

**В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов,
А. Д. Паниматченко, Ю. В. Крыжановская**

ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебно-справочное пособие

Под общей редакцией проф. В.К. Крыжановского

Издание второе, исправленное и дополненное

Санкт-Петербург

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ПРОФЕССИЯ

2005

УДК 678.01:53

ББК 35.71 я2

К85

К85 Технические свойства полимерных материалов: Учеб.-справ. пособие / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. — 2-е изд., испр. и доп. — СПб.: Профессия, 2005. — 248 стр., ил.

ISBN 5-93913-093-3

В книге рассмотрены основные разновидности современных промышленных полимерных материалов, их деформационно-прочностные и термомеханические свойства. Приведены современные сведения по тепло- и химической стойкости, горючести пластмасс, их электрическим, триботехническим, виброакустическим характеристикам, а также перерабатываемости материалов.

Практическая направленность издания поможет специалистам полимерной отрасли правильно выбирать и эффективно перерабатывать материалы. Книга будет полезна студентам профильных специальностей высших и средних специальных учебных заведений.

УДК 678.01:53

ББК 35.71 я2

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 5-93913-093-3

© Крыжановский В. К., Бурлов В. В.,
Паниматченко А. Д., Крыжанов-
ская Ю. В., 2005

© Изд-во «Профессия», 2005

Содержание

Предисловие ко второму изданию	5
Введение	6
1. Полимеры и пластмассы	8
1.1. Полимеры (основные понятия)	9
1.2. Пластмассы	16
1.2.1. Наполнители	17
1.2.2. Пластификаторы	22
1.2.3. Смазки и реологические добавки	23
1.2.4. Пигменты и красители	24
1.2.5. Стабилизаторы и ингибиторы	24
1.2.6. Отвердители	25
1.2.7. Антистатики и антисептики	26
2. Основные разновидности промышленных полимеров и пластмасс	28
2.1. Полиэтилен	28
2.2. Полипропилен	32
2.3. Фторопласты	33
2.4. Полистиролы	35
2.5. Поливинилхлорид	37
2.6. Полиметилметакрилат	38
2.7. Полиамиды	39
2.8. Полиформальдегид	40
2.9. Полимеры с повышенной теплостойкостью	42
2.10. Сложные полиэфиры	44
2.11. Ненасыщенные полиэфирные смолы (НПЭ)	45
2.12. Эпоксидные смолы (ЭС)	46
2.13. Фенопласты (ФФП)	47
2.14. Аминопласты	48
2.15. Кремнийорганические полимерные материалы	49
3. Армированные полимерные материалы	51
3.1. Особенности процесса армирования	52
3.2. Разновидности наполнителей	53
3.3. Типы структур армирования	58

3.4. Основные особенности технологии	58
3.5. Свойства полимерных армированных пластиков	64
4. Прочность и долговечность	69
4.1. Общие понятия	69
4.2. Вязкоупругость и релаксация	71
4.3. Долговечность	76
4.4. Прочность и деформируемость в статических условиях	78
4.4.1. Растяжение	79
4.4.2. Сжатие	82
4.4.3. Изгиб	84
4.4.4. Кручение и срез	86
4.5. Прочность в динамических условиях	88
4.5.1. Циклические напряжения	88
4.5.2. Ударная прочность	91
5. Влияние условий эксплуатации на прочность полимерных материалов	94
5.1. Температура окружающей среды	94
5.2. Влажность	100
5.3. Агрессивные среды	103
6. Твердость	107
7. Термомеханические свойства	111
8. Теплофизические свойства	120
8.1. Дилатометрические свойства	120
8.2. Теплофизические коэффициенты	124
9. Термо-, тепло- и морозостойкость	130
10. Электрические свойства	135
10.1. Диэлектрическая проницаемость	135
10.2. Диэлектрические потери	137
10.3. Электрическая проводимость	140
10.4. Электрическая прочность	144
11. Внешнее трение и изнашивание	147
11.1. Параметры трения и изнашивания	148
11.2. Трибопласты	149
11.2.1. Антифрикционные полимерные материалы (АПМ)	149
11.2.2. Удельная мощность трения	154
11.2.3. Фрикционные полимерные материалы (ФПМ)	155
12. Акустические свойства	158
12.1. Акустические характеристики	158
12.2. Акустические материалы	159
13. Горючесть пластмасс	168
14. Перерабатываемость полимерных материалов	174
14.1. Термопласты	174
14.2. Реактопласты	182
Список литературы	187
Основные условные обозначения	189
Используемые сокращения	191
Приложения	193

Предисловие ко второму изданию

Первое издание книги получило одобрение специалистов не только полимерной промышленности, но и высшего и среднего технического образования. Большое количество откликов и значительный интерес читателей к данной теме послужили стимулом для авторов к продолжению работы по совершенствованию отдельных разделов пособия. Во втором издании сохраняется исходная структура, в которую внесен ряд дополнений.

Расширена первая часть (главы 1–3), где приводится типология полимеров и полимерных материалов и кратко охарактеризованы основные разновидности промышленных пластмасс с расшифровкой стандартных обозначений их марок. Сюда же вошли сведения по ряду новых, получивших развитие и, соответственно, спрос, марок сополимеров и смесевых полимерных материалов с улучшенными свойствами.

Основная часть книги, освещающая комплекс физико-механических и релаксационных свойств, термомеханическое поведение пластмасс, их теплофизические, акустические и триботехнические особенности, дополнена сведениями по горючести полимеров, их поведению в агрессивных средах и эксплуатационными характеристиками.

В главу по перерабатываемости термопластов вошли сведения по пресс-материалам.

Во втором издании книги расширен перечень приложений. Приводятся новые данные по индивидуальным функциональным свойствам полимеров, приведены современные торговые названия отечественных и зарубежных материалов, уточнен перечень производителей сырья стран СНГ.

Краткие пояснения позволяют читателю увереннее давать оценку материалу и выбирать пластмассы, наиболее полно отвечающие техническим условиям эксплуатации разнообразных изделий из полимерных материалов.

Все конструктивные замечания и пожелания читателей будут с признательностью восприняты авторским коллективом.

Введение

Полимерные материалы обладают комплексом характеристик, которые при умелом их использовании обеспечивают эффективные эксплуатационные свойства изделий и рентабельность их производства. К основным достоинствам пластмасс относятся:

- а) высокая технологичность, благодаря которой из производственного цикла можно исключить трудоемкие и дорогостоящие операции механической обработки изделий;
- б) минимальная энергоемкость, обусловленная тем, что температуры переработки этих материалов составляют, как правило, 150–250 °С, что существенно ниже, чем у металлов и керамики;
- в) возможность получения за один цикл формования сразу нескольких изделий, в том числе сложной конфигурации, а при производстве погонажных продуктов вести процесс на высоких скоростях;
- г) практически все процессы переработки полимерных материалов автоматизированы, что позволяет существенно сократить затраты на заработную плату и повысить качество изделий.

Вследствие перечисленных особенностей полимерные материалы получили исключительно широкое распространение и эффективно используются практически во всех отраслях мирового хозяйства. Не удивительно, что мировой объем производства пластмасс к 2005 году составил более 200 млн тонн.

Основными производителями пластмасс являются США, Япония, Германия, Корея и Китай.

Около 90% всего производства полимерных материалов приходится на несколько разновидностей крупнотоннажных пластиков. Выпуск полиолефинов,

полиэтилена низкой и высокой плотности (ПЭНП и ПЭВП) и полипропилена (ПП), составляет от 35 до 45% общего объема производства, от 11 до 20% — доля поливинилхлорида (ПВХ), 9–13% приходится на полистирольные пластики, от 2 до 7% — на полиамиды. До 4% характеризуется доля эпоксидных смол, ненасыщенных полиэфиров, полиэтилентерефталата (ПЭТФ), поликарбоната (ПК), полиацеталей.

В настоящее время в России отмечается интенсивный рост как производств пластмасс, так и выпуска изделий из них. В этом процессе весьма активное участие принимают специалисты, которым нередко остро необходима справочно-методическая литература, позволяющая оценить свойства пластиков и выбрать наиболее подходящий из них. Обнаружить такую литературу на полках книжных магазинов практически невозможно, поскольку она не издавалась более десяти лет.

Цель данной книги — восполнить пробел в обозначенной области. Она содержит не только справочные данные и стандартизованные свойства пластмасс, но и учебно-методические сведения, облегчающие профессионалам-практикам, а также студентам полимерных и технических специальностей обоснованный выбор материала.

1. Полимеры и пластмассы

Термин «полимерные материалы» является обобщающим. Он объединяет три обширных группы синтетических материалов, а именно: полимеры, пластмассы и их морфологическую разновидность — *полимерные композиционные материалы* (ПКМ) или, как их еще называют, армированные пластики. Общее для перечисленных групп то, что их обязательной частью является полимерная составляющая, которая и определяет основные термдеформационные и технологические свойства материала. Полимерная составляющая представляет собой органическое высокомолекулярное вещество, полученное в результате химической реакции между молекулами исходных низкомолекулярных веществ — мономеров.

Полимерами принято называть высокомолекулярные вещества (*гомополимеры*) с введенными в них добавками, а именно стабилизаторами, ингибиторами, пластификаторами, смазками, антирадами и т. д. Физически полимеры являются гомофазными материалами. Они сохраняют все присущие гомополимерам физико-химические особенности.

Пластмассами называются композиционные материалы на основе полимеров, содержащие дисперсные или коротковолокнистые наполнители, пигменты и иные сыпучие компоненты. Наполнители не образуют непрерывной фазы. Они (дисперсная среда) располагаются в полимерной матрице (дисперсионная среда). Физически пластмассы представляют собой гетерофазные изотропные материалы с одинаковыми во всех направлениях физическими макросвойствами.

Полимерные армированные материалы являются разновидностью пластмасс. Они отличаются тем, что в них используются не дисперсные, а армирующие, то есть усиливающие наполнители (волокна, ткани, ленты, войлок, монокристаллы), образующие в ПКМ самостоятельную непрерывную фазу. Отдельные разновидности таких ПКМ называют слоистыми пластиками. Такая морфология

позволяет получить пластики с весьма высокими деформационно-прочностными, усталостными, электрофизическими, акустическими и иными целевыми характеристиками, соответствующими самым высоким современным требованиям.

1.1. Полимеры (основные понятия)

Главная особенность полимеров [1] заключается в специфическом цепном строении молекул, состоящих из многократно повторяющихся структурных группировок (звеньев).

Звенья представляют собой низкомолекулярные вещества (мономеры), молекулы которых способны в определенных условиях к последовательному соединению друг с другом в результате химической реакции синтеза. Таким образом, между собой звенья соединены в цепи химическими связями.

Макромолекулой принято называть молекулу полимера, молекулярная масса (ММ) которой определяется степенью полимеризации мономеров, то есть числом (n) мономерных звеньев с молекулярной массой (M) в единичном звене:

$$n \cdot M = \text{ММ}.$$

В зависимости от значений M и n молекулярная масса полимеров может изменяться в весьма широких пределах от $3 \cdot 10^2$ до $5 \cdot 10^6$ единиц.

Принято следующее, в определенной мере условное, разделение полимеров по величине молекулярной массы:

- *олигомеры* — $\text{ММ} < 5 \cdot 10^3$;
- *полимеры* — $5 \cdot 10^3 < \text{ММ} \leq 5 \cdot 10^5$;
- *сверхвысокомолекулярные полимеры* — $\text{ММ} > 5 \cdot 10^5$.

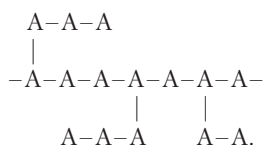
Ко второй группе принадлежит абсолютное большинство разновидностей полимеров.

Свойства олигомеров существенно зависят от молекулярной массы и, следовательно, от степени полимеризации. Зависимость свойств полимеров от числа мономерных звеньев в цепи значительно меньше. Основные физические параметры полимеров (прочность, теплопроводность, dilatометрические характеристики, характеристические температуры) остаются практически постоянными. Молекулярная масса влияет на реологические показатели их расплавов, на термдеформационные и ряд эксплуатационных свойств. Она существенно зависит от способа получения полимеров, то есть от оборудования и технологии их синтеза. В связи с этим при описании физико-химических свойств полимеров значение молекулярной массы дается в сравнительно широких пределах, например, для ПЭНП — $(1,9-4,8) \cdot 10^4$ [2].

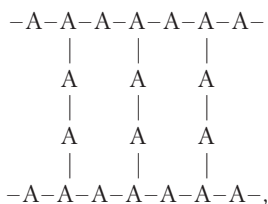
Молекулярно-массовое распределение (ММР) отражает неоднородность полимера по размерам цепей и, следовательно, по молекулярной массе составляющих его макромолекул.

Значение ММР напрямую зависит от технологии производства полимера, характеризующейся энергетическими различиями условий химической реакции соединения мономерных звеньев (не одинаковая на разных участках аппарата синтеза температура, длительность реакции, давление). Любой промышленный полимер представлен набором отдельных фракций, состоящих из макромолекул, отличающихся молекулярной массой. Так, в ПЭНП со средней ММ = 50 000 присутствуют фракции макромолекул с ММ в 20 000, 30 000, 70 000 и даже 100 000.

Процентное соотношение фракций в объеме полимера оказывает существенное влияние на комплекс его свойств. Чем уже ММР, то есть чем меньше полидисперсность полимера, тем уже дисперсия значений его свойств и определеннее его технологические и эксплуатационные характеристики. По физической организации макромолекулы подразделяются на линейные, схематически обозначаемые $-A-A-A-A-A-$, и разветвленные, имеющие боковые ответвления,



Если соседние макромолекулы соединены химическими связями или цепями по схеме:



то такая структура называется сетчатой или сшитой.

Соответственно полимеры с той или иной физической организацией макромолекул называются линейными, разветвленными или сетчатыми.

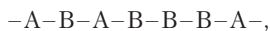
Физическая организация макромолекул полимеров формирует важнейшие понятия, определяющие доминантные особенности полимеров, а именно *термопластичность* и *терморективность*.

Термопластичные полимеры (термопласты) состоят из макромолекул, соединенных между собой только физическими связями. Энергия разрыва физических связей невелика и составляет от 12 до 30 кДж/моль. При нагревании физические

связи исчезают, при охлаждении — восстанавливаются. Энергия разрыва химических связей, соединяющих мономерные звенья в цепную макромолекулу, многократно превышает указанные значения и составляет 200–460 кДж/моль. Поэтому при нагревании термопластов до температуры плавления физические связи исчезают, а химические — ковалентные — сохраняются, и, следовательно, сохраняется неизменным химическое строение полимера. При охлаждении и затвердевании такого расплава физические связи и основные физические свойства термопластичного полимерного вещества восстанавливаются. Таким образом, термопласты, во-первых, допускают формование изделий из расплава с его последующим охлаждением и затвердеванием и, во-вторых, могут перерабатываться многократно. Это, в свою очередь, позволяет возвращать в производственный цикл отходы производства, брак, изделия, утратившие потребительскую ценность.

Термореактивные полимеры (реактопласты) состоят из макромолекул, соединенных поперечными ковалентными, то есть химическими связями. Образовавшаяся сетчатая химическая структура необратима. Нелимитированное нагревание сетчатых полимеров приводит не к расплавлению, а к разрушению пространственной сетки, сопровождающемуся термодеструкцией. С точки зрения практики это означает, что реактопласты допускают лишь однократную переработку в изделия, которые формируются в результате химической реакции отверждения. Технологические и иные отходы производства практически не рециклируются. Вместе с тем сетчатая молекулярная структура придает полимерам ряд особых свойств, не наблюдаемых у термопластов. Так, густосетчатые термореактивные полимеры, например, полиэпоксиды, характеризуются повышенными значениями модуля упругости, твердости и теплостойкости; редкосетчатые реактопласты, основными представителями которых являются эластомеры, обладают значительной и обратимой деформативностью, стойкостью к истиранию и повышенным коэффициентом трения.

Сополимеры содержат в основной макроцепи звенья из двух или более различных мономеров. Если звенья, например, двух мономеров А и В соединены в макроцепи беспорядочно



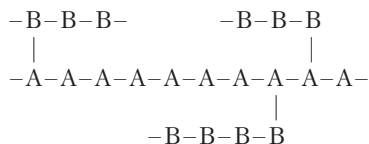
то такой сополимер (соолигомер) называется *статистическим*.

Если звенья мономеров А и В сгруппированы в отдельные чередующиеся блоки



то такой сополимер называется *блоксополимером* (блоксоолигомером).

Если блоки одного из мономеров присоединены в виде ветвлений к макроцепи, составленной из другого мономера



то такой сополимер (соолигомер) называется *привитым*.

Сополимеризация позволяет изменять свойства получаемых полимеров в весьма широких пределах, направленно формировать те или иные характеристики. Например, введение в макроцепь фторолефина звеньев или блоков этилена приводит к получению материала, который в отличие от фторопласта (ФП) приобретает способность плавиться и, следовательно, перерабатываться в изделия подобно ПЭ. При этом сополимер сохраняет ряд свойств, характерных как для ФП (повышенная по сравнению с ПЭ теплостойкость, низкий коэффициент трения и другие), так и приобретает ряд характеристик ПЭ (технологичность, универсальность применения). Примером более сложного сополимера является АБС-пластик, получаемый сополимеризацией стирола с акрилонитрилом и бутадиеном. Благодаря ряду ценных свойств АБС-пластики широко применяются в автомобилестроении.

В результате действия межмолекулярных сил в полимерах возникает *надмолекулярная структура* (НМС). Чем больше гибкость макромолекул, тем глубже протекает в полимере процесс формирования НМС и тем разнообразнее ее морфология.

Гибкие макромолекулы могут образовывать надмолекулярные микрообъемы с анизотропными свойствами, называемые кристаллитами. У макромолекул с малой подвижностью способность к формированию кристаллитов, как разновидности НМС, либо ограничена, либо полностью отсутствует. По этому признаку полимеры, в достаточной степени приближенно, подразделяются на три группы:

1. Кристаллизующиеся полимеры. В них содержание кристаллических НМС составляет более 70%.
2. Частично кристаллизующиеся, содержащие кристаллическую фазу в количестве 25–60%.
3. Аморфные полимеры. В них кристаллическая НМС либо отсутствует полностью, либо ее содержание измеряется единицами процентов.

Полимеры с высокой подвижностью линейных макроцепей способны к образованию развитой кристаллической структуры (например, ПЭВП, ПП, ФП, ПФ и некоторые виды полиамидов).

Полимеры с разветвленным строением макромолекул, то есть с затрудненной подвижностью линейных макроцепей образуют аморфно-кристаллическую структуру. Например, ПЭНП, в главных цепях которого присутствуют многочисленные ответвления, может содержать до 70% аморфной фазы.