

И.И. Осовская

**Применение и переработка
полимеров**

**ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ПРИМЕНЕНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Санкт-Петербург-2017

МИНИСТЕРСТВО науки и высшего образования Российской
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧЕРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

И.И. Осовская

Применение и переработка полимеров

**Полимерные материалы.
Применение и переработка**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Санкт-Петербург-2017

УДК 541.64
ББК 35.71я 7
О 35

Осовская И.И., Полимерные материалы. Применение и переработка : учебное пособие / ВШТЭ СПбГГУПТД . СПб., 2017. – С.89.

Учебное пособие содержит способы получения, применение и основное оборудование для переработки полимерных материалов. Содержит материал, необходимый для изучения дисциплин «Технология полимеров», «Переработка и применение полимеров».

Рекомендовано для бакалавров и магистров, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология»,

Рецензенты: д-р техн. наук, профессор Смолин А.С.; канд. хим. наук, доцент Тамм Л.А.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебного пособия.

Редактор и корректор
Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2017, поз.54

Подп. к печати 29.03. 17 Формат 60х84/16. Бумага тип №1. Печать офсетная. Печ.л. 5,6; уч.-изд.л. 5.6 Тираж 25 экз. Изд. № 54. Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна. 198095, СПб., ул. Ивана Черных,4.

© Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна. 2017

© Осовская И.И, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
1. Современные проблемы химии полимеров.....	7
2. Полимерные материалы. Применение и переработка.....	14
2.1. Применение полимеров в качестве сорбентов.....	14
2.2. Производство и применение пластмасс	20
2.2.1. Классификация пластмасс.....	20
2.2.2. Характеристика компонентов пластмасс	
2.2.2.1. Наполнители пластмасс.....	22
2.2.2.2. Пластификаторы.....	32
2.2.2.3. Стабилизаторы.....	32
2.2.2.4. Антиоксиданты.....	33
2.2.2.5. Пигменты и оксиданты.....	35
2.2.3.6. Специальные добавки.....	36
3. Композиционные материалы и методы переработки полимерных материалов.....	39
3.1. Основные понятия и определения.....	39
3.2. Классификация композиционных материалов.....	41
3.3. Области применения композиционных материалов.....	44
3.4. Классификация методов переработки полимерных материалов	45
4. Основное оборудование для переработки полимерных материалов.....	48
4.1. Экструзия.....	48
4.2. Литье под давлением.....	51
4.3. Каландрирование.....	52
4.4. Горячее прессование.....	53
4.5. Завершающие методы.....	54

5. Применение полимеров в производстве волокон.....	55
5.1. Общие понятия о волокнах.....	55
5.2. Классификация волокон.....	58
5.3. Основные стадии получения химических волокон.....	59
6. Лаки и краски.....	65
6.1. Общие понятия.....	65
6.2. Компоненты лакокрасочных материалов.....	67
6.3. Основные показатели ЛКМ.....	74
7. Эластомеры.....	75
7.1. Общие понятия.....	75
7.2. Классификация ингредиентов резиновой смеси.....	77
8. Недостатки в полимерной промышленности и пути их устранения и развития отрасли.....	79
9. Экологические аспекты получения, применения и переработки полимеров.....	82
Заключение.....	86
Библиографический список.....	89

Введение

Современные полимерные материалы, в первую очередь композитные материалы (КМ) являются основой создания самых разнообразных изделий бытового и технического назначения, науки, спорта, туризма, медицины и многих других областей применения. Давно прошло время, когда основными материалами были только металл, камень, керамика, древесина, текстиль из природных волокон. Технический прогресс был бы невозможен без создания новых материалов с заданными функциональными свойствами. Название «композит» происходит от слова *composito*(лат.) – сочетание, составление, соединение. Слова армирующий композит – происходят от слов *armo*(лат.), *armato*(греч.) – укреплять, вооружать. Слово «матрица» - (непрерывный, связующий компонент) от слова *matrix*(лат.) – источник, начало, матка. Полимерные вещества внедрились во все сферы человеческой деятельности - технику, здравоохранение, быт. Ежедневно мы сталкиваемся с различными пластмассами, резинами, синтетическими волокнами. Полимерные материалы обладают многими полезными свойствами: они высокоустойчивы в агрессивных средах, хорошие диэлектрики и теплоизоляторы. Некоторые полимеры обладают высокой стойкостью к низким температурам, другие - водоотталкивающими свойствами и так далее.

Недостатками многих высокомолекулярных соединений является склонность к старению и, в частности, к деструкции - процессу уменьшению длины цепи и размеров молекул. Деструкция может быть вызвана механическими нагрузками, действием света, теплоты, воды и особенно кислорода и озона. Процесс уменьшения цепи идёт за счёт разрушения связей С-С и образования радикалов, которые в свою очередь, способствуют дальнейшему разрушению полимерных молекул.

Полимерные молекулы представляют собой обширный класс соединений, основными отличительными характеристиками которых являются большая молекулярная масса и высокая конформационная гибкость цепи. Можно с уверенностью сказать, что и все характеристические свойства таких молекул, а также связанные с этими свойствами возможности их применения обусловлены вышеуказанными особенностями.

1.Современные проблемы химии полимеров

Основными в современной технологии синтеза полимерных материалов являются нижеследующие задачи.

1. Разработка новых полимеров и композиционных материалов:
 - исследование состава, структуры, свойств новых полимерных материалов;
 - исследование технологических свойств и областей применения новых материалов;
 - исследование поведения новых материалов при эксплуатации.
2. Разработка технологических процессов производства существующих полимерных материалов:
 - переход от периодических процессов к непрерывным;
 - изменение механизма синтеза;
 - изменение способов обработки и переработки продуктов.
3. Разработка технологических процессов производства новых полимерных материалов:
 - модификация существующей технологии для производства новых полимерных материалов;
 - создание новой технологии синтеза новых материалов.
4. Усовершенствование существующих технологических процессов:
 - повышение производительности путем модернизации оборудования и интенсификации процесса;
 - улучшение (модификация) качества продукции;
 - снижение затрат на выпуск продукции и утилизацию отходов.
5. Разработка отдельных элементов технологических процессов:

- разработка методов аналитического контроля;
- разработка аппаратного оформления процесса;
- разработка методов автоматического регулирования и управления
- разработка принципиально новых аппаратных решений технологии синтеза и переработки полимерных материалов, кратко рассмотрим эти задачи.

Ключевой проблемой современной химической технологии получения полимерных материалов продолжает оставаться проблема «структура - свойство». Она составляет предмет исследования ряда частично перекрывающихся научных дисциплин - физики полимеров, механики полимеров, реологии полимеров, полимерного материаловедения и других. Несмотря на крупные достижения в области теории строения высокомолекулярных соединений, большинство технических достижений по созданию новых полимеров и композиционных материалов базируется на экспериментальных исследованиях. Особенно это относится к многообразным композиционным материалам, компоненты которых часто подбираются на основании самых общих рассуждений.

В ходе исследований оценивается комплекс реологических, физико-химических, механических свойств, возможность переработки на стандартном и нестандартном оборудовании. Сами эти исследования увязывают с условиями синтеза полимерных материалов. Используя обратную связь и своевременно корректируя условия синтеза на основании данных о перерабатываемости, можно довести разработку нового материала до успешного конца и, наоборот, если эта стадия исследования проводится отдельно, самостоятельно, то очень велика вероятность неудачи. Неправильный выбор методики оценки технологических свойств или

неправильно выбранные ориентиры для сравнения могут свести на нет весьма перспективные разработки.

Задача материаловедения заключается в исследовании поведения новых полимерных материалов при эксплуатации в различных условиях.

Разработка технологических процессов производства новых полимерных материалов.

При разработке новых полимерных материалов обычно стремятся использовать уже имеющуюся технологию или хотя бы часть уже известных элементов полимеризационного процесса. Это экономит время разработки и средства. Очень показателен в этом отношении следующий пример. Ударопрочные смеси полистирола с каучуком получали смешением на вальцах или в смесителях тяжелого типа еще до Второй мировой войны. В середине 50-х годов в США появились патенты по привитой сополимеризации стирола на растворенный в нем каучук. Однако эти процессы получения ударопрочного полистирола были очень дорогими и сложными. И только после того как стало ясно, что для синтеза УПС можно, с небольшими изменениями, использовать существовавшие, хорошо отработанные технологические процессы непрерывной блочной и суспензионной полимеризации, началось бурное развитие нового производства, превратившегося в крупнотоннажное.

Усовершенствование полимеризационных процессов бывает направлено, прежде всего, на повышение производительности и снижение производственных затрат. Повышения производительности технологической линии можно достигнуть двумя путями:

- модернизацией оборудования;
- ускорением собственно полимеризационного процесса за счет повышения концентраций реагирующих мономеров, повышения

температуры реакции, использования более активных катализаторов или инициаторов и т. п.

В целом возможен комбинированный подход, предполагающий одновременно оба пути.

Модификация полимерных материалов с целью придания им новых специальных характеристик, или изменение баланса свойств, может осуществляться разными приемами, как на стадии синтеза, так и на любой последующей стадии обработки или переработки материала. Особенно большие возможности имеются в том случае, когда на основе базового полимера готовятся разнообразные композиции, содержащие наполнители, модификаторы, пластификаторы и т. п.

Резко возросшие во всем мире за последние годы требования к охране окружающей среды и экономии электроэнергии остро поставили очень важный для химической промышленности вопрос об утилизации химических отходов. При этом изменились представления об экономичности тех или иных решений. Например, сжигание отходов еще совсем недавно считалось чуть ли не наиболее приемлемым выходом из положения и проектировщики обычно закладывали в проекты установки для сжигания отходов. Однако если учесть, что на сжигание нужно расходовать энергию, и вместо жидких или твердых отходов появляются нежелательные продукты сгорания, то этот способ явно малоэффективен.

Разработка аналитического контроля полимеризационного процесса является ключевой задачей. От степени его информативности зависит уровень управления технологического процесса. Кроме того, информативность аналитического контроля во многом определяет качество и объем лабораторных и опытных работ, предшествующих созданию процесса. Для постадийного контроля технологического процесса нужны **экспресс-**

методы, в противном случае результаты анализа нельзя будет своевременно использовать для регулирования технологического процесса.

При синтезе полимеров для его характеристики приходится использовать большое количество методов оценки структуры, состава, неоднородностей различного состава, остатки мономера, ММР, показатель текучести расплава полимеров для оценки реологических свойств.

В комплексной программе разработки технологии синтеза полимерного материала ведущее место отводится разработке ее аппаратного оформления. Практически любой существующий процесс получения полимерного материала представляет собой комбинацию стандартных и нестандартных, т.е. специально сконструированных, аппаратов. Использование нестандартного оборудования допускается только в исключительных случаях. Так, нестандартное оборудование нужно тогда, когда стандартное не удовлетворяет требованиям, сформулированным при разработке процесса.

Одной из форм технологических исследований являются поисковые разработки. Именно с них начинается любая разработка нового технологического процесса и новых полимерных материалов. Поисковыми работами называют исследования, направленные на поиски вариантов осуществления конкретных процессов, определяемых сформулированным техническим заданием. В целом для поисковых работ характерен исключительно низкий коэффициент полезного действия, так как большая часть таких работ заканчивается полной неудачей. Тем не менее, поисковые исследования начинаются с анализа литературы и составления критического обзора по теме. Необходимую информацию можно получить из следующих источников: научных монографий, периодической литературы, патентной литературы, диссертаций, научно-популярных изданий, технических

бюллетеней и других. Критический анализ информации позволяет наметить ряд путей к решению поставленной задачи. Однако прежде чем приступить к исследованию в лаборатории, специалисты разрабатывают схему логически возможных вариантов синтеза полимеров, включая уже описанные в литературе. Обычно для выбора наилучшего варианта проводится экспертная оценка группой ведущих специалистов, которые в своей работе руководствуются технологическими, экономическими и другими критериями.

Содержание лабораторных технологических исследований

Перед технологами, приступающими к разработке полимерного процесса, стоит задача использовать технологически приемлемые материалы и методы их очистки и контроля. Поэтому важной стадией в процессе синтеза полимерных материалов является подготовка сырья. Стадию подготовки сырья можно считать технологически отработанной в лаборатории, если:

- отработаны режимы синтеза в технических растворителях;
- разработаны технически и экономически обоснованные методы очистки реагентов и условия их хранения;
- разработаны методы аналитического контроля исходного сырья, установлены допустимые концентрации примесей, выявлено воздействие этих примесей в различных концентрациях на процесс синтеза;
- достигнуты статистически воспроизводимые результаты по скорости реакции, выходу продукта, содержанию в нем примесей, по его качественным показателям на укрупненной лабораторной установке;
- установлены количественные критерии активности и эффективности катализатора или инициатора;

- определено содержание примесей в реакционной среде и в продукте после завершения процесса синтеза и отработаны методы выделения и очистки продукта;
- разработаны способы утилизации побочных продуктов;
- определены материальные балансы всех стадий;

По выпуску полимерных материалов Россия значительно отстаёт от развитых стран мира. Это приводит к снижению эффективности хозяйства страны в целом. В этой связи стратегия управления ускорением научно-технического прогресса состоит в том, чтобы быстро и целеустремленно вести научные исследования, проектные и конструкторские разработки, которые обеспечат создание и освоение принципиально новых технологий и оборудования по выработке полимерных материалов разного назначения. Есть и другие пути решения этой важной задачи.

2. Полимерные материалы. Применение и переработка

2.1. Применение полимеров в качестве сорбентов

Сорбция - поглощение газов, паров или твёрдых веществ из растворов твердыми телами или жидкостями.

Десорбция – процесс удаления адсорбированного вещества с поверхности адсорбента.

Гистерезис - это наличие разных величин сорбции и десорбции при одном Р/Р_о.

Сегмент – это кусок макромолекулы. состоящий из нескольких мономерных остатков.

Полимеры у которых наблюдается интенсивное тепловое движение звеньев называется гибкими, (полиэтилен.полипропилен) -для них характерно 5-6 мономеров. Полимеры. у которых повороты одной части цепи от другой затруднены называется жесткоцепными (ПВХ, ПВХ, Ц) -для них характерно 10-12 мономеров.

Сегментальная подвижность - это независимое движение сегментов вследствие теплового движения, которое может быть более или менее ограниченным.

Температура стеклования - это температура перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластичное (для целлюлозы -это 220 ° С при влажности 6 % - это 150 ° С).

Релаксация напряжений - понижение напряжения в цепях вследствие ослабления водородных связей (внутри и межмолекулярных). Энергия водородных связей - 4-6 ккал/моль.

Время релаксации - это время, в течение которого это напряжение

уменьшается. Рассмотрим методы формирования пористой структуры полимеров.

Поры – это пустоты «пустоты» или полости в твердых телах

Пористость – это свойство твердого тела, обусловленное их структурой, в частности, надмолекулярной структурой. Пористость формируется в процессе изготовления образца.

Существует ряд методов получения пористых материалов, в том числе пористых полимеров, которые используют и в процессе синтеза полимеров, и в процессе формирования готовых изделий.

1. Термическая обработка компактного материала, сопровождающаяся удалением из него летучих продуктов или даже кристаллогидратной воды. Так получают пористые активные угли. Термической обработкой различных полимеров получают высокопористые угли(например, продукты пиролиза поливинилхлорида).

2. Введение в полимер специальных веществ – порофоров, которые при определенных условиях разлагаются с образованием газообразных продуктов, вызывающих «раздувание пара».

3. Насыщение полимера газом (обычно азотом) под высоким давлением (около 20 МПа) с последующим снятием давления. Это один из способов получения губчатых ячеистых резин (например, губки).

4. Введение в мономеры суспензий органических или неорганических твердых веществ с определенными размерами частиц с последующим их удалением из готового полимера.

5. Проведение синтеза полимера или формирования изделия в присутствии растворителя с последующим его удалением не растворителем, после чего в полимере остаются полости достаточно больших размеров, ранее занятых растворителем. Однако при этом нужно учесть, что при

температурной сушке возникают усадочные напряжения, приводящие к возникновению «стягиванию» структурного каркаса, т.е к усадке всего материала. В результате усадочных напряжений в процессе высыхания тело может сжиматься в 8-20 раз. При этом в пористых телах происходит сближение стенок пор, а в некоторых случаях – полное их закрывание.

Существенное влияние на усадочные явления оказывает природа тела, его прочность, жесткость, эластичность. Для предельно жестких материалов (пористые силикатные стекла, керамика) усадочные явления практически отсутствуют в то время, как наибольшие обратимые усадки наблюдаются у полимеров находящихся в вязкоэластичном состоянии.

Отсюда следует вывод: для получения высокопористой структуры в процессе удаления растворителя полимерный каркас должен быть как можно менее эластичным. Это достигается инклюдированием или введением большого числа поперечных связей, не пластифицирующих полимер. Инклюдирование или последовательная замена хороших растворителей на плохие. Этот метод применяется для получения рыхлых полимеров, например для разрыхления целлюлозы. Пористая структура получается всегда при выливании раствора полимера в хорошем растворителе в осадитель.

6. Лиофильная сушка (вымораживание)

Активированные угли получают карбонизацией твердых органических материалов и окислением образовавшегося угля-сырца кислородом воздуха, водяным паром, оксидом углерода (IV) или другими активирующими реагентами при температуре 700-1000°C. В результате такой активации часть органического материала выгорает, а остаток превращается в уголь, отличающийся развитой пористой структурой и поэтому обладающий огромной внутренней поверхностью. В технологии водоподготовки активированный уголь может применяться в виде порошка

при углевании или в виде гранул при фильтровании через угольные фильтры. Первый способ не требует больших капитальных затрат, но характеризуется избыточным расходом угля. Применение угольных фильтров сопровождается понижением доз расходуемого угля, саморегулированием процесса и лучшими условиями труда, однако требует больших капитальных затрат.

Несмотря на ряд преимуществ метода адсорбции, активированные угли мало используются в нашей стране. Объясняется это отсутствием производства специальных сортов активированных углей, обладающих высокой адсорбционной емкостью по отношению к загрязняющим веществам. В случае применения углей, вырабатываемых промышленностью для других целей, увеличиваются дозы и возрастает стоимость процесса очистки.

Нефтесорбент ЭКОЛАН представляет собой органоминеральный полидисперсный порошок, темно-коричневого цвета с высокоразвитой удельной поверхностью. Содержит специальные добавки, ускоряющие процесс разложения сорбированной нефти.

Физико-химическая характеристика нефтесорбента ЭКОЛАН

насыпная масса, г/л.....	10
размер частиц.....	220-260
d менее 1 мм, не более.....	15
d 1 - 3 мм, не более	70
более 3 мм, не более	15
Сорбционная способность по массе собнефть/нефть.....	1/3-5

ЭКОЛАН применяется для очистки от нефти поверхностей водоемов, нефтяных и буровых шламовых амбаров, а также ликвидации замазученых

или залитых нефтью земельных участков. Нефтесорбент ЭКОЛАН предназначен к применению на буровых, нефтегазодобывающих и нефтегазоперерабатывающих предприятиях для предотвращения загрязнения природной среды нефтью и продуктами ее переработки, а также при перекачке по нефтепроводам и транспортировке ж.д. и автотранспортом.

Нефтяной сорбент «ЭКОЛАН» используется для быстрого удаления последствий разливов сырой нефти и продуктов ее переработки, а также светлых нефтепродуктов с поверхности открытых водоемов, земляных буровых амбаров и почвогрунтов, асфальта, бетона и других не впитывающих поверхностей при различных температурах во время проведения экстренных аварийных и плановых очистных мероприятий и рекультивация земель после загрязнений нефтью и нефтепродуктами.

Сорбент «Нефтесорб» - применяется для сорбции углеводородсодержащих веществ на твёрдых и жидких поверхностях в широком диапазоне температур. «Нефтесорб» — самый эффективный сорбент из природных органических материалов. Максимальная сорбционная ёмкость, согласно независимой экспертизы, составляет, г/г: по нефти и н/п:

- на воде — 17,7
- на суше — 12
- по дизельному топливу - 10
- по бензину Аи-76, Аи-92 — 8

Сорбент обладает оптимальным соотношением массы объёма и сорбционной ёмкости. Для сбора 1 тонны нефти необходимо 90-100 кг или 1,3-1,6 м³ сорбента. Сорбент гидрофобизирован, гарантирована плавучесть в течение 72 ч., в воде при насыщении нефтью практически не тонет. Сорбент обладает высокой степенью очистки водной поверхности (98-99 %) от нефти и нефтепродуктов и слабой выщелачивающей способностью

абсорбированных продуктов. Собранный сорбент и изделия из него подвергаются регенерации компрессионными методами — отжимными устройствами и центрифугами, при этом в первом цикле извлекается 74,0% нефти (в последующих 54- 55 %). Количество циклов регенерации: до 3.

Для эффективного применения сорбента разработан комплекс изделий и механизмов для его распыления и утилизации, (для распыления применяется распылитель).

Лузга зерен гречихи относится к области охраны окружающей среды и предназначено для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов. Сущность изобретения: способ включает нанесение сорбента-лузги зерен гречихи в два приема с последующим сбором и утилизацией образующегося продукта. Способ предусматривает нанесение сорбента-лузги в первый прием не более 0,5 г на 1 г нефтепродукта и во второй прием не более 0,25 г на 1 г нефтепродукта. Преимущество предлагаемого способа заключается в том, что он позволяет использовать отходы зерноперерабатывающей промышленности для эффективной ликвидации нефтяных загрязнений.

2.2. Производство и применение пластмасс

2.2.1. Классификация пластмасс

1. По степени пластичности и эластичности пластмассы делятся на пластомеры или пластики и эластомеры или эластики

Эластомеры - это каучуки и резина. Отличительной способностью эластомеров является эластичность, то есть способность восстанавливать свою форму после деформации. Отличительной особенностью пластмасс-материалов, полученных полимеризацией органических веществ, является пластичность, которую они проявляют при нагревании.

В свою очередь пластики делятся на термопласты и реактопласты.

Термопласты - это разновидность пластиков, структура которых обеспечивает многократный переход полимера в пластическое состояние при нагревании и в стеклообразное состояние при охлаждении. Это характерно для полиолефинов, ПВХ, ПВА, ПАН, ПВС, ПС, ПММА, ПИ, ПА и др.

Реактопласты - это разновидность пластиков, в которых образование структуры полимера еще не завершено в процессе получения полимера и продолжается на стадии получения изделий. На этой стадии при нагревании образуются связи между молекулами, что приводит к возникновению пространственной структуры, а это делает пластик после охлаждения очень прочным. При повторном нагревании такого пластика его форму уже изменить невозможно. Это характерно для смол: фенолформальдегидной, эпоксидной, кремнийорганических смол, полиуретанов.

2. Классификация пластмасс по методу их переработки

а) Литье под давлением

- б) Экструзия
- в) Прессование
- г) Каландрирование
- д) Сварка

3. Классификация по областям применения

- а) *Конструкционные материалы* - это пластмассы для работ под воздействием кратковременных или длительных нагрузок. Их основные свойства: жесткость и модуль упругости (ПА, ПЭТФ, кремнийорганические соединения).
- б) *Пластмассы для работы под воздействием ударных нагрузок* - ударопрочные материалы (ПЭ, ПП, ПВХ, ПУ).
- в) *Теплостойкие материалы* (если температура больше - 150) ПА, ПЭТФ-полиэтилентерефтолат, ПИ, фенопласты, аминопласты, кремнийорганические композиции.
- г) *Морозостойкие материалы* (Т меньше - 40) Это ВА, фторопласты, ПА,)
- д) *Электрорадиотехнического назначения*: ПЭ, ПП, ПВХ, ПИ, фторопласт
- е) *Пластмассы с пониженной горючестью* - огнестойкие самозатухающие материалы, малоудерживающие горение после вынесения их из пламени. Это: фторопласты, ПВХ и др.
- ж) *Пластмассы радиационностойкие*, работающие под воздействием ионизирующих излучений. Это: фторопласт, эпоксидные смолы, ПИ, кремнийорганические соединения
- з) *Пластмассы химически стойкие*, работающие в агрессивных средах

4. Простые и сложные пластмассы

Простые пластмассы - это пластмассы, состоящие из полимерного материала и вспомогательных веществ.

Сложные пластмассы - это композиционные материалы

2.2.2. Характеристика компонентов пластмасс

2.2.2.1. Наполнители пластмасс

Классификация наполнителей

Существует условное разделение наполнителей на:

1. Активные, то есть усиливающие (В основном улучшающие физико-механические свойства) и **неактивные**, при введении которых происходит изменение цвета материала, снижается его себестоимость, но не наблюдается заметного улучшения свойств материала. Условность этого разделения очевидна, поскольку активность наполнителей - недостаточно четкое определение, так как один и тот же наполнитель может быть активен по отношению к одному и не активен по отношению к другим полимерам.

2. Дисперсные наполнители. В качестве дисперсных наполнителей используются практически любые, поддающиеся измельчению продукты: кожура ореха кэшью, шелуха зерновых, плодовые косточки, вулканические шлаки, технический углерод (сажа), асбест, слюда, кварцевая мука, тальк, стекловолокно и др.

По химической природе дисперсные наполнители подразделяют на:

а) минеральные (неорганические) - мел, каолин, тальк, силикаты (асбест, пемза) порошки металлов, или их сплавов и др.

Минеральные могут быть тонкодисперсными (5мкм), среднедисперсными (50) и крупнодисперсными (до 500). Минеральные наполнители м.б. также волокнистые, которые по ассортименту уступают дисперсным. Наиболее распространенными среди них являются стекло и углеволокна, хлопчатобумажные и синтетические волокна, а также отходы их производства, и моноволокна в виде монокристаллов, оксиды металлов и металлоидов. Волокна могут быть рубленными и непрерывными в виде

войлока. Они обладают часто армирующим свойством.

б) органические - древесная мука, мука из скорлупы орехов, сажа, (технический углерод), кокс, графит и другие. Из органических дисперсных: др. мука, порошкообразные синтетические полимеры: тонкодисперсный фторопласт.

Технический углерод (сажа).

Это наиболее широко используемый электропроводящий наполнитель. Рентгенографические исследования частиц сажи показали, что они состоят из отдельных небольших кристаллических ячеек, построенных по типу графита. Расположение углеродных атомов в слое такое же, как в графите, а расстояние между слоями больше, чем в кристаллах графита. Места выхода торцов параллельных слоев на поверхность частиц обладают повышенной энергией и, следовательно, большей адсорбционной способностью. Именно этим обусловлена способность частиц сажи образовывать цепочки и сетчатые структуры - это свойство называют структурированностью сажи. Активные участки на ее поверхности могут адсорбировать и посторонние компоненты (например, кислород), их наличие ухудшает «структурированность сажи». По этой причине электропроводность сажи обычно увеличивается с уменьшением концентрации летучих веществ. Другим фактором, определяющим проводимость сажи, является величина удельной поверхности, зависящая от размеров и пористости частиц.

Таким образом, технический углерод - сажа должна обладать следующими свойствами: большой удельной адсорбционной поверхностью, высокой пористостью, малым размером частиц, низким содержанием летучих примесей, высокой степенью структурированности.

До 70-х годов были известны 3 аллотропных модификации углерода:

алмаз, графит и карбин. В 1985 году экспериментально показана возможность существования стабильной молекулы, состоящей из большего или меньшего числа атомов углерода, но наиболее стабильны из них - C_{60} и C_{70} . Они имеют форму замкнутой поверхности. Впоследствии и другие стали называть фуллеренами, в честь американского архитектора и изобретателя, получившего патент на строительные конструкции в виде фрагментов многогранных поверхностей, которые можно использовать в качестве крыш больших зданий. В 1990 году ученые впервые обнаружили, что молекулы C_{60} могут образовывать твердые кристаллы - новую кристаллическую аллотропную модификацию углерода - фуллерит. Оказалось, что плотность фуллерита $1,7 \text{ г/см}^3$, т.е. самая рыхлая модификация углерода.

В настоящее время существуют и нанонаполнители - это частицы, которые диспергированы до размеров, соизмеримых с размерами макромолекул полимеров, то есть с нанодиапазоном от единицы до нескольких десятков нанометров: наноуглерод (сажа), наноникель, нанокремний и ряд других новейших добавок. Нанонаполнители активно участвуют в химических и физических процессах образования и структурирования полимеров, существенно влияя на механизм формирования свойств пластмасс. Их доля в пластмассах до 1 %.

Наполнение - это сочетание полимеров с твердыми, жидкими или газообразными веществами, которые относительно равномерно распределяются в объеме образующейся композиции и имеют четко выраженную границу раздела с непрерывной полимерной фазой (матрицей).

Наполнение - один из основных способов создания композиционных материалов, резин, клеев, компаундов, лакокрасочных и других материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами. Наполнению и армированию полимеров столько же лет, сколько самим этим материалам. По принадлежности к классу соединений наполнители делятся

на минеральные и органические. В группу минеральных входят такие, как асбест, слюда, кварцевая мука, тальк, стекловолокно и другие.

К группе органических наполнителей относятся ткани, искусственные волокна, бумага, древесная мука и др.

В числе самых известных - древесная мука для фенольных смол, технический углерод (сажа) для каучуков.

При разработке рецептур пластмасс необходимо ответить на следующие вопросы:

- Какой выигрыш в свойствах необходимо достигнуть?
- Какие нежелательные изменения могут произойти?
- Насколько легко можно обращаться с наполнителем и как он может повлиять на технологический процесс?
- Какова реальная стоимость наполнителя?

В большинстве случаев пластмасса, модифицированная функциональными наполнителями, дороже, чем полимерная матрица. Это объясняется зачастую дорогостоящим способом наполнения; более высокой стоимостью стабилизаторов, необходимостью использования специальных добавок и, наконец, увеличением затрат на переработку и логистику по сравнению с не наполненными полимерами. Поскольку удельный вес большинства наполнителей существенно выше, чем удельный вес полимеров, то уменьшается удельный объем композиции, что приводит к росту затрат и конечного потребителя, который приобретает сырье по весу, а продает готовое изделие определенного объема. Выбор оптимального наполнителя очень важен и зависит от свойств, необходимых в готовом изделии или полуфабрикате.

Таблица 1. Объем мирового потребления наполнителей на 2010 год.

Наполнитель	Карбонат Са	Тальк	Каолин	Волластонит (метасиликат Са-белый, игольчатый) порошок)	Другие добавки
Доля, %	66	6	6	3	19

Основные механизмы действия наполнителей в полимерах

Наполнители при введении могут влиять почти на все свойства полимеров: качество поверхности, цвет, плотность, усадка, коэффициент теплового расширения, проводимость, проницаемость и механические и теплофизические свойства.

Присутствие частиц наполнителя внутри полимерной матрицы может повлиять на кристалличность и температуру стеклования, то есть может вызвать затрудненное конформационное движение молекул. Однако в большинстве случаев при разработке композиций стремятся к улучшению механических и теплофизических свойств. Существует ряд уравнений, описывающих зависимость свойств композиций от параметров наполнителя. На жесткость композиции влияют модуль упругости, как наполнителя, так и полимерной матрицы, концентрация наполнителя, коэффициент формы наполнителя, коэффициент упаковки, взаимодействие полимера и наполнителя, а также ориентация частиц в полимерной матрице. Обычно при увеличении жесткости композиция становится более хрупкой и, как следствие, ухудшается ударная прочность. Ударная вязкость композиции сильно зависит от наличия крупных частиц, так как они могут выступать в качестве микротрещин.

Требования к наполнителям

- хорошая смачиваемость жидким полимером:
- способность совмещаться с полимером с образованием однородной массы (для дисперсных наполнителей), наполнитель не должен быть абразивным;
- сохранять свою структуру и неизменность свойств при хранении и при переработке;
- обращение с ним должно быть легким, он должен иметь высокую объемную плотность, низкую влажность, низкую пылимость, быть нетоксичным.
- наполнитель должен быть доступным в достаточном количестве по умеренным ценам и с постоянным качеством.

Технико-экономические задачи.

Введение наполнителей решает технико-экономические и технические задачи. К важнейшим из них относятся следующие:

1) повышение основного показателя пластмасс - это упрочнение. Если эффект упрочнения недостаточен, то можно скорректировать рецептуру изменением содержания наполнителя, использованием смеси наполнителей, введением дополнительных добавок, обработкой поверхности наполнителя и многими другими способами.

2) регулирование деформационных характеристик. Большинство наполнителей увеличивают предел упругости и предел текучести при растяжении и уменьшают относительное удлинение при разрыве. Бывают исключения.

3) придание полимерному материалу специфических свойств; (плотность или пористость, электропроводность или, теплопроводность и др.) Пластики имеют низкую теплопроводность, но довольно высокую теплоемкость. Большинство наполнителей имеют теплопроводность почти в 10 раз выше, чем теплопроводность полимеров. Поэтому введение в термопластичный материал 40 % неметаллического наполнителя вызывает увеличение в 3 раза теплопроводности и уменьшение на 30 % удельной теплоемкости композиции.

4) свойства поверхности. Наполнители могут улучшить блеск поверхности композиций, например, карбонат Ca^* могут обеспечить также матовость поверхности (стекловолокно, тальк), некоторые наполнители могут обеспечить на поверхности пластмасс микрошероховатость, которая желательна для нанесения тонких полимерных пленок.

5) оптические свойства. Показатель преломления многих наполнителей близок к полимерам. В результате многие наполненные полимеры кажутся более или менее прозрачными, но могут иметь сероватый или желтоватый

оттенок. В ряде случаев наполнители используют как пигменты. Этого можно добиться нанесением на наполнитель покрытия в виде красящего полимерного слоя. Красящее действие зависит от концентрации наполнителя.

6) стабильность. Присутствие минеральных наполнителей может значительно уменьшить длительную термическую и стойкость к УФ-излучению в зависимости от содержания наполнителя, его удельной поверхности, поверхностной активности, примесей тяжелых Me (медь, железо), которые могут катализировать нежелательный процесс автоокисления, что приводит к деструкции полимера даже при комнатной температуре. Наполнители с высокой удельной поверхностью склонны

адсорбировать стабилизаторы, что приводит к уменьшению длительной стабильности при действии на композицию тепла или УФО.

7) проницаемость. При производстве упаковки и контейнеров очень важна низкая диффузия жидкостей и газов. Наполнители, как правило, повышают проницаемость. Однако наполнители хлопьевидной формы (слюда, тальк, стеклянные хлопья) уменьшают проницаемость за счет своего барьерного стерического фактора. Кроме того необходима прочная связь между поверхностями полимера и наполнителя, так как жидкости в основном распространяется между матрицей и наполнителем.

8) снижение стоимости за счет применения дешевых наполнителей.

9) горючесть. Обычно неорганические наполнители негорючи. Поскольку с введением наполнителя количество полимера снижается, то наполненные полимеры горят хуже. Кроме того существуют наполнители, которые (гидроксид алюминия, Магния), которые эффективно уменьшают воспламеняемость, распространение пламени, образование дыма полимера за счет эндотермического разложения под действием тепла с выделением негорючих продуктов воды и CO_2 . Эндотермическая реакция снижает температуру пламени, газы разбавляют концентрацию кислорода в

окружающей среде.

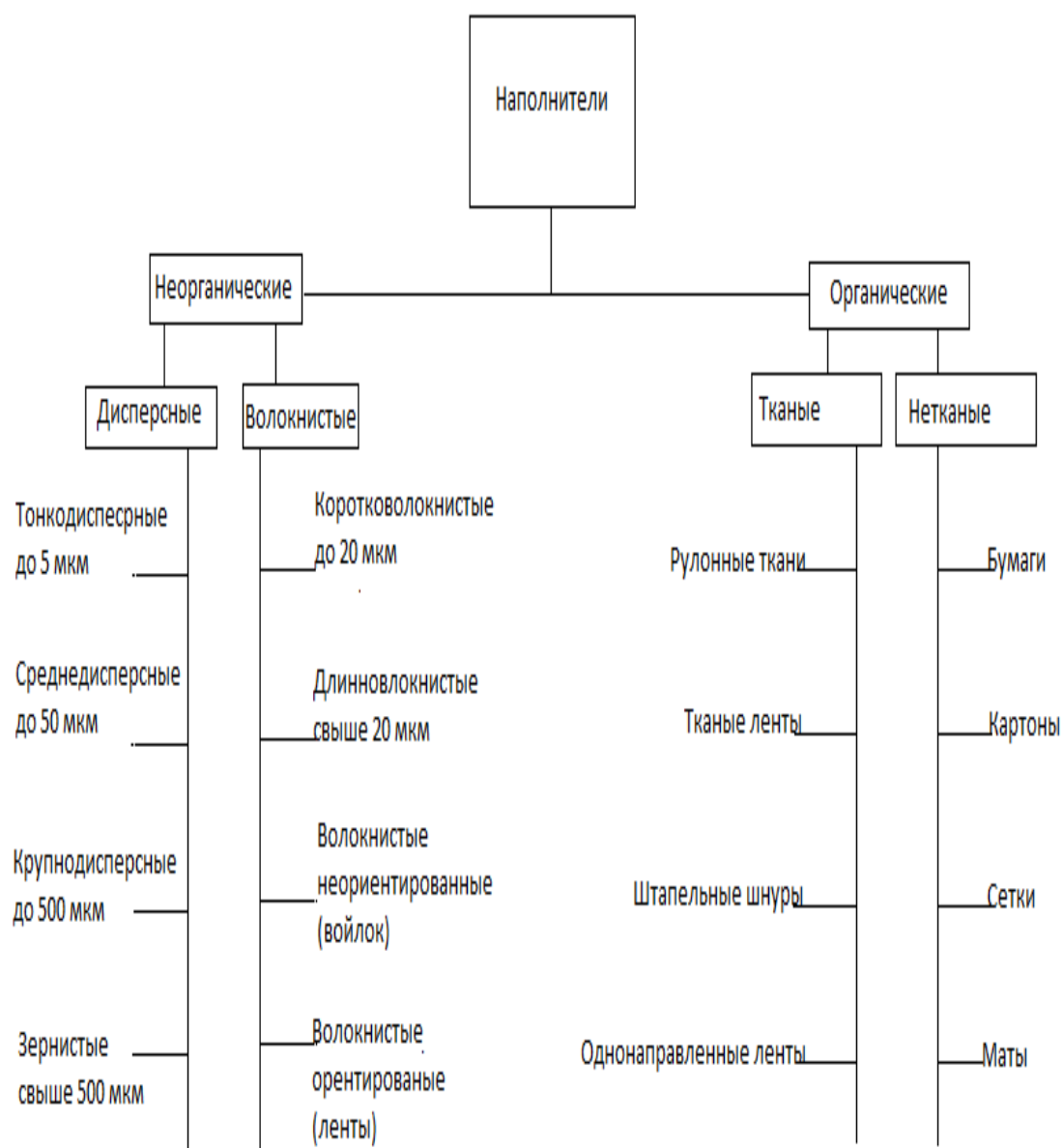


Рис.1. Разновидности неорганических и органических наполнителей по основным морфологическим признакам

Таблица 2. Усредненная оценка влияния некоторых наполнителей

Наполнитель	Свойства придаваемые пластмассе (+)(-)									
	Усадка	Химическая стойкость	Водостойкость	Прочность	Ударная вязкость	Модуль упругости	Твердость	Теплостойкость	Теплопроводность	Диэлектрические свойства
Древесная мука	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+
Технический углерод	↓	-	-	+	-	+	+	+	+	-
Мел	↓	+	-	+-	-	-	+	+	-	+
Каолин	↓	+	+	+	-	-	+	+	-	+
Смола	↓	+	+	+	-	-	+	+	-	+
Волокна										
Стекловолокна	↓	+	+	++	+	+	+	+	-	+
Хлопковое	↓	-	-	+	+	+	-	+	-	+
Полиамидное	-	-	-	+	+	+	-	+	-	+
ПАН волокно	-	-	+	+	+	+	-	+	-	+
Углеродное	↓	+	-	+++	+	++	+	++	+	-
Асбест	↓	+	-	+	-	-	+	++	-	+
Тальк	-	+	+	-	-	-	-	+	-	+
Металлические порошки	↓	+	-	+	+	-	-	+	+	-

2.2.2.2. Пластификаторы

Называются низкомолекулярные органические вещества, которые будучи введенными в полимер на стадии его приготовления, уменьшают взаимодействие между соседними макромолекулами. Пластификаторы добавляют в материал с целью улучшения их пластичности и эластичности в процессе переработки и эксплуатации. Они уменьшают жесткость и хрупкость материала, способствуют лучшей смешиваемости компонентов, облегчают операции переработки пластмасс и т.д. Пластификаторы приводят к снижению T размягчения и плавления.

Отсюда следует ряд условий, которым должны соответствовать пластификаторы:

- термодинамическая совместимость с полимером, обеспечивающая образование истинного раствора пластификатора в полимере;
- нелетучесть;
- нетоксичность;
- химическая стойкость;
- температура разложения пластификатора не должна быть ниже температуры переработки полимера.

Наиболее часто применяемые пластификаторы: олеиновая камфара, глицерин.

2.2.2.3. Стабилизаторы

Применяются от вредного воздействия окислителей, света и других факторов добавлением различных оксидантов. Они применяются для увеличения долговечности полимерных материалов. В соответствии с

формулировкой причин деструкционных процессов вводимые стабилизаторы называют антиоксидантами или тепловыми стабилизаторами или биостабилизаторами или абсорбентами УФ-излучения или светостабилизаторами и др.

Количества вводимых стабилизаторов доли или единицы процентов.

В результате деструкции полимеров образуются многочисленные продукты окисления, такие как пероксиды, спирты, кетоны, альдегиды, кислоты, перкислоты, перэфиры и - лактоны. Повышенные температуры, облучение и такие катализаторы, как металлы и ионы металлов, увеличивают степень деструкции. Большинство полимеров имеют в своей структуре участки, особенно подверженные окислительной деструкции.

2.2.2.4. Антиоксиданты

Антиоксиданты - это добавки, предотвращающие окислительные процессы, возникающие в процессе переработки и эксплуатации изделий из пластмасс. Под воздействием тепла и/или механических нагрузок в полимерных цепях образуются свободные радикалы, образующие в присутствии кислорода пероксидные соединения. Пероксиды нестабильны и в последствии разлагаются с образованием новых радикалов, что в конечном итоге приводит к потере свойств материала. Вводимые стабилизаторы работают по двум механизмам:

- 1)"ловушки" свободных радикалов - ароматические вещества на основе стерически затрудненных фенолов или ароматических аминов.
- 2)антиоксиданты на основе фосфитов или серосодержащих эфиров, связывающие (нейтрализующие) пероксиды.

Выделяют следующие типы стабилизаторов:

- 1) антиоксиданты или антиокислители (защищающие полимерные вещества от разрушающего действия кислорода);

- 2) антиозонаты (защищающие полимерные вещества от разрушающего действия озона);
- 3) светостабилизаторы (защищающие полимерные вещества от разрушающего действия ультрафиолетовых лучей);
- 4) термостабилизаторы (защищающие полимерные вещества от разрушающего действия высокой температуры);

Присутствующий в окисляющейся системе ингибитор (InH), как правило, реагирует с радикалами ROO^* , либо, прерывая цепь окисления, либо уменьшая концентрацию этих радикалов, что приводит к снижению скорости окисления. Естественно, что чем менее активен получающийся из ингибитора радикал, тем меньше вероятность протекания реакции.

Действие антиоксидантов основано на их способности обрывать разветвленное цепное окисление. При этом возможны два механизма: при первом молекула антиоксиданта, содержащая подвижный атом водорода, реагирует с активной частицей окисляющегося соединения - радикалом, ведущим окислительную цепь, с образованием малоактивного радикала. В другом, молекула антиоксиданта взаимодействует с промежуточным продуктом окисления, распад которого ведет к разветвлению цепи, с образованием стабильного соединения. По первому механизму действуют производные вторичных ароматических аминов и фенолов (последние, как правило, менее эффективны), по второму — органические производные фосфитов и сульфидов. Совместное применение антиоксидантов, действующих по различным механизмам, иногда приводит к синергетическому эффекту.

Окисление органических соединений кислородом воздуха представляет собой цепной процесс. Цепные реакции превращений осуществляются с участием активных свободных радикалов. Для цепных разветвленных реакций окисления характерно увеличение скорости в ходе превращения

(автокатализ). Это связано с образованием свободных радикалов при распаде промежуточных продуктов окислительного процесса.

Механизм действия наиболее распространённых антиоксидантов (ароматические амины, фенолы, нафтолы и др.) состоит в обрыве реакционных цепей: молекулы антиоксиданта взаимодействуют с активными радикалами с образованием малоактивных радикалов. Окисление замедляется также в присутствии веществ, разрушающих промежуточные продукты реакций. В этом случае падает скорость образования свободных радикалов. Даже в небольшом количестве (0,01-0,001%) антиоксиданты уменьшают скорость окисления, поэтому в течение некоторого периода времени (период торможения, индукции) продукты окисления не обнаруживаются. В практике торможения окислительных процессов большое значение имеет явление синергизма - взаимного усиления эффективности антиоксидантов в смеси, либо в присутствии других веществ.

2.2.2.5. Пигменты и красители

Пигменты представляют собой тонкодисперсные порошки, как правило, нерастворимых неорганических красящих продуктов. Пигменты могут вводиться в состав полимерного материала непосредственно перед переработкой. В качестве пигментов используют диоксид титана, оксид цинка и хрома, кадмий, кобальт, оксид железа и др. Красители применяются для придания определенной окраски, необходимой по технологическим, эстетическим соображениям. В производстве пластмасс применяются органические и неорганические красители, растворимые в воде, спирте, углеводородах, а также нерастворимые пигменты: охра, желтый сурик, сажа.

Основные требования:

Совместимость с остальными компонентами пластмасс, химическая инертность красителя и т.д.

В отличие от пигментов красители сохраняют прозрачность пластмасс.

2.2.2.6. Специальные добавки

Вещества этой группы входят в рецептурный состав пластмасс и смешиваются с другими компонентами, как правило, непосредственно перед переработкой в изделия. Они необходимы для предотвращения прилипания к поверхности формующего инструмента.

В качестве смазок используют чаще всего стеарат кальция или цинка, парафины, силиконы. Для снижения вязкости расплавов служат полиэтиленовые воски, олеиновая или стеариновая кислота. Избыток добавок приводит к уменьшению прочности и химической стойкости пластмасс.

Отвердители

Так принято называть органические вещества, которые при введении их в полимеры вступают с ними в химическую реакцию, приводящую к образованию пространственной макромолекулярной сетки, в результате чего изменяется физическое состояние полимера. Отвердители используются только с олигомерами, имеющими в своем химическом строении реакционно-способные функциональные группы. К ним относятся: ф/ф олигомеры новолачного и резольного типа, эпоксидные и амидные смолы, а также ненасыщенные полиэфиракрилаты. Основными характеристиками отвердителя является его функциональность и молекулярное строение, а также его ММ. Отвердители должны растворяться в олигомере, обеспечивая скорость и полноту отверждения, быть нетоксичными.

Антимикробные добавки

Антимикробные добавки являются природными или синтетическими, преимущественно низкомолекулярными молекулами, которые убивают или подавляют рост вирусов, бактерий и/или грибков (т. е. дрожжей и плесени).

В зависимости от целевой функции антимикробных добавок в

полимерных изделиях нужно рассматривать необходимый спектр действия для правильного выбора веществ с хорошей эффективностью против заданных микроорганизмов. Во многих случаях для защиты от более широкого спектра микроорганизмов рекомендуется использовать смесь антимикробных добавок.

Антимикробные добавки используются в качестве биостабилизаторов (консервантов) и в качестве активного антимикробного компонента.

Консерванты защищают пластики от действия микроорганизмов во время их использования или предотвращают обрастание органическими веществами пластмассовых изделий, используемых на открытом воздухе, которое приводит к потере их внешнего вида.

Если добавки используются в качестве активных компонентов пластиков, то они обеспечивают сохранение их поверхности в санитарно-гигиеничном состоянии, а также придают дополнительную защиту, например, от появления запаха. Изделия из материалов с такими добавками имеют дополнительные преимущества для потребителя.

Антисептики

Они предотвращают развитие в полимерных материалах различных микроорганизмов, что особенно важно для изделий медико - биологического, пищевого назначения, а также для изделий, эксплуатирующихся в условиях тропического климата. В качестве антисептиков используют органические соединения олова, меркаптана, тетрациклин.

Промышленные антифоги

Гидрофильные добавки в основном являются неионными поверхностно-активными веществами. Основные химические классы:

- сложные эфиры глицерина;
- сложные полиэфиры глицерина;

- сложные эфиры сорбитана и их этоксилированные соединения;
- этоксилаты нонил-фенола;
- этоксилаты спиртов.

Выбор используемых антифогов зависит от нескольких факторов, как например:

- назначение пленки: пищевая упаковка или сельскохозяйственная;
- какие нормативы действуют в странах, где должна использоваться добавка (например, этоксилаты нонил-фенола имеют допуск FDA США для использования в изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами, но не одобрены во многих европейских странах; поэтому они не часто используются в Европе);
- требования по сроку эффективного действия;
- тип используемого полимера;
- толщина пленки.

Гидрофильные добавки против запотевания (антифог) могут вводиться в полимерную матрицу в виде чистых добавок или в виде концентратов или суперконцентратов. Из-за физических форм и низких температур плавления различных антифогов производители обычно предпочитают использовать легкие в использовании концентраты или суперконцентраты.

Суперконцентрат — это высоконасыщенный концентрат, который обычно содержит до 50 % масс, антифог и выгоден для производителей пленки. Точный уровень использования антифог зависит от толщины пленки, общей рецептуры добавок.

Типичные концентрации антифогов составляют от 1 до 3 %.

Эксперименты также показали, что при вентиляции теплицы пленки, содержащие антифог, сохнут намного быстрее, чем пленки без такой добавки. Эта особенность пленок с антифогам означает, что период

вентиляции может быть значительно уменьшен, а уровень солнечного излучения в теплицах — увеличен. Этот последний эффект имеет особое значение в течение зимы, когда погода в основном является более холодной, а солнечное излучение доступно в течение меньшего количества часов. Для решения этих проблем полимерные пленки модифицируются добавками против запотевания (антифогами). Модифицированные пленки непосредственно не предотвращают образования конденсата. Однако в то время как водяные пары конденсируются на таких пленках, антифог мигрирует на поверхность пленки, заставляя конденсат равномерно распределяться по поверхности пленки и стекать с нее, а не конденсироваться каплями.

3. Композиционные материалы и методы переработки полимерных материалов

3.1. Основные понятия и определения

Композиционными материалами (КМ) называются материалы, составленные из двух или более компонентов и имеющие выраженную границу раздела между ними. Компонент, содержание которого в композиционном материале больше, называется основой или матрицей. Компонент или компоненты, распределённые в матрице, называются наполнителем или наполнителями.

Наиболее многочисленными по количеству и разнообразию свойств являются композиционные материалы, упрочнение которых достигается благодаря использованию частиц. К ним относятся неорганические

порошковые композиции, многочисленные и разнообразные керамические материалы, а также полимерные материалы (термопласты и реактопласты), наполненные разнообразными дисперсными наполнителями (слюдой, тальком, мелом и т.п.).

Матрица в КМ обеспечивает монолитность материала, передачу и распределение напряжения в наполнителе, определяет тепло-, влаго-, огне- и химстойкость материала. Наполнитель в КМ выполняет армирующую роль и воспринимает основную долю нагрузки материала. Многие композиты превосходят традиционные материалы и сплавы по своим механическим свойствам. Использование композитов обычно позволяет уменьшить массу конструкции при сохранении или улучшении её механических характеристик. Матрицами в композиционных материалах являются металлы, полимеры, цементы и керамика.

В качестве наполнителей используются самые разнообразные искусственные и природные вещества в различных формах (крупноразмерные, листовые, волокнистые, дисперсные, мелкодисперсные, микродисперсные, наночастицы).

Правильно составленные композиты превосходят материал матрицы по прочности и жесткости. Как правило, они легче вещества матрицы, но это условие необязательное. Другие достоинства современных композиционных материалов - это повышенная стойкость к воздействию высоких и низких температур, способность легко перерабатываться в изделия нужной формы. Известны многокомпонентные композиционные материалы, в том числе полиматричные, когда в одном композиционном материале сочетают несколько матриц; гибридные, включающие несколько разных наполнителей, каждый из которых имеет свою роль. Наполнитель, как правило, определяет прочность композита, а матрица обеспечивает его монолитность.

3.2. Классификация композиционных материалов

В зависимости от типа матрицы композиционные материалы подразделяются на:

1. Полимерные КМ.

2. Металлические КМ – матрица на основе сплавов алюминия, магния, меди и других материалов, армированная борными, углеродными или карбид кремниевыми волокнами, а также стальной, молибденовой или вольфрамовой проволокой.

3. Углеродные КМ - матрица на основе углерода армированного.

В зависимости от упрочнения армирования металлами композиционные материалы делятся на несколько основных классов: волокнистые, слоистые, дисперсно-упрочненные, упрочненные частицами и нанокомпозиты. Волокнистые композиты армированы волокнами или нитевидными кристаллами. Уже небольшое содержание наполнителя в них такого типа приводит к появлению качественно новых механических свойств материала. Широко варьировать свойства материала позволяет также изменение ориентации размера и концентрации волокон. Кроме того, армирование волокнами придает материалу анизотропию свойств (различие свойств в разных направлениях), а за счет добавки волокон - проводников можно придать материалу электропроводность.

В композитах этого типа удастся реализовать наиболее высокие прочностные и термические характеристики, так как именно использование волокон дает наибольший упрочняющий эффект. Для этой группы композиционных материалов и теоретические представления разработаны наиболее полно, и практическая реализация, несмотря на очень значительные

технологические трудности, продвинута наиболее существенно.

В слоистых композиционных материалах матрица и наполнитель расположены слоями, например, в особо прочном стеклоармированном несколькими слоями полимерных пленок.

К группе дисперсно-упрочненных композиций относятся главным образом материалы на основе металлических матриц, где в качестве дисперсных частиц выступают окислы (например, SiO_2 , Al_2O_3 в медной матрице), а также на основе некоторых силикатных матриц.

Величина возрастания прочностных характеристик относительно невелика. Однако большую ценность этим материалам придает их способность работать при повышенных (по сравнению с металлами) рабочих температурах. Для композиционных материалов на основе металлических матриц наибольшее распространение получили методы порошковой металлургии, электрохимические, окислением или восстановлением, кристаллизацией из расплава (Mo-TiC). Некоторые из таких композиционных материалов обладают интересными свойствами. Так, композиционный материал на основе меди и окиси бериллия сохраняет более 80 % электрической проводимости при комнатной температуре даже после 2000 ч.

В последнее время в технологии композиционных материалов используют нанокompозиты, которые придают материалам новые свойства, улучшающие его качества.

В нанокompозитах содержание одной из фаз составляет от долей до нескольких процентов, а размеры имеют порядок 10-100 нм. Столь малых размеров частиц удастся достигнуть главным образом в результате химического выделения (чаще всего восстановления) из их соединений с другими элементами, в частности из металлоорганических производных. Совершенно естественно, что в подобных системах об упрочнении не может быть и речи. Вместе с тем введение таких количеств металлов оказывается

достаточным, чтобы существенно изменить важные физические свойства, такие, например, как каталитическая активность в химических реакциях, магнитные и электромагнитные свойства.

В упрочненных частицами композиционных материалах коэффициент возрастания прочности достаточно велик (от 2 до 25), а высокотемпературная стабильность зависит от характера изменения свойств дисперсной фазы при высоких температурах. Широко используются композиционные материалы на основе целлюлозы - декоративные бумажно-слоистые композиты.

Декоративные бумажно-слоистые композиты - материалы, декоративный слой которых образует пигментированная бумага из отбеленной целлюлозы, пропитанная аминокформальдегидной смолой. Композиты получают главным образом совместным прессованием декоративного слоя и основы. 1-20 слоев крафт-бумаги, пропитанной феноло-формальдегидной смолой (такой композит называется декоративным).

При необходимости получения пластика с пониженной горючестью в пропиточный состав или в крафт- бумагу при её производстве вводят антипирены. Пластик, состоящий из небольшого числа слоев (до 3), может быть изготовлен непрерывным прессованием в виде ленты толщиной 0,3-0,8 мм; для пропитки в этом случае используют также полиэфирные смолы. Декоративные древесноволокнистые плиты, уступающие по внешнему виду и прочности композитам на основе бумаги, применяют главным образом для отделки вертикальных поверхностей, например, мебели. Композиты на основе производных целлюлозы - этролы (эфироцеллюлозные пластмассы) - гранулированные пластмассы на основе эфиров целлюлозы - ацетата, ацетобутирата, ацетопропионата целлюлозы, этилцеллюлозы и нитрата целлюлозы. Содержат также низкомолекулярные (10-60 % по массе) или полимерные (10%) пластификаторы, антиоксиданты (0,25%),

светостабилизаторы и красители.

Технология получения этролов включает стадию подготовки сырья, смешение компонентов (40-80 ° С, 20-40 мин), получение гранул методом экструзии при температуре 150-220 С.

Этролы - термопластичные материалы, не поддерживающие горения (кроме нитроцеллюлозных этролов); плотностью 1,2-1,4 г/см³. Обладают удовлетворительными физико-механическими и электроизоляционными свойствами ($V_{\text{сж}}$ 30-70 МПа, 20-50 МПа). Этролы на основе нитрата целлюлозы, пластифицированные камфарой или касторовым маслом, называются целлулоидом; его плотность 1,3-1,35 г/см³, температура размягчения 80-90 ° С, относительное удлинение 10-18 %, ударная вязкость 110-115 кДж/м².

3.3. Области применения композиционных материалов

Области применения композиционных материалов не ограничены. Композиты используются во всех областях науки, техники, промышленности, в т.ч. в жилищном, промышленном и специальном строительстве, общем и специальном машиностроении, металлургии, химической промышленности, энергетике, электронике, бытовой технике, производстве одежды и обуви, медицине, спорте, искусствах. Они применяются в авиации для высоконагруженных деталей самолетов и двигателей (лопаток компрессора и турбины и т. д.), в космической технике для узлов силовых конструкций аппаратов, подвергающихся нагреву, для элементов жесткости, панелей, в автомобилестроении для облегчения кузовов, рессор, рам, панелей кузовов, бамперов и т. д., в горной промышленности (буровой инструмент, детали комбайнов), в гражданском строительстве (пролеты мостов, элементы сборных конструкций высотных сооружений и т. д.) и в других областях народного хозяйства.

3.4. Классификация методов переработки полимерных материалов

Под переработкой полимерных материалов понимают комплекс процессов, которые обеспечивают получение изделий конкретной заданной формы. Число методов переработки полимерных материалов достигает несколько десятков. При этом выбор метода переработки полимерного материала в изделия в каждом конкретном случае определяется такими факторами, как конструктивные особенности изделия и условия его эксплуатации, технологические свойства материалов, а также рядом экономических факторов (стоимость, серийность и т.д.).

Как известно, полимерные материалы могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. В соответствии с этим все методы переработки полимерных материалов делят на следующие:

1. Формирование изделий из полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии. Формирование изделий из полимеров объединяет следующие основные процессы:

- прессование (прямое и трансферное);
- литье под давлением;
- экструзия и каландрирование.

Во всех перечисленных процессах изделия оформляются под действием тепла и давления. Самые высокие давления необходимы для литья под давлением, а прессование и экструзия (выдавливание) смогут быть выполнены при более низком давлении

2. Формирование изделий из полимерных материалов, находящихся в высокоэластическом состоянии. В этих процессах формирование изделий из

листов, находящихся в высокоэластическом состоянии, происходит под действием тепла. К этим процессам относят: пневмоформование, вакуумформование, формование сжатым воздухом, штампование, комбинированное формование. Формование нагретого листа изделия производится под действием давления.

3. Формование из полимерных материалов, находящихся в твердом состоянии (кристаллическом или стеклообразном), основанное на способности таких полимеров проявлять вынужденную высокоэластичность (штамповка при комнатной температуре, прокатка и др.). К этому классу методов относят:

- разделительная штамповка;
- обработка резанием.

Разделительной штамповкой получают изделия из листовых и слоистых пластиков воздействием только давлением.

4. В некоторых процессах формования изделий при комнатной температуре полимерные материалы находятся в текучем состоянии. Этот класс методов переработки объединяет следующие процессы:

- производство объемных изделий из стеклопластиков;
- производство изделий из полимерно-мономерных смесей.

Формование изделия в этих процессах протекает без нагрева или с незначительным подогревом, без давления или под небольшим давлением.

5. Другие методы переработки полимерных материалов. К этим методам относят процессы спекания порошкообразных полимерных материалов. Этот класс методов объединяет следующие процессы:

- производство изделий из порошков в динамическом состоянии.

Этим методом получают трубы больших диаметров из полиэтилена;

- производство изделий из порошков в статическом состоянии (изделий из полиэтилена и других материалов);

- напыление порошкообразных полимеров.

Все методы переработки полимерных материалов, в свою очередь, делят:

- на подготовительные;
- на основные;
- на завершающие.

Подготовительные методы

Среди подготовительных методов выделяют следующие:

- смешение;
- вальцевание;
- таблетирование;
- гранулирование.

Так, смешение используют для получения смеси основного полимера с различными ингредиентами, которые призваны улучшать свойства полимерного материала и изделий из него. Вальцевание служит не только для получения однородной массы материала или перевода полимерного материала в состояние, облегчающее его дальнейшую переработку (подогрев, пластикация), но может проводиться также с целью получения из полимерного материала листов и пленок, охлаждения материала и придания ему формы, удобной для дальнейшей переработки, дробления, размола и т.п.

Процесс вальцевания заключается в многократном пропускании массы полимерного материала через зазор между валками. При этом на материал оказывается интенсивное силовое воздействие, приводящее к его разогреву, перемешиванию, гомогенизации.

Таблетирование применяют с целью получения из полимерных материалов стабильных масс по массе прочных таблеток заданной формы. Использование таблеток в последующем их прессовании позволяет повысить точность дозирования, уменьшить потери сырья, снизить продолжительность

цикла, улучшить условия труда рабочих.

И наконец, гранулирование проводится для получения из расплава полимерного материала гранулята - сыпучего зернистого продукта, состоящего из однородных по размеру и форме частиц. Использование полимерного материала в виде гранул стабилизирует режим работы оборудования, облегчает дозирование сырья, повышает производительность машин и качество готовых изделий. Термопласты могут быть переработаны любым методом пластической деформации, а термореактивные полимерные материалы - в основном методом горячего прессования. Термопластичные материалы в этом отношении имеют большое преимущество, так как их можно перерабатывать наиболее прогрессивными методами - экструзией и литьем под давлением, обеспечивающими изготовление изделий от самой простой конструкции до наиболее сложной.

4. Основное оборудование для переработки полимерных материалов

4.1. Экструзия

Экструзия широко применяется для изготовления из термопластов лент, трубок, пленок, листов, а также для покрытия проводов полимерной изоляцией. Процесс экструзии заключается в непрерывном выдавливании расплава полимера через формующую головку, придании ему необходимой конфигурации и последующем охлаждении изделия. Течение расплава через формующую головку происходит под действием давления, которое создается шнековым или дисковым экструдером. На рис. 8.1. приведена схема работы экструдера.

Твердый полимер поступает через бункер **4** в цилиндр машины **8**, разогревается в цилиндре и в виде вязкой массы непрерывно выдавливается

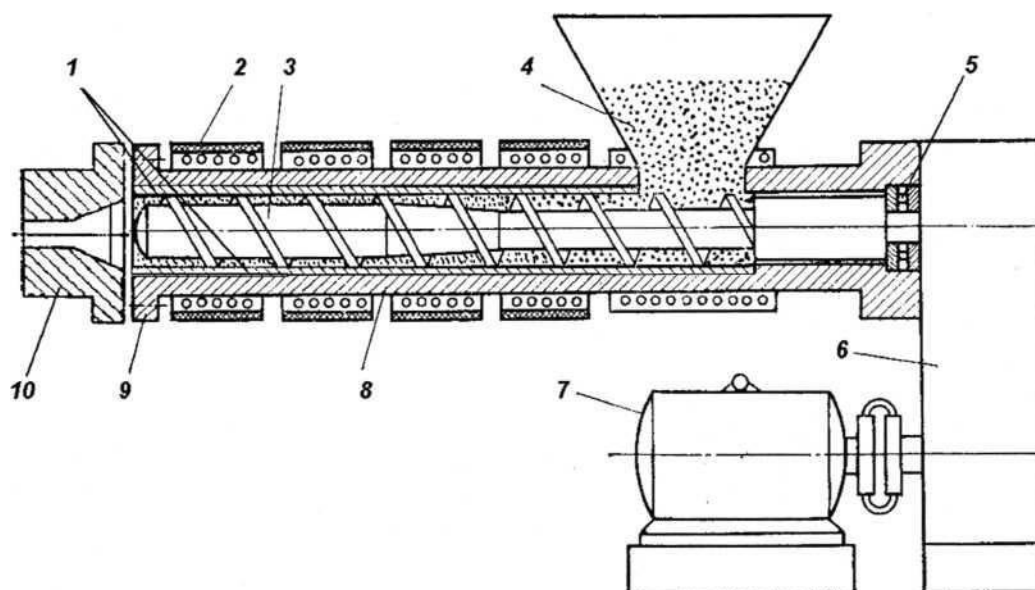


Рис. 2. Принципиальная схема одночервячного экструдера:

1 - гильза; *2* - электронагреватель; *3* - червяк; *4* - загрузочный бункер; *5* - упорный подшипник; *6* - редуктор; *7* - электродвигатель; *8* - материальный цилиндр; *9* - фланец; *10* - профилирующая головка

шнеком **3** через сопло **10**, имеющее различные профили. При прохождении через сопло и выходе из него полимерная масса охлаждается и затвердевает в виде профильных изделий (с сечением сопла).

При изготовлении изделий методом экструзии в полимерах протекают в основном физические процессы, например переход из одного физического состояния в другое. К химическим процессам, протекающим при экструзии, можно отнести термическую и механическую деструкцию полимеров, обусловленную, соответственно, высокими температурами и большими сдвиговыми напряжениями, возникающими при течении расплава полимера в рабочих узлах экструдера и формующей головки.

При плавлении, перемещении и продавливании макромолекулы ориентируются в пространстве, особенно если материал подвергают дополнительной вытяжке. При этом прочность материала резко возрастает.

Ориентация очень сильно влияет на свойства полимерного материала. Например, прочность полистирола отпрессованного 40...50 МПа, а прочность ориентированной пленки 90... 120 МПа.

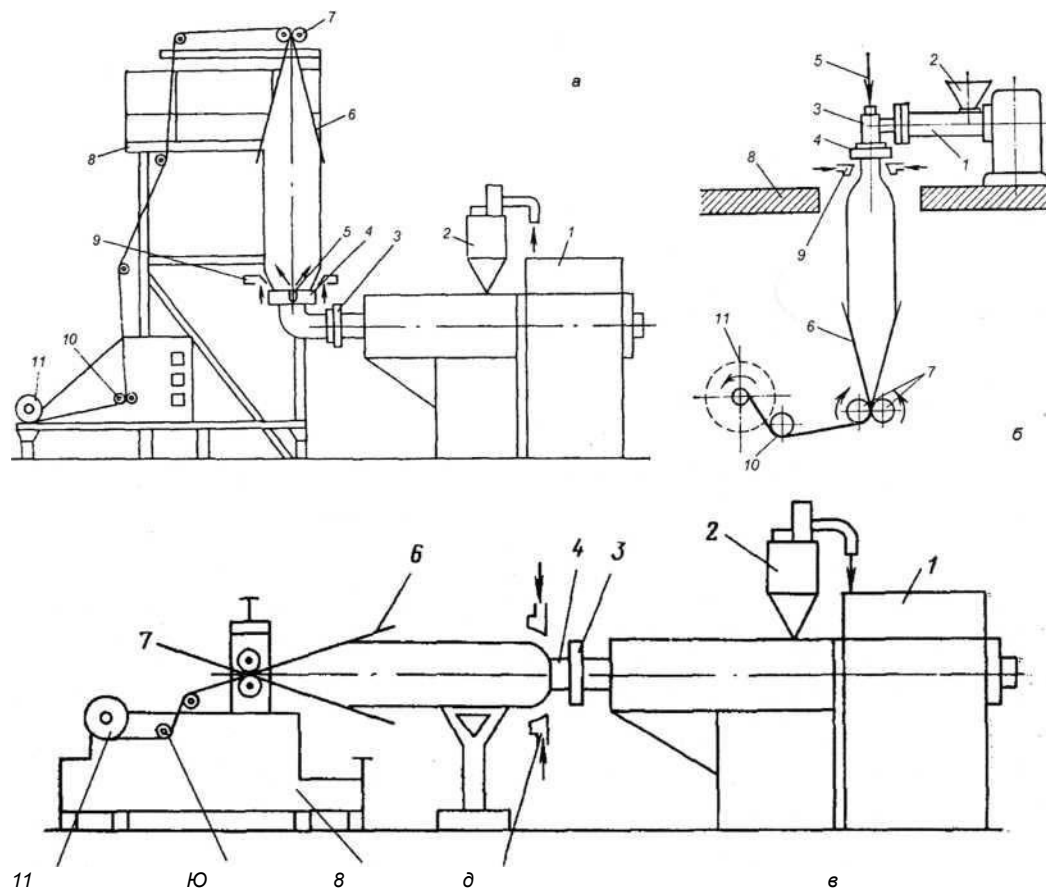


Рис.3. Агрегат для производства пленки выдуванием: *а* - по схеме «снизу-вверх»; *б* - по схеме «сверху-вниз»; *в* - по горизонтальной схеме;

1 - экструдер; *2* - бункер; *3* - фильтр; *4* - головка; *5* - воздуховод; *6* - складывающие щеки;
7 - тянущие валки; *8* - эстакада; *9* - охлаждающее кольцо; *10* - направляющие валки; *11* - намоточное устройство

На рис. 8.2 показана схема работы агрегата для получения полимерных пленок методом раздувания трубки (рукава), получаемой экструзией. Принцип работы ясен из рисунка.

4. 2. Литье под давлением

Литье под давлением также широко используется для переработки в изделия полимерных материалов, причем термопластичных. На рис. 4. показана схема изготовления изделий из термопластов литьем под давлением.

Сущность метода состоит в заполнении оформляющей полости формы через литниковый канал расплавом полимерного материала с последующим его уплотнением и фиксацией формы за счет охлаждения или протекания химической реакции отверждения. Этим методом перерабатываются практически все термопласты, термореактивные материалы и большинство марок резиновых смесей.

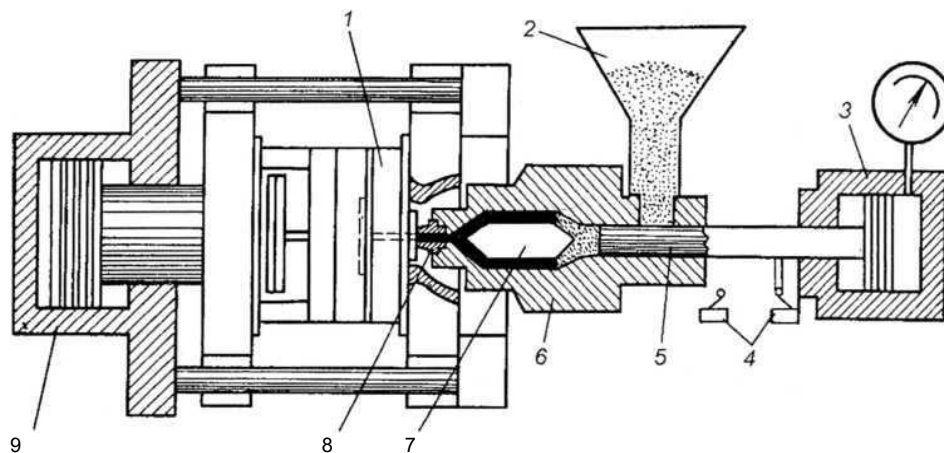


Рис. 4 Принципиальная схема литьевой машины:

1 - форма; 2 - бункер; 3 - гидравлический цилиндр впрыска; 4 - конечные выключатели; 5 - литьевой плунжер; 6 - нагревательный цилиндр; 7 - торпеда;

8 - форсунка; 9 - замыкающий пресс

Термопластичный материал в виде порошка или гранул загружается через бункер в нагретый цилиндр литьевой машины, переходит в нем в вязкотекучем состоянии и с помощью плунжера передавливается через сопло в холодную форму, периодически присоединяемую к соплу литьевой

машины. Заполнив форму, полимерная масса охлаждается и затвердевает, приобретая очертания формы. Готовое изделие извлекают из формы выталкивателем. Для ускорения расплавления полимерного материала внутрь цилиндра вставляют металлическую торпеду с электрическим обогревом.

Современные конструкции литьевых машин позволяют получать изделия двух и более цветов, пористые изделия, многослойные изделия и др. Цикл изготовления одного или нескольких даже сложнейших изделий составляет 20...60 с.

4.3. Каландрирование

Метод каландрирования применяют для получения пластин, листов и пленок из термопластов. Полимер вместе с пластификатором и красителем подвергают вальцеванию, а затем пропускают через каландр, состоящий из нескольких пар валов, лежащих один над другим. Так вырабатывают пленочный пластикат для сумок, плащей и накидок из поливинилхлорида. На рис. 8.4 показана схема получения пленки на

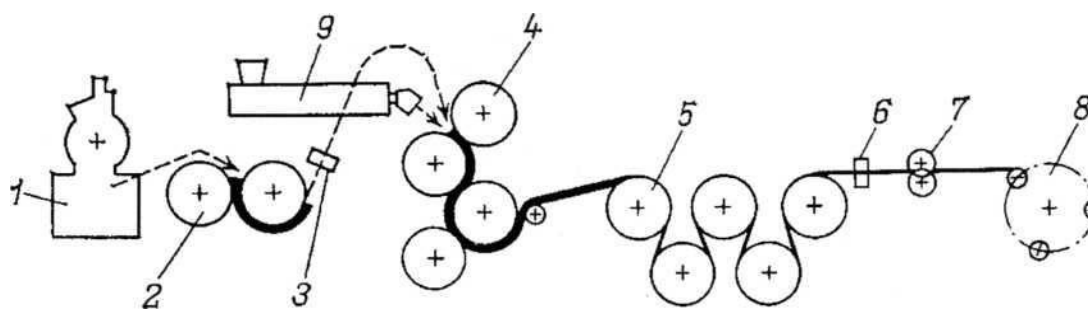


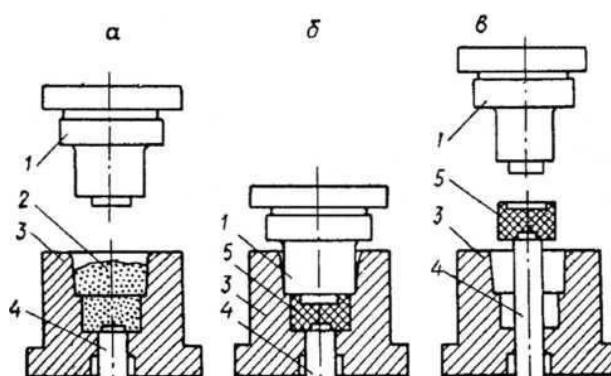
Рис. 5. Принципиальная схема каландровой линии:

- 1 - смеситель; 2 - вальцы; 3 - детектор металла; 4 - каландр; 5 - охлаждающие барабаны;
6 - толщиномер; 7 - устройство обрезания кромок; 8 - приемное устройство; 9 - экструдер

каландре. Готовую пленку на приемном устройстве разрезают на листы или сматывают в рулоны.

4.4. Горячее прессование

Методом горячего прессования изготавливают изделия в основном из фенопластов, аминопластов и других термореактивных полимерных материалов. Принцип горячего прессования в форме показан на рис. 8.5. Прессовочный порошок или таблетки помещают в предварительно



Р и с . 6 Схема прямого прессования : а - заполнение формы сырьем; б - формование; в - выталкивание изделия;

1 - пуансон; 2 - пресс-материал; 3 - матрица; 4 - выталкиватель; 5 - деталь
разогретую до температуры 160...185 ° С металлическую пресс- форму. При нагреве и под давлением производят прессование.

Обычно применяют так называемое прямое прессование, используемое для изделий несложной формы, как правило, с расширением вверху. Пресс-форма состоит в основном из двух разъемных частей: нижней - матрицы и верхней - пуансона. Размягченный пресс-порошок под давлением заполняет пресс-форму, которая остается нагретой и замкнутой до полного отверждения пресс-материала. Достигается это обычно при выдержке пресс-форм под прессом в течение нескольких минут. За это время смола пресс-порошка отверждается. После этого пресс-форму открывают и извлекают еще горячее отформованное изделие, но уже неспособное размягчаться.

4.5. Завершающие методы

Они предназначены для придания готовым изделиям определенного внешнего вида, создания неразъемного соединения отдельных элементов изделия. Важнейшими из этих методов являются механическая обработка изделия, сварка, нанесение декоративных покрытий.

После прессования, литья или другого процесса формования получают, как правило, с заусенцами (гротом или облоем) и литником, подлежащим удалению с помощью механической обработки. Удаление облоя, остатков литника, зачистку царапин и неровностей обычно производят на шлифовальных станках. Многие детали изделия изготавливают вырубным штампованием (вырубанием) из листовых полимерных материалов на специальных штампах. Они служат конструкционной или электроизоляционной основой радиодеталей и др.

Спекание порошков, предварительно спрессованных в заготовку (трубку, лист), наиболее часто применяют при переработке фторопластов.

Сварку и склеивание применяют при изготовлении изделий из предварительно подготовленных деталей, чаще всего из листов и пленок. Сварку деталей из термопластов осуществляют под горячим прессом или роликом, нагретым газом, токами высокой частоты, горячим инструментом и т. п. Склеивание применяют для соединения деталей, как из одинаковых, так и из разнородных пластиков. Прочность склеивания зависит от вида клея и характера склеиваемых поверхностей. Склеивают растворами и расплавами полимеров или подходящими органическими растворителями, которыми смачивают поверхность деталей, подлежащих склеиванию.

Обычно изделия из полимерных материалов после формования не требуют специальной отделки. Лишь механически обработанные поверхности после зачистки облоя и литников тщательно полируют (до

блеска).

Обычно применяют так называемое прямое прессование, используемое для изделий несложной формы, как правило, с расширением вверху. Пресс-форма состоит в основном из двух разъемных частей: нижней - матрицы и верхней - пуансона. Размягченный пресс-порошок под давлением заполняет пресс-форму, которая остается нагретой и замкнутой до полного отверждения пресс-материала. Достигается это обычно при выдержке пресс-форм под прессом в течение нескольких минут. За это время смола пресс-порошка отверждается. После этого пресс-форму открывают и извлекают еще горячее отформованное изделие, но уже неспособное размягчаться.

5. Применение полимеров в производстве волокон.

5.1. Общие понятия о волокнах

Основу всех материалов и тканей составляют волокна. Друг от друга волокна отличаются по химическому составу, строению и свойствам. В основу существующей классификации волокон положено два основных признака – способ их получения (происхождение) и химический состав, так как именно они определяют основные физико-механические и химические свойства не только самих волокон, но и изделий, полученных из них.

За последние 100 лет население Земли удвоилось. Но еще больше возросли потребности людей. Выработка природных волокон – шерсти, хлопка, натурального хлопка, льна – стала заметно отставать от спроса. Так, за последние 40 лет, она увеличилась лишь на 25 %, а спрос – на 100 % . Устранить это несоответствие помогла химия. Ежегодно на заводах производится миллионы километров искусственного шелка и других волокон из природной целлюлозы. За последние 15 лет объем мирового производства волокон увеличился в 3 раза. Огромное значение природных волокон очевидно. В настоящее время внимание ученых и технологов привлекают

природные полимеры как экологически безопасные вещества, получаемые из возобновляемых источников. Среди них прочное место заняли хитин и его производные. Способность этих полисахаридов к волокну- и пленкообразованию, ионному обмену, высокая биологическая активность при отсутствии токсичности определяют перспективы их использования в медицине, биотехнологиях, косметической, пищевой, текстильной и многих других отраслях. Следует отметить и такие медицинские аспекты, как применение в лечебной практике радиационно-модифицированных гетерополисахаридов, в частности, хитозана. Параллельно с этим при использовании радиационной технологии автоматически решается и проблема обеззараживания материалов, уничтожения патогенной микрофлоры. Хитозан (ХТ) является одним из наиболее эффективным радиопротектором. Важным его отличием являются его биосовместимость (приготавливается из природного хитина) и биоразрушаемость под действием ферментов, что является не всегда желательным фактором. Для обеспечения пролонгированного действия хитозана имеются, как минимум, два возможных пути. Первый путь – это изменение его молекулярной структуры, увеличение плотности упаковки с соответствующим уменьшением доступности звеньев ХТ для ферментов. Второй путь – это перевод ХТ в водонерастворимую форму.

Химики во многих странах непрерывно трудятся над созданием новых волокон и улучшением качества уже известных. Не отстают от них и технологи. Изменяя состав сырья и технологию его переработки, они улучшают качество тканей и придают им ряд особых свойств, например, делают их водоотталкивающими или не теряющими форму.

Термином волокно обозначают такую физическую форму материала, которая характеризуется очень высоким отношением длины к поперечным размерам. При этом, однако, подразумевается, что сами поперечные размеры

малы не только по сравнению с длиной, но и по абсолютному значению. В качестве некоего условного стандарта поперечных размеров принимается толщина природных волокон растительного и животного происхождения (хлопок, шерсть), которая обычно составляет 10—40 мкм. Однако с тех пор, как появились искусственные волокна, интервал толщин несколько расширился главным образом в сторону меньших размеров. В некоторых случаях, о чем подробнее будет сказано позднее, практическое значение получили волокна очень малой толщины — до десятых долей микрометра. В то же время для специальных технических нужд изготавливаются в небольших масштабах волокна, диаметр которых достигает сотен микрометров (в частности, волокна для технических сеток и для световодов). Тем не менее, основная масса многотоннажных искусственных волокон имеет поперечные размеры, сопоставимые с размерами природных волокон, поскольку они часто перерабатываются в смеси с природными волокнами или на том же оборудовании. Есть и другие обстоятельства, определяющие выбор реальных толщин искусственных волокон, в частности экономические соображения. Так, производство и переработка очень тонких волокон сопряжены с большими техническими трудностями, из-за чего приходится искать компромиссные решения.

Верхние значения толщины ограничиваются их эластическими свойствами: повышение диаметра волокна увеличивает жесткость ткани, снижает ее драпирующую способность. Что касается волокон, используемых в технических целях, то здесь нет каких-либо общих закономерностей в выборе диаметра волокна, хотя в большинстве случаев предпочтительнее иметь нить, состоящую из нескольких отдельных волокон, чем одно волокно (одинокую нить) равновеликого общего диаметра.

Очевидно, что возможность регулировать толщину является важным преимуществом искусственно получаемых волокон перед природными.

5.2. Классификация волокон

С учетом классификационных признаков волокна делятся на:

- натуральные;
- химические.

К натуральным волокнам относят волокна природного (растительного, животного, минерального) происхождения: хлопок, лен, шерсть и шелк. К химическим волокнам - волокна, изготовленные в заводских условиях. При этом химические волокна подразделяются на:

- искусственные;
- синтетические.

Искусственные волокна получают из природных высокомолекулярных соединений, которые образуются в процессе развития и роста волокон (целлюлоза, фиброин, кератин). К тканям из искусственных волокон относятся:

- ацетат;
- вискоза;
- штапель.

Эти ткани прекрасно пропускают воздух, очень долго остаются сухими и приятны на ощупь. Сегодня все эти ткани активно используются производителями белья, а благодаря новейшим технологиям, способны заменять натуральные.

Синтетические волокна получают путем синтеза из природных низкомолекулярных соединений (фенола, этилена, ацетилена, метана и др.) в

результате реакции полимеризации или поликонденсации в основном из продуктов переработки нефти, каменного угля и природные газов. На сегодняшний момент рынок готовых изделий может быть представлен широким ассортиментом белья, трикотажных изделий, одежды, ковровых изделий и прочими товарами повседневного спроса, сезонного спроса или длительного использования.

5.3. Основные стадии получения химических волокон

Первая стадия - перевод исходного полимера в вязкотекучее состояние плавлением, растворением или пластификацией. Полученную вязкую, прядильную массу(раствор) подвергают очистке (фильтрации)и смешению. В эту массу часто добавляют термо- и светостабилизаторы, красители и др.

Вторая стадия – формование волокна.

Прядильную массу (раствор) выдавливают через отверстия фильеры в виде струек, из которых образуются бесконечно – тонкие волокна. В зависимости от условий формования эти струйки превращаются в волокна, в результате остывания или осаждения образуется основная надмолекулярная структура волокон, характеризуемая размерами и строением структурных элементов (фибрилл, сферолитов, кристаллитов), степенью их ориентации и т.п.. Именно в процессе формования химические волокна приобретают заданные свойства, то есть, изменяя условия формования, можно регулировать свойства волокон.

Третья стадия включает следующие операции: промывку, сушку, крутку и перемотку. Одновременно закрепляется и исправляется надмолекулярная структура волокна, созданная во время формования.

Необходимость исправления надмолекулярной структуры волокон объясняется большими скоростями их формования. А следовательно, быстротой затвердевания или осаждения полимера на прядильных машинах. Закрепление или исправления надмолекулярной структуры осуществляется в процессе дополнительного вытягивания и тепловых обработок волокон после отделки и сушки. При этом изменяются такие свойства волокон, как прочность, усадка, сопротивление многократным деформациям.

Кроме трех основных стадий получения, производственный процесс часто дополняют четвертой стадией - модификацией волокон. Модифицируя физически или химически свежесформованные волокна, изменяя форму волокон (извитость, шероховатость поверхности и т.д.), прививая к полимеру боковые цепи, можно в очень широких пределах изменять свойства готовых волокон. Пользуясь указанными методами, были получены формоустойчивые, объемные, тепло- или электроизоляционные, высокоэластичные и другие, основные виды волокна и изделий из них.

Прядильные растворы и расплавы перед формированием волокон подвергаются смешению, фильтрации, обезвоздушиванию или удалению газов, очистке от удаленных примесей и т.д., созреванию. В зависимости от свойств, прядильные растворы и расплавы подвергаются всем или некоторым из перечисленных операций очистки и подготовки.

Перемешивание и нагревание прядильных растворов

По существующим нормам готовое волокно по толщине не должно отличаться более чем на 1,5 %. Известно, что толщина формируемых волокон прямопропорциональна концентрации полимера в растворе. Следовательно, чтобы волокно было равномерно по толщине, прядильные растворы должны быть однородны, то есть их концентрация должна колебаться в минимально

допустимых пределах (не более 1 %). Для этого прядильные растворы, полученные в различных аппаратах, до подачи на прядильную машину смешивают (гомогенизация).

Во многих случаях одновременно со смешением в прядильные растворы вводят добавки (не более 3-5 % от массы полимера в растворе) красители, стабилизаторы, модификаторы, бактерицидные вещества и т.д. Однако чаще всего эти добавки не растворяются в прядильных растворах, а их частицы укрупняются вследствие агрегации.

Фильтрация прядильных растворов

После получения и смешения прядильные растворы из готовых полимеров, а также растворы, получаемые непосредственно из мономеров, должны быть очищены от взвешенных примесей и от гелеобразных частиц.

Существует 2 способа удаления взвешенных частиц из прядильных растворов - фильтрация и центрифугирование. При фильтрации от раствора отделяются частицы, размер которых превышает диаметр пор в фильтрующем материале; при центрифугировании отделяются частицы, которые по своей плотности отличаются от плотности прядильного раствора.

Для снижения вязкости растворов перед фильтрацией целесообразно нагревание. На практике для фильтрации прядильных растворов применяют фильтрпрессы. Растворы фильтруют последовательно 2-3 раза. Для каждой последующей фильтрации применяют более плотные фильтрующие материалы. Скорость фильтрации через кварц или керамические перегородки выше, чем при фильтрации через ткань. Однако очистка фильтра и их подготовка к новой фильтрации представляет большие трудности.

Обездушивание прядильных растворов

После фильтрации растворы должны быть освобождены от пузырьков воздуха или других газов, которые попадают в растворы с исходным полимером или при его растворении. Под вакуумом или при повышении температуры этот воздух частично выделяется в виде пузырьков. Помехой при формировании являются взвешенные в растворе пузырьки размером 1-1,5 микрон. Обезвоздушивание может быть методом отстаивания (медленный процесс). На практике пузырьки удаляют методом центрифугирования или кипением прядильного раствора.

Формование химических волокон

Формование является основной стадией технологического процесса получения волокон, от которой зависят их структура и свойства. Обычно к формированию относят только процессы, происходящие только на прядильных машинах, то есть образование струек на прядильного расплава или раствора, затвердевание этих струек и их превращение в волокна путем охлаждения расплава или осаждение полимера из раствора, пластическое вытягивание не полностью затвердевших волокон и прием их на шпули, транспортеры или другие приспособления.

Однако промывка, вытягивание, и тепловая обработка также являются стадиями формования, поскольку на этих этапах формируется и закрепляется надмолекулярная структура волокна. Первой стадией формования является выдавливание прядильного раствора или расплава из отверстий фильер в виде тонких струек, которые в дальнейшем превращаются в волокна. Пучок таких волокон образует нить (например, текстильная нить состоит из 10-100, кордная нить - из 200 -1000, а жгут, из которого получают штапель из 100 000 волокон). Большое влияние на процесс образования струек и на их форму оказывает геометрия фильеры и материал, из которого она

изготовлена. Устойчивость формования зависит также от свойства прядильной жидкости, в первую очередь от её прядимости. Прядимостью называется время существования жидкой струйки, вытекающей из отверстия фильеры, до ее самопроизвольного обрыва.

Принципы формования волокон из раствора

Процессы волокон из концентрированных растворов полимеров более сложны, чем процессы формования из расплава. При получении волокон из растворов условия формования и качество готовых волокон в первую очередь скоростью и полнотой удаления растворителя. При его удалении остается пористая, постепенно уплотняющая масса.

В зависимости от способа удаления растворителя из струек прядильного раствора различают методы сухого формования - испарением растворителя и мокрого формования - смешением с осадителем полимера в осадительной ванне.

При удалении летучего растворителя из формуемого волокна методом испарения образуется пластичная набухшая полимерная сетка. Уплотнение сетки и снижение пористости образующихся волокон происходит постепенно, и могут завершиться образованием беспористого плотного волокна без разделения на 2 фазы.

При удалении растворителя смешением его с нерастворителем, содержащимся в осадительной ванне, выделение полимера происходит гораздо скорее и с разделением массы на 2 фазы: полимерный гель и смесь осадителя с растворителем.

Вытягивание волокон при формовании

Вытягивание волокон на прядильной машине может привести к ориентации надмолекулярных структурных образований. В зависимости от прилагаемого усилия и условий формования образуются крупные и ориентированные надмолекулярные структуры.

Эти процессы не заканчиваются при выходе свежесформованных волокон из шахты или осадительной ванны. Благодаря подвижности звеньев и сегментов макромолекул в волокнах продолжается образование новых межмолекулярных звеньев, энергия межмолекулярного взаимодействия увеличивается и возможна дополнительная кристаллизация.

Дополнительное увеличение межмолекулярного взаимодействия, так называемое старение, может происходить также при хранении свежесформованных волокон, что вызывает затруднения при их последующем вытягивании.

Промывка и отбелка волокон

Химволокна содержат различные примеси: вискозные волокна - серную кислоту, соли, серу; медноаммиачные - соли меди, сульфат аммония; капроновые - низкомолекулярные соединения; ПАН - роданистые соли или остатки растворителя. Примеси должны быть удалены, так как они ухудшают физические - механические свойства и внешний вид готового волокна.

Указанные примеси удаляют промывкой водой или обработкой волокна. Для повышения белизны волокна отбеливают. При отбелке гидратцеллюлозных и других волокон, способных окисляться атомарным кислородом, существует опасная зона с pH 6-8, когда волокна хотя и отбеливаются, но одновременно подвергаются окислительной деструкции. Поэтому отбелка должна проводиться при pH меньше 6 или при pH больше 8.

Всегда отбелку нужно проводить при условиях, когда степень очистки достаточно высока, а деструкция минимальна. Отбелка различных химволокон чаще всего проводится веществами: гипохлорит натрия, H_2O_2 , а также оптическими отбеливателями.

Сушка волокон

Удаление влаги из гидрофобных волокон происходит легко и зависит

только от отвода тепла и отвода водяных паров. В результате удаления воды из капиллярных каналов и пор гидрофобных волокон, структура их значительно изменяется и скорость взаимодействия с водой и водными растворами резко снижается. Это становится заметным при крашении гидрофобных волокон, которое резко замедляется после их сушки.

Совсем иначе ведут себя при сушке гидрофильные волокна. Эти волокна набухают в воде, удерживая после отжима до 150 % воды.

6. Лаки и краски

6.1. Общие понятия

Лакокрасочными материалами называют вязкожидкие составы, наносимые на поверхность конструкции тонким слоем, который через несколько часов отвердевает и образует пленку, прочно сцепляющуюся с основанием. Они оберегают дерево от гниения, металл от коррозии, предохраняют изделия от разрушающего влияния атмосферы, придают изделиям красивый внешний вид. Лакокрасочные материалы долговечны, их нанесение не требует сложного оборудования, их легко обновить. Поэтому они широко используются, как в быту, так и во всех областях народного хозяйства. Таким образом, ЛКМ имеют 2 основных функции: декоративную и защитную.

Свойства лакокрасочных покрытий зависят как от качества применяемых ЛКМ, так и от способа подготовки поверхности к окраске, от выбора технологического режима окраски и сушки. За последнее время ассортимент ЛКМ резко изменился: от натуральных красок постепенно перешли к материалам на синтетической основе, к порошковым краскам.

СПб занимает одно из ведущих мест в России по производству

лакокрасочной продукции.

ЛКМ разделяют на 6 видов: краски, лаки, эмали, грунтовки, шпатлевки.

Лак – раствор вещества, способного на поверхности субстрата после испарения растворителя образовывать прозрачное однородное покрытие. Такой способностью обладают некоторые полимеры, их называют пленкообразователями или связующими. Лаки могут быть спиртовые и масляные.

Краска – суспензия твердых частиц в олифе или в водных суспензиях синтетических полимеров или в природном полимере. В результате потери летучих компонентов или химических реакций краска, нанесенная на твердую поверхность тонким слоем, превращается в покрытие, причем непрозрачное и, как правило, без блеска.

Эмаль – Лакокрасочный материал, похожий на краску. Различие между ними в том, что эмаль представляет собой суспензию наполнителей и пигментов в растворе синтетического или искусственного полимера. Покрытие, образующееся из эмали, блестит и, как правило, значительно более твердое, чем из краски.

Порошковая краска – композиция, составленная из порошкообразных пленкообразователей, пигмента, наполнителя. Если эту композицию нанести на поверхность, расплавить на ней, а потом охладить, то также образуется покрытие.

Грунтовка – краска или эмаль, которая способна образовывать покрытие с особо высокой адгезионной прочностью. К покрытию из грунтовки лучше, чем к субстрату, прилипают лакокрасочные материалы. Отсюда следует, что грунтовка предназначена для формирования первого слоя в многослойном лакокрасочном покрытии.

Шпатлевка – композиция, как правило, густая, вязкая, состоящая из

тех же компонентов, что и краска или эмаль, но с другим соотношением, предназначенная для заполнения неровностей и сглаживания окрашиваемых поверхностей.

6.2. Компоненты лакокрасочных материалов

Пленкообразователи - это главный компонент любого лакокрасочного материала. К природным пленкообразующим относятся растительные масла, подвергнутые специальной обработке, смолы естественного происхождения, (янтарь, канифоль и др.) белковые вещества (казеин, костный клей), модифицированные эфиры целлюлозы.(нитроцеллюлоза) К синтетическим пленкообразователям относятся эпоксидные, - меламино- и фенолформальдегидные смолы, другие ВМС (ПАА, ПВХ, ПВС, ПВА),которые при определенных условиях, способные на твердой подложке формировать сплошную пленку, обладающую твердостью, прочностью, эластичностью, адгезией к подложке, устойчивостью к воздействию влаги и др свойствами. Пленкообразующие вещества представляют собой макромолекулярные соединения с ММ от 500 до 30000 и более. Высокую ММ имеют (нитроцеллюлоза, полиакрилаты).

Для получения покрытий, отвечающим определенным требованиям, пленкообразователь можно применять самостоятельно или в комбинации с пигментами и наполнителем, пластификаторами, модификаторами и другими добавками.

Пленкообразование.

Под пленкообразованием из дисперсий понимают процесс слипания частиц дисперсной фазы при удалении дисперсионной среды, например, в результате естественного испарения, с образованием однофазной сплошной пленки. Способностью формировать гомогенные латексные пленки обладают лишь дисперсии, полимер которых находится в высокоэластичном

или в вязкотекучем состоянии, то пленкообразование возможно при температуре около или выше T стеклования полимера. Для пленкообразования большую роль играет ММ. Однако увеличение относительной ММ пленкообразующего вещества в полимерной пленке хотя и улучшает ее эластичность, твердость, устойчивость к деформации, но одновременно увеличение вязкости раствора затрудняет нанесение покрытия на поверхность. При этом для снижения вязкости требуется больше растворителя (часто органического), что загрязняет окружающую среду. Поэтому здесь необходим компромисс. Пленкообразующие вещества с низкой ММ обладают низкой вязкостью раствора (алкидные и фенольные смолы). Это позволяет изготавливать краски с низкой летучестью и высоким содержанием сухого остатка, и даже краски, не содержащие растворитель. В этом случае ЛКМ состоит из основы с пленкообразующим веществом и отвердителя, вступающих между собой в реакцию, а пленка образуется в результате химического процесса сушки после нанесения краски (химического отверждения). При этом компоненты должны быть смешаны непосредственно перед нанесением краски.

Пигменты – один из главных компонентов защитных декоративных лакокрасочных составов, они выполняют в пленке различные функции:

1. В антикоррозионных покрытиях пигментные смеси выполняют роль пассиваторов, выполняя роль защитного действия всего покрытия.
2. В декоративных покрытиях пигментная композиция обеспечивает непрозрачность пленки и нужный цветовой фон.
3. Активные пигменты обеспечивают кинетическую и агрегативную устойчивость водной дисперсии пленкообразователя.

Пигменты – это высокодисперсные порошкообразные красящие вещества, практически нерастворимые в отличие от красителей в воде, органических растворителях. Пигменты подразделяют на органические и неорганические

цинковые и титановые белила, металлоорганические и металлические (порошки и пудры алюминия, меди и цинка). Наиболее часто используемым пигментом является диоксид титана. Красящая способность пигментов (интенсивность) – это способность цветных пигментов влиять на цвет полученной композиции. Маслосмолемкость пигмента – это показатель характеризует плотность упаковки порошков, это количество масла (г), необходимое для смачивания и превращения 100 г порошка пигмента в не текучую пасту. Все свойства пигмента (цвет, яркость, светостойкость, устойчивость к химическим реагентам, диспергируемость и др.) зависят от кристаллической структуры, формы и размера частиц пигмента. Гидрофильные пигменты – цинковые белила, двуокись титана – они лучше смачиваются водой, чем органическими жидкостями. Другие пигменты гидрофобны.

Растворители и разбавители

Для получения лаков или красок с определенной вязкостью применяют растворители и разбавители. Растворители – это легколетучие органические жидкости, способные растворять пленкообразующие вещества (смолы, эфиры целлюлозы, масла и олифы) и другие составные части лаков и красок (кроме пигментов). Разбавители – более дешевые летучие органические жидкости, неспособные самостоятельно растворять данное пленкообразующее вещество, но хорошо смешивающее с уже полученным концентрированным лакокрасочным раствором. Они могут снизить вязкость лака до требуемой степени. Скорость испарения должна быть не слишком малой, чтобы не задерживать высыхания пленок лака, но и не чрезмерно большой, иначе пленка загустеет до разравнивания ее кистью и будет иметь следы от неё. При быстром испарении в пленке остаются следы от лопнувших пузырьков. Растворителями различных смол, олиф, жиров и

масел являются нефтяные и коксохимические углеводороды, спирты, эфиры простые и сложные, хлорпроизводные углеводородов и др. Все они за исключением углеводородов огнеопасны, а многие из них токсичны, особенно ароматические растворители и хлорпроизводные углеводороды. Это их существенный недостаток.

Ингибиторы коррозии – это антикоррозионные пигменты, такие как свинцовый сурик, хромат цинка или сама краска должна действовать как барьер, защищающий подложку от агрессивного воздействия среды.

Пластификаторы – это эфиры фталевой, фосфорной и других кислот. Это практически нелетучие органические маслообразные жидкости, хорошо растворяют пленкообразующие вещества и смешиваются с растворителями и разбавителями. Пластификаторы необходимы для таких пленкообразователей (нитроцеллюлозные), пленки которых без пластификаторов плохо прилипают к покрываемой поверхности, легко морщатся и растрескиваются. Действие пластификатора сводится к взаимодействию с полимером, раздвижению его макромолекул и ослаблению межмолекулярных сил между ними. Это сопровождается повышением эластичности и адгезионной способности.

Загустители в композиции лакокрасочных материалов.

Загустители служат для изменения реологических свойств водоэмульсионных красок. Как и все другие вспомогательные вещества, загустители оказывают влияние на водостойкость покрытий, стойкость к атмосферным воздействиям и связанным с этим изменением глянца. Наиболее широко используемыми загустителями являются карбоксиметилцеллюлоза и гидроксипропилцеллюлоза. При увеличении степени полимеризации целлюлозы происходит увеличение вязкости.

Широкое применение находят также загустители, изготовленные на основе полиметакрилатов, поливинилпирролидона и полиуретанов. В качестве неорганических загустителей используются силикаты слоистой структуры монтмориллонитного типа (алюмосиликат и силикат магния). Они придают покрытию устойчивость к влажному истиранию и не снижают водостойкость покрытия при нахождении на открытом воздухе.

Ассоциативные загустители - это гидрофобизированные полимеры с расположенными рядом гидрофильными и гидрофобными структурными звеньями. Представителями в этом класса загустителей являются полиуретановые (гидрофобизированные, набухающие в щелочи эмульсии – ГЭНШ). Ассоциативные загустители содержат в молекуле гидрофобные группы и поэтому могут адсорбироваться на поверхности частиц пленкообразователя, образуя в водной фазе мицеллярные, ассоциативные комплексы. В результате можно добиться повышения вязкости красок с высоким содержанием пленкообразователя. Классический пример водорастворимых полисахаридов - крахмал (основным его техническими источниками является картофель и кукуруза) представляет собой смесь полисахаридов, входящих в состав и структуру растительной ткани в виде зерен, и состоит из двух основных фракций: амилозы и амилопектина. Основное звено у них одно и то же - остатки D-глюкозы. Крахмал обычно нерастворим в холодной воде (главным образом из-за амилопектина), но в горячей воде набухает и превращается в гель. Под действием кислот или ферментов крахмал гидролизует до полисахаридов меньшей молекулярной массы - декстринов, можно добиться и гидролиза до D - глюкозы. Также применяется в виде натриевой соли альгиновая кислота. Она состоит из остатка D-маннуровой кислоты, получают из морских водорослей, где она

содержится в виде Ca^{2+} или Mg^{2+} , нагревом с раствором соды. Альгинат натрия неограниченно растворим в холодной воде и является загустителем.

Целлюлозные загустители относятся к наиболее распространенным реологическим добавкам для ВД-ЛКМ. Из эфиров целлюлозы в качестве загустителей применяют метилцеллюлозу, оксиэтилцеллюлозу, метилоксиэтилцеллюлозу, КМЦ, метилгидроксиэтилцеллюлозу, метилгидроксипропилцеллюлозу и др.

Полиуретановые загустители.

Полиуретановые загустители - это синтетические загустители на основе водоразбавляемых полиуретанов с относительно низкой молекулярной массой. Их применение позволяет составлять рецептуры ВД-ЛКМ, которые по реологическим свойствам идентичны органоразбавляемым. Преимущества: укрывистость, слабое разбрызгивание, биостабильность. Недостатки: потеки, плохая совместимость с гликоль содержащими пигментными пастами. Они относятся к неионным гидрофобным полимерам.

Акриловые загустители.

Гидрофобные боковые цепи функциональных мономеров адсорбируются на поверхности молекул загустителя аналогично тому, как молекулы полиуретанового загустителя адсорбируются на поверхности частиц пленкообразователя. В результате образуется аналогичная мицеллярная пространственная структура. Практически в самом начале выпуска современных латексных красок производители пытались найти замену целлюлозным загустителям, так как, несмотря на то что гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ) и ее аналоги обеспечивают требуемую вязкость при низких скоростях сдвига, они имеют ряд существенных недостатков: порошкообразная форма, затрудняющая составление

рецептуры, подверженность микробному разрушению, незначительная эффективность. Добавление загустителя в качестве одного из последних ингредиентов на конечной стадии приготовления краски требует тщательного перемешивания. Некачественное перемешивание может компенсировать более медленным добавлением загустителя или предварительным разбавлением его водой (50 %). Избежать возможного «шока» краски можно введением определенного количества щелочи в загуститель.

Эмульгаторы.

Эмульгаторы, смачивающие агенты, ассоциативные загустители, используемые при производстве ВД-ЛКМ, накапливаясь на поверхности жидкой фазы (границе раздела жидкость - воздух), понижают поверхностное натяжение системы. Это приводит к стабилизации воздушных пузырьков, образовавшихся в процессе диспергирования, перемешивания и транспортировки. Внешне этот эффект проявляется в виде пены или микропены. Воздушные пузырьки поднимаются к поверхности или в высоковязких системах остаются внутри жидкой фазы в виде стабильной микропены. Нанесение краски в таком виде приводит к образованию дефектов покрытия. Для предотвращения этого нежелательного явления необходимо использовать пеногасители. Пеногасители - это жидкости с низким поверхностным натяжением, которые могут разрушать поверхностную пленку или стабилизирующий двойной слой, позволяя воздуху выходить из массы краски. Пеногаситель должен легко вводиться в жидкий слой и дестабилизировать пленку ПАВ. Распространяясь внутри этого слоя, он как жесткий монослой разрушает пузырек пены. В настоящее время наиболее используемыми являются пеногасители на основе минеральных и силиконовых масел.

6.3. Основные показатели ЛКМ

Истираемость называется свойство материала уменьшаться в весе и объеме под действием истирающих усилий. Истираемость очень важно учитывать для материалов, применяемых при устройстве полов, лестниц и других конструкций, а также при окраске полов и изготовлении линолеума.

Пластичность — свойство, противоположное упругости; заключается оно в способности материала под действием нагрузки изменять форму и размеры без образования трещин и сохранять измененную форму после снятия нагрузки. Примером пластичного материала служит подмазочная паста, которой можно придать любую форму.

Хрупкостью называется способность материала разрушаться под влиянием нагрузки без предварительного изменения формы и размеров. Хрупкому материалу в отличие от пластичного нельзя придать желаемую форму, так как такой материал под нагрузкой дробится на части или рассыпается. Хрупкость и пластичность материалов могут в значительной степени изменяться в зависимости от влажности, температуры, характера воздействующей нагрузки. Так, замерзшая замазка теряет свои пластичные свойства, глина пластична только в увлажненном состоянии, тугоплавкие битумы крошатся под ударами, но пластичны при действии нагрузки.

Устойчивостью называется способность красочного покрытия сопротивляться разрушающему действию солнечных лучей, дождя, снега, ветра и других атмосферных факторов. Устойчивость ЛКМ к воздействию атмосферных явлений испытывают на атмосферных станциях, которые устраивают на крышах зданий или на земле на открытых местах.

Водопоглощение - способность материала впитывать и удерживать воду. Водопоглощение выражается количеством воды, которое поглощают поры материала, взятом в процентах к общему объему материала.

7.Эластомеры

7.1. Общие понятия

До конца 30-х годов в промышленности использовали НК. Современная промышленность вырабатывает несколько видов синтетических каучуков. В качестве мономеров используют изопрен, бутадиен, хлоропрен. Наибольшее применение нашли сополимерные каучуки: бутадиен-стирольный, бутадиеннитрильный, хлоропреновый.

НК и синтетические не могут быть использованы для химических целей вследствие непрочности и способности к набуханию и растворению в органических растворителях. Для превращения каучука в технический продукт проводится вулканизация, в результате которой повышается прочность, устойчивость к действию растворителей и другие свойства (эластичность). Сущность вулканизации заключается в образовании новых поперечных связей между полимерными цепями.

К важным ингредиентам резиновой смеси относятся наполнители (сажа) - повышающая прочность, твердость резины (содержание сажи от 50 до 100 вес частей на 100 весовых частей каучука). Различают 2 группы наполнителей: активные, которые улучшают качество каучука (окись цинка, каолин) и инертные, которые лишь увеличивают вес продукта: сажа мел.

Другим ингредиентом является ускорители процесса вулканизации - смягчители: вазелин, сосновая смола, парафин. К добавкам также относятся красители и противостарители (фенолы, воск). Вулканизирующий агент вводится в последнюю очередь приготовления резиновой смеси во избежание

преждевременной вулканизации.

Вулканизация заключается в том, что резиновые смеси, содержащие свободную элементарную серу, нагревают при 130-160 град.

Под действием ускорителей (следы кислорода) резиновые смеси могут вулканизироваться при комнатной температуре. Из новых способов вулканизации: радиационная, высокотемпературная вулканизация инфракрасными лучами и другие (использование катализаторов).

Большое применение находят резины со специальными свойствами. Огнестойкие резины требуют минимального содержания каучука и пластификатора. Полихлоропрен воспламеняется значительно труднее, чем НК, так как при его горении выделяется хлороводород, который препятствует горению. Таким же свойством обладают хлорвиниловые полимеры, особенно пригодные для покрытия тканей. К числу веществ, понижающих горючесть относятся мочевины, гипс, бура. Общим недостатком является их растворимость в воде и набухание. Такие резиновые покрытия (полы) коробятся и отслаиваются.

Твердые резины-эбониты. В них содержится большое количество серы, то есть в них происходит полное насыщение двойных связей серой. Это хорошие диэлектрики, химически инертны и водостойки.

Резины, стойкие к органическим растворителям. НК и СК как неполярные вещества хорошо растворяются в неполярных растворителях (бензин, минеральные масла). Каучуки являющиеся сополимерами, содержащими полярные группы (бутадиен-нитрильный) растворяется только в полярных растворителях(в ацетоне) и не растворяются, а только слабо набухают в бензине, минеральных маслах и других неполярных растворителях.

Рентгенозащитные резины с добавками металла с большим атомным номером (свинец, барит), имеющий большой массовый коэффициент

поглощения используют в медицине.

Электропроводящие резины (наполнитель - ацетиленовая сажа) обладают хорошими электропроводящими свойствами.

Рецептуростроение резин – это искусство и наука, направленные на выбор различных ингредиентов и их количества при смешении для получения резин, удовлетворяющих потребителя по свойствам конечного продукта, конкурентоспособного по цене. Три составляющих рецептуростроения резин: цена, технологичность и свойства.

Также очень важен технологический процесс переработки смеси. Смесь может дать превосходный конечный продукт, но если не отлажен технологический процесс получения резины, то качество продукта может быть неудовлетворительным и большая часть рабочего времени уйдет на решение проблем брака, удлинения времени переработки.

Очень важны физические свойства вулканизаторов. Итак, построение рецептуры - это компромисс для достижения наилучших свойств. Но есть и четвертый компонент. Он включает здоровье, безопасность и влияние на окружающую среду. Некоторые резиновые смеси при нагревании могут выделять вредные летучие вещества (нитрозоамины). Вот примеры, которые, регулируются государственными нормативами: остаточные мономеры, пластификаторы типа эфирфталатов, различные галогеносодержащие вещества, защищающие от горения, ускорители вулканизации (нитрозоамины), ароматические масла и т.д.

7.2. Классификация ингредиентов резиновой смеси

1. Каучук.
2. Ускорители и ингибиторы – органические химические вещества, ускоряющие вулканизацию и тем самым ускоряющие время

вулканизации.

3. Промоторы адгезии – добавки, улучшающие адгезию резин к металлам.
4. Противостарители – это антиоксиданты, включая защитный воск. Эти вещества препятствуют воздействию кислорода, озона, тепла и динамических, механических деформаций (замещенные хиноны и фенолы).
5. Антистатические агенты предназначены для уменьшения образования электростатических зарядов в резиновых изделиях.
6. Порообразующие агенты применяются в рецептуре пористых резиновых смесей. Они разлагаются при температуре вулканизации, выделяя газ в смеси, из которой формируется пористое изделие.
7. Красители: неорганические – оксид железа, диоксид титана; органические
8. Наполнители. Они являются либо разбавителями, либо усилителями. Наиболее часто – технический углерод, каолин, тканевые очесы, кремнеземы, силикаты.
9. Вещества, придающие резинам огнестойкость – это доноры галогенов, некоторые оксиды и гидроксиды металлов.
10. Фунгициды применяют в изделиях, работающих на открытом воздухе
11. Отдушки – для придания резине определенного запаха.
12. Технологические добавки используются для снижения вязкости и облегчения технологических процессов переработки: нефтяные масла, различные пластификаторы, различные мыла.
13. Замедлители и ингибиторы – увеличивают стойкость сырых смесей к преждевременной вулканизации.
14. Вещества, придающие липкость – повышают клейкость резины к резине (фенольные смолы, канифоль).

15. Агенты вулканизации, отвечающие за образование поперечных связей в процессе вулканизации - сера, некоторые пероксиды и активаторы, активирующие вулканизацию, что делает процесс более эффективным (стеариновая кислота, оксид цинка).

8. Недостатки в полимерной промышленности и пути их устранения

1) Дефицит - покрывается или традиционными материалами (металлы, керамика, древесина), или менее эффективными полимерами, или просто приводит к сокращению производства полимерных материалов. Например, запаздывание в развитии производства труб из термопластов (ПЭ, ПВХ) привело к огромным перерасходам металла и отставанию в мелиорации, где использовали устаревшую технологию.

2) Морально устаревшие процессы оборудование и производства (Казань).

3) Использование импортного сырья и оборудования (Украина)

Однако при сложившемся мировом разделении труда невозможно все направления научно-технического развития поддерживать своими силами на высоком уровне. В этой связи целесообразно использовать и другие пути решения вышеуказанной задачи. Так, второй путь предусматривает обновление морально устаревших процессов и производств. Недостатки этого пути связаны со сложностью проектирования, строительства и производства монтажных работ на заселенной территории,

Необходимо отметить, что кооперация в разработке и строительстве предприятия со странами Европы и Азии - перспективный путь в стратегии развития производств полимерных материалов. Иностранные фирмы заинтересованы в поставках в Россию технологии и оборудования и в

поставках совместно разработанной технологии в «третьи страны». А вот возможности сотрудничества, включая разработку отечественной технологии и «ноу-хау», базирующихся на использовании импортного оборудования, с последующей продажей комплектной технологии и оборудования в «третьи страны», пока используется весьма слабо.

Обмен лицензиями и технологией широко практикуется в связи с ускорением научно-технического прогресса и сопутствующего ему информационного взрыва. Следует иметь в виду, что покупка технологии выгоднее, чем самостоятельное ее воспроизводство. К тому же при закупке технологии появляется возможность скачкообразно обогатиться новой технической информацией и максимально использовать получаемые при этом преимущества, как на внутреннем, так и на внешнем рынке.

Уместно заметить, что в любом случае далеко не безразлично, что закупается:

- 1)лицензии на технологию вместе с комплектным оборудованием;
- 2)только оборудование под разработанную отечественную технологию;
- 3)отдельные виды оборудования для комплектации. Как считают эксперты, наиболее выгодными и целесообразными являются закупки второго и третьего типа.

Таким образом, необходимо максимально сосредоточить усилия на разработках новой технологии. Это позволит отказаться в значительной мере от закупок импортной технологии и, наоборот, увеличить продажу лицензий и «ноу-хау» на отечественные разработки. Так, в России была разработана технология получения поликарбоната и лицензия на нее была продана Италии и Индии, что свидетельствует о высоком уровне разработки (проект Лиственница).

- 4) Экологические проблемы связаны с утилизацией полимерного

сырья.

5) Недостаточное использование вторичного сырья.

Утилизация «отработанных полимеров» привела к созданию новых технологий и поиску разумного использования вторичного сырья. Не только экологи, но и экономисты всерьез задумались над данной проблемой. А ведь так редко вопросы бизнеса и экологии имеют схожие ответы. Однако есть недостатки и в современных новых технологиях.

6) Развитие нанотехнологий за последнее время очень быстрыми темпами привело как к достижению больших успехов в различных областях науки и техники, так и породило ряд проблем. Уже учёным в этой области понятно, что близок тот день, что куда большую угрозу будет представлять «нанооружие», нежели ядерное. По сути дела, все идёт к созданию манипулятора над человечеством. И полимеры очень активно используются при создании нанотехнологий.

Год	Потребление на душу населения, кг/год					
	Зап.	Сев.	Япония	Азия	Мировое,	Россия
	Европа	Америка			включая	
1980	40	45	50	2	10	20
2003	98	101	84	17	28	23,3
2015	146	152	115	32	44	40

Таблица 3. Объем потребления полимерных материалов

По отраслям применения полимерные материалы распространяются весьма неравномерно (табл.2). Из таблицы видно, что по потреблению на душу населения экономически развитых страны намного опережают развивающиеся страны, причем кратность опережения по мнению и прогнозу специалистов сохраняется в 2015 г.

<i>Область применения</i>	<i>Процент потребления</i>
Упаковка и тара	34,0
Строительство	18,0
Сельское хозяйство	2,6
Транспорт	10,0
Электроника	8,0
Мебель	7,0
Хозяйственные товары	8,0
Одежда	2,0
Прочее	10,4

Таблица 4. Объём потребления полимерных материалов по отраслям промышленности (2002 г.)

Отсюда вытекают и задачи в области разработки технологии полимерных материалов.

9. Экологические аспекты получения, применения и переработки полимеров

В условиях отечественной полимерной промышленности основными причинами загрязнения окружающей среды являются использование морально и физически устаревшего оборудования; конструктивные недостатки аппаратного и машинного оформления технологических процессов; наличие значительной доли ручного труда.

К наиболее распространенным технологическим причинам загрязнения воздушной среды относятся:

1. Неполная по отношению к регламенту производства конверсия мономеров и потери летучих органических веществ.
2. Выброс в атмосферу примесей и загрязнений, присутствующих в

используемом сырье.

3. Недостаточная герметичность оборудования.

4. Испарения летучих продуктов из различных резервуаров и хранилищ.

Определение состава загрязненного воздуха требует использования достаточно сложного оборудования. К нему относятся наличия разнообразных газоанализаторов, а также газовых хроматографов. Основным практический недостаток газовой хроматографии состоит в необходимости отбора проб воздуха и длительности самого процесса анализа его состава. В последнее время все большее применение получают так называемые экспрессные методы анализа, позволяющие получать результаты «на месте», либо непосредственно после взятия пробы. С этой целью чаще других применяются два метода - с помощью реактивных бумаг и с использованием колориметрических трубок.

Первый метод основан на широко распространенном в химической практике эффекте изменения цвета индикаторной бумаги с последующим его сравнением со шкалой стандартов.

Линейно-колориметрический метод основан на получении и измерении длины окрашенной зола внутри прозрачной трубки, заполненной индикаторным порошком. Длина окрашенной зоны адекватна концентрации определяемого продукта. Метод совмещает в себе пробоотбор, пробоподготовку и визуальное детектирование идентифицируемых и количественно определяемых веществ.

Использование воды в полимерной промышленности

В производствах пластических масс вода используется главным образом для вспомогательных операций, и для производства водных дисперсий полимеров.

Вся вода, используемая на полимерных предприятиях, называется сточной, и она либо сбрасывается в водоемы и реки, что крайне нежелательно, либо очищается и возвращается для нового цикла использования. В этом случае должна использоваться замкнутая система водоснабжения.

Применение локальных замкнутых систем водоснабжения в конечном счете обеспечивает значительный экономический эффект, поскольку очищает сточные воды лишь от технологически нежелательных примесей, в то время как перед сбросом в водоемы сточные воды очищаются до санитарных норм по всем показателям.

Основные виды производственных сточных вод:

А) реакционные сточные воды, то есть образующиеся в результате реакции взаимодействия мономеров;

Б) водные растворы, образующиеся при выделении полимера из водной суспензии в процессах суспензионной и эмульсионной полимеризации в водной среде;

В) промывные воды, образующиеся при промывке сырья продуктов;

Д) воды от мойки оборудования, тары, помещений и т.д.

Загрязненные сточные воды большинства производств пластмасс представляют собой сложные водные системы; содержащие как органические, так и минеральные вещества в растворенном или взвешенном состоянии в виде грубодисперсных и коллоидных частиц полимеров и минеральных компонентов. Высокая устойчивость коллоидных систем в сточных водах обуславливается наличием в них стабилизаторов и эмульсий (сольваторов, трикальцийфосфата, поверхностно-активных веществ и др.). Кроме веществ, участвующих в технологическом процессе (сырья, основных и побочных продуктов), в сточных водах могут содержаться и посторонние примеси.

Заключение

В настоящее время наблюдается тенденция использования более безвредных по отношению к окружающей среде и малотоксичных антимикробных добавок. Мышьякосодеждающие вещества и антимикробные добавки на основе тяжелых металлов заменяются веществами на основе серебра и/или цинка даже если они в результате окисления могут вызвать изменение цвета.

Ожидается увеличение спроса на изделия с антимикробным действием, превышающие простую консервацию. Антимикробные добавки с благоприятным профилем, которые могут специфически действовать на микроорганизмы-мишени и присутствующие поверхности пластмассы в очень низких концентрациях (такие как *triclosan*, который одобрен для использования в продуктах для ухода за кожей, а недавно получил одобрение использования в качестве непрямой пищевой добавки в Европейском сообществе) увеличат свою долю на рынке за счет вытеснения тех агентов, которые не могут обеспечить подобные параметры.

Другим многообещающим подходом могло бы стать использование нерастворимых антимикробных добавок, которые проявляют незначительную скорость вымывания и быть регенерированы, таких как полимерные фосфониевые материалы, галогенизированные полистирол-дивинилбензол, сульфонамиды и полимерные W-галамины.

Разработка термически стабильных, эффективных стабилизаторов для высокотемпературных полимеров представляет собой развивающуюся область. Современные пластмассы содержат все большее число различных стабилизаторов, наполнителей армирующих и окрашивающих добавок.

Такие сложные системы требуют специально разработанных решений для конкретных применений, чтобы предотвратить отрицательное

воздействие различных компонентов и по возможности усилить синергический эффект, улучшающий их действие. Следует учитывать и требования законодательства, касающиеся использования добавок.

Библиографический список

Уайт Дж. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины/
Дж.Уайт, Д.Чой. СПб.: Профессия, 2007. 250 с.

Полимерные композиционные материалы: структура, свойства,
технология / под ред. А.А.Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 557 с.

Саммерс Дж. Поливинилхлорид / Дж. Семмерс, Е. Уилки, Ч.Даниэл.
СПб.: Профессия, 2008. 723 с.

Технология полимерных материалов / под ред. В.К.Крыжановского.
СПб.: Профессия, 2008. 533 с.

Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные
материалы / Ю.А.Михайлин. СПб.: Профессия, 2006. 623 с.

Варшавский В.Я. Углеродные волокна / В.Я.Варшавский. М.: ФГУП
ПИК ВИНТИ, 2007. 496 с.

Наполнители для полимерных КМ: Справочное пособие/ пер. с англ.
под ред. Л.Г. Бабаевского. М.: Химия, 1986. 726 с.

Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные
композиты/ К.Е.Перепелкин. СПб.: НОТ. 2009. 379 с.

Роговин З.А Основы и технологии химических волокон. Изд. 4-е,
перераб. и доп. М.: Химия, 1974. Т.2 344 с.

Крыжановский В.К. Инженерный выбор и идентификация пластмасс
/ В.К. Крыжановский. СПб.: НОТ. 2009. 234 с.

Основы технологии переработки пластмасс/ Под ред. В.Н. Кулезнева,
В.К.Гусева. М.: Химия, 1995. 526 с.

ЛИ Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Х.Ли,

К.Невилл. М.: Энергия, 1973. 212 с.

Липатов Ю.С.Физико-химические основы наполненных полимеров / Ю.С.Липатов. М.: Энергия, 1973. 236 с.

Артеменко С.Е. Связующие для ПКМ: учебное пособие / С.Е.Артеменко, Л.Г.Панова. Саратов: СГТУ, 1994. 98 с.

Кноп А. Фенольные смолы и материалы на их основе / А.Кноп, В.Шейб. М.: Химия, 1983. 312 с.

Панова Л.Г.Наполнители для полимерных композиционных материалов: учеб. пособие / Л.Г.Панова. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2010. 68 с.

Б.А.Догодкин, В.А.Шершнев. Химия эластомеров. М.:Химия, 1981. 376 с.

Технология резины: Рецептуростроение и испытания/ под ред. Дика Дж.С; Пер. с англ. под ред. Шершнева В.А .Спб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.

Краски, покрытия и растворители / Д. Стойе, В. Фрейтаг (ред.); пер. с англ. под ред. Э.Ф.Ицко. СПб.: Профессия, 2007. 528 с.