процесса ротационного формования являются: частота вращения формы вокруг главной (горизонтальной) оси $N_{г\text{л}}$ и вокруг вторичной (вертикальной) оси $N_{в}$; соотношение частот вращения

вокруг этих осей $M = N_{\text{гл}} / N_{\text{в}}$; температура нагрева формы $T_{\text{ф}}$ и время нагрева $t_{\text{н}}$; объемные характеристики порошка.

8. Формование на внешней поверхности формы методом намотки.

Намотка – процесс формования полых изделий путем укладки армирующего материала, пропитанного полимерным связующим на оправку с последующим отверждением полученной заготовки и снятием ее с оправки

9. Штамповка – метод изготовления изделий различной конфигурации из предварительно полученных заготовок термопластичных или термореактивных материалов (пленок, листов, пластин, блоков получаемых литьем, прессованием, литьем под давлением или экструзией). Штампование осуществляется в устанавливаемых на прессах или специальных машинах штампах-формах, состоящих из пуансона, матрицы и прижимного устройства.

Суть процесса заключается в следующем: заготовки нагревают до температуры, при которой они переходят в высокоэластическое состояние, затем закрепляют их при помощи прижимной рамы по контуру матрицы и формируют изделия в результате вытяжки, изгиба или сжатия размягченных заготовок пуансоном (при давлении между пуансоном и матрицей $0,05 - 2,5 \text{ Мн/м}^2$). При охлаждении сформованное изделие затвердевает и извлекается из пресс-формы. В тех случаях, когда материал заготовки способен к большим вынужденным высокоэластическим деформациям, штампование возможно и без нагревания.

Для штамповки применяют сравнительно недорогие оснастку и оборудование. Наиболее целесообразные области применения штамповки – производство тонкостенных и крупногабаритных изделий. Штампы с жесткими пуансоном и матрицей применяют для формования изделий с переменной толщиной стенки или с рельефной поверхностью. Способ формования в таких штампах наиболее дорогой, так как их оформляющие элементы должны быть строго сопряжены. Применяют также способы штамповки, в которых заготовку протягивают жестким пуансоном через заменяющее матрицу протяжное кольцо. При штамповке изделий с небольшой глубиной вытяжки, на одну из поверхностей которых необходимо нанести мелкий рисунок, пуансон или матрица могут быть эластичными (из губчатой или очень мягкой монолитной резины).

10. Спекание – метод получения полых изделий из термопластов, основанный на спекании порошкообразного материала в форме. Заполненную материалом закрытую форму помещают в печь, где материал, соприкасаясь с горячими стенками формы, оплавляється и образует на внутренней поверхности формы спекшуюся заготовку определенной толщины. По окончании спекания форму извлекают из печи, оставшийся нерасплавленным материал высыпают в бункер, а форму с заготовкой вторично устанавливают в печь для дополнительного оплавления и глянцевого внутреннего изделия. Затем форму охлаждают, при этом размеры изделия вследствие его усадки несколько уменьшаются, и оно легко извлекается из формы.

При спекании можно в широких пределах изменять толщину изделия, ко-

торая определяется температурой процесса и временем пребывания материала в печи. Спекание осуществляют при 200 – 450 °С (в зависимости от природы материала). Длительность одного цикла, помимо природы материала, определяется также объемом изделия и толщиной его стенки. Метод спекания не требует применения сложного оборудования, легко автоматизируется. Основной его недостаток – сравнительно низкая производительность. Этим методом изготавливают контейнеры, баки, ванны, лодки, игрушки и др. Объем изделий колеблется от 16 см³ до 5 м³, толщина стенок 0,4 – 30 мм. Спекание целесообразно использовать в производстве изделий, выпускаемых мелкими партиями.

11. Отлив пленок – применяется для производства полимерных пленок. При этом методе раствор полимера соответствующей концентрации постепенно выливают на движущийся с постоянной скоростью металлический пояс, на поверхности которого происходит образование непрерывного слоя полимерного раствора. При испарении растворителя в контролируемом режиме на поверхности металлического пояса происходит образование тонкой полимерной пленки. После этого пленка снимается простым отслаиванием.

12. Прядение волокон – метод получения синтетических волокон из расплава или растворов (сухое и мокрое прядение) полимера, при котором полимер протекает через многоканальный мундштук (фильеру), представляющий собой пластину с очень мелкими отверстиями для выхода волокон и выходит оттуда в виде непрерывных тонких монопилей. При контакте с холодным воздухом происходит мгновенное затвердевание нитей и затем твердые нити наматываются на катушки. Диаметр получаемой монопилей зависит от скорости, с которой расплавленный полимер проходит через фильеру, и от скорости, с которой монопилей вытягивают из фильеры и сматывают на катушки.

13. Ориентационная вытяжка. Полимерные пленки, листы, ленты из аморфных или кристаллических термопластичных полимеров при нагревании подвергаются вытяжке – деформированию в одном (одноосная вытяжка) или двух (двухосная вытяжка) направлениях. В результате внутри растягиваемого полимерного тела идут процессы перестроения и ориентация макромолекул вдоль осей ориентации.

Для одноосной вытяжки применяют специальные растягивающие аппараты, состоящие из системы двух роликов А и В, вращающихся с различными скоростями. Ролик В вращается в 4 – 5 раз быстрее ролика А. Полимерный материал (волокно, нить) последовательно пропускают через ролик А, растягивающую шпильку и ролик В. Так как ролик В вращается с большей скоростью, чем ролик А, то полимерный материал вытягивается под нагрузкой, задаваемой шпилькой. Вытяжка полимера осуществляется в зоне между шпилькой и роликом В. Далее вытянутая полимерная нить наматывается на бобину. Несмотря на то, что в процессе вытяжки происходит уменьшение диаметра нити, её прочностные свойства в значительной степени улучшаются вследствие ориентации макромолекул параллельно оси волокна.

4 ТЕМАТИКА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

Учитывая незначительный объем аудиторных часов по дисциплине, основная часть планируемого к изучению материала в соответствии с учебной программой курса отводится на самостоятельное изучение студента. С целью наиболее полного усвоения теоретического материала по изучаемой курсу и в соответствии с рейтинговой системой оценки знаний для успешного прохождения итоговой аттестации по учебной дисциплине для студентов предусмотрено выполнение индивидуальных заданий. Индивидуальные задания выполняются в форме письменных расширенных ответов на два базовых вопроса по изучаемому курсу. Первый вопрос предусматривает рассмотрение отдельных теоретических положений о химическом составе, строении и свойствах полимеров, сущности физико-химических процессов, происходящих при переработке различных полимеров. Второй вопрос предполагает углубленное изучение современных методов и способов переработки полимерных материалов.

Тематика индивидуальных заданий представлена ниже. Номер варианта индивидуального задания по дисциплине выдается преподавателем.

Индивидуальные задания по дисциплине выполняются в тетрадях или на листах формата А4 в рукописном или печатном виде. Ответы на вопросы индивидуальных заданий должны быть четкими, полными и по существу поставленного вопроса. При подготовке к ответу рекомендуется изучить вопрос по нескольким литературным источникам. План изложения материала при ответе на вопрос студент разрабатывает самостоятельно. При необходимости ответ может сопровождаться формулами, таблицами и иллюстрациями в виде схем, рисунков, графиков. По тексту ответа в обязательном порядке необходимо указывать ссылки на источники представленной информации. Ссылки на используемые литературные источники в тексте ответа указываются цифрой в квадратных скобках. В конце задания приводится список используемой литературы. Номер ссылки на литературу по тексту ответа должен соответствовать порядковому номеру литературного источника в общем списке.

Индивидуальные задания должны быть разборчиво подписаны с указанием фамилии, имени и отчества автора, его группы, курса, факультета, номера варианта. При возникновении затруднений при выполнении задания студенты должны обратиться за консультацией к преподавателю. Все индивидуальные задания выполняются студентами до начала экзаменационной сессии и сдаются на проверку преподавателю. При оценке качества выполнения индивидуальных заданий учитывается точность, полнота и содержательность ответа, количество используемых литературных источников. Задания, выполненные не в полном объеме, возвращаются на доработку. Студенты, не выполнившие индивидуальное задание, к сдаче зачета по дисциплине не допускаются.

Вариант 1

1. Конфигурация и конформация макромолекул. Виды конформаций макромолекул полимера. Гибкость полимерной цепи. Факторы, влияющие на гибкость цепи.

2. Подготовительные процессы при переработке различных видов полимеров: измельчение, гранулирование, смешение и др. Технологические параметры основных процессов подготовки полимерных композиций к переработке.

Вариант 2

1. Разновидности надмолекулярных структур аморфных полимеров. Их характеристика и влияние на свойства полимеров.

2. Способы механической обработки изделий из полимерных материалов. Сущность, характеристика и технологические параметры процессов механической обработки.

Вариант 3

1. Сущность технологического процесса полимеризации промышленных полимеров. Виды и основные этапы процесса цепной полимеризации.

2. Сущность, достоинства и недостатки метода каландрования. Технологические параметры процесса и применяемое оборудование.

Вариант 4

1. Особенности протекания процессов ступенчатой полимеризации. Промышленные способы проведения полимеризации полимеров.

2. Сущность, достоинства и недостатки метода литья под давлением. Технологические параметры процесса и применяемое оборудование.

Вариант 5

1. Сущность и особенности протекания процессов поликонденсации. Промышленные способы поликонденсации полимеров.

2. Сущность, технологические параметры, достоинства и недостатки метода вакуумформования.

Вариант 6

1. Агрегатные, фазовые и физические состояния полимеров. Понятие о фазовых переходах. Влияние физического состояния на переработку и эксплуатацию полимеров.

2. Процессы сварки и склеивания изделий из пластмасс. Напыление, металлизация и тиснение полимерных изделий.

Вариант 7

1. Механизм и кинетика кристаллизации полимеров. Факторы, влияющие на способность к кристаллизации. Структурное и механическое стеклование. Факторы, влияющие на температуру стеклования, температуру текучести и температуру плавления полимеров.

2. Сущность, достоинства и недостатки различных методов прядения полимерных волокон.

Вариант 8

1. Реакции деструкции полимеров. Основные типы деструкции полимерных материалов.

2. Сущность, достоинства и недостатки метода экструзии. Технологические параметры процесса и применяемое оборудование.

Вариант 9

1. Теплофизические свойства полимеров. Показатели теплофизических свойств и их значение для переработки полимерных материалов. Термическая стабильность полимеров.

2. Сущность, достоинства и недостатки метода ротационного формования. Технологические параметры процесса и применяемое оборудование.

Вариант 10

1. Принципы модификации свойств полимеров. Состав полимерных композиций. Изменение свойств полимеров при введении пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов, сшивающих агентов, красителей и других ингредиентов.

2. Сущность, достоинства и недостатки метода пневмоформования. Технологические параметры процесса и применяемое оборудование.

Вариант 11

1. Особенности механических свойств полимеров. Показатели прочностных свойств полимеров, методы их оценки.

2. Сущность, разновидности, достоинства и недостатки метода прессования. Технологические параметры процесса и применяемое оборудование.

Вариант 12

1. Деформационные свойства полимеров. Взаимосвязь деформационных свойств полимеров с их фазовым и физическим состоянием. Особенности де-

формационного поведения аморфных и кристаллических полимеров. Понятие о состоянии вынужденной эластичности полимеров.

2. Сущность, область применения, достоинства и недостатки метода вспенивания.

Вариант 13

1. Реологические свойства полимерных материалов: вязкостные, высокоэластические и релаксационные. Их влияние на переработку полимеров.

2. Сущность, достоинства и недостатки метода экструзионно-выдувного формования.

Вариант 14

1. Технологические свойства полимеров: усадка, влажность, стабильность, физические характеристики полимеров в твердом состоянии. Их влияние на процесс переработки полимерных материалов.

2. Сущность, достоинства и недостатки переработки термопластов методом спекания.

Вариант 15

1. Разновидности надмолекулярных структур кристаллических полимеров. Характеристика различных структурных образований и их влияние на свойства полимеров.

2. Сущность, достоинства и недостатки метода формования на подложке, отлива пленок.

Вариант 16

1. Реакции сшивания полимеров. Сущность и практическое значение процессов вулканизации и отверждения полимерных материалов. Реакции функциональных групп, внутримолекулярных перегруппировок. Стабилизация полимеров.

2. Физико-химические основы переработки полимеров. Особенности методов переработки термопластов и реактопластов.

Вариант 17

1. Влияние структуры полимеров на их свойства. Классификация полимерных материалов, основанная на их механическом поведении: волокна, пластики, эластомеры.

2. Характеристики литьевых методов переработки полимерных материалов (литье под давлением и без давления).

5 ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

1. Классификация промышленных полимеров по происхождению и химическому составу.
2. Классификация промышленных полимеров по строению макромолекул.
3. Классификация промышленных полимеров по поведению при нагревании и полярности.
4. Основные способы получения синтетических полимеров. Отличительные особенности процессов полимеризации и поликонденсации.
5. Конфигурация и конформация макромолекул полимера. Виды конформаций макромолекул полимеров.
6. Гибкость цепи макромолекулы. Факторы, влияющие на гибкость цепи.
7. Особенности упорядоченного состояния полимеров. Способность полимеров к кристаллизации.
8. Типы надмолекулярной структуры аморфных и кристаллических полимеров.
9. Химические реакции деструкции полимеров. Их значимость при переработке полимеров.
10. Химические реакции сшивания полимеров. Их значимость при переработке полимеров.
11. Агрегатные, фазовые и физические состояния полимеров. Взаимосвязь между агрегатным и фазовым состоянием полимеров. Понятие о фазовых переходах.
12. Особенности физического состояния аморфных и кристаллических полимеров. Понятия о температурах стеклования, текучести и плавления полимеров.
13. Механические свойства полимеров: прочность и деформация. Показатели свойств и методы их определения. Взаимосвязь деформационных свойств полимеров с их фазовым и физическим состоянием.
14. Теплофизические, диэлектрические и оптические свойства полимеров. Химическая стойкость.
15. Технологические свойства полимерных материалов.
16. Сущность, этапы и основные параметры технологических процессов переработки полимеров.
17. Физико-химические основы переработки полимерных материалов.
18. Классификация методов переработки полимерных материалов.
19. Состав полимерных композиций. Принципы модификации свойств полимеров.
20. Сущность и технологические параметры подготовительных операций переработки полимеров.

21. Характеристика методов переработки полимерных материалов, находящихся в вязкотекучем состоянии.
22. Характеристика методов переработки полимерных материалов, находящихся в высокоэластичном состоянии.
23. Характеристика методов переработки полимерных материалов, находящихся в стеклообразном и кристаллическом состоянии.
24. Характеристика методов получения изделий с использованием растворов и дисперсий полимеров.
25. Методы заключительной обработки изделий из полимерных материалов.

6 ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский, А. А. Введение в физико-химию полимеров. / А. А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – Москва : Научный мир, 2009. – 384 с.
2. Аскадский, А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров. / А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев. – Москва : Химия, 1983. – 248 с.
3. Бортников, В. Г. Основы технологии переработки пластических масс : учеб. пособие для вузов. / В. Г. Бортников. – Ленинград : Химия, 1983. – 304 с.
4. Говарикер, В. Р. Полимеры / В. Р. Говарикер, Н. В. Висванатхан, Дж. Шридхар. – Москва : Наука, 1990. – 396 с.
5. Дрозд М. И. Основы материаловедения : учеб. пособие / М. И. Дрозд. – Минск : Выш.шк., 2011. – 431 с.
6. Зуев, В. В. Физика и химия полимеров : уч. пособие / В. В. Зуев, М. В. Успенская, А. О. Олехневич. – СПб : СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
7. Карабанов, П. С. Полимерные материалы для деталей низа обуви / П. С. Карабанов, А. П. Жихарев, В. С. Белгородский. – Москва : КолосС, 2008. – 167 с.
8. Крыжановский, В. К. Производство изделий из полимерных материалов / В. К. Крыжановский, М. Л. Кербер, В. В. Бурлов. – СПб. : Профессия, 2004. – 464 с.
9. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров. / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. – Москва : Высшая школа, 1988. – 312 с.
10. Основы технологии переработки пластмасс : учебник для вузов. / С. В. Власов, Л. Б. Кандырин, В. Н. Кулезнев и др. – Москва : Мир, 2006. – 600 с.
11. Переработка полимеров и композитов в твердой фазе : учебное пособие / Г. С. Баронин, А. М. Столин, М. Л. Кербер, В. М. Дмитриев. – Тамбов : Изд-во Тамбовского гос. техн. университета, 2009. – 140 с.

12. Савельянов, В. П. Общая химическая технология полимеров. / В. П. Савельянов. – Москва : Академкнига, 2007. – 336 с.
13. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения : уч. для вузов / Ю. Д. Семчиков. – Москва : Издат. центр «Академия», 2003. – 368 с.
14. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов : учебное пособие. / В. Е. Галыгин, Г. С. Баронин, В. П. Таров, Д. О. Завражин. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 180 с.
15. Сутягин, В. М. Общая химическая технология полимеров : учебное пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2007. – 195 с.
16. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – Москва : Изд-во «Химия», 1968. – 536 с.
17. Технология полимерных пленочных материалов и искусственной кожи : Учебник для техникумов / Л. Е. Добрынина, Н. О. Нипот, Л. М. Порватова, Б. В. Холоденко. – Москва : Легпромбытиздат, 1993. – 336 с.
18. Шварц, О. Переработка пластмасс / О. Шварц, Ф.-В. Эбелинг, Б. Фурт. – СПб. : Профессия, 2005. – 315 с.
19. Швецов, Г. А. Технология переработки пластических масс. / Г. А. Швецов, Д. У. Алимова, М. Д. Барышникова. – Москва : Химия, 1988. – 512 с.
20. Энциклопедия полимеров. В 3-х томах. – Москва : Советская энциклопедия, 1972.