

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»

*Е.А. НОСОВА, А.А. КУЗИНА*

## НЕМЕТАЛЛЫ

### Часть 1

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по основным образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки 22.03.02 Metallургия, 28.03.02 Нанотехнологии и специальности 24.05.02 Проектирование авиационных и ракетных двигателей

Самара  
Издательство Самарского университета  
2018

УДК 620.22(075)  
ББК 30.3я7  
Н845

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. А. Р. С а м б о р у к,  
д-р техн. наук, проф. В. К. М о и с е е в

*Носова, Екатерина Александровна*  
Н845 **Неметаллы. Ч. 1:** учеб. пособие / *Е.А. Носова, А.А. Кузина.* –  
Самара: Изд-во Самарского университета, 2018. – 92 с.

**ISBN 978-5-7883-1250-7 (Ч.1)**  
**ISBN 978-5-7883-1251-4**

Рассмотрены общие вопросы, касающиеся строения неметаллических материалов. Описаны также методы получения полимеров, способы классификации пластмасс и их виды, физико-механические и технологические свойства пластмасс.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 22.03.02 Metallургия, 28.03.02 Наноинженерия и специальности 24.05.02 Проектирование авиационных и ракетных двигателей.

Подготовлено на кафедре «Технология металлов и авиационное материаловедение».

УДК 620.22(075)  
ББК 30.3я7

ISBN 978-5-7883-1250-7 (Ч.1)  
ISBN 978-5-7883-1251-4

© Самарский университет, 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
1. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ.....	5
2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ.....	13
3. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ОСОБЕННОСТЬЮ ИХ СТРОЕНИЯ.....	20
4. СОСТАВ И КЛАССИФИКАЦИЯ ПЛАСТМАСС.....	27
5. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС.....	29
6. ТЕРМОПЛАСТЫ.....	31
7. ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ПЛАСТМАССЫ.....	53
8. ПЕНОПЛАСТЫ.....	73
9. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЛАСТМАСС.....	78
10. СВАРКА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЛАСТМАСС.....	87
11. ОБРАБОТКА ПЛАСТМАСС РЕЗАНИЕМ.....	88
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	90
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	91

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие современной авиационной техники тесно связано с применением весьма разнообразных неметаллических материалов. Без применения неметаллов невозможно создание деталей и изделий современной промышленности, будь то летательный аппарат, гидростанция, автомобиль или корабль. Важную роль играют материалы, способные обеспечивать надежную работу изделий в широком диапазоне температур, при сложном напряженном состоянии, при работе в агрессивных средах. Такие материалы, как правило, должны обладать высокими и стабильными диэлектрическими характеристиками, а также высокой термостойкостью. При этом остаются довольно жесткие требования к снижению веса и высокой технологичности применяемых материалов. Таким требованиям удовлетворяют современные неметаллические материалы.

В представленной работе рассмотрены вопросы строения и свойств полимеров, пластических масс, а также технология изготовления изделий из пластмасс.

Авторы надеются, что настоящее учебное пособие будет способствовать успешному усвоению студентами материала читаемых курсов.

## 1. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Основой большинства неметаллических материалов являются высокомолекулярные соединения, то есть вещества сложного химического строения, отличающиеся исключительно большим размером молекул. В том случае, когда эти большие молекулы (макромолекулы) состоят из одинаковых повторяющихся звеньев, соединенных в одну молекулярную цепь, их называют полимерами.

Свойства полимеров определяются как химическим составом и взаимным расположением отдельных атомов, так и формой самих макромолекул. В зависимости от элементов, составляющих макромолекулы, полимеры разделяют на органические, элементоорганические и неорганические.

Органические полимеры состоят главным образом из атомов углерода и водорода; в них также могут входить атомы кислорода, азота, фосфора, серы, галоидов.

Это наиболее значительная и обширная по разнообразию и применению группа полимеров. Если основная цепь макромолекул составлена только из атомов углерода, то такие органические полимеры называют карбоцепными полимерами. Если основная цепь, помимо атомов углерода, включает кислород, серу, фосфор, азот и др., то полимеры называют гетероцепными. Наличие тех или иных атомов в звеньях макромолекул и их взаимное сочетание влияет на химические и физические свойства полимера, определяет его полярность.

Так, например, наличие в составе полимера атомов хлора и фосфора замедляет процесс горения и способствует самозатуханию после устранения источника огня.

Органические полимеры не обладают высокой теплостойкостью – длительно выдерживают 60 – 200°C. На их основе получают полимеры с самыми разнообразными свойствами, из которых наиболее характерными являются хорошая эластичность, упругость.

Элементоорганические полимеры в своем составе, кроме углерода и водорода, содержат атомы кремния, титана, алюминия, бора, олова и др. Основу молекулярной цепи полимера в них обычно составляют чередующиеся атомы кремний-кислород либо алюминий – кислород

– кремний - кислород, что и придает полимерам этой группы повышенную теплостойкость. Длительная теплостойкость этих материалов 200 - 350°C. Органические радикалы, обрамляющие основную молекулярную цепь полимера, придают материалам эластичность.

Неорганические полимеры не содержат в своем составе атомов углерода и водорода. К этой группе относятся такие неорганические материалы, как силикатные стекла, тальк, асбест, кварц, основу которых составляют  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и др. Неорганические полимеры еще мало изучены. Они обладают очень высокой теплостойкостью (от 400 до 2000°); им присущи повышенная хрупкость и более высокая плотность.

По форме строения макромолекул полимеры разделяются на линейные, разветвленные и пространственные или сетчатые (рис. 1).

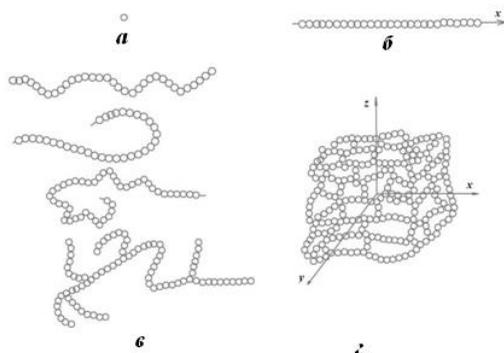


Рис. 1. Схема строения макромолекул:

а – мономерная; б – линейная; в – разветвленная; г – пространственная

В неметаллических материалах используют как отдельные виды полимеров, так и сочетание различных полимеров. В последнем случае материалы называют композиционными. Например, пластмассы получают сочетанием синтетических полимеров с целлюлозными наполнителями, со стекловолокном, асбестовым волокном и т. д.

Линейные полимеры – гибки и эластичны. Их макромолекулы представляют собой длинные цепи нитевидной формы. Если остаток

мономера в общем виде обозначить буквой А, то формулу линейного полимера можно схематично записать следующим образом: — А — А — А — А — А — ...

Обычно линейные полимеры размягчаются при невысоком нагреве; при этом не происходит никаких химических превращений; такие полимеры можно многократно переводить в пластическое состояние. При каждом нагреве линейные полимеры размягчаются, при охлаждении - затвердевают; их можно многократно подвергать формованию. Такие полимеры называют термопластичными. Линейные полимеры могут иметь аморфное и кристаллическое строение. Линейная форма макромолекул обеспечивает возможность максимального упорядочения структуры вещества, которое приводит к получению кристаллов, образованных взаимной ориентацией отдельных звеньев нескольких макромолекул. В изучении кристаллических полимеров многое еще находится в стадии исследования. В аморфной структуре полимера могут быть места кристаллической структуры (кристаллиты) с плотной упаковкой молекул, что обнаруживается на рентгенограммах и под электронным микроскопом. И часто длинная молекула линейного полимера может участвовать одновременно и в аморфной, и в кристаллической областях.

Соотношение кристаллитной и аморфной фаз в полимере характеризует степень его кристалличности и выражается в процентах. Увеличение кристаллитной фазы приводит к повышению механической прочности, твердости и термостойкости, но вместе с тем является причиной повышенной хрупкости полимера. Поэтому для практического применения стараются получать полимеры с наиболее рациональной степенью кристалличности. Линейные полимеры можно перевести в раствор, что используется при изготовлении лаков, пленок, нитей, а также при склейке линейных растворимых полимеров. Полимеры линейной структуры способны увеличивать прочность в процессе их вытяжки в нагретом состоянии. При этом макромолекулы вытягиваются в направлении приложения растягивающих сил, расстояние между молекулами уменьшается и межмолекулярное взаимодействие возрастает, что способствует увеличению прочности материала. Процесс этот носит название ориентации. Он



При редком расположении поперечных химических связей полимер еще сохраняет многие из своих отличительных свойств. Но по мере увеличения частоты химических связей нарастает густота сетки, эластичность убывает, и свойства полимера становятся все более типичными для обычного твердого тела.

Густосетчатые полимеры, а их принято называть пространственными, обладают высокой механической прочностью, твердостью, даже жесткостью.

Редкосетчатые полимеры не растворяются в растворителях, они только набухают в них (резины).

Для густосетчатых полимеров характерна полная нерастворимость в растворителях.

Совершенно очевидно, что подобные модели макромолекул полимеров несколько идеализированы. Получить синтетический полимер со строго линейной структурой удастся лишь подбором особых условий при полимеризации. Применяемые обычно полимеры состоят из макромолекул с частыми небольшими ответвлениями.

В реальных сетчатых полимерах также часто содержатся дефекты, например, отсутствие в некоторых местах поперечных связей. Наличие таких «мест разрыхления» приводит к появлению в полимере небольшой пластичности под нагрузкой, снижению механической прочности, появлению набухаемости.

Есть полимеры, способные легко и довольно быстро при определенных условиях переходить из линейной в пространственную форму. Их называют термореактивными. Термореактивные полимеры вначале размягчаются, а затем вследствие химических реакций затвердевают и в дальнейшем остаются твердыми (образуется пространственная структура).

Такие термореактивные полимеры (за ними сохранилось прежнее название «смолы») размягчаются только при первом нагреве, когда смола еще представляет собой совокупность низкомолекулярных соединений. Обычно в этом состоянии осуществляют процесс формообразования. А затем при дальнейшем нагреве смола переходит в пространственную структуру и приобретает твердость, неплавкость и нерастворимость. Она становится термостабильной и при повторном нагреве не может переходить в пластическое состояние.



направлении. Например, прививка к бутадиеновому каучуку нитрильных групп придает ему свойство повышенной бензостойкости.

Способ полимеризации мономеров в присутствии металлоорганических катализаторов, разработанный в последнее время, позволяет получать полимеры строго регулярной линейной структуры. Такая структура называется изотактической или стереорегулярной. При этом можно достигнуть очень плотной упаковки молекул и степень кристалличности возрастает до 95%, что повышает механическую прочность и теплостойкость полимера. Так, например, полистирол обычный имеет рабочую температуру 80°C, а изотактический 110 - 120°C. Этот метод применяется при полимеризации полиэтилена, полипропилена и других полимеров.

Свойства полимеров в значительной степени зависят от их полярности. Если в молекуле имеются полярные связи, не уравновешивающие друг друга, то молекулы называются полярными. Связь между атомами полярна в том случае, когда распределение плотности образующих ее электронных облаков несимметрично.

Степень полярности молекул оценивается величиной дипольного момента, который равен произведению величины электрического заряда на величину расстояния между зарядами. Полярность зависит от присутствия сильнополярных групп, таких как OH, CN, COOH, Cl, F и др. Полярность имеет решающее значение при применении полимеров в качестве диэлектриков. У симметрично построенных молекул дипольный момент равен нулю, такие молекулы неполярны. Они являются прекрасными диэлектриками, т.к. имеют очень маленькие потери энергии при больших частотах. Чем большее значение будет иметь дипольный момент, тем потери в диэлектрике будут больше.

Кроме хороших диэлектрических свойств, неполярные полимеры отличаются высокой химической стойкостью (фторопласт - 4, полиэтилен). Но для них будет также характерно низкое значение межмолекулярного сцепления, а отсюда и низкое значение механической прочности, повышенная морозостойкость. Чем выше полярность звеньев макромолекул полимера, тем выше в нем

межмолекулярное взаимодействие, прочность, но диэлектрические свойства и морозостойкость при этом ухудшаются.

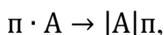
### **Контрольные вопросы:**

1. Какие виды классификации полимеров существуют?
2. Чем отличаются термореактивные и термопластичные полимеры?
3. Как оценивается степень кристалличности полимеров?
4. Приведите примеры композитных полимеров.
5. В чем причина низкой растворимости некоторых полимеров?

## 2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Для производства авиационных неметаллических материалов используются природные, искусственные и синтетические полимеры. К природным полимерам принадлежат натуральный каучук, целлюлоза, различные белковые вещества и природные смолы (канифоль, янтарь, шеллак и др.). Искусственные полимеры получают из природных высокомолекулярных соединений путем разнообразных химических превращений (разнообразные эфиры целлюлозы). В основном в промышленности применяются полимеры, полученные путем синтеза, то есть соединения из более простых молекул. Создание синтетических полимеров – огромное достижение современной науки – химии полимеров, которая развилась за последние десятилетия, когда были созданы теории строения полимеров и разработаны основные технологические процессы. Умение получать молекулы-гиганты и изменять их состав позволяет создавать новые полимерные материалы с заранее заданными свойствами, что позволяет, в свою очередь, удовлетворять требования развивающейся промышленности. Исходными веществами для синтеза полимеров служат низкомолекулярные соединения, полученные путем химической переработки коксохимического сырья, нефти, природных газов, каменноугольного дегтя. Синтетические полимеры получают из низкомолекулярных соединений путем реакций полимеризации и поликонденсации.

Полимеризацией называется химический процесс соединения однородных веществ без выделения каких-либо побочных продуктов. Схематически процесс полимеризации можно представить следующим образом:



где  $A$  – мономер, исходное вещество, обладающее малым молекулярным весом;

$|A|_n$  – полимер;

$n$  – степень полимеризации.

Для того чтобы осуществить процесс полимеризации, необходимо, чтобы мономер содержал ненасыщенные химические связи, необходимо также наличие катализатора или инициатора процесса.

Мономером может быть газ или жидкость. Процесс полимеризации состоит из трех основных стадий:

1. Возбуждение или так называемое инициирование молекул мономера.

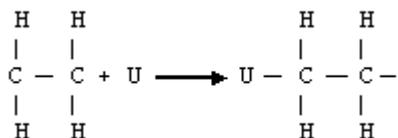
2. Рост цепи.

3. Обрыв цепи.

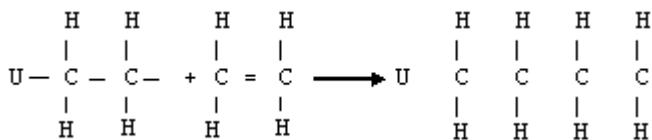
В процессе полимеризации маленькие исходные молекулы мономера активизируются и затем соединяются в одну молекулярную цепь полимера.

Процесс полимеризации осуществляется обычно при нагреве и под давлением. Рассмотрим на конкретном примере получение полиэтилена. Исходным является газ этилен  $H_2C = CH_2$ , молекула которого содержит двойную связь.

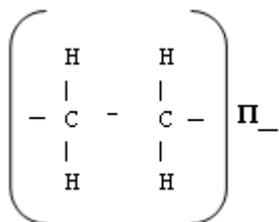
Под воздействием инициатора и происходит раскрытие ненасыщенных связей с образованием активной молекулы, имеющей на концах свободные связи:



Далее эта активная молекула, встречая неактивную молекулу, присоединяет ее:



Происходит рост цепи:



И наконец – обрыв цепи и образование полимера – полиэтилена. Процесс активизации, возбуждения мономера, т. е. превращения его в первичный радикал, требует затраты энергии. Этот процесс чаще всего происходит под влиянием перекисных соединений, способных при нагревании разлагаться с образованием свободных радикалов, но может происходить и под влиянием специальных катализаторов ионизирующего излучения, света, тепла. Реакция роста цепи не зависит от способа возбуждения мономера, она определяет скорость процесса полимеризации, молекулярный вес полимера и строение полимерной цепи. Обрыв реакционной цепи связан с насыщением активного радикала другим свободным радикалом или столкновением между собой двух растущих цепей макромолекул.

С ростом степени полимеризации по мере перестройки строения молекул увеличивается механическая прочность, твердость; одновременно с этим наблюдается ухудшение растворимости и увеличение вязкости растворов полимеров.

Получаемый полимер состоит из молекул разной длины, различной степени полимеризации. Путем реакции полимеризации получают полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, органическое стекло и др.

Свойства получаемого полимера зависят от размера макромолекул, т.е. от степени полимеризации (рис. 2).

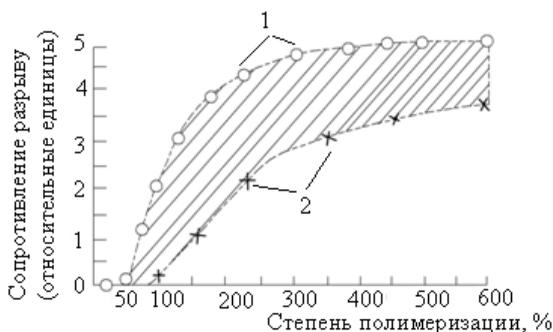


Рис. 2. Изменение сопротивления разрыву в зависимости от степени полимеризации:

- 1 – сопротивление разрыву для полимеров с наибольшей прочностью;
- 2 – для полимеров с наименьшей прочностью

В реакции полимеризации могут принимать участие одновременно несколько мономеров. Такой процесс называется сополимеризацией.

В процессе реакции полимеризации не выделяется никаких побочных продуктов. Это очень важно, т. к. такие материалы удобны в процессе переработки, они не требуют больших давлений. Процесс полимеризации проводят тремя различными методами: блочным, лаковым, эмульсионным.

Блочный метод заключается в постепенном превращении мономера в полимер без применения какой-либо посторонней среды. В емкость заливается исходный мономер, и по мере хода процесса полимеризации вязкость его нарастает, он постепенно густеет и превращается в сплошной блок стекловидной массы, повторяющей по форме контуры емкости, в которой производился процесс.

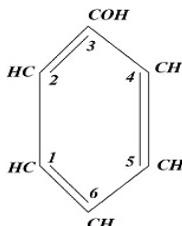
Лаковый метод заключается в полимеризации мономера, растворенного в каком-либо растворителе. В результате реакции раствор мономера превращается в раствор полимера.

Эмульсионный метод заключается в полимеризации мономера, распределенного в виде мельчайших частиц в инертной жидкости, например воде. В результате процесса полимеризации получаются такие же мельчайшие частички полимера. Эмульсионные полимеры, получаемые в виде мелкого порошка, удобны для дальнейшей переработки, но иногда содержат нежелательные примеси эмульгатора (воды).

Поликонденсацией называется процесс химического соединения нескольких молекул, сопровождающийся выделением каких-либо побочных продуктов. Процесс образования полимера в этом случае происходит за счет взаимодействия химически активных, так называемых функциональных групп  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{NH}_2$  и др. Необходимым условием процесса является наличие функциональных групп в исходных веществах, способных реагировать друг с другом, нагревание и наличие катализатора. Поликонденсация происходит в несколько последовательных стадий. При конденсации соединений, имеющих две функциональные группы, образуются полимеры линейного строения. При поликонденсации соединений, имеющих три и более функциональных групп, могут получаться полимеры пространственного строения.

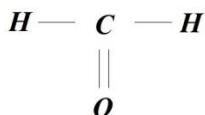
Рассмотрим получение фенольно-формальдегидной смолы. Исходными веществами являются фенол  $C_6H_5OH$  – белое кристаллическое вещество (водный раствор его - карболовая кислота) и формальдегид  $CH_2O$  – газ (его берут в виде 40%-ного водного раствора - формалина).

Фенол имеет структурную формулу:



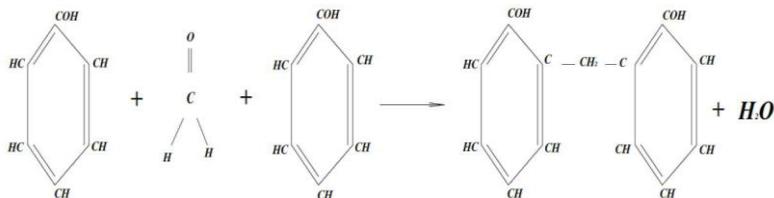
Химически активными, функциональными группами являются атомы водорода в положении 2, 4, 6.

Формальдегид имеет структурную формулу:



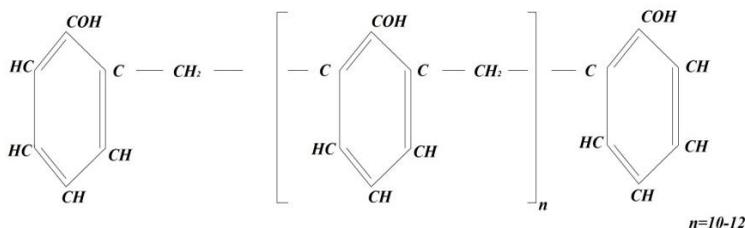
Фенол и формальдегид берутся в определенном соотношении, нагреваются до температуры  $100^\circ C$  и в результате поликонденсации образуется густая вязкая смола.

Упрощенно реакцию образования звена фенольно-формальдегидной смолы можно представить так:



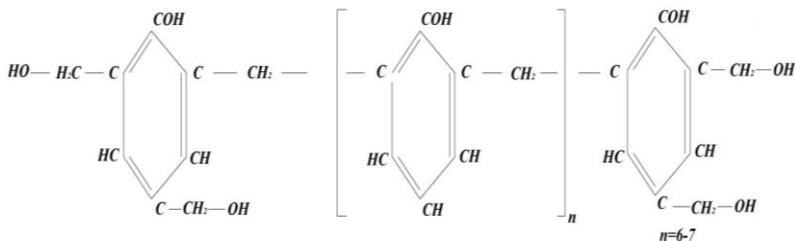
Повторяя многократно полученное звено, можно представить линейную молекулу фенольно-формальдегидной смолы на первой стадии ее получения. В зависимости от соотношения исходных веществ и от вида катализатора, фенольно-формальдегидные смолы могут быть получены либо термопластичными (новолак), либо термореактивными (резол).

Для получения термопластичной (новолачной) смолы берется избыток фенола и кислый катализатор (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Процесс протекает при температуре около 100°C. Образуется структура следующего вида:



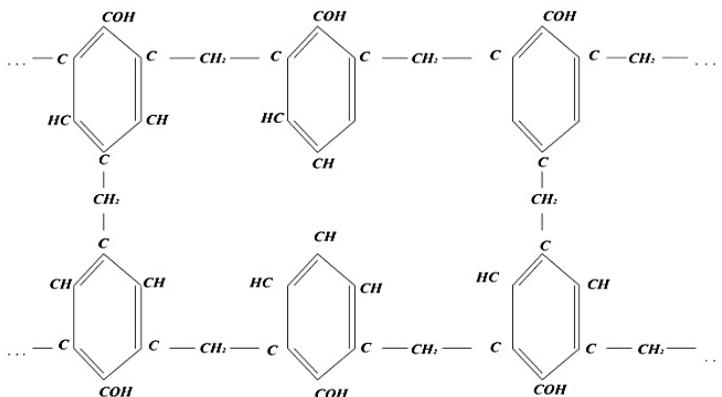
Новолак при нагревании до 100 - 120°C плавится, растворяется в спирте, ацетоне и других органических растворителях, находит применение в лакокрасочной промышленности. Для получения панических продуктов новолак с помощью 10 - 15% гексаметилентетрамина (уротропина (СН<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>) переводят в термостабильное состояние. Но физико-механические свойства его уступают свойствам резита, полученного из резольной смолы.

Для получения термореактивной (резольной) смолы берется в избытке формальдегид и щелочной катализатор (едкий натр, аммиак и др.). Вначале образуется полимер с линейной структурой молекул — стадия «А» (бакелит А) или резол.



В этой стадии смола плавка и растворима. При нагревании или даже при длительном хранении смола переходит в студенистую массу – стадию «В» (бакелит В) или резитол. Смола перестает плавиться, но может еще размягчаться; она не растворяется в органических растворителях, но набухает в них.

При последующем нагревании, благодаря наличию в резоле метилольных групп –  $\text{CH}_2 - \text{OH}$ , происходит образование жесткой пространственной структуры — стадия «С» (бакелит С), резит:



Резит является термостабильным полимером, неплавким и нерастворимым; твердость и прочность смолы сохраняется до 200 - 250°C.

Эти свойства фенольно-формальдегидной смолы имеют большое практическое значение и используются при получении разнообразных конструкционных пластмасс: текстолитов, стеклотекстолитов и др. Процессом поликонденсации получают также анилиноальдегидные, кремнийорганические и другие смолы.

### Контрольные вопросы:

1. Сколько стадий включает процесс полимеризации?
2. Какие материалы получают полимеризацией?
3. Какие существуют методы полимеризации?
4. Назовите стадии поликонденсации.
5. Приведите примеры полимеров, получаемых поликонденсацией.

### 3. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ОСОБЕННОСТЬЮ ИХ СТРОЕНИЯ

Полимеры отличаются исключительно большим размером молекул. Длинные нитевидные молекулы сочетают в своих цепях строго повторяющиеся звенья одного и того же химического состава. В отличие от низкомолекулярных соединений, свойства которых в основном определяются химическим составом, свойства полимеров определяются, кроме химического состава, молекулярным весом, формой молекул, типом связей между молекулами. Макромолекулы полимеров состоят из атомов, связанных в длинные цепи химическими связями, энергия которых порядка сотен больших калорий. Между отдельными цепями молекул действуют значительно более слабые межмолекулярные силы физической природы. Специфические свойства полимеров проявляются тем сильнее, чем больше величина химической связи отличается от величины межмолекулярного взаимодействия. Межмолекулярное взаимодействие проявляется вследствие электростатического притяжения, зависит оно от взаимной ориентации и взаимного расположения полярных групп. Полимеры обычно представляют собой смесь макромолекул различной длины, различного молекулярного веса. Практически очень трудно получить такие полимеры, у которых все молекулы имели бы строго одинаковые размеры. Обычно пользуются понятием среднего молекулярного веса. И поэтому при определении различных физических свойств полимера может наблюдаться значительный разброс характеристик. В таких случаях приходится говорить о некоторых средних величинах. Полимеры нельзя перевести в газообразное состояние, так как для этого требуется высокая температура, при которой вещество термически разрушается. Они не способны также образовывать низковязкие жидкости. Полимеры, обладающие термостабильной пространственной структурой, не размягчаются при нагревании и совершенно не растворяются в растворителях. Для линейных полимеров с повышением молекулярного веса растворимость уменьшается.

Наличие больших и гибких цепных молекул приводит к возникновению ряда новых свойств, которые отсутствуют у низкомолекулярных веществ. Тепловые движения макромолекул

складываются из непрерывной смены формы самой макромолекулы и скольжения их относительно друг друга, что и обуславливает своеобразное сочетание свойств в полимерах, которое не наблюдается в других материалах. Любое взаимное перемещение цепных молекул или их участков требует определенного времени. Гибкость молекул зависит от их длины и взаимодействия соседних групп в молекулярных цепях. Вследствие теплового движения в молекуле проявляется внутреннее вращение, которое приводит к тому, что молекулы полимера могут принимать самые разнообразные формы, вплоть до плотного клубка. При этом меняется соответственно и энергия молекулы. Полимерным молекулам присущи так называемые конформационные превращения, то есть изменение формы молекул, происходящее под влиянием теплового движения или под действием внешнего поля и не сопровождающееся разрывом химических связей. Этим и объясняется высокая гибкость и эластичность полимеров. Причем с увеличением длины цепи полимера число конформаций, которые принимает цепь, возрастает. Естественно, что переход огромных нитевидных молекул полимера под действием внешней силы из одной формы в другую происходит не мгновенно, а в течение некоторого времени. Силы межмолекулярного взаимодействия препятствуют изменению формы и перемещению молекул, вследствие чего деформация полимера носит релаксационный характер, т. е. она зависит не только от величин нагрузки, но и от времени. В ряде случаев при приложении внешнего усилия к образцу полимера в нем одновременно развиваются обратимые упругие и эластичные деформации и необратимая деформация течения (ползучесть).

При частых сменах знака нагрузки (механической, электрической, тепловой) макромолекулы не успевают достигнуть равновесного состояния; поэтому смена знака нагрузки заставляет полимер в каждом цикле нагрузки деформироваться иначе, чем в предыдущем (наблюдается явление гистерезиса). Явление гистерезиса выражено в полимере тем сильнее, чем выше взаимодействие между макромолекулами, препятствующее их взаимному перемещению и изменению их формы, и чем больше частота смены внешнего поля напряжения.

На рис. 3 показана зависимость деформации от температуры для линейного аморфного полимера при постоянной нагрузке. Эта

зависимость, графически выраженная, называется термомеханической кривой, имеющей характерные точки:  $T_c$  – температура стеклования;  $T_T$  – температура текучести;  $T_{пл}$  – температура плавления;  $T_{хр}$  – температура хрупкости;  $T_p$  – температура химического разложения.

Для 1-го участка кривой характерны малые деформации – обычные деформации твердого тела. В этой области аморфные термопластичные полимеры напоминают минеральные стекла своей повышенной хрупкостью. Ниже температуры стеклования можно отметить температуру хрупкости  $T_{хр}$  – материал становится настолько жестким, что дает хрупкий разрыв.

2-й участок соответствует высокоэластическому состоянию, характеризующемуся большими обратимыми деформациями (материал может удлиниться в 10 раз). В этой области лежат резины и каучуки. Как упругая, так и высокоэластическая деформация обратимы.

3-й участок соответствует вязкотекучему состоянию. Здесь уже наблюдаются остаточные пластические деформации. Переход полимера из высокоэластического состояния в вязкотекучее сопровождается возрастанием величины деформации. На этом же участке лежит точка  $T_p$  – точка химического разложения.

Термомеханическая кривая дает возможность определить тип полимера и сделать практические выводы по области его применения.

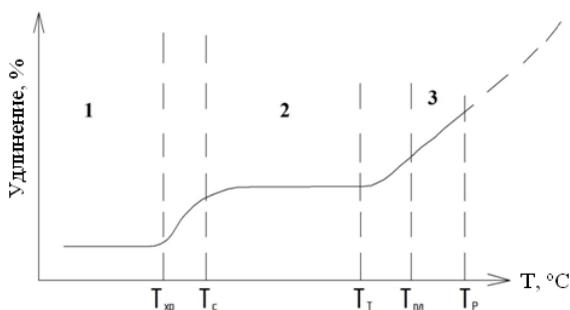


Рис. 3. Зависимость деформации от температуры для аморфного полимера (линейная структура):

- 1 – стеклообразное состояние; 2 – высокоэластическое состояние;
- 3 – вязкотекучее состояние

Своеобразие свойств полимеров особенно сказывается при изучении характера деформации в зависимости от температуры. Линейные аморфные полимеры могут находиться в трех различных фазовых состояниях (стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее), с каждым из которых связан особый комплекс механических свойств.

Если при обычных температурах эксплуатации полимер находится в стеклообразном состоянии, то его используют для изготовления пластмасс, волокон.

В тех случаях, когда полимер находится при обычной температуре в зоне эластичного состояния, его используют для изготовления резин, пленок. Температуру стеклования можно повысить, увеличивая полярность макромолекул полимера и величину его молекулярного веса (рис. 4).

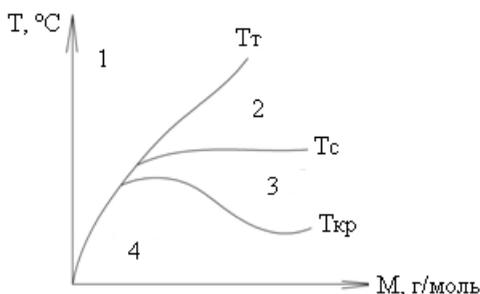


Рис. 4. Изменение температуры текучести ( $T_T$ ), стеклования ( $T_c$ ) и хрупкости ( $T_{кр}$ ) в зависимости от молекулярного веса полимера:  
 1 – вязкотекучее состояние; 2 – высокоэластическое состояние;  
 3 – вынужденная эластичность; 4 – хрупкость

Наиболее высокие деформации наблюдаются у неполярных полимеров линейной структуры. Даже при низких температурах внешнее воздействие вызывает в них появление упругих и даже эластических деформаций (полиэтилен, фторопласт-4).

Полимеры с редкосетчатой структурой способны к упругим и высокоэластическим деформациям (резины). По мере образования пространственной структуры густосетчатые полимеры приобретают жесткость и эластическая деформация исчезает.

Термомеханический метод помогает правильно выбрать условия переработки полимеров в материалы и изделия. Кроме того, он помогает предугадать поведение изделий при эксплуатации.

Полимерные молекулы линейной формы обязательно ассоциируются в пачки цепей, включающие десятки макромолекул. Пачки могут обладать правильными геометрическими формами, в них наблюдается высокая упорядоченность цепных молекул. При высшей степени плотности упаковки цепей возможен переход в кристаллическое состояние. Это могут быть либо кристаллические пачки цепных молекул, либо полимерные сферолиты (имеющие вид шарообразных структур из игольчатых кристаллов), либо единичные кристаллы. Причем при образовании сферолитов радиального типа сохраняется высокая деформируемость материала при воздействии механических сил; при образовании сферолитов кольцевого типа – резко повышается хрупкость. Высококристаллические полимеры обладают высокой механической прочностью, но они очень хрупки. При нагревании полимеры подвергаются разнообразным химическим и физическим превращениям, сопровождающимся образованием газообразных и твердых продуктов, изменением окраски и т. д.

Теплостойкость полимерного материала – это способность его сохранять механические свойства при нагревании. Для оценки способности материала сохранять прочность при нагревании служит метод определения теплостойкости по Мартенсу. Полимерные материалы термопластичные (линейной структуры) имеют невысокую теплостойкость порядка 40 - 80°C; термореактивные (пространственной структуры) – 100 - 200°C. Существует также вторая характеристика – термостойкость (термостабильность), которая является оценкой устойчивости полимерного материала к деструкции – разложению материала, протекающему с разрывом химических связей в главной цепи макромолекулы. Здесь следует рассматривать длительную и кратковременную термостойкость. Длительная термостойкость для органических полимеров лежит в пределах 60 - 200°C; для кремнийорганических – 200 - 400°C; для неорганических полимеров 400 - 3000°C. При кратковременном воздействии нагрева (от секунд до нескольких минут) вследствие низкой теплопроводности, склонности к образованию на поверхности материала твердого слоя кокса и способности при разложении поглощать большие количества тепла, полимерные органические

материалы могут выдерживать воздействие температур порядка 1000 - 2700°С. Это свойство позволяет использовать полимерные материалы для создания системы теплозащиты летательных аппаратов.

Использование атомной энергии вызывает необходимость изучения влияния радиационного излучения на строение и свойства полимерных материалов.

Органические материалы (по сравнению с металлами) обладают большей чувствительностью к действию радиоактивного излучения. Радиационная стойкость является решающим фактором в подборе материалов для электроизоляции, для уплотнителей, прокладочных материалов, работающих в условиях облучения. В одних случаях происходит дальнейшее усложнение молекулярного строения полимера (происходит так называемое структурирование), а в других, наоборот, – расщепление молекул на более простые (деструкция). Оба процесса ведут к ухудшению механических свойств материалов, особенно сильно влияют в направлении снижения их пластичности. Снижение эластичности в некоторых полимерах настолько значительно, что они становятся хрупкими. Наиболее стойки к облучению фенольные пластмассы с асбестовым наполнителем, полиамиды, полистирол, полиэтилен, капрон, стекловолокно. Наиболее нестойки – органическое стекло, фторопласт и пластмассы на основе эфиров целлюлозы. В процессе формования, а также во время эксплуатации некоторые полимеры подвергаются окислению кислородом воздуха, что приводит к ухудшению их свойств. Этот процесс называется старением. В результате процесса старения происходит разрыв звеньев главных молекулярных цепей полимера, в результате чего материал теряет эластичность, появляется хрупкость, падает механическая прочность. Процессы старения вызываются как физическими, так и химическими факторами. Старение протекает тем быстрее, чем выше температура рабочей среды, при воздействии прямого солнечного света, сильных окислителей, при воздействии знакопеременных нагрузок, облучения. Для предупреждения старения к полимеру добавляют противокислители или противостарители. Необходимо также соблюдать условия хранения полимерных материалов.

### **Контрольные вопросы:**

1. Почему полимеры не могут находиться в газообразном агрегатном состоянии?
2. Что представляют собой конформационные превращения?
3. Из скольких участков состоит термомеханическая кривая линейного полимера?
4. В каком состоянии должен находиться полимер при обычной температуре, если его используют для изготовления резин, пленок?
5. Как влияет степень кристалличности полимера на его прочность и пластичность?

#### 4. СОСТАВ И КЛАССИФИКАЦИЯ ПЛАСТМАСС

Пластическими массами называют прочные, твердые и упругие материалы, полученные на основе полимерных соединений, способные при воздействии нагрева и давления переходить в пластическое состояние и принимать заданную форму. Подавляющее большинство пластических масс представляет собой сложную смесь различных компонентов.

В состав пластмасс входят:

1. Полимер или связующее вещество, определяющее основные свойства и технологические особенности пластмассы. Многие изделия в технике изготовляют из одного полимера и понятия пластическая масса и полимер становятся тождественными (например, полиэтилен, органическое стекло и др.).

2. Пластификаторы, повышающие эластичность пластмасс и улучшающие технологию переработки пластмасс в изделия (например, дибутилфталат).

3. Наполнители, придающие пластмассам повышенную механическую прочность, термическую стойкость, электроизоляционные и другие свойства, снижающие усадку при прессовании (различные волокна, ткани и др.).

4. Стабилизаторы, способствующие сохранению свойств пластмасс. Для предупреждения разрушения под воздействием кислорода воздуха в пластмассы вводят специальные противостарители.

5. Отвердители или катализаторы процесса отверждения термореактивных связующих (например, различные амины и др.).

6. Красители, придающие пластмассам цвет.

Пластмассы классифицируют по основным составляющим компонентам и по принятым методам переработки.

В зависимости от характера полимера, взятого за основу (связующего вещества), все пластмассы разделяются на две группы: термопластичные (переходящие в пластическое состояние при нагревании) на основе термопластичных смол и эфиров целлюлозы; термореактивные (отверждающиеся) на основе термореактивных смол.

По виду применяемого наполнителя пластмассы подразделяются следующим образом:

- пластмассы без наполнителя (органическое стекло, капрон и др.);
- порошковые с наполнителем в виде порошков, пропитанных связующим (древесная мука, мелко измельченные слюда, асбест и т. д.);
- волокнистые с наполнителем в виде волокон (хлопковым, стеклянным и др.);
- слоистые с листовым наполнителем (таким, как бумага, различные ткани и др.);
- газонаполненные пластмассы с наполнителем в виде пузырьков газа.

Различают три основные группы газонаполненных материалов:

- пенопласты, в которых поры не соединяются друг с другом, образуя замкнутые объемы, заполненные газом;
- поропласты, имеющие губчатое строение, при котором внутренние газовые полости сообщаются между собой;
- сотопласты, в которых изолированные газовые полости имеют правильную форму ячеек, напоминающих пчелиные соты.

В зависимости от методов переработки пластические массы различают на три группы: литьевые (обычно термопласты); штамповочные (как правило, листовые термопласты); прессовочные (отверждаемые составы на основе термореактивных смол).

Пластические массы поступают на авиационные заводы в виде порошкообразных материалов, волокнитов, гранул, листов, пленок, плит, нитей, трубок, различных профильных изделий, пластин и в виде пенопластов. Поступают также жидкие вязкие смолы (связующие), которые сочетают с наполнителем непосредственно при изготовлении изделий на предприятиях.

### **Контрольные вопросы:**

1. Какие вещества входят в состав пластмасс?
2. Приведите примеры пластмасс с порошковым наполнителем.
3. В чём различие между пенопластами и поропластами?
4. Какие группы пластмасс выделяют в зависимости от способа их переработки?

## 5. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС

Для пластических масс характерно чрезвычайно широкое разнообразие свойств. К числу важнейших свойств пластмасс относятся:

1. Небольшая плотность. Даже для конструкционных пластмасс удельный вес не превышает  $1,6 - 2 \text{ г/см}^3$ , а для пенопластов он уменьшается до значений  $0,4 - 0,01 \text{ г/см}^3$ .

2. Высокие диэлектрические свойства. Все пластмассы являются диэлектриками. Но среди них есть пластмассы, обладающие удельным объемным электросопротивлением порядка  $10^{16} - 10^{18} \text{ Ом} \times \text{см}$  и имеющие очень низкие диэлектрические потери ( $\text{tg} \delta = 0,0002$ ).

3. Механическая прочность на растяжение составляет:

- для термопластичных пластмасс без наполнителя  $2 - 6 \text{ кг/мм}^2$ ;
- для порошковых  $3 - 5 \text{ кг/мм}^2$ ;
- для волокнитов  $5 - 8 \text{ кг/мм}^2$ ;
- для слоистых  $8 - 60 \text{ кг/мм}^2$ .

4. Низкая теплопроводность; коэффициент теплопроводности составляет  $0,1 - 0,4 \text{ ккал/м} \times \text{час} \times \text{°C}$ . Такой низкий коэффициент теплопроводности объясняет то, что пластмассы могут кратковременно выдерживать воздействие очень высоких температур в несколько тысяч градусов, хотя длительная теплостойкость пластмасс составляет всего лишь  $60 - 250 \text{ °C}$ .

5. Высокая устойчивость к атмосферным воздействиям и агрессивным средам.

6. Пластмассы обладают некоторыми ценными специальными свойствами: светопрозрачностью, радиопрозрачностью, антифрикционными и фрикционными свойствами, высокой эластичностью.

7. Пластмассы легко перерабатываются в изделия с минимальными последующими доработками.

Недостатками пластмасс являются низкая сопротивляемость динамическим нагрузкам; сравнительно малый модуль упругости (до  $325000 \text{ кг/см}^2$ ); склонность к старению, выражающемуся в повышении хрупкости под влиянием тепла, солнечных лучей и других факторов.

### **Контрольные вопросы:**

1. Назовите основные свойства пластмасс, отличающие их от других материалов.
2. Какие пластмассы обладают наибольшей прочностью?
3. Какие недостатки пластмасс Вы можете назвать?

## 6. ТЕРМОПЛАСТЫ

Термопластичные пластмассы (термопласты) характеризуются высокой упругостью, стойкостью к истиранию, высокими диэлектрическими характеристиками, химической стойкостью. В основе их лежат полимеры линейной или слабо разветвленной структуры. Для них также характерна невысокая температура размягчения и резкое изменение свойств с изменением температуры. Изделия из термопластичных пластмасс используются для остекления самолетов, для изготовления сотен тысяч деталей электро- и радиоаппаратуры, в приборостроении для деталей общего назначения. Большинство этих материалов непригодно для изготовления изделий, работающих при высоких длительно действующих нагрузках. Такие нагрузки вызывают явления хладотекучести, характерные для термопластов. Из термопластичных пластмасс изготавливают тонкие пленки, волокна. Они легко склеиваются, свариваются. Термопластичные пластмассы перерабатываются в изделия преимущественно методом литья под давлением, поэтому их часто называют литьевыми массами. Все термопласты можно разделить на две группы — неполярные и полярные. С полярностью связаны такие важнейшие свойства, как диэлектрические характеристики, морозостойкость.

Полиэтилен  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$  представляет собой упругий материал, обладающий высокими диэлектрическими свойствами, высокой стойкостью к агрессивным средам, хорошими литьевыми качествами и низким удельным весом.

Полиэтилен относится к наиболее легким полимерным материалам, его удельный вес при  $20^\circ\text{C}$  составляет  $0,92 \text{ г/см}^3$ . Промышленностью выпускается полиэтилен в виде белых или сероватых воскоподобных мелких кусочков или таблеток. Для изготовления изделий применяют также черный полиэтилен, в который добавляют 2% сажи (для поглощения солнечных лучей и предохранения от окислительной деструкции). Полиэтилен является одним из лучших высокочастотных эластичных диэлектриков ( $\text{tg}\delta = 0,0004$ ), сохраняет отличную гибкость при низких температурах (до  $-70^\circ\text{C}$ ). Причем диэлектрические свойства почти не меняются в пределах температур  $-100 + 65^\circ\text{C}$ .

Промышленность вырабатывает полиэтилен высокого давления ПВД и полиэтилен низкого давления ПНД. ПВД получают полимеризацией при повышенной температуре 180 - 250°C и высоком давлении (до 2000 атм); он отличается высокой упругостью и эластичностью. Большие количества ПВД перерабатываются в тонкие эластичные пленки, обладающие прозрачностью, газонепроницаемостью, способностью пропускать ультрафиолетовые лучи. Прочность этого полиэтилена при растяжении составляет 12 – 160 кг/см<sup>2</sup>. Теплостойкость полиэтилена невысока – 60 -70°C; при 110 - 115°C полиэтилен приобретает пластичность и литьем под давлением формуется в изделия. Полиэтилен низкого давления получается в присутствии специальных катализаторов при давлении до 10 атм и температуре 55 - 75°C; он отличается повышенным содержанием кристаллической фазы (до 90%), чем объясняется его повышенная прочность и теплостойкость. Прочность при разрыве ПНД 320 - 400 кг/см<sup>2</sup>. Вместе с возрастанием кристаллической фазы наблюдается снижение эластичности.

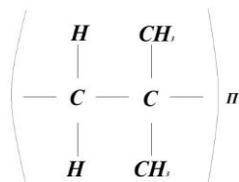
Полиэтилен абсолютно водостоек, обладает высокой химической стойкостью к растворам щелочей, солей и кислот, по разрушается в присутствии окислителей (перекисей, азотной кислоты). Применяется полиэтилен для изготовления изоляции подводных и высокочастотных кабелей и изделий.

Высокая стойкость полиэтилена к агрессивным средам используется как для изготовления различных химически стойких емкостей, отдельных деталей, так и для нанесения тонкого защитного слоя полиэтилена на металлические детали (крыльчаток вентиляторов в химических производствах, изоляции деталей и подвесок при гальванических процессах и т. д.). Прочностные свойства полиэтилена резко падают с повышением температуры. Все большее значение приобретает полиэтилен в производстве труб. Полиэтиленовые трубы легко и просто изготавливаются способом непрерывного выдавливания, отличаются стойкостью к коррозии, морозостойкостью, относительно хорошей длительной прочностью. Причем, производя ориентацию (вытяжку) труб непосредственно после формования, удастся повысить эту прочность.

Для повышения теплостойкости изделия из полиэтилена подвергают радиоактивному облучению, в результате чего образуется редкосетчатая структура и повышается твердость. Облученные

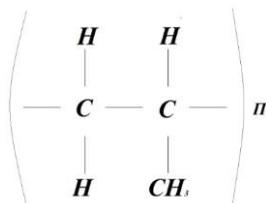
изделия из полиэтилена не деформируются при 120°C. Сборку деталей из полиэтилена производят чаще всего методом контактной сварки с нагревом до 185°C.

Полиизобутилен мягок и эластичен:



В зависимости от молекулярного веса (от 1000 до 400 000) может быть как жидкостью, так и твердым каучукоподобным веществом. Полиизобутилен обладает высокими электроизоляционными свойствами, хорошей химической стойкостью и влагостойкостью; от полиэтилена отличается более высокой эластичностью, растворимостью в маслах и других углеводородных растворителях. Из-за повышенной холодной текучести полиизобутилен в чистом виде применяется редко, а преимущественно в сочетании с полиэтиленом. При этом получают гибкие и эластичные пластикаты, используемые для подводных и ультравысокочастотных кабелей и проводов, а также для изолирующих компаундов и клеев.

Полипропилен получается в результате полимеризации пропилена:



Применение специальных и металлоорганических катализаторов позволяет получать полимер строго регулярной линейной структуры (изотактический) с высокой степенью кристалличности. Поэтому для полипропилена характерны более высокая механическая прочность, жесткость и повышенная теплостойкость (до 150°C). Изделия из пропилена более прочны, чем из полиэтилена, не деформируются при

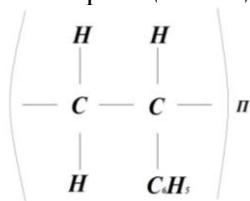
температуре до 130 - 150°C и при кипячении в воде. Высокие прочностные свойства полипропилена и доступность сырья для его производства обеспечивают большую перспективность этому материалу, так как сырье для полипропилена гораздо дешевле, чем для полиэтилена (цена пропана в 2 - 3 раза ниже цены метана). Из полиэтилена и полипропилена изготавливают листы различной толщины, из которых легко методом вакуумного формования изготавливаются корпуса приборов и аппаратов, изоляционные крупногабаритные детали, раковины для умывальников, ванночки, тара для агрессивных жидкостей.

Полипропилен обладает также высокими диэлектрическими характеристиками (не ниже, чем у полиэтилена) и хорошей химической стойкостью.

Под действием радиоактивного излучения полипропилен повышает твердость и температуру плавления за счет образования редкосетчатой структуры. Полипропилен, однако, более склонен к окислению, чем полиэтилен. Из полипропилена изготавливаются волокна, трубы, пленки, ткани, канаты, отличающиеся высокой прочностью, химической стойкостью и легкостью (удельный вес волокна 0,83 г/см<sup>3</sup>).

Пленки из полипропилена имеют более высокую газо- и паронепроницаемость, чем из полиэтилена, и они более эластичны, но морозостойкость их ниже, чем полиэтилена (-35°C вместо -60 - 70°C для полиэтилена). Сополимеры этилена и пропилена сочетают лучшие качества этих материалов (табл. 1).

Полистирол получают полимеризацией жидкого стирола.



Если полимеризация по блочному методу, то получают полистирол в виде прозрачных блоков, листов, гранул; если по эмульсионному – то получают порошкообразный полистирол. В табл. 2 представлены физико-механические свойства полистирола.

Таблица 1. Физико-механические свойства полиэтилена и полипропилена

Показатели	Полиэтилен высокого давления	Полиэтилен низкого давления	Полипропилен
Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	0,25	0,94 – 0,96	0,907
Предельная температура длительной работы, °С	65	100	130
Предел прочности при растяжении, кг/мм <sup>2</sup>	1,3 – 1,6	3,2 – 4,0	3,2
Предел прочности при сжатии, кг/мм <sup>2</sup>	1,4	4,0 – 4,5	6,0 – 7,0
Предел прочности при изгибе, кг/мм <sup>2</sup>	1,7	4,5 – 6,0	8,0 -11,0
Модуль упругости при изгибе, кг/см <sup>2</sup>	2000 – 2500	–	12700
Относительное удлинение при разрыве, %	150 – 250	до 900	до 650
Удельная ударная вязкость, кг×см/см <sup>2</sup>	Не разрушается		
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 <sup>6</sup> Гц	0,0002 – 0,0004	0,00014	0,0005
Диэлектрическая проницаемость при 10 <sup>6</sup> Гц	2,2 – 2,3	2,2 – 2,3	2,5
Удельное объемное электросопротивление, Ом · см	10 <sup>17</sup>	10 <sup>17</sup>	
Электрическая прочность, кв/мм	45 – 60	45 – 60	30 – 32

Таблица 2. Физико-механические свойства полистирола

Показатели	Полистирол блочный	Полистирол эмульсионный	Блоксополимер полистирола и СНК-40
Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	1,05	1,05	1,1
Предельная температура длительной работы, °С	80	80	75
Предел прочности при растяжении, кг/мм <sup>2</sup>	3,5 – 4,0	3,5 – 4,0	–
Предел прочности при сжатии, кг/мм <sup>2</sup>	10	10	–
Предел прочности при изгибе, кг/мм <sup>2</sup>	8 – 8,5	6	6
Модуль упругости при изгибе, кг/см <sup>2</sup>	12 000 – 32 000	12 000 – 32 000	–
Относительное удлинение при разрыве, %	1,5 – 3,5	1,5 – 3,5	–
Удельная ударная вязкость, кг×см/см <sup>2</sup>	5 – 15	10 – 15	20 – 25
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 <sup>6</sup> Гц	0,0004	0,002	0,04
Диэлектрическая проницаемость при 10 <sup>6</sup> Гц	2,6	2,8	3,0
Удельное объемное электросопротивление, <i>Ом · см</i>	10 <sup>15</sup> – 10 <sup>17</sup>	10 <sup>15</sup>	3,7×10 <sup>14</sup>

Полистирол – прозрачный бесцветный аморфный полимер, легко окрашиваемый в различные цвета, обладает высокими диэлектрическими характеристиками, химической стойкостью, при обычной температуре полистирол тверд и имеет гладкую блестящую поверхность. Высокие диэлектрические свойства и твердость в нем сохраняются до 80°С, выше этой температуры появляются эластичные деформации. При температуре 200 - 220°С полистирол обладает максимальной пластичностью, причем в это время текучесть

полистирола так высока, что можно из него изготовить детали любого тонкого сечения. Но полистирол хрупок. Применяется он главным образом для изготовления небольших деталей радиоаппаратуры и приборостроения. Крупногабаритные детали из полистирола имеют склонность к растрескиванию.

Для снятия внутренних напряжений детали из полистирола рекомендуется подвергать отжигу при 65 - 70°C с постепенным охлаждением. Для повышения ударпрочности полистирол сочетают с 15 - 20% каучука. Блоксополимер полистирола с каучуком – так называемый ударопрочный полистирол – имеет повышенную стойкость к ударным нагрузкам, но диэлектрические свойства при этом снижаются. Ударопрочный полистирол позволяет изготавливать крупногабаритные изделия: окантовочные рамки телевизоров, контейнеры, корпуса приборов и др.

В радиотехнике также используется материал ПТ, полученный сочетанием эмульсионного полистирола с двуокисью титана (изменяя соотношение исходных составляющих, можно получать материалы ПТ с различной заданной диэлектрической проницаемостью (от 3 до 25)).

Полистирол отличается высокой стойкостью к действию кислот щелочей, озона, но неустойчив к действию концентрированной азотной кислоты. Полистирол хорошо растворяется в бензоле. Это качество используют для склейки и изготовления изоляционных лаков. Полистирол обладает наиболее высокой стойкостью к радиоактивному облучению по сравнению с другими термопластами. Из полистирола изготавливается пленка стирофлекс, используемая при изготовлении конденсаторов и для изоляции, полистирольные нити для изоляции кабелей. Большие количества полистирола перерабатываются в различные виды пенопластов (марок ПС и ПСБ), разноцветных облицовочных плиток, листовых жестких отделочных материалов.

Фторопласты являются одними из самых замечательных синтетических материалов (табл. 3). В них сочетается высокая химическая стойкость с повышенной термической стойкостью и исключительно высокими диэлектрическими характеристиками. Наибольшее значение имеет фторопласт-4, имеющий строение:

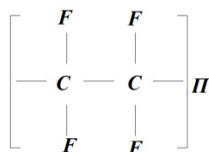


Таблица 3. Физико-механические свойства фторопластов

Показатели	Фторопласт-4	Фторопласт-3	Фторопласт-3М
Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	2,15 – 2,2	2,09	2,02
Предельная температура длительной работы, °С	250	125	150
Предел прочности при растяжении без закалки, кг/мм <sup>2</sup>	1,4 – 2,5	3,5 – 4,0	-
Предел прочности при изгибе после закалки, кг/мм <sup>2</sup>	1,6 – 3,1	3,0 – 3,5	-
Модуль упругости при изгибе, кг/см <sup>2</sup>	4700 – 8500	11600 – 14500	9600 – 11500
Относительное удлинение при разрыве, %	250 – 500	30 – 200	200 – 250
Удельная ударная вязкость, кг×см/см <sup>2</sup>	100	20 – 160	Не ломаются
Твердость по Бринеллю, кг/мм <sup>2</sup>	3 – 4	10 – 13	7,8 – 8
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,0002	0,015	0,012
Диэлектрическая проницаемость	1,9 – 2,2	3,0	3,0
Удельное объемное электросопротивление, Ом·см	10 <sup>17</sup>	1,2×10 <sup>18</sup>	2×10 <sup>17</sup>
Электрическая прочность, кВ/мм	25 – 40	13 – 15	23 – 25

Свою исключительную химическую стойкость и высокие диэлектрические характеристики он сохраняет в интервале температур - 269 до 250°C. Это объясняется высокой энергией связи С - F, превышающей энергии связи С - Н. Выше температуры 250°C кристаллиты фторопласта начинают плавиться и происходит резкое изменение физико-механических свойств.

При этом происходит выделение очень токсичного газа фтора. Морозостойкость фторопласта также исключительна — не становится хрупким даже при температуре жидкого воздуха.

Фторопласт-4 обладает высокой стойкостью к атмосферным воздействиям, не стареет, обладает абсолютной стойкостью к действию любых агрессивных сред, в том числе к действию азотной кислоты и перекисей при повышенной температуре, паров ртути, озону. Некоторое действие на фторопласт-4 оказывают лишь расплавленные щелочные металлы и фтор.

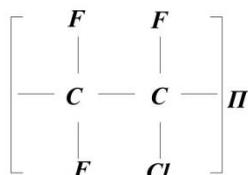
Фторопласт-4 имеет исключительно высокие диэлектрические свойства, практически не зависящие от частоты и температуры (- 60 до + 200°C). Он широко используется в высокочастотной аппаратуре в наиболее тяжелых условиях эксплуатации. Фторопласт имеет хорошие антифрикционные свойства (коэффициент трения  $i = 0,05$  почти не меняется в интервале температур от - 200 до +250°C). Но использование его в производстве подшипников ограничивается повышенной хладотекучестью. Так под нагрузкой свыше 30 кг/см<sup>2</sup> материал начинает деформироваться при комнатной температуре.

Фторопласт-4 выпускается в виде белого рыхлого мягкого порошка. Для изготовления изделий вначале холодным прессованием при удельном давлении 300 кг/см<sup>2</sup> готовят заготовку; затем подвергают ее термообработке при 360°C, затем охлаждают. В зависимости от скорости охлаждения получают различную степень кристалличности. При быстром охлаждении водой получают меньшую степень кристаллизации (около 50%) - отсюда материал будет иметь большую гибкость и прочность; при степени кристаллизации 80 - 85% фторопласт-4 становится хрупким. В дальнейшем для получения деталей заготовку обрабатывают на станках. Под влиянием радиоактивного облучения фторопласт-4 становится сначала более жестким, а затем хрупким материалом. Фторопласт-4 применяется для изготовления химически стойких деталей уплотнения, труб, шлангов, насосов и т. д. Радиотехническая

промышленность широко применяет для изоляции пленки фторопласт-4. Ценные свойства фторсодержащих полимеров привели к разработке широкой гаммы материалов на их основе, из которых свыше 30 нашли практическое применение. Эти фторопласты имеют весьма разнообразные свойства, но ни один из них не обладает таким необычайным сочетанием свойств, как фторопласт-4.

Из других фторсодержащих полимеров (фторопластов, фторлонов) нашли наибольшее применение следующие.

Фторопласт-3 - политрифторхлорэтилен, имеющий формулу



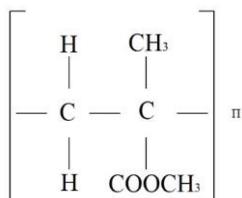
Введение атома хлора нарушает симметрию звена, материал становится полярным. Диэлектрические свойства снижаются, но материал становится несколько более прочным, чем фторопласт-4. По химической стойкости фторопласт-3 сходен с фторопластом-4 и применяется главным образом как антикоррозионное кислотоупорное покрытие на металлах, стекле, керамике, а также для изготовления химически стойких прокладок, манжет, диафрагм, смотровых стекол. Он может быть использован для работы при температурах от - 195 до +100°С. Хладотекучесть проявляется слабее, чем у фторопласта-4.

Фторопласт-3М более теплостоек (работает до 150 - 170°С) и легче формируется.

Фторопласт-4Д отличается от фторопласта-4 формой частиц; у фторопласта-4 частицы имеют волокнистую форму, а у фторопласта 4Д - шаровидную. Этим можно объяснить способность фторопласта-4Д образовывать устойчивые пластичные пасты, которые перерабатываются литьевым прессованием в трубы, оболочки проводов, стержни. По всем физико-механическим показателям фторопласт-4Д соответствует фторопласту-4.

На основе фторопластов вырабатывается синтетическое волокно фторлон, отличающееся также повышенной химической стойкостью и термостойкостью.

Органические стекла – это светопрозрачные твердые термопластичные материалы (табл. 4). Они отличаются упругостью, низким удельным весом, легкой формуемостью и применяются для остекления самолетов, скафандров, при производстве линз и в светотехнике. Наиболее распространенным является органическое стекло марки СОЛ (стекло органическое листовое), выпускаемое в виде листов толщиной от 2 до 20 мм. Оно представляет собой пластифицированный аморфный полиметилметакрилат и имеет формулу



Специальные формы (кюветы) из минерального стекла заполняют жидким метилметакрилатом с добавлением пластификатора дибутилфталата. Толщина прокладок, находящихся между минеральными стеклами, определяет толщину получаемого оргстекла. Процесс полимеризации проводят до образования твердой стекловидной массы, после чего формы охлаждают, разнимают и высвобождают готовые листы оргстекла. При температуре 80 - 85°C стекло начинает деформироваться под нагрузкой; в пределах температур 105 - 150°C появляется пластичность, что позволяет легко формировать из него различные детали. При перегреве листового стекла до 170 - 180°C на поверхности и внутри листа появляются вздутия и газовые пузыри вследствие интенсивного испарения пластификатора. При соприкосновении с огнем органическое стекло быстро загорается. При обычной температуре СОЛ обладает достаточной упругостью, с понижением температуры упругость падает и при - 50°C стекло становится хрупким. Органическое стекло СОЛ имеет удельный вес 1,18 г/см<sup>3</sup>, то есть оно более чем в 2 раза легче минерального стекла. При нормальной температуре прочность на растяжение СОЛ составляет 4 - 6 кг/мм<sup>2</sup>; с повышением температуры прочность значительно падает. Для него характерна также невысокая поверхностная прочность, о чем необходимо помнить особенно при осуществлении формования светопрозрачных деталей остекления.

Таблица 4. Физико-механические свойства органических стекол

Показатели	Органическое стекло				
	СОЛ		СТ-1		Неориентированное (новое)
	неориентированное	ориентированное	неориентированное	ориентированное	
Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	1,18	1,18	1,18	1,18	1,4
Теплостойкость, °С	90	90	110 – 120	110 – 120	180 – 190
Предел прочности при растяжении без закалки, кг/мм <sup>2</sup>	7,10	7,7	7,8	8,3	7,9
Предел прочности при изгибе после закалки, кг/мм <sup>2</sup>	9,9	11,9	11,8	10,1	–
Удельная ударная вязкость, кг×см/см <sup>2</sup>	12	25,5	13,8	33,3	16
Относительное удлинение при разрыве, %	3,5	23,2	4,0	20	5,2
Модуль упругости при изгибе, кг/см <sup>2</sup>	29000	30600	32100	30900	–
Твердость по Бринеллю, кг/мм <sup>2</sup>	21,0	21,0	23,7	33,3	–
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 <sup>16</sup> Гц для СОЛ	0,02 – 0,03				
Диэлектрическая проницаемость	3				
Удельное объемное электросопротивление, Ом·см	10 <sup>13</sup> – 10 <sup>14</sup>				
Электрическая прочность, кв/мм	13 – 15				

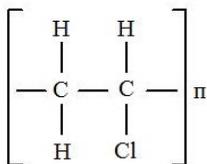
В процессе эксплуатации на поверхности органического стекла часто можно заметить образование мелких трещин так называемого «серебра». Эти трещины являются главным образом следствием

высоких внутренних напряжений, возникающих в органическом стекле при резких сменах температуры в процессе формования, так как органическое стекло имеет высокий коэффициент термического расширения (в 6 - 10 раз выше стали) и низкую теплопроводность. При резкой смене температуры отдельные слои органического стекла приобретают различную температуру и по-разному удлиняются.

К появлению «серебра» могут также привести постоянные напряжения, превышающие  $100 \text{ кг/см}^2$ , знакопеременные нагрузки, жесткое крепление органического стекла в металлическую оправу, неправильные режимы механической обработки. Для предупреждения появления «серебра» следует медленно вести нагрев и охлаждение при формовании; рекомендуется также снимать возникающие напряжения после изготовления изделия термообработкой при  $75 - 80^\circ\text{C}$  и проводить сборку с металлическими деталями, пользуясь эластичными прокладками.

Органическое стекло стойко к действию разбавленных кислот и щелочей. Оно хорошо растворяется в дихлорэтано, уксусной кислоте, ацетоне, бензоле. Раствор в дихлорэтано используют для склейки органического стекла. Для повышения качества существующего органического стекла в последние годы применяют процесс ориентации, в результате которого вследствие повышения межмолекулярного взаимодействия происходит увеличение удельной ударной вязкости, повышение прочности, увеличение серебростойкости. Процесс ориентации осуществляется путем равномерного плоскостного растяжения (до 50%) нагретых листов органического стекла. Обычно, не снимая напряжения, на этих же установках производят формование. Причем прочность при ориентации органического стекла повышается, а толщина и вес деталей при этом значительно снижаются. Но температура применения остается той же. Наряду с органическими стеклами, для остекления летательных аппаратов применяются многослойные стекла «триплексы». Они могут состоять как из органического, так и минерального стекла, склеенных прозрачными синтетическими пленками.

Поливинилхлорид является твердым продуктом полимеризации хлористого винила:



Поливинилхлоридная смола выпускается в виде тонкого белого порошка. В промышленности используется много различных материалов как жестких, так и гибких, получаемых в сочетании с различными пластификаторами. Материалы на основе поливинилхлорида отличаются хорошей химической стойкостью, поверхностной твердостью, атмосферостойкостью, пониженной горючестью (самозатухают при устранении источника огня). При температуре 70° они становятся постепенно пластичными, а при температуре 140- 145°С начинается разрушение смолы с выделением хлористого водорода (при этом материал темнеет).

Гибкий пластифицированный поливинилхлорид – пластикат – очень широко используется в технике для изготовления пленок, оболочек, проводов и кабелей, для изготовления изоляционных труб различного цвета и размера. Пластифицированный поливинилхлорид выпускается также в виде мелких гранул для изготовления изделий литьем под давлением.

Пластмассы на основе поливинилхлорида имеют хорошие электроизоляционные характеристики, хотя наличие полярного хлора значительно увеличивает диэлектрические потери ( $\text{tg}\delta = 0,01$ ). Поливинилхлорид устойчив к действию разбавленных кислот и щелочей, озона, спирта, бензина и минеральных масел. На основе его вырабатывается большая группа лакокрасочных материалов, отличающихся высокой влагостойкостью и химической устойчивостью. При нанесении подкрашенного пластифицированного поливинилхлорида на ткань получают разнообразные текстуриты, используемые как кожзаменители. На основе поливинилхлорида вырабатываются большие количества плиточного пенопласта марки ПХВ.

На основе поливинилхлорида изготавливают винипласт – жесткий листовый конструкционный материал. Он выпускается в виде листов толщиной от 2 до 20 мм, прутков и труб. Высокая химическая стойкость винипласта и хорошие электроизоляционные свойства

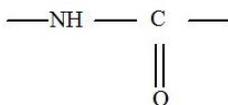
обеспечивают ему широкое применение для изготовления гальванических ванн, панелей, баков, корпусов химических насосов, деталей аккумуляторов.

Винипласт обладает высокой механической прочностью. При длительном действии нагрузки винипласт начинает деформироваться, что указывает на некоторую его хладотекучесть. С повышением температуры прочность его заметно падает. Предельной температурой использования винипласта является 70°C. Винипласт хорошо сваривается.

Хлорированный поливинилхлорид (перхлорвинил) используется для получения искусственного волокна, для электроизоляционных химически стойких пленок и покрытий.

В промышленности применяются также различные сополимеры поливинилхлорида: поливинилфторид, винилиденхлорид и другие. Поливинилхлоридные пасты (пластизоли) нашли широкое применение для получения изоляционных покрытий на изделиях методом окунания или для заливки в формы. При прогреве в течение нескольких минут при 150 - 170°C происходят желатинизация пасты и образование прочного поливинилхлоридного пластиката.

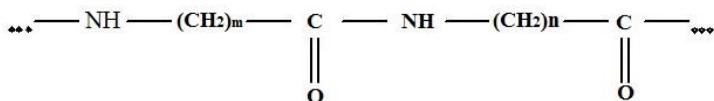
*Полиамиды.* Полиамидными смолами называются полимеры линейной структуры молекул, содержащие в своем составе амидные группы:



Это группа кристаллизующихся смол, обладающих высокой механической прочностью, упругостью, стойкостью к истирающим усилиям, имеющих низкий коэффициент трения и хорошие литьевые качества. Повышению температуры плавления полиамидных полимеров способствуют водородные связи, которые возникают между атомами водорода одной молекулы и атомами кислорода другой молекулы. Атом водорода имеет значительно меньший объем по сравнению с другими атомами, поэтому его ядро может на очень короткое расстояние приблизиться к другому атому, например кислорода. В результате возникает особый тип взаимодействия,

занимающий промежуточное положение между химическим и нехимическим, приводящий к образованию водородной связи. Кроме повышения температуры плавления, водородные связи способствуют образованию регулярной структуры, увеличению вязкости жидкостей.

Общая формула полиамидов:



В зависимости от различных исходных продуктов получают несколько видов полиамидных смол (капрон, полиамид, нейлон, поликапролактан, анид и др.). Подавляющее большинство вырабатываемых полиамидных смол идет на изготовление синтетических полиамидных волокон, пленок. Одноосной вытяжкой при получении волокон достигается ориентация молекул, вследствие чего прочность их достигает 60 кг/мм<sup>2</sup>.

Для изготовления литых деталей обычно применяют полиамид-68, полиамид-66 и капрон. Материал выпускается в виде мелких плоских кусочков неправильной формы от светло-кремового до коричневого цвета.

Полиамиды обладают высокой стойкостью к истирающим нагрузкам, в 2 - 3 раза превышающей стойкость бронзы. Они имеют достаточно высокую поверхностную твердость, прочность при разрыве у них 5 - 6 кг/мм<sup>2</sup>. Для них также характерен низкий коэффициент трения. Полиамиды применяют для изготовления шестерен, втулок, подшипников, для нанесения тонким слоем на трущиеся поверхности, для изготовления крыльчатки воздушных насосов и других деталей.

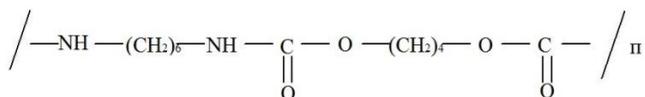
Прочностные характеристики полиамидов при нагревании снижаются. И можно сказать, что под нагрузкой полиамидные детали сохраняют форму до 50 - 65°C, без нагрузки - до 140 - 160°C. Разрушение полиамида происходит при нагреве 260°C и выше.

Полиамиды не набухают в маслах и бензинах, стойки к щелочам, но разрушаются уксусной, муравьиной и другими концентрированными кислотами.

Диэлектрические свойства полиамидов ниже, чем фторопласта, полиэтилена, полистирола, но они достаточно высоки, чтобы использовать их для изготовления тонкостенных каркасов катушек, деталей выключателей, уплотнителей.

В радиотехнике также используется высокая стойкость полиамидов к истиранию и хорошая адгезия к металлу для получения деталей с металлической арматурой. Стабильность размеров изделий из полиамидов, а также их механическая прочность находятся в большой зависимости от влажности и температуры. Размеры изделий изменяются в среднем на 0,35% на каждый процент поглощенной влаги. У полиамидов наблюдается также склонность к старению под воздействием кислорода воздуха. Особенно это проявляется при повышенных температурах, на прямом солнечном свете. В результате снижаются прочность материала и его упругость, ухудшаются диэлектрические свойства, материал темнеет. Полиамидные волокна используются для производства крепёжных лент, шинного корда, канатов, щетины, рыболовецких сетей, синтетического меха, трикотажа и изделий легкой промышленности.

Близкие к полиамидам по структуре и свойствам полиуретаны или полиамидоэфиры имеют и близкое химическое строение:



В сравнении с полиамидами полиуретаны плавятся при более низкой температуре, но они более влагостойки, имеют лучшие электроизоляционные характеристики, более устойчивы к окислению и действию кислот.

Полиуретаны обладают исключительно хорошей морозостойкостью до - 70°C, тогда как полиамиды теряют эластичность уже при температуре - 25 - 35°C. Полиуретанам также присуща высокая адгезия к различным материалам, что используется при изготовлении универсальных клеев, компаундов, лаков.

Полиформальдегид (делрин) получается при каталитической полимеризации безводного формальдегида (- CH<sub>2</sub> - O - )<sub>n</sub>, выпускается в виде матовых белых гранул. Высокая степень кристалличности (~75%) и чрезвычайно плотная упаковка кристаллов

(плотность равна  $1,425 \text{ г/см}^3$ ) обеспечивает жесткость и твердость материала, высокую механическую прочность и упругость.

Свойства полиформальдегида, поликарбоната и пентапласта представлены в табл. 5.

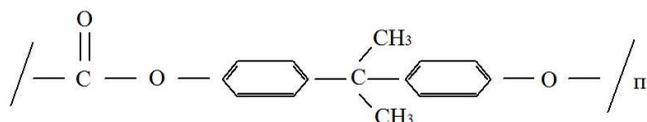
Таблица 5. Физико-механические свойства полиформальдегида, поликарбоната и пентапласта

Показатели	Полиформальдегид	Поликарбонат	Пентапласт
Удельный вес, $\text{г/см}^3$	1,4	1,2	1,4
Предельная температура длительной работы, °С	120	140	110
Предел прочности при растяжении, $\text{кг/мм}^2$	7	8,9	4,2
Предел прочности при изгибе, $\text{кг/мм}^2$	9,9	8 – 10	7,7
Относительное удлинение при разрыве, %	16 – 75	50 – 110	55
Удельная ударная вязкость, $\text{кгсм/см}^2$	112	180 – 200	35 – 40
Тангенс угла диэлектрических потерь при $10^6 \text{ Гц}$	0,02	0,04	0,03
Твердость по Бринеллю, $\text{кг/мм}^2$	25 – 30	15 – 16	7 – 9
Диэлектрическая проницаемость при $10^6 \text{ Гц}$	3,1	3,0	2,8
Удельное объемное электрическое сопротивление, $\text{Ом/см}$	$10^{15}$	$10^{16}$	$10^{16}$
Электрическая прочность, $\text{кВ/мм}$	20 – 23	16 – 20	23

Свойства эти мало изменяются в интервале температур от - 40 до  $130^\circ\text{C}$ . Полиформальдегид устойчив к атмосферным воздействиям, действию окислительных сред, минеральных масел и бензина, но

постепенно разрушается в растворах кислот или щелочей. Диэлектрические свойства полиформальдегида высокие, мало изменяющиеся в широком интервале частот и температуры, он дугостоек. Стойкость к истиранию полиформальдегида немного ниже, чем полиамидных смол. Но полиформальдегид обеспечивает изделиям более высокую стабильность размеров; их водостойкость и морозостойкость выше, чем полиамидов. Полиформальдегид легко окрашивается. Из полиформальдегида изготавливаются зубчатые передачи, шестерни, подшипники, клапаны, втулки, трубы, а также детали электроизоляционного назначения, к которым предъявляются требования повышенной механической прочности.

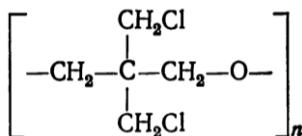
Поликарбонат (дифлон) отличается также высокой степенью кристалличности, получается реакцией диоксифенилпропана с фосгеном:



Поликарбонат - прозрачный материал, имеющий высокие механические свойства, ударпрочность. Поликарбонатная смола представляет собой твердые прозрачные гранулы светло-желтого цвета. Поликарбонат отличает от других термопластов высокая ударостойкость и низкая хладотекучесть под нагрузкой (образцы не деформируются в течение года при нагрузке 220 кг/см<sup>2</sup>). Поэтому размеры изделий, изготовленных из поликарбоната, остаются строго постоянными. Поликарбонат не становится хрупким даже при - 130°C, обладает повышенной стойкостью к старению, водостойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами и атмосферостойкостью. Поликарбонат кислотостоек, стоек к действию масел; в растворах щелочей он постепенно разрушается. Из поликарбоната можно изготавливать силовые детали, такие как шестерни, детали подшипников, болты, радиодетали и другие.

Пентапласт (или полидихлорметиленоксипропилен) получается из пентаэретрита, являющегося продуктом переработки формалина.

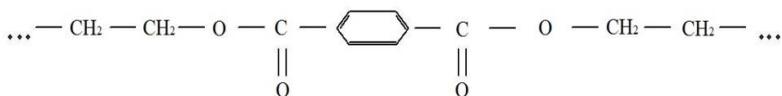
Пентапласт относится к кристаллизующимся термопластам, температура его плавления 180°C:



По химической стойкости он занимает промежуточное положение между фторопластом и поливинилхлоридом, причем высокая химическая стойкость сохраняется до температуры 120 - 135°C. Изделия из пентапласта не обладают хладотекучестью и не изменяют своих размеров при работе во влажной среде.

Пентапласт перерабатывается в изделия обычными для термопластов методами. Причем усадка пентапласта ниже усадки полиэтилена или полиамидов, что облегчает производство толсто-стенных изделий. Пентапласт можно отнести к числу наиболее влагостойких диэлектриков. Для него характерна также высокая стойкость к истиранию. Из пентапласта изготавливают коррозионно-стойкую аппаратуру – трубы, вентили, шестерни, клапаны, детали насосов, точных приборов, машин, часовых механизмов.

Полиэтилентерефталат (лавсан) — это термопластичный полимер, полученный из этилена и терефталевой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ , имеющий строение:

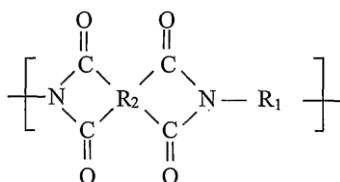


При молекулярном весе порядка 30000 обладает значительной механической прочностью и высокой температурой размягчения (теплостойкость 220 - 250°C; предел прочности при растяжении (пленки) составляет 10 - 20 кг/см<sup>2</sup>). Полиэтилентерефталат применяется для изготовления волокон, пленок и для других целей. Тонкие пленки используются для межслойной изоляции в обмотках трансформаторов, дросселей и подобных изделий, рассчитанных на рабочую температуру от - 60 до + 150°C. Конденсаторы из таких пленок отличаются более высокой рабочей температурой (до 150°C) по сравнению с бумажными и меньшими размерами. Удельное

объемное электросопротивление полиэтилентерефталата составляет  $10^{16}$  Ом·см; тангенс угла диэлектрических потерь  $10^{16}$  Гц равен 0,002 - 0,02.

Уникальными свойствами обладают полиимиды: высокая термостойкость, хорошие диэлектрические и механические свойства, стойкость к различным видам радиации и растворителям, а также возможность использования их в виде пленок, волокон, конструкционных материалов – обеспечивают их все растущее внедрение в различные отрасли техники.

Общая структурная формула полиимидов:



где R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> – ароматические радикалы или их производные.

Исходными продуктами для получения полиимидов служат диангидриды ароматических тетракарбоновых кислот и ароматические диамины. В зависимости от строения исходных мономеров могут получены как неплавкие, так и размягчающиеся в области высоких температур полиимиды. Сочетание ароматических и имидных циклов в макромолекуле полиимидов создает структуру устойчивую в интервале от  $-200$  до  $+400^{\circ}\text{C}$ . Наибольшее применение получили полиимидные пленки ПМ, которые длительное время могут работать при высокой температуре в глубоком вакууме без выделения летучих. Пленки обладают хорошими диэлектрическими свойствами: удельное объемное электросопротивление для них составляет  $10^{16}$  -  $10^{17}$  Ом×см, а тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta = 0,003$  и остается постоянным при нагреве до  $+250^{\circ}\text{C}$ . Пленка ПМ устойчива к радиации, имеет очень маленькую усадку при нагреве, что важно для получения печатных схем и магнитных лент, где усадка может вызвать искажение сигналов. Полиимиды с добавлением графита используются как самосмазывающиеся материалы в контакте с жидким азотом в условиях глубокого вакуума и в узлах с затрудненной смазкой (при температуре  $260^{\circ}\text{C}$  они в 30 раз прочнее

материалов на основе фторопластов). Покрытия полиимидными лаками обладают исключительной стойкостью к тепловому удару и высокой эластичностью.

Физико-механические показатели стеклопластиков на основе полиимидов значительно выше, чем на основе кремнийорганических полимеров. Высокая термостойкость, механическая прочность отличные диэлектрические характеристики и стойкость к различным видам излучения позволяют применять полиимиды для решения важнейших проблем современной техники.

### **Контрольные вопросы:**

1. Назовите области применения термопластичных пластмасс.
2. Назовите примеры термопластов.
3. В чём преимущество полярных пластмасс перед неполярными?
4. Назовите отличия полиэтилена высокого давления и полиэтилена низкого давления.
5. Воспроизведите строение макромолекулы полипропилена.

## 7. ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ПЛАСТМАССЫ

Термоактивные пластмассы характеризуются повышенной термостойкостью, отсутствием хладотекучести под нагрузкой, нерастворимостью. Для них также характерно малое изменение физико-механических свойств в температурном интервале их эксплуатации (рис. 5). Для сравнительной оценки теплостойкости пластмасс, то есть способности сохранять свою форму при нагревании, существуют различные методы. Теплостойкость характеризуется температурой появления остаточной пластичности, она отражает способность полимера к размягчению. В отличие от теплостойкости термостойкость (термостабильность) характеризуется устойчивостью полимера к деструкции, она обычно оценивается по температуре, при которой начинается заметное разложение полимера. Для определения теплостойкости по Мартенсу пластмассу, отпрессованную в форме бруска размером  $10 \times 15 \times 120$  мм, закрепляют зажимами в вертикальном положении. К верхнему концу бруска прикрепляют груз, создающий в бруске изгибающий момент. Величина изгибающего момента должна быть такова, чтобы вызвать в образце напряжение в  $50 \text{ кг/см}^2$ . Прибор устанавливают в термошкаф, в котором проводят медленное и равномерное нагревание образца (со скоростью  $50^\circ$  в час). За теплостойкость по Мартенсу принимают ту температуру, при которой брусок пластмассы настолько отклонится под влиянием нагрузки от вертикального положения, что связанная с ним стрелка прибора опустится на 6 мм.

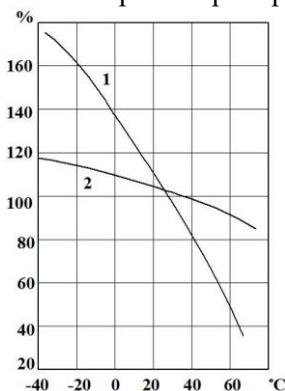


Рис. 5. Изменение прочности пластмасс в зависимости от температуры:  
1 – термопластичные; 2 – термоактивные

Так, например, фенольно-формальдегидные смолы, с наполнителем – древесной мукой, имеют теплостойкость по Мартенсу 100 - 120°C; фенольно-формальдегидные смолы с минеральным наполнителем имеют теплостойкость по Мартенсу, равную 135 - 150°C.

Термореактивные пластмассы получают сочетанием термореактивных смол, образующих после отверждения пространственную молекулярную структуру, и различных наполнителей. Отвержденные смолы обладают большой твердостью, но они хрупки.

Правильный выбор наполнителя позволяет повысить качество пластмасс и значительно расширить области их применения. Кроме того, введение наполнителей позволяет снизить стоимость изделий, так как наполнители более дешевые и доступные, чем смолы. По своей природе наполнители разделяются на две группы: наполнители органического и минерального происхождения. По общности свойств термореактивные пластмассы удобно подразделить на две такие группы. В зависимости от применяемого наполнителя пластмассы каждой группы делятся на порошковые, волокнистые и слоистые.

Наиболее распространенными термореактивными смолами (называемыми связующими) являются поликонденсационные - фенольно-формальдегидные, аминокформальдегидные, кремний-органические и отверждаемые по механизму полимеризации - ненасыщенные полиэфирные и эпоксидные смолы.

Фенольно-формальдегидные смолы получили наибольшее распространение при изготовлении термореактивных пластмасс. Это объясняется тем, что фенольно-формальдегидные смолы в отвержденном состоянии имеют высокие физико-механические и электроизоляционные свойства, повышенную теплостойкость, водостойкость. Кроме того, пресс-материалы на основе фенольно-формальдегидных смол (по сравнению с другими пресс-материалами) более удобны при переработке их в изделия: менее чувствительны к небольшим колебаниям режима прессования, требуют меньшей выдержки в пресс-форме. Фенольно-формальдегидная смола в стадии отверждения, называемой резит, представляет собой хрупкую стеклообразную массу с высокой поверхностной твердостью, удельным весом 1,14 – 1,3 г/см<sup>3</sup>, твердость и прочность смолы сохраняется до 200 - 250°C. Резит легко разрушается в разбавленных

растворах щелочей и окислителей и в концентрированных растворах кислот. Повышенная хрупкость резита является его существенным недостатком, Хрупкость резитов снижается сплавлением резольных смол с термопластичными смолами или каучуками. Фенольно-формальдегидные смолы применяются при получении таких пластмасс, как карболиты, гетинакс, текстолит, стекловолокниты, стеклотекстолиты, древесно-слоистые пластики, разнообразные фрикционные пластики.

Зависимость предела прочности чистых фенольно-формальдегидных пресс-материалов от типа применяемого наполнителя представлена в табл. 6.

Таблица 6. Зависимость предела прочности чистых фенольно-формальдегидных пресс-материалов от типа применяемого наполнителя

Наполнитель	$\sigma_b$ , кг/мм <sup>2</sup>	$a_n$ , кг×см/см <sup>2</sup>
Порошкообразный минеральный наполнитель	2	2
Древесная мука	3 - 5	3 - 5
Хлопковые очесы	3 - 5	9 - 15
Хлопчатобумажные ткани и бумага	8 - 10	25 - 35
Древесный шпон	17 - 27	80 - 100
Стеклоянная ткань	25 - 30	300 - 340
Стеклоянные ориентированные нити	60 - 80	-

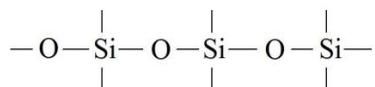
Фенольно-формальдегидные смолы являются основной составной частью таких клеев, как БФ, ВИЛМ, Б-3, ВК-32-200, ВК-3, ВК-4 и др., а также пенопластов марки ФФ и ФК. Раствор фенольно-формальдегидной смолы в спирте - бакелитовый лак - применяется для изоляции, для изготовления герметиков, используемых для герметизации при сборке авиационных конструкций. Фенольно-формальдегидные смолы используются в качестве связующего для изготовления различного абразивного инструмента (шлифовальные диски, абразивные бруски). На основе фенольно-формальдегидных смол выпускается порошкообразный материал - пульвербакелит, используемый для изготовления корковых форм в процессе литья.

Аминоформальдегидные смолы выгодно отличаются от фенольно-формальдегидных бесцветностью, высокой светостойкостью,

отсутствием запаха. Они получаются реакцией поликонденсации мочевины и формальдегида или меламин и формальдегида. Бесцветность аминформальдегидных смол позволяет создавать на их основе пластмассы с разнообразными цветами окраски (аминопласты).

Водостойкость и теплостойкость меламиноформальдегидной смолы почти столь же высока, как фенольно-формальдегидных. Мочевиноформальдегидные смолы при температуре выше 145°C начинают постепенно разрушаться.

Кремнийорганические (полисилоксановые) смолы отличаются от всех остальных полимерных соединений тем, что основная цепь макромолекул в них составлена из чередующихся атомов кремния и кислорода:



Кремний с кислородом образует так называемую силоксановую связь термически более устойчивую, чем связь между атомами углерода. Такое строение кремнийорганических полимеров обеспечивает их высокую термическую стабильность, малую зависимость физических, электрических и механических свойств от температуры, высокую водостойкость, устойчивость к воздействию атмосферы, света, кислорода. Свободные связи кремния заполняются органическими радикалами, что придает этим веществам эластичность. Размеры органических радикалов и их количество в полимере определяют степень упругости или эластичности материала и его термостойкость. Малая полярность и слабое взаимодействие между цепями молекул объясняют высокую устойчивость кремнийорганических полимеров к окислению, морозостойкость, но механические свойства их довольно низкие, хотя они сравнительно мало изменяются в широком интервале температур (от -50 до +300°C).

Для получения пластмасс чаще всего применяют сочетания кремнийорганических смол с другими смолами. Кремний – органические соединения могут быть как термопластичными (и иметь линейное строение), так и терморективными (и образовывать пространственные структуры). Превращение терморективной смолы

в термостабильное состояние происходит при температуре 160 - 200°C. Кремнийорганические материалы вырабатываются в виде жидкостей, смол и эластичных каучукообразных продуктов. В авиастроении эти материалы очень широко используются. На основе кремнийорганических смол изготавливаются разнообразные пластмассы повышенной термостойкости К-71; КМК-218, КМК-9 и др. В составе синтетических клеев кремнийорганические смолы обеспечивают устойчивость к воздействию высоких температур (ВС-350, ВК-2, ВК-6 и др.). На основе кремнийорганических полимеров широко используются в авиастроении лаки и эмали с повышенной температурой эксплуатации (К-1; Ф-9, ФЭПС и др.). Силиконовые масла используются в качестве смазочных масел, так как сохраняют постоянство вязкости в широком интервале температур. Гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости ГКЖ придают материалам водоотталкивающие свойства. Этилсиликат используют в авиастроении для получения жаростойких керамических оболочек в процессе точного литья. Термостойкие кремнийорганические электроизоляционные жидкости, отличающиеся низкой температурой застывания и малыми диэлектрическими потерями (например, «калория-2»), используют для заливки конденсаторов. На основе кремнийорганических смол разработаны токопроводящие материалы, применяемые в авиастроении для поверхностных тонкослойных электронагревателей (защита от обледенения).

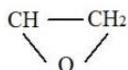
Полиэфирные смолы – обширная группа синтетических полимеров, имеющих особое значение в производстве крупногабаритных конструкционных пластмассовых изделий. Наибольшее практическое значение имеют ненасыщенные полиэфирные смолы, получаемые поликонденсацией многоатомных спиртов и ненасыщенных кислот. Способность отверждаться без выделения побочных продуктов, высокая адгезия к стекловолокну, хорошая механическая прочность и поверхностная твердость позволяют использовать их для изготовления крупногабаритных изделий. Важным технологическим преимуществом является возможность применять при изготовлении деталей нормальное или низкое давление.

Разрушение смолы наблюдается при температуре 250 - 300°C. Ненасыщенные полиэфирные смолы способны отверждаться даже без нагрева, но более высокие механические прочности и теплостойкость

удается получить тогда, когда отверждение смол сопровождается термообработкой. Для снижения хрупкости полиэфирных смол проводят совместную полимеризацию ненасыщенных эфиров со стиролом. Такие комбинированные смолы можно создавать с необходимыми свойствами и получить большую прочность и большую упругость по сравнению с чистыми полиэфирными смолами, хотя термостабильность таких смол будет ниже.

Около половины пленкообразующих веществ, применяемых в настоящее время лакокрасочной промышленностью, принадлежит к классу полиэфиров.

Эпоксидные смолы представляют собой в большинстве случаев, густые вязкие жидкости, содержащие химически активные эпоксигруппы:



Получаются они реакцией поликонденсации эпихлоргидрина с диоксифенилпропаном. В исходном состоянии эпоксидные смолы состоят из сравнительно небольших молекул линейной структуры.

Для отверждения смолы – перехода ее в пространственную структуру – необходимо добавить специальные отвердители (амины, ангидриды кислот и др.). Наиболее широко используется в качестве отвердителя полиэтиленполиамин (8 -10% по отношению к смоле); в этом случае отверждение происходит без нагрева и давления. Процесс отверждения происходит без выделения побочных продуктов, что облегчает процесс изготовления изделия и дает очень маленькую усадку. Отвержденные эпоксидные смолы отличаются от всех остальных термореактивных смол значительно более высокой ударной вязкостью и прочностью при изгибе. Теплостойкость эпоксидных смол зависит от вида применяемой смолы и отвердителя и колеблется от 110 до 140°C. Эпоксидные смолы используются для изготовления крупногабаритных изделий конструкционного назначения; используются широко для изготовления литьем различной технологической оснастки на авиационных заводах, для создания литой изоляции (компаунды) в радиотехнике. Высокая адгезия эпоксидных смол обеспечивает широкое их применение для

изготовления стеклотекстолитов и получения многих марок синтетических клеев (ВК-1, ВК-32-ЭМ, ФЛ-4 и др.). Их также используют для изготовления лаков, эмалей.

Органическими наполнителями являются различные по виду материалы, содержащие в своем составе целлюлозу. Они позволяют сохранить низкий удельный вес, снижают хрупкость, но придают пластической массе большую гигроскопичность и меньшую термостойкость. Органические наполнители – древесная мука, сульфитная целлюлоза, хлопковые очесы, хлопчатобумажные ткани, древесный шпон, бумага. С этими наполнителями сочетают преимущественно фенольно-формальдегидную смолу, так как, кроме ранее указанных свойств, резольные смолы в расплавленном или растворенном состоянии обладают высокой адгезией к целлюлозосодержащим материалам.

Пресс-порошки изготавливаются в большинстве случаев на основе фенольно-формальдегидных смол или их сплавов (поэтому их называют фенопласты). Изготовление прессовочной композиции осуществляется тщательным смешением смолы с наполнителем, смазкой, красителем и небольшим количеством жидкого пластификатора. В качестве наполнителя очень широко используется древесная мука. Такие пресс-порошки – карболиты – обладают невысокой механической прочностью (рис. 6) и хорошими, электрическими характеристиками. От атмосферного действия детали надежно защищает глянцевая смоляная пленка, которая появляется на их поверхности во время прессования. Карболиты бывают только черного или коричневого цвета. Термостойкость их не выше 100 – 110°C. Применяются карболиты для изготовления малонагруженных изделий в приборостроении, радиотехнике. Из них изготавливают корпуса приборов, выключатели, рукоятки и т.п.

На основе мочевиноформальдегидных смол в сочетании с целлюлозой получают цветные пресс-порошки – аминопласты. Они отличаются красивым внешним видом, безвредностью. Применяются для изготовления малонагруженных деталей общетехнического и декоративного назначения: рукояток управления, кнопок, шкал, а также для изделий бытового назначения (посуда, тара). Термостойкость аминопластов несколько ниже: 90 - 100°C. Аминопласты менее технологичны по сравнению с фенопластами.

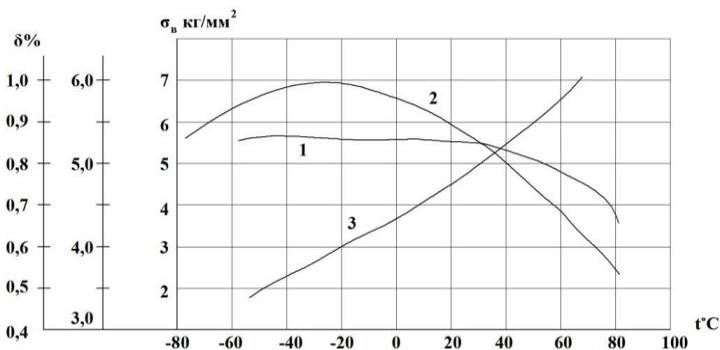


Рис. 6. Зависимость механических свойств карболита К-18-2 от температуры:  
 1 – предел прочности ( $\sigma_b$ ) при растяжении; 2 – удельная ударная вязкость ( $a_n$ );  
 3 – относительное удлинение ( $\delta$ ) при разрыве

Волокниты получают сочетанием хлопчатобумажного волокна фенольно-формальдегидными смолами. Пропитку наполнителя проводят лаковым методом, то есть пропитывают раствором фенольно-формальдегидной смолы в спирте или смеси спирта и бензола. После пропитки проводят сушку в вакуум-сушильных камерах, чтобы избежать начала отверждения смолы. Изделия из волокнитов отличаются от изделий из пресс - порошков большей прочностью и более высокой сопротивляемостью ударным нагрузкам. Удельная ударная вязкость волокнитов, в которых в качестве наполнителя применены хлопковые очесы, составляет 9 - 10 кг·см/см<sup>2</sup>.

Если в качестве наполнителя используются кордовые нити, то удельная ударная вязкость такого кордоволокнита возрастает до 25 кг·см/см<sup>2</sup>. Кордовые нити получают при регенерации изношенных автомобильных резиновых покрышек. Используют волокниты для изготовления изделий общетехнического назначения с повышенной устойчивостью к ударным нагрузкам: маховичков, дисков шестерен, выключателей, переключателей, рукояток, стоек и т. д.

Слоистыми пластиками с органическими наполнителями (табл. 7) являются гетинакс (наполнитель - бумага), текстолит (наполнитель - различные хлопчатобумажные ткани) и ДСП - древесно-слоистые пластики (наполнитель - древесный шпон). Непрерывная лента наполнителя (или заранее заготовленные отдельные куски листового

наполнителя) пропитываются раствором фенольно-формальдегидной смолы; после удаления растворителя пропитанные листы наполнителя складывают в виде пакета и прессуют на прессах при давлении 80 - 100 кг/см<sup>2</sup> с одновременным нагреванием до 140 - 160°С.

Таблица 7. Физико-механические свойства слоистых пластиков с органическими наполнителями

Показатели	Гетинакс	Текстолит	ДСП
Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	1,3 – 1,4	1,3 – 1,4	1,5
Предельная температура длительной работы, °С	110 – 120	110 – 120	110 – 120
Предел прочности параллельно основе, кг/мм <sup>2</sup>			
При растяжении	8 – 10	8 – 10	22 – 30
При изгибе	10 – 13	12 – 14	28
При сжатии	30 – 32	23 – 25	16 – 18
Удельная ударная вязкость, кг×см/см <sup>2</sup>	13 – 20	25 – 40	60 – 80
Модуль упругости при растяжении, кг/мм <sup>2</sup>	1000	1000	3000
Теплостойкость по Мартенсу, °С	130 - 150	120 – 125	140 – 150
Влагопоглощение, %	1 – 2,5	0,8 – 1,5	5 – 18
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 <sup>6</sup> Гц	0,04 – 0,1	0,08	-
Диэлектрическая проницаемость при 10 <sup>6</sup> Гц	7 – 8	8	-
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом/см	10 <sup>10</sup> – 10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>
Электрическая прочность, кВ/мм	15 – 25	6 – 8	20

Фенольно-формальдегидная смола проникает внутрь наполнителя и обеспечивает монолитность и защиту от влаги воздуха; содержание ее достигает 45 - 55%. Слоистые пластики выпускают преимущественно в виде листов и плит, различные изделия из них получают механической обработкой. Необходимо учитывать, что все

эти материалы имеют различную прочность в продольном и поперечном направлении. Все слоистые пластики с органическими наполнителями имеют невысокую теплостойкость 110 - 120°С, повышенную чувствительность к влаге.

Гетинакс обладает высокими диэлектрическими свойствами и удовлетворительной механической прочностью. Прочность на растяжение составляет 8 кг/мм<sup>2</sup>; удельная ударная вязкость 13 - 20 кг×см/см<sup>2</sup>. Используется гетинакс для различных изделий радиотехнического и электротехнического назначения: панелей распределительных устройств, зажимов, изолирующих шайб, прокладок, печатных плат и т. д. Выпускается гетинакс различных марок: с повышенной электропрочностью и маслостойкостью, повышенной влагостойкостью, для повышенных частот и т.д. Декоративный гетинакс изготавливают с различной цветной поверхностью, покрытой разнообразными рисунками.

Для этой цели применяют прозрачные и легко окрашиваемые мочевиноформальдегидные смолы. Выпускаемый в последнее время гетинакс ПТГ – гибочный, покрытый слоем ткани, отличается лучшей штампуемостью.

Текстолиты отличаются большей механической прочностью. Они обладают высокой стойкостью к вибрационным нагрузкам, износостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами. Текстолит применяется для изготовления деталей антифрикционного, а также конструкционного назначения. Прочность на растяжение составляет 8 - 10 кг/мм<sup>2</sup>, удельная ударная вязкость составляет 10 кг/см<sup>2</sup>; теплостойкость 120°С. Вкладыши различной конфигурации изготавливают горячим прессованием (цельнопрессованные). В прокатном оборудовании применяют наборные вкладыши, изготавливаемые из слоистого плиточного текстолита. Они допускают удельные давления при эксплуатации до 300 кг/см<sup>2</sup>. Из текстолита также изготавливают шестерни, детали переключателей, различные прокладки, изолирующие клеммы, детали трансформаторов, ролики подачи управления в самолетах, панели и др. Возникающие при раскраивании пропитанной смолой ткани или бумаги отходы — так называемая текстолитовая или гетинаксовая крошка – используются для изготовления прессованных изделий сложного контура. Механические свойства изделий из крошки приближаются к свойствам изделий из волокнитов.

Древесно-слоистые пластики изготавливаются на основе древесного шпона, пропитанного фенольно-формальдегидными смолами. Наиболее высокая прочность достигается при содержании смолы 25%. Прочность на растяжение ДСП составляет 20 - 30 кг/мм<sup>2</sup>, удельная ударная вязкость - 30 - 80 кг/см<sup>2</sup>. ДСП изготавливается в виде плит толщиной от 15 до 50 мм и листов толщиной до 12 мм. Он обладает хорошими антифрикционными свойствами, причем износостойкость подшипников из ДСП выше, чем из текстолита и бронзы. Вместе с тем ДСП значительно дешевле текстолита. Высокая прочность ДСП позволяет применять его для изготовления плит, панелей, спортивных лодок, катеров, различной оснастки и даже силовых элементов небольших самолетов. ДСП применяется также для изготовления подшипников, втулок, шестерен в тех случаях, когда не требуется высокая точность, так как для ДСП характерно высокое водопоглощение.

Минеральные наполнители придают пластмассам повышенную теплостойкость, улучшают диэлектрические свойства, но повышают удельный вес пластмасс. Используются такие минеральные наполнители, как кварцевая мука (маршалит), мелко измельченная слюда, асбестовая мука, сульфат бария, графит, мел, корунд, стеклянное волокно, асбестовое волокно, асботкань, стеклянная ткань, стекло-шпон.

Стеклопластики – пластмассы, состоящие из термореактивных смол и стекловолоконного наполнителя. В стеклопластиках сочетаются высокая механическая прочность, термостойкость, высокие диэлектрические характеристики с малым удельным весом, стойкостью к воздействию влаги, топлив и масел, высокой способностью к поглощению вибраций. Стеклопластики являются в настоящее время основными конструкционными пластмассами и широко используются в изделиях новой техники. Причем стеклопластики позволяют изготавливать из них широкий ассортимент разнообразных по форме и размеру изделий на сравнительно простом оборудовании при небольших затратах труда. Применение стеклопластиков в приборостроении, авиационной технике, автомобилестроении, судостроении, строительстве, в угольной промышленности и других отраслях народного хозяйства все время возрастает. В производстве стеклопластиков применяются

различные виды и стекловолоконистых наполнителей: волокна, нити, ленты, маты, ткани. Широкое распространение в промышленности стеклопластиков объясняется ценными свойствами стекловолокна как наполнителя, и в первую очередь — его высокой механической прочностью. По сравнению с другими волокнами прочность стеклянного волокна гораздо выше: Прочность стеклянного волокна зависит от химического состава стекла, диаметра волокна и технологии его изготовления (рис. 7).

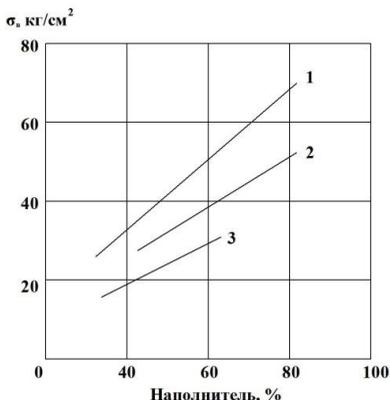


Рис. 7. Зависимость прочности стеклопластика от вида и содержания наполнителя:

1 – ориентированные стеклонити; 2 – стеклоткань; 3 – короткое неориентированное волокно

С уменьшением диаметра прочность стекловолокна возрастает. Значение прочности при разрыве стекловолокна составляет от 60 до 400 кг/мм<sup>2</sup>, удлинение 2 - 4%. Основным составляющим для получения стекловолокна является кремнезем SiO<sub>2</sub>, обладающий высокой температурой плавления. Кроме того, в состав стекломассы могут входить различные окислы: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO и др. Повышенной прочностью обладает волокно, полученное из бесщелочного стекла. Так, например, бесщелочное волокно (алюмоборосиликатного состава, т. е. полученного из окислов SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) диаметром 5 - 12 мк имеет прочность порядка 210 - 250 кг/мм<sup>2</sup>, термостойкость 700 - 750°С.

Увеличение содержания в стекловоллокне  $K_2O$ ,  $Na_2O$  понижает его прочность, особенно при действии на него влажного воздуха. Термостойкость стекловоллокна при этом также снижается. Высокой термостойкостью (до  $1260^{\circ}C$ ) обладает керамическое воллокно, содержащее 50% кремнезема  $SiO_2$  и 50% глинозема  $Al_2O_3$ .

Стекланные воллокна плавятся, но не горят и не подвергаются гниению. Так как стекланные воллокна состоят из окислов, то в отличие от металлических и органических воллокн они не окисляются и могут долгое время находиться в среде кислорода.

Существует несколько способов производства стеклнного воллокна. Непрерывное стеклнное воллокно получается при вытягивании с большой скоростью стеклонити из расплавленной стекломассы. Стеклмасса определенного состава расплавляется при температуре  $1200 - 1400^{\circ}C$  в специальных электропечах, дно которых имеет много отверстий или фильер. Вытекая из фильер под действием собственного веса, стеклнные воллокна имеют диаметр, соответствующий диаметру фильер. Затем диаметр воллокна уменьшается в зависимости от скорости вытягивания. Таким образом, диаметр стеклнного воллокна зависит от уровня стекломассы в печи (который регулируется с точностью до 1 мм), диаметра фильер, скорости вытягивания воллокн и от температуры (вязкости) стекломассы. Стеклнные воллокна по выходе из печи замазывают для предохранения их от истирания и разрушения и для более удобной намотки на бобины. В качестве замазвателя применяется чаще всего парафиновая эмульсия. Полученное непрерывное стекловоллокно применяется самостоятельно в качестве наполнителя стеклопластиков (ровница для изготовления изделий намоткой) и может перерабатываться в стеклоткани методом обычной текстильной переработки.

Короткое стекловоллокно получается дутьевым методом. По этому способу жидкое стекло, вытекающее из фильер, распыляется струей воздуха, подаваемого с большой скоростью ( $150 - 200$  м/с). Короткие воллокна затем с помощью вакуум-отсоса собираются на специальных сетках в виде рыхлого листа - стекломата. Такой рыхлый листовый материал широко используется в авиастроении для создания теплоизоляции, а также как наполнитель для стекловоллокнистых пластмасс.

Пресс-порошки, полученные сочетанием термореактивных смол с минеральными порошкообразными наполнителями, обычно обладают повышенной хрупкостью. Особенно, если наполнителем берется кварцевая мука. Поэтому связующее для таких наполнителей получают путем совмещения фенольно-формальдегидных смол с полиамидами и с синтетическим каучуком; при этом удельная ударная вязкость возрастает до 9 - 12 кг×см/см<sup>2</sup> (вместо 2 - 2,5 кг×см/см<sup>2</sup> для чистой фенольно-формальдегидной смолы).

Прессование пластмасс с минеральными наполнителями сопровождается значительно меньшей усадкой материала, но износ металлических форм при этом возрастает в результате абразивных свойств минеральных наполнителей. Изделия, полученные из пресс-порошков с минеральным наполнителем, могут работать при более высоких температурах, чем из карболитов. Так, например, пресс-порошок К-114-35 получается при сочетании кварцевой муки с фенольно-формальдегидными и полиамидными смолами; его используют для изготовления высококачественной радиоаппаратуры, работающей до +150°С. Пресс-порошок ФАК-4, в котором кварцевая мука используется со связующим, полученным совмещением фенольно-формальдегидной смолы с полиамидом и с синтетическим каучуком, применяется для изготовления нагруженных радио- и электротехнических деталей, работающих при 200°С и повышенной влажности. Пресс-порошок КМК-9 в качестве наполнителей содержит кварцевую и асбестовую муку, а связующим является кремнийорганическая смола; изделия из него отличаются высокой теплостойкостью до 200°С, хорошими диэлектрическими показателями, дугостойкостью.

Стекловолокниты содержат в качестве наполнителя короткое стекловолокно. Они обладают повышенной механической прочностью по сравнению с пресс-порошками и используются для изготовления высоконагруженных изделий конструкционного и электротехнического назначения, а также для изделий, работающих в условиях повышенных температур. Наиболее распространенным материалом этой группы является стекловолокнит АГ-4, связующим веществом которого служат модифицированные фенольно-формальдегидные смолы. Этот стекловолокнит выпускается в виде двух разновидностей, используемых для изготовления прессовочных деталей: марки АГ-4в - с наполнителем в виде короткого спутанного

стекловолокна, и АГ-4с - с наполнителем в виде тонких полосок, в которых стекловолокно располагается параллельными рядами, тщательно склеенными связующим веществом. Ориентированное расположение стеклонитей обеспечивает более высокую прочность материала. Так, предел прочности на растяжение и удельная ударная вязкость соответственно: АГ-4в (неориентированный) - 8 кг/мм<sup>2</sup>; 25 кг×см/см<sup>2</sup>; АГ-4с (ориентированный) - 20 кг/мм<sup>2</sup>; 100 кг×см/см<sup>2</sup>. Изделия прессуют при температуре 130 - 200°С давлением при прессовании от 300 до 1000 кг/см<sup>2</sup>. Изделия из стекловолокнита АГ-4 пригодны для длительной работы при 200 - 250°С, и кратковременной при 300°С.

Стекловолокнит КМС-9 получается на основе кремнийорганического связующего. Хотя показатели прочности этого материала невысоки при обычных температурах, но они хорошо сохраняются при 250 - 300°С. Пресс-материал КМК-218 на основе кремнийорганических смол используется для изготовления дугостойких изделий с рабочей температурой до 200 - 250°С (кратковременно до 350°С). Технологические свойства стекловолокнитов выше, чем волокнитов и асбоволокнитов. Стекловолокниты могут быть также использованы для изготовления крупногабаритных изделий. В этом случае короткое стекловолокно наносится на форму напылением сжатым воздухом и одновременно наносится связующее полимеризационного типа.

Материал СВАМ (стекловолокнистый анизотропный материал) получается из листов стеклошпона, в котором стеклонити расположены параллельно друг другу и соединены связующим. Располагая стеклошпон в несколько слоев и прессуя потом изделие, удается получить увеличение прочности в заданном направлении. А поскольку современные конструкции чаще всего работают анизотропно, то использование ориентированного стекловолокнистого наполнителя является весьма перспективным. Материал СВАМ позволяет получить очень высокие значения прочности (табл. 8).

В скобках (в табл. 8) указаны взятые соотношения продольных и поперечных слоев стеклошпона. Ориентированный непрерывный стекловолокнит используют для изготовления намоткой различных изделий, имеющих форму тел вращения (труб, подвесных топливных баков, сферических емкостей и т. д.).

Таблица 8. Прочность материала СВМ

Марка СВМ	Уд. вес, г/см <sup>3</sup>	$\sigma_b$ , кг/мм <sup>2</sup>	E, кг/мм <sup>2</sup>
СВМ (1:1)	1,9	48 - 59	3500
СВМ (10:1)	1,9	90 - 95	5800

Асбоволокниты получают при сочетании с термореактивными смолами асбестового волокна и применяются для изделий повышенной теплостойкости. Но из асбоволокнитов можно прессовать лишь изделия простой формы, т.к. исходный пресс-материал является очень жестким. Асбоволокниты на фенольно-формальдегидной смоле используют для изготовления прессованием деталей тормозных устройств, т. к. они обеспечивают высокий и постоянный коэффициент трения. Используют также асбоволокниты в качестве термоизоляционного материала. Листовой материал на основе асбоволокнита и фенольно-формальдегидной смолы – фаолит - применяется в качестве теплоизоляционного покрытия и кислотоупорного материала, более ударопрочного и более легкого, чем керамические теплозащитные покрытия. В нагретом состоянии листы фаолита размягчаются, затем их укладывают по форме баков или труб; процесс отверждения производится при обычном давлении и нагреве. Асбоволокниты на основе кремнийорганических смол сочетают высокую теплостойкость, хорошие диэлектрические свойства и дугостойкость. Механическая прочность кремнийорганических асбоволокнитов ниже фенольно-формальдегидных и они менее технологичны. Их применяют для изготовления электроизоляционных изделий, работающих при температуре 200 - 300°С и даже 350°С в условиях искрового электрического разряда (контакты, клеммные холодки; например, асбоволокнит К-41-5).

Стеклотекстолиты содержат в качестве наполнителя различные стеклоткани. В качестве связующего применяются фенольно-формальдегидные, кремнийорганические, эпоксидные, непредельные полиэфирные смолы, а также их различные модификации. Выпускаются они промышленностью либо в виде жестких отпрессованных листов и плит различной толщины, либо в виде полуфабриката, представляющего собой гибкие листы наполнителя,

пропитанные смолой. В отдельных случаях, при изготовлении изделий сложного контура из стеклотекстолитов, нанесение связующего на стеклоткань осуществляется непосредственно в процессе технологии изготовления. Физико-механические свойства стеклотекстолитов определяются выбором вида стеклоткани, типом связующего вещества и принятой технологией изготовления изделия. Изготавливают три основных вида переплетения стеклянных тканей: гарнитуровый, сатиновый и саржевый. Структура ткани каждого вида определяется толщиной волокон, количеством элементарных волокон в нити, круткой нити, характером переплетения нитей в ткани. Чем меньше узлов перекрытия нитей в ткани, тем меньше будет наблюдаться снижение прочности при их взаимном перетирании. Ткани сатинового переплетения имеют гораздо меньше таких узлов трения. Поэтому они лучше выкладываются по сложной форме, имеют наибольшую гибкость и рыхлость, способны лучше пропитываться связующим. В ряде случаев применяются специальные типы стеклотканей, стеклянные трикотажные полотна, стеклоткани типа корда и др. При одном и том же связующем, применяя ткани различные по структуре и химическому составу стекловолокна, можно изменять свойства стеклотекстолита, получая материалы с различными физико-механическими, диэлектрическими и технологическими характеристиками.

Прочность стеклотекстолита зависит от качества сцепления связующего с поверхностью стеклоткани. Здесь надо учесть, что стеклянное волокно имеет очень гладкую поверхность, оно не пропитывается смолой, как хлопчатобумажное, и поэтому очень важно увеличить адгезию (прилипаемость) связующего к гладкому стекловолокну. Для этого прежде всего производят удаление с поверхности стекловолокна замасливателя, применяемого в процессе получения волокна. Замасливатель удаляют либо отжигом до 300 - 350°C, либо промывкой в растворителях. Синтетические смолы обычно имеют небольшую адгезию к стекловолокну, за исключением эпоксидных. Поэтому перед изготовлением стеклотекстолитов стеклоткань опускают в раствор так называемого аппрета, который способствует повышению адгезии («силаны», «валаны») и повышению стабильности свойств в условиях повышенной влажности. Прочность стеклотекстолитов при обработке стеклоткани различными аппретурами повышается в 1,5 - 2 раза, возрастает также

их влагоустойчивость. Выбор связующего определяется назначением стеклотекстолита и способом изготовления изделия. Стеклотекстолиты на основе фенольно-формальдегидных смол обладают хорошими механическими свойствами, высокой теплостойкостью, но они имеют малую стойкость к ударным нагрузкам. Стеклотекстолиты этого типа (КАСТ) требуют высокого давления при прессовании. Так, например, для прессования плит стеклотекстолита КАСТ требуется давление 80 - 90 кг/см<sup>2</sup> и температура 140 - 160°C; в то время, как стеклотекстолиты на эпоксидно-фенольной смоле типа ЭФ-32 прессуются при давлении 1 - 3 кг/см<sup>2</sup> и температуре 120 - 170°C с последующей термообработкой.

Стеклотекстолиты на основе ненасыщенных полиэфирных и эпоксидных смол, отверждаемых в процессе полимеризации, рекомендуются для изготовления крупногабаритных изделий, так как при этом не требуется ни приложения повышенных давлений, ни создания высоких температур. Смолы этого типа, обладающие высокой адгезией к стекловолкну, обеспечивают наиболее высокие значения механической прочности и ударной стойкости для стеклотекстолитов. Стеклотекстолиты на основе кремнийорганических смол имеют невысокую механическую прочность, но обладают высокой теплостойкостью, морозостойкостью, стойкостью к окислителям, чем обеспечивают стабильность диэлектрических характеристик материала при изменении температур. Благодаря сочетанию высокой механической прочности (при малом удельном весе) с хорошими диэлектрическими и теплофизическими свойствами стеклотекстолиты находят широкое применение в авиационной промышленности. Стеклотекстолиты применяют для изготовления сильно нагруженных изделий, работающих в условиях повышенных температур. Они стойки к маслам и жидким топливам, а также к растворам электролитов, к действию повышенной влажности. Механические свойства стеклотекстолитов при повышенных температурах могут быть улучшены термообработкой при 160 - 200°C, в процессе которой происходит доотверждение смолы и более полное удаление побочных газообразных продуктов. Удельный вес стеклотекстолитов находится в пределах 1,5 - 1,9 г/см<sup>3</sup>. Прочность на растяжение - от 20 до 45 кг/мм<sup>2</sup>. Важнейшим свойством стеклотекстолитов является их способность сохранять высокую механическую прочность во время

тепловых ударов. Стеклотекстолиты могут работать длительно при температурах 200 - 250°C, причем при нагреве прочность их несколько снижается. Кратковременно они способны противостоять воздействию очень высоких температур порядка 3000 - 5000°C (в течение нескольких десятков секунд). Это свойство стеклопластиков позволяет использовать их для создания теплозащиты современных летательных аппаратов, работающей по принципу абляции. Абляция - разрушение материала при взаимодействии с высокотемпературным и скоростным тазовым потоком, характеризующееся интенсивным разогревом поверхностной зоны материала и уносом его массы. Тепловые процессы, сопровождающие этот унос массы, протекающие с поглощением тепла, автоматически регулируют температуру поверхности и в значительной мере ограничивают тепловой поток, который поступает к защищаемой поверхности. Благодаря низкой теплопроводности, большой удельной теплоемкости и способности создавать на поверхности твердый слой кокса и в большом количестве газы, изделие в течение некоторого времени сохраняет свою механическую прочность. Внутренние слои изделия за этот промежуток времени нагреваются лишь до 200 - 350°C.

Способность выдерживать кратковременно воздействие высоких температур присуща не только стеклопластикам, но и другим термореактивным пластмассам с минеральными наполнителями. Эта особенность поведения термостойких пластиков дает им преимущество перед жаропрочными сплавами и позволяет применять их как конструкционный и теплозащитный материал для оболочек скоростных летательных аппаратов. Стеклотекстолит, обладая высокими диэлектрическими характеристиками, радиопрозрачностью, является основным материалом для изготовления обтекателей антенн радиолокационных станций, поверхностных антенн самолетов и других летательных аппаратов. Обтекатели размещаются в различных частях самолета и, как правило, являются силовыми элементами конструкции, воспринимающими большие аэродинамические нагрузки. Кроме того, материал обтекателя должен хорошо пропускать электромагнитные волны, не поглощая энергии и не искажая направления волны, таким требованиям отвечают стеклотекстолиты. Стеклотекстолиты, обладающие малым изменением диэлектрических свойств от температуры, используются в качестве конструкционного, электроизоляционного и термостойкого

материала в радиотехнических устройствах. Конструкционные стеклотекстолиты применяют для изготовления кабин и кузовов автомобилей автобусов, тепловозов, корпусов судов и т. д. Асботекстолиты получают при прессовании асбестовой ткани, пропитанной фенольно-формальдегидными смолами. Прессование асботекстолитовых плит производят при температуре 150 - 160°C, начальное давление составляет 15 кг/см<sup>2</sup>, в конце прессования оно достигает 100 кг/см<sup>2</sup>. Асботекстолит применяется для изготовления тормозных колодок и иных фрикционных устройств, для изготовления всевозможных прокладок, а также в качестве термоизоляционного материала (табл. 9).

Таблица 9. Показатели асботекстолита

Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	1,7
Теплостойкость по Мартенсу, °С	250
Предел прочности, кг/мм <sup>2</sup> :	
При растяжении	8
При изгибе	12 – 17
При сжатии	8,5
Модуль упругости при растяжении, кг/мм <sup>2</sup>	2000
Удельная ударная вязкость, кг×см/см <sup>2</sup>	20 – 30
Водопоглощение, %	2
Твердость по Бринеллю, кг/см <sup>2</sup>	30 – 45

### Контрольные вопросы:

1. Какие полимеры не обладают хладотекучестью?
2. В чём заключается метод определения теплостойкости пластмасс по Мартенсу?
3. Какие пластмассы обладают более высокой прочностью при низких температурах, а какие – при высоких температурах?
4. Какие наполнители фенольно-формальдегидных пресс-материалов позволяют получить наибольшую прочность?
5. Назовите примеры слоистых пластиков с органическими наполнителями.
6. Что представляет собой материал СВМ?

## 8. ПЕНОПЛАСТЫ

Пенопластами называют легкие газонаполненные полимерные материалы. Они отличаются малым удельным весом, высокими теплозвукоизоляционными качествами, хорошими диэлектрическими свойствами и плавучестью. Пенопласты могут быть получены на основе термопластичных и терморезактивных полимеров. Добавляя различные количества пластификатора, можно придавать пенопластам различную степень эластичности. В промышленном производстве применяются разнообразные методы получения пенопластов:

- 1) вспенивание под действием газов, выделяющихся при разложении специально введенных в смесь газообразователей;
- 2) вспенивание под действием газов, выделяющихся в процессе реакции между компонентами;
- 3) вспенивание при испарении легкокипящих жидкостей, введенных в состав полимерной основы;
- 4) насыщение полимера газом с последующим сбросом давления;
- 5) взбивание пены механическим способом.

Газы, выделяющиеся при разложении, должны быть инертными и обладать малой скоростью диффузии сквозь смоляные пленки. Этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяет азот. В зависимости от вида газового наполнителя пенопласты делятся на пенистые и пористые. В пенистых пластмассах (пенопластах) газ заполняет несообщающиеся между собой ячейки; каждая ячейка отделена от другой тонким слоем полимерного материала. В пористых пластмассах (поропластах) газообразные включения образуют систему сообщающихся ячеек или полостей. Применение термопластичных полимеров облегчает изготовление пенопластов и их последующую переработку в различные изделия, повышает сопротивление вибрационным нагрузкам. Но температура применения термопластичных пенопластов невысока, не превышает 60 - 70°C. С дальнейшим повышением температуры скорость диффузии газа сквозь пленку полимера резко возрастает, объемный вес пенопласта при этом также возрастает, увеличивается усадка и изделие коробится (рис. 8).

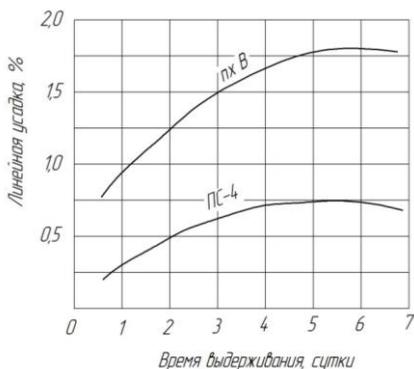


Рис. 8. График усадки пенополистирола и пенополихлорвинилхлорида при нагревании при 60°C

Термореактивные смолы отверждаются в процессе изготовления пенопластов, что придает стенкам ячейки большую устойчивость. Пенопласты, полученные из термореактивных смол, можно подвергать длительному воздействию повышенных температур без заметного изменения их структуры. Недостатком термостабильных пенопластов является их повышенная хрупкость. Поэтому термореактивные смолы часто совмещают с каучуками. По технологическому признаку пенопласты можно разделить на плиточные и вспенивающиеся непосредственно в конструкции. Первые из них поступают в виде легких плиточных материалов (например, пенопласты ПС, ПХВ) и могут быть подвергнуты механической обработке, гибке, склейке. Вторые - поступают в виде гранул, тонких пластин, жидких композиций; нужный объем заполняют ими и производят вспенивание и отверждение пенопласта непосредственно в полости конструкции. Процесс отверждения в этом случае часто сопровождается одновременным приклеиванием к внутренним поверхностям силовых элементов. Объемный вес пенопласта может изменяться от 0,015 до 0,8 г/см<sup>3</sup>. Подбором соответствующих газообразователей и режима изготовления можно на основе одного и того же полимера получить пенопласты различного объемного веса.

Механические свойства пенопластов невысоки и очень зависят от объемного веса. С увеличением объемного веса прочность пенопластов возрастает. Коэффициент теплопроводности

пенопластов очень мал - от 0,03 до 0,06 ккал/м×час×°С. Диэлектрические свойства пенопласта определяются исходным полимером и продуктом распада газообразователя. Термопластичные пенопласты отличаются наиболее высокими диэлектрическими свойствами и в соответствии с этим наиболее высокой радиопрозрачностью. Из термопластичных пенопластов наиболее распространенными являются пенопласты на основе полистирола (ПС) и поливинилхлорида (ПХВ). На основе полистирола вырабатываются пенопласты многих марок с различным объемным весом от 0,015 до 0,8 г/см<sup>3</sup>. Пенопласты ПС более прочны и имеют лучшие диэлектрические характеристики. Они не вызывают коррозии. Их используют, например, для изготовления антенных обтекателей. Но они горят, быстро набухают в бензине и маслах, растворяются в органических растворителях.

Пенопласты ПХВ отличаются большей стойкостью к бензину и малой горючестью (после удаления источника огня затухают). Для них возможный вес от 0,07 до 0,5 г/см<sup>3</sup>. Свойства этих пенопластов приведены в табл. 10.

Пенопласты из полихлорвинила используют очень широко в самолетостроении в качестве теплоизоляционного материала как легкий наполнитель конструкции, а также для изготовления поплавков спасательных шлюпок, спасательных кругов и т. п. Пенопласт ПХВ вызывает коррозию алюминиевых и магниевых сплавов и сталей. Лишь анодированный плакированный дюралюминий устойчив против коррозии при контакте с пенопластом ПХВ-1. Из терморезистивных пенопластов наибольшее распространение получили пенопласты на основе фенольно-формальдегидной смолы (ФФ) и на основе сочетания этой смолы с нитрильным каучуком - ФК-20 и ФК-40. Пенопласт ФФ можно использовать в конструкциях, работающих при температурах до 150°С, а кратковременно и до 300°С. Но он очень хрупок. Добавление каучука сообщает пенопластам повышенные эластичность и вязкость, но при этом происходит некоторое снижение прочности и теплостойкости. При добавлении в пенопласты ФК около 20% алюминиевой пудры можно повысить теплостойкость пенопласта до 350°С (ФК-20-А20). Наибольшей теплостойкостью будет обладать пенопласт К-40 на основе кремнийорганических смол - длительно 250°С. Но он имеет очень большие усадки, что приводит к образованию в нем трещин или

усадочных раковин. Кремнийорганические пенопласты имеют очень высокие показатели диэлектрических свойств.

Таблица 10. Свойства пенопластов

Показатели	Пенопласты			
	ПС-1		ПХВ	
Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	0,1	0,2	0,1	0,2
Рабочая температура, °С	±60	+ 60	+60	+ 60
Влагопоглощение, %	-	0,66	-	0,3
Коэффициент теплопроводности, ккал/м×час×°С	0,033	0,044	0,037	0,045
Предел прочности при сжатии, кг/см <sup>2</sup>	10	30	9,0	26,0
При растяжении	20	42	20	45
При изгибе	22	65	20	40
Удельная ударная вязкость, кгсм/см <sup>2</sup>	1,1	1,9	1,0	1,5
Модуль упругости при сжатии, кг/мм <sup>2</sup>	550	1090	800	2050
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 <sup>6</sup> Гц	0,0012	0,0024	0,0036	0,0036
Диэлектрическая проницаемость при 10 <sup>6</sup> Гц	1,1	1,18	1,6	2,4
Электрическая прочность, кв/мм	2,7	5 - 6	3,9	4,1
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом/см	10 <sup>12</sup>	-	10 <sup>10</sup>	10 <sup>12</sup>

Для заливки блоков радиоаппаратуры и для заполнения узких полостей конструкций применяется самовспенивающийся пенопласт марки ПУ-101 (полиэфироуретан). Он представляет собой вязкую жидкость, состоящую из двух компонентов, смешивающихся перед работой. Жидкую исходную смесь пенопласта ПУ-101 заливают в конструкцию, после термообработки происходит вспенивание и отверждение пенопласта. Пенопласт ПУ-101 может выдерживать температуру до 150°С.

Терморезистивные пенопласты применяются главным образом в так называемых слоеных конструкциях. В последние годы этот новый тип конструкций с наполнителями получил распространение в самолетостроении и некоторых других областях техники. Такие конструкции имеют тонкую листовую обшивку (металл, стеклотекстолит), связанную между собой слоем сравнительно малопрочного, но легкого наполнителя. В качестве наполнителя используются пенопласты (как неармированные, так и армированные пластинками тонкого металла, фанеры), а также разного рода сотовые конструкции. Сотовые конструкции представляют собой легкий листовой материал, изготовленный из тонкого текстолита или стеклотекстолита, состоящий из отдельных ячеек, напоминающих по конфигурации соты. Применение в конструкциях самолетов таких многослойных панелей с легким наполнителем обеспечивает необходимую жесткость и вибростойкость, позволяет произвести экономию в весе, обеспечить высокие теплоизоляционные свойства.

#### **Контрольные вопросы:**

1. Назовите методы получения пенопластов?
2. Какие полимеры применяют для получения пенопластов?
3. Приведите примеры пенистых и пористых пенопластов.
4. Какой вид пенопласта вызывает коррозию алюминиевых и магниевых сплавов и сталей?
5. Как можно повысить теплостойкость пенопласта ФК?

## 9. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЛАСТМАСС

Технологические процессы получения изделий из пластмасс весьма разнообразны. Пластмассы выпускаются в виде полуфабрикатов - порошкообразных материалов, волоконитов, гранул и т. п. - которые подвергаются дальнейшей переработке; в виде готовых листовых материалов, плит и т. п., перерабатываемых в изделия формованием или механической обработкой; в виде жидких вязких смол, которые совмещают с наполнителями (стекловолокном и др.) непосредственно в процессе изготовления изделий. В готовых изделиях из пластмасс характерен особый вид зависимости между деформацией и усилием, ее вызывающим. Различие между металлом, пластмассой и резиной показано на рис. 9. Точка *B* соответствует пределу упругости. На участке кривой *OB* для пластмассы 2 так же, как и для металла, соблюдается закон Гука. За пределом упругости (участок *BC*) закон пропорциональности резко нарушается и наступает значительная деформация при относительно небольшом приросте усилия (пластмасса течет). После точки *B* деформация является остаточной. В отличие от твердого металла для пластмасс характерна значительная протяженность участка кривой *BC*. Для твердого металла *1* характерны малая деформация и быстрое наступление разрыва после предела упругости. Резины *3* при малых усилиях показывают большие деформации и возврат к исходному положению после снятия усилий.

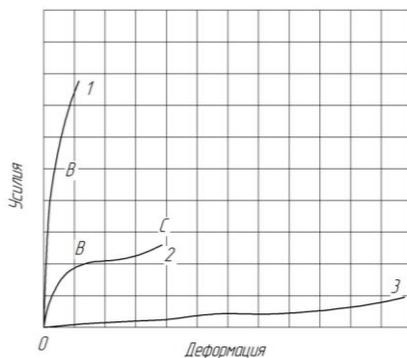


Рис. 9. Зависимость между усилием и деформацией:  
1 – для металла; 2 – для пластмасс; 3 – для резины

В процессе формообразования изделий используется высокая пластичность пластмасс главным образом в нагретом состоянии. Технология формования пластических масс различна в зависимости от того, формуется термопластичный или терморезактивный материал. Формование изделий из термопластичных пластмасс практически не ограничено временем, так как их пластичность долго может сохраняться без существенных изменений. Формование терморезактивных пластмасс строго ограничено временем перехода их при нагревании из пластичного в термостабильное твердое состояние. Технологические свойства пластмасс определяются также характером и количеством наполнителя, требованиями к качеству готового изделия, его конфигурацией, размерами и серийностью, т. е. тем количеством изделий, которое требуется изготовить. При изготовлении изделий происходит сложный процесс, в течение которого за очень короткий промежуток времени изменяется физическое состояние материала, а в некоторых случаях и его химическое строение и состав. Трудоемкость изготовления деталей из пластмасс примерно в 4 - 5 раз меньше, чем металлических. Это позволяет получить значительную экономическую эффективность при замене металлических деталей на пластмассовые. При изготовлении деталей из металла необходимо произвести литье, термообработку и многооперационную механическую обработку, в то время как для пластмасс требуется только одна стадия — формообразование детали методом пластической деформации.

Основными параметрами процессов формования изделий из пластических масс являются температура, давление и время. Нагревание до определенной температуры в процессе формования пластмасс необходимо для придания требуемой пластичности. Нагревание терморезактивных пластмасс необходимо также и для перевода материала отформованного изделия в термостабильное состояние, причем температура нагрева связана со скоростью отверждения. Температура формования термопластичных пластмасс ограничивается обычно температурой их разложения. Давление в процессе формования необходимо для уплотнения разогретого материала и придания ему конфигурации изделия. Для пластмасс на основе поликонденсационных связующих, при отверждении которых

выделяются побочные продукты реакции, необходимо высокое давление, гарантирующее получение качественных изделий. Давление на пресс-материал должно оказываться в течение всего времени, пока отформованное изделие не потеряет пластичность и не станет твердым. Время процесса формования определяется скоростью разогревания материала до пластического состояния. К этому еще добавляется - в случае термореактивных пластмасс - скорость отверждения отформованного изделия; а в случае термопластических пластмасс - скорость охлаждения до твердого состояния. Эти три основных параметра процесса формования изделий из пластмасс взаимосвязаны между собой. Кроме того, они связаны также с конструкцией формуемых изделий, с наличием технологической оснастки, в которой производится формование. Чем, например, сложнее деталь, тем, как правило, большее давление нужно для формования. Пресс-формы изготавливаются с учетом усадки из высокоуглеродистых сталей У8, УК или легированных сталей ШХ15, 12ХНЗА, Х12М, ХВГ и др.

Для повышения износоустойчивости оформляющие поверхности пресс-формы I покрывают слоем хрома толщиной 5 - 25 мк. По характеру эксплуатации пресс-формы разделяются на стационарные и съемные; они могут быть одногнездными (для получения одной детали) и многогнездными; по конструкции — открытые, полузакрытые и закрытые. Всякая пресс-форма является разъемной; ее основными элементами являются матрица, оформляющая внешнюю поверхность изделия, и пуансон, оформляющий его внутреннюю поверхность. Прессование изделий производят при нагревании, осуществляя его с помощью электрических нагревателей или пара. Электрическим подогревом пользуются при прессовании деталей из термореактивных материалов, когда процесс отверждения осуществляется при повышенных температурах и когда не требуется охлаждать пресс-форму перед извлечением из нее детали. Паровой подогрев пресс-форм применяют при прессовании деталей из термопластичных пластмасс, перед извлечением которых из формы требуется охлаждение (до 30 - 40°C). По каналам подогревательных плит таких пресс-форм можно пропускать пар для подогрева, а затем воду для охлаждения. Из-за длительности процесса охлаждения

обычно термопласты перерабатывать этим способом нецелесообразно. Процессом прессования перерабатывают главным образом термореактивные пластмассы. Перед загрузкой материала в пресс-форму берут определенное его количество по весу, объему или штучно (в виде предварительно заготовленных таблеток). Таблетирование материала производится без нагрева на специальных таблеточных эксцентриковых машинах, при большом давлении. С применением таблетированного пресс - материала достигается значительное повышение производительности прессования, так как при этом сокращается объем пресс - материала, ускоряется процесс его загрузки и более удобно удается осуществить предварительный нагрев пресс - материала. Подогрев пресс - материалов перед прессованием производят либо в специальных воздушных термостатах, либо с помощью токов высокой частоты. Наиболее эффективен подогрев с помощью токов высокой частоты, так как в этом случае материал нагревается быстро и равномерно по всей массе. Предварительный подогрев пресс - материала перед прессованием позволяет значительно сократить время выдержки под прессом, а кроме того, удаление из пресс - материала летучих веществ и влаги способствует улучшению качества деталей и повышению их диэлектрических свойств.

Прессование - наиболее распространенный способ изготовления деталей из пластмасс. Прессование осуществляется в металлических пресс-формах на гидравлических прессах. Этот метод изготовления деталей очень производителен, детали получаются с гладкой, блестящей, красивой поверхностью и, как правило, не требуют почти никакой последующей доработки. Различают обычное и литьевое прессование деталей из пластмасс. Обычное прессование заключается в том, что пресс - материал загружается непосредственно в нижнюю часть пресс-формы. Полное закрывание пресс-формы происходит в момент окончательного оформления детали. Обычное прессование для термореактивных пластмасс производится при удельном давлении от 150 до 750 кг/см<sup>2</sup>.

Литьевое прессование заключается в том, что прессуемый материал загружают в загрузочную камеру, где материал приобретает пластичность, а затем уже под давлением литьевого пуансона

поступает через литниковые каналы в оформляющую полость пресс-формы и заполняет ее. В этом случае требуются более высокие удельные давления: от 350 до 1500 кг/см<sup>2</sup>. При этом детали получаются более качественными, без всяких заусенцев. Этим методом можно изготавливать детали с малопрочной, сквозной арматурой.

Точность размеров прессованных изделий зависит от величины усадки, режима прессования, конструкции пресс-форм, степени их износа и других причин. Наибольшую точность размеров имеют изделия, изготовленные методом литьевого прессования. Точность размеров прессованных изделий лежит обычно в пределах 4-го (для мелких изделий) и 7-го (для крупных изделий) классов.

Литье под давлением осуществляется в литьевых машинах преимущественно для термопластических пластмасс (полистирол, полиамиды, полиэтилен и др.). Основной частью литьевой машины является обогреваемый рабочий цилиндр, в котором материал разогревается до вязкотекучего состояния. Затем под давлением поршня вязкотекучая пластмасса через литниковый канал поступает в пресс-форму. Температура пресс-формы поддерживается на уровне 20 - 40°С, для чего она охлаждается циркулирующей проточной водой. Бункер литьевой машины снабжен дозатором для весовой или объемной дозировки материала, расходуемого на одну загрузку литьевой формы. Отечественной промышленностью выпускаются литьевые машины с максимальным весом отливки 30, 50, 100, 250, 500, 1000 г и более. Доза материала просыпается в цилиндр при ходе поршня вправо. Цилиндр, в котором нагревается материал, имеет емкость, значительно превышающую объем материала, расходуемого на одну отливку. Это обеспечивает длительное пребывание материала в зонах нагрева. Литье под давлением является более совершенным и экономичным методом формования деталей, чем обычное и литьевое прессование. Этот процесс отличается очень коротким циклом формования деталей: время пребывания изделия в пресс-форме составляет всего несколько секунд (до 1 - 2 минут максимально). Процесс легко поддается автоматизации, и в настоящее время применяются автоматические или полуавтоматические машины для литья под давлением. Получение изделий из термореактивных

материалов методом литья под давлением затрудняется тем, что при нагревании эти материалы быстро теряют текучесть и отверждаются. Поэтому их длительное пребывание в обогреваемом цилиндре при повышенной температуре недопустимо. Было предложено несколько вариантов литья под давлением термореактивных материалов, но практического применения они не нашли. Для литья под давлением деталей из полистирола, например, требуются температура нагрева 160 - 215°C и давление в цилиндре 800 - 1500 кг/см<sup>2</sup>, а для полиэтилена - температура 175 - 260°C, давление 70 - 200 кг/см<sup>2</sup>.

Формование листовых термопластичных материалов (органического стекла, ударопрочного полистирола, винипласта, целлулоида, полиэтилена, полипропилена) основано на способности этих материалов при нагреве переходить в вязкотекучее состояние и затвердевать при охлаждении. Лист термопласта медленно прогревают до температуры размягчения, формируют в штампе или специальном приспособлении, затем, не снимая давление, изделие охлаждают. Для формования нагретого листового органического стекла требуются небольшие давления порядка 1 - 5 кг/см<sup>2</sup>, поэтому для изготовления изделий применяют простейшее оборудование, а технологическую оснастку часто изготавливают из древесины, слоистых пластмасс, гипса. В зависимости от свойств перерабатываемых листовых материалов, от формы и габаритов получаемых изделий, применяются несколько способов формования. Среди всех разнообразных способов формования наиболее распространенными являются три: простое формование (гибка); формование жестким пуансоном и матрицей; вакуумное и пневматическое формование. Для сохранения прозрачности и лучшей гладкости поверхности органического стекла рабочую поверхность штампа облицовывают фланелью, бархатом или замшей. Кроме того, заготовку перед укладкой ее на поверхность штампа слегка охлаждают на воздухе в течение 30 - 60 с для образования более твердой зоны, которая бы меньше повреждалась.

Простое формование применяется для получения деталей простой формы и осуществляется на деревянных формах-болванках. Разогретая заготовка накладывается на форму, разглаживается мягкими рукавицами и выдерживается до охлаждения - до 30 - 40°C.

Иногда используют прижимную рамку, которая прижимает заготовку к пуансону по контуру формуемой детали. В частности, с прижимной рамкой изготавливаются не ответственные в оптическом отношении детали остекления самолетов. Формование жестким пуансоном и матрицей производят в штампе, состоящем из пуансона и матрицы. Разогретую до пластичного состояния заготовку укладывают на матрицу, деформируют пуансоном и охлаждают в штампе под давлением. Для создания давления иногда используют простейшие механические прессы (рычажные и винтовые). Можно также формовать деталь из органического стекла, протягивая разогретую заготовку жестким пуансоном через протяжное кольцо. В обоих этих случаях формования детали из органического стекла получаются с плохими оптическими свойствами, так как разогретая заготовка соприкасается при формовании с поверхностью штампа.

Вакуумное и пневматическое формование через протяжное кольцо часто называют свободной вытяжкой, так как при этом формуемый материал не соприкасается с какими-либо оформляющими поверхностями штампа и вследствие этого оптические свойства деталей получаются более высокими. Осуществляется этот вид формования на специальных установках. Нагретую заготовку органического стекла помещают на протяжное кольцо и быстро прижимают к нему зажимами. После чего подачей сжатого воздуха либо созданием вакуума производят вытяжку заготовки. Таким способом можно формовать детали в виде тел вращения — полусферы, эллипсоида и т. п. Форма получаемой детали зависит от формы выреза в протяжном кольце и от глубины вытяжки. Для автоматизации процесса применяют фотоэлектронное реле - автоматический ограничитель глубины вытяжки.

Как разновидность вакуумного формования, используемого для получения деталей разнообразной пространственной формы, можно назвать вакуумное формование в матрицу. Разогретая заготовка прижимается прижимной рамкой по наружному контуру матрицы, затем из полости, образованной заготовкой и матрицей, откачивают воздух и заготовка втягивается в матрицу и прилегает к ее формирующей поверхности. Этим способом изготавливают большое количество разнообразных изделий бытового назначения, таких как раковины

умывальников из ударопрочного полистирола, полипропилена и др. Матрицы штампов изготавливаются металлическими для повышения и износостойкости, и увеличения производительности.

Отформованные детали из органического стекла для снятия внутренних напряжений нагреваются до температуры 60 - 70°C. Для получения более качественных ориентированных стекол производят перед формованием вытяжку на специальной установке. Основанием установки является жесткая рама, с каждой стороны которой расположено по два вращающихся винта. При вращении винтов сообщается поступательное движение траверсам. К траверсам шарнирно прикреплены тяги с закрепленными на их концах захватами, в которых удерживается стекло при вытяжке. Все винты соединены цепной передачей через редуктор с электродвигателем в единую кинематическую схему, обеспечивающую равномерное растяжение органического стекла в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Стекло перед вытяжкой нагревают до температур, обеспечивающих перевод материала в высокоэластическое состояние. Нагрев осуществляется циркулирующим нагретым воздухом, подаваемым в рабочий объем установки, или с помощью экранов инфракрасного обогрева. Скорость вытяжки составляет 10 мм/мин. Принцип действия установки сводится к равномерному плоскостному растяжению разогретой заготовки органического стекла. После ориентации лист подвергают формовке, часто сразу же после растяжения. В результате ориентации повышается прочность и пластичность органического стекла, возрастает удельная ударная вязкость, при этом снижается вес детали остекления и значительно повышается «серебростойкость».

Непрерывное выдавливание (экструзия, шприцевание) осуществляется на специальных червячных прессах (шнек-машинах или шприц-машинах). При этом процессе нагретый до пластического состояния материал выдавливают через формообразующее отверстие и получают изделия определенного сечения неограниченной длины (профили различного сечения, трубки, шнуры и т. д.). Методом выдавливания изготавливают изделия из различных термопластичных пластмасс и из резины. Перерабатываемый материал через загрузочное отверстие подается в обогреваемый цилиндр, где

захватывается вращающимся со скоростью 20 - 100 об/мин червяком и проталкивается вперед к головке. При этом материал постепенно разогревается от стенок цилиндра и от внутреннего трения, становится пластичным. Червяк имеет уменьшающийся шаг и уменьшающуюся глубину нарезки. Благодаря этому происходит уплотнение материала, перемещение вдоль червяка к головке и непрерывное выдавливание через формообразующий мундштук в виде профиля того или иного сечения.

Раздувкой трубчатой заготовки сжатым воздухом в специальной форме можно изготавливать из термопластов различные полые изделия (фляги, бутылки, флаконы).

### **Контрольные вопросы:**

1. Формование каких пластмасс практически не ограничено временем и по какой причине?
2. Почему формование термореактивных пластмасс строго ограничено во времени?
3. Назовите основные параметры процессов формования изделий из пластических масс.
4. Какие стали применяют для изготовления пресс-форм для прессования пластмасс?
5. В чем разница между обычным и литьевым прессованием пластмасс?

## 10. СВАРКА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЛАСТМАСС

Свариванию можно подвергать только детали, изготовленные из термопластичных материалов. В процессе сварки соединение материала обеспечивается одновременным действием повышенной температуры и давления. Полиэтилен, органическое стекло, полиамиды, полипропилен, пентопласт в нагретом состоянии приобретают высокую пластичность и прочно свариваются без применения присадочного материала.

Контактный способ сварки основан на том, что макромолекулы, находящиеся в пластичном состоянии, приобретают повышенную подвижность. Поэтому в пограничных слоях двух контактирующих поверхностей происходит взаимная диффузия макромолекул, приводящая к сращиванию изделий с прочностью, равной прочности основного материала. Свариваемые поверхности тщательно подгоняют и прижимают друг к другу. Сварной шов прогревают электротоком, токами высокой частоты или ультразвуком. Для сварки стандартного органического стекла, например, необходимо  $P = 10 \text{ кг/см}^2$  и  $t = 140 - 145^\circ\text{C}$ . Прочность сварного соединения, получаемого с помощью присадочного прутка, составляет 70 - 80% от прочности основного материала. Сварка в струе горячего воздуха является наиболее распространенным методом сборки изделий из винипласта (футеровка электролитических ванн, вентиляционные воздуховоды в гальванических и химических цехах заводов, насосы для перекачки кислот и других агрессивных жидкостей, трубопроводы). Разогрев производят струей сжатого воздуха, подаваемого из сварочного пистолета, в каналах которого он нагревается электротоком до  $250^\circ\text{C}$ .

### Контрольные вопросы:

1. Какие пластмассы способны к сварке?
2. Опишите способ сварки пластмасс.
3. Для каких целей применяют присадочный пруток?

## 11. ОБРАБОТКА ПЛАСТМАСС РЕЗАНИЕМ

Пластмассы поддаются практически всем видам механической обработки. Но необходимо учитывать некоторые их особенности, влияющие на процесс резания. Все пластмассы обладают низкой теплопроводностью, поэтому они плохо отводят тепло от инструмента. Режущий инструмент быстро нагревается, металл отпускается и режущая кромка тупится. Применять жидкости для охлаждения инструмента не рекомендуется, так как они действуют как смазка и резец начинает проскальзывать. Поэтому применяется охлаждение сжатым воздухом. Обработка пластмасс производится при больших скоростях резания и малых подачах. Например, распиловку слоистых терморепактивных пластмасс (текстолита, стеклотекстолита) производят карборундовыми абразивными кругами (диаметром 300 - 350 мм, толщиной 3 - 6 мм) при скорости 3000 - 3600 м/мин и подаче материала под круг со скоростью 0,01 - 0,6 м/мин. Скорость подачи зависит от толщины материала и направления распиливания относительно нитей основы. При фрезеровании стеклотекстолита фрезами из быстрорежущей стали допустима скорость резания 50 - 150 м/мин, подача 0,05 - 0,1 мм/зуб., а в случае твердосплавного инструмента скорость резания увеличивается до 200 - 600 м/мин. Инструмент при точении должен быть с передним углом  $\gamma = 10^\circ$ , задним углом  $\alpha = 20 - 30^\circ$  и главным углом в плане  $\phi = 45^\circ$ . Образующаяся при обработке слоистых пластмасс мелкая стружка должна отводиться от рабочего места вытяжной системой. Особенно строго необходимо соблюдать мероприятия по технике безопасности при обработке стеклопластиков, поскольку образующаяся стеклянная пыль действует как абразив на оборудование и вредна для человека. Органическое стекло, винипласт и другие листовые термопласты раскраивают на круглопильных и ленточнопильных станках обычным деревообрабатывающим инструментом. Во избежание нагревания материала и возникновения больших внутренних напряжений применяют небольшие скорости подачи (до 1 м/мин). Чтобы избежать появления «серебрения» на органическом стекле, необходимо очень внимательно относиться к выбору правильной геометрии инструмента и к режиму обработки. Например, при фрезеровании берется скорость резания 1200 - 1300 об/мин и подача 0,1 - 0,4 мм/об;

чем меньше скорость подачи, тем лучше качество обработки; зубья фрезы с углом  $\alpha = 8 - 16^\circ$  и  $\gamma = 10 - 35$ . При точении органического стекла скорость резания назначают от 75 до 100 м/мин для резцов из инструментальной стали, до 300 м/мин для резцов из быстрорежущей стали и до 800 м/мин - для твердосплавного инструмента. Поддачи выбирают от 0,3 до 0,5 мм/об при черновой обработке и в интервалах 0,1 - 0,2 мм/об при чистовой.

Некоторые детали электротехнического назначения получают путем штамповки - вырубкой из листового гетинакса и текстолита. Штамповку производят на оборудовании и инструментами, применяемыми в металлообработке. Гетинакс толщиной до 1 мм и текстолит толщиной до 1—2 мм допускают вырубку при комнатной температуре. Вырубку более толстых материалов (до 6,5 мм для текстолита и до 2,5 мм для гетинакса) производят после их предварительного подогрева до температуры 80 - 100°C. Для подогрева пользуются воздушным термостатом или лампами инфракрасного излучения.

Для резки плит термопластичных пенопластов применяют метод термоэлектрического резания (при помощи проволоки, нагреваемой электрическим током). Пенопласты хорошо строгаются и фрезеруются на деревообрабатывающих станках при небольших скоростях подачи (до 2 м/мин).

### **Контрольные вопросы:**

1. В чём причина быстрого затупления инструмента при резании пластмасс?
2. От чего зависят режимы резания пластмасс?
3. Как избежать эффекта серебрения при раскрое листов органического стекла?

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целесообразность применения пластмасс в конструкциях различных машин диктуется техническими соображениями, спецификой их свойств, но при этом весьма существенную роль играет экономический аспект. Производство полимерных материалов ориентируется на использование доступной и дешевой сырьевой базы, основу которой составляет нефтехимия. Производство полимерных материалов требует значительно меньше капитальных затрат, чем производство тех же металлов, и кроме того, эти затраты довольно быстро окупаются.

Основными конструкционными материалами для изготовления крупногабаритных несущих или нагруженных элементов конструкций в авиастроении остаются стеклопластики. Высокая коррозионная и химическая стойкость многих видов пластмасс сделала их незаменимыми в производстве изделий новой техники, а также в изготовлении разнообразного оборудования, эксплуатируемого в агрессивных средах. Весьма эффективно использование пластмасс в качестве технологической оснастки. Но главное достоинство пластических масс состоит в резком повышении сроков службы, а также в экономии дефицитных металлов, например, свинца, нержавеющей стали и др.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Материаловедение / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин [и др.]*. М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. 648 с.
2. *Власов С.В., Кулезнева В.Н.* Основы технологии переработки пластмасс : учебник для вузов. М.: Мир, 2006. 600 с.
3. *Каллистер У.Д. (мл.), Ретвич Д.Дж.* *Материаловедение : от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры) : справочное издание.* СПб. : Научные основы и технологии, 2011. 895 с.
4. *Материаловедение и технология металлов / Г.П. Фетисов, М.Г. Карпман, В.М. Матюнин [и др.]*. М. : Высшая школа, 2000. 638 с.
5. *Технология конструкционных материалов / А.М. Дальский, В.С. Гаврилюк, Л.Н. Бухаркин [и др.]*. М. : Машиностроение, 1999. 352 с.

**Учебное издание**

*Носова Екатерина Александровна,  
Кузина Антонина Александровна*

**НЕМЕТАЛЛЫ  
Часть 1**

*Учебное пособие*

Редактор Т.К. Крестина  
Компьютерная верстка А.В. Ярославцевой

Подписано в печать 16.05.2018. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Печ. л. 5,75.  
Тираж 50 экз. Заказ .

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»  
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

---

Изд-во Самарского университета.  
443086, Самара, Московское шоссе, 34.