

Лекция №2

КРИТЕРИИ ВЫБОРА СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПКМ

Полимеры, или высокомолекулярные соединения (ВМС), служат основой (связующим) обширного класса конструкционных материалов современной техники, обладающих множеством дополнительных функциональных свойств (химическая стойкость, антифрикционность, высокие диэлектрические характеристики и др.). К основным критериям выбора полимерных связующих относят следующие: механические свойства, температурные характеристики, электрические и теплофизические свойства, химическая стойкость, горючесть.

2.1 Механические свойства

Механические свойства полимеров характеризуют возможность их использования в изделиях, эксплуатируемых при воздействии механических нагрузок. Основными показателями таких свойств служат параметры прочности, твердость и триботехнические характеристики. Они зависят не только от природы полимера, но и от формы, размеров и состояния поверхности образцов, а также режимов испытаний, прежде всего, от скорости нагружения, температуры, воздействия сред и других факторов.

П р о ч н о с т ь – свойство материалов сопротивляться разрушению, а также необратимому изменению формы образца под действием внешних нагрузок. Прочность определяется силами взаимодействия атомных частиц, составляющих материал. Сила взаимодействия двух соседних атомов зависит от расстояния между ними (рис. 2.1), если пренебречь влиянием окружающих атомов. При равновесном расстоянии ($r_0 \approx 0,1$ нм) она равна нулю. Критическому расстоянию r_k соответствует максимальная по абсолютной величине сила притяжения F_T . Если при растяжении образца внешняя сила, действующая на пару атомов, превосходит F_T , атомы будут удаляться друг от друга. Чтобы разделить образец на две части, нужно, чтобы на каждую пару атомов, расположенных по обе стороны от поверхности раздела образца, действовала сила, большая F_T . Напряжение σ_T , отвечающее силе F_T , соответствует *теоретической прочности*.

Если в твердом материале на участке, размер которого соизмерим с межатомным расстоянием, действует напряжение, большее σ_T , то на этом участке образуется трещина. Напряжения особенно велики у краев трещины, где концентрация напряжений растет с увеличением размера трещины. Когда последняя превысит некоторую критическую величину, вблизи края

трещины будет действовать напряжение, большее σ_T . Рост трещины продолжается до тех пор, пока в результате слияния с другой трещиной одна из трещин не распространится на все сечение образца, что приведет к его разрушению. Многие параметры механических свойств зависят от структуры материалов, поэтому их называют структурно-чувствительными.

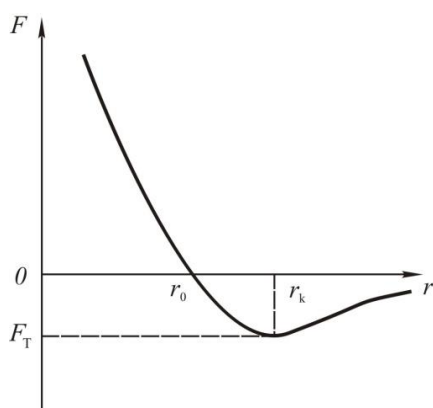


Рис. 2.1 - Зависимость силы взаимодействия двух атомов от расстояния между ними

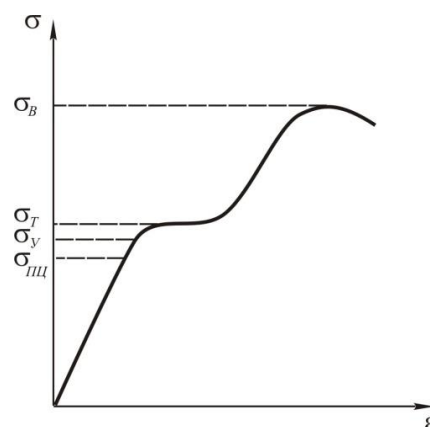


Рис. 2.2 - Зависимость нормального напряжения σ в образце от относительного удлинения ϵ при растяжении образца

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

Параметры деформирования – *относительное удлинение* $\epsilon = (l - l_0)/l_0$ (где l_0 и l – длина образца исходная и после деформирования), *угол сдвига* – изменение прямого угла между лучами, исходящими из одной точки в образце, при его деформировании. Для описания деформирования твердых тел произвольной формы используют *тензор деформаций*. Его образуют шесть величин: относительные удлинения микрообъема материала в направлениях осей прямоугольной системы координат и углы сдвига этих осей при деформировании тела.

Деформацию называют упругой, если она исчезает после снятия нагрузки, или пластической, если она не исчезает (необратима). При малых деформациях пластическими свойствами материалов часто пренебрегают.

Значения прочности материалов, полученные экспериментально, в 400 ÷ 1000 раз меньше значений теоретической прочности. Это вызвано дефектами структуры материалов, из-за чего нагрузка при испытаниях распределяется

неравномерно по сечению образца. Материалы характеризуются *технической прочностью*, основные характеристики которой удобно рассмотреть с помощью диаграммы растяжения образца из пластичного материала (рис. 2.2).

Предел пропорциональности $\sigma_{\text{пц}}$ – напряжение, при котором отступление от линейной зависимости между напряжениями и деформациями достигает некоторого значения, установленного техническими условиями. Эта характеристика является верхней границей области напряжений, где реализуется закон Гука.

Предел упругости σ_y – напряжение, при котором остаточные деформации (т.е. деформации, обнаруживаемые при разгрузке образца) достигают значения, установленного техническими условиями. Обычно допуск на остаточную деформацию составляет $10^{-3} \div 10^{-2} \%$. Предел упругости ограничивает область упругих деформаций материала.

Понятие о модуле как о характеристике упругости материалов возникло при рассмотрении идеально упругих тел, деформация которых линейно зависит от напряжения. При простом растяжении (сжатии)

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (2.1)$$

где E – *модуль Юнга*, или модуль продольной упругости, который характеризует сопротивление материалов упругой деформации (растяжению, сжатию); ε – относительная деформация. При сдвиге в материале по направлению сдвига и по нормали к нему действуют только касательные напряжения

$$\tau = G\gamma, \quad (2.2)$$

где G – *модуль сдвига*, характеризующий упругость материала при изменении формы образца, объем которого остается постоянным; γ – угол сдвига. При всестороннем сжатии в материале по всем направлениям действует нормальное напряжение

$$\sigma = K\Delta, \quad (2.3)$$

где K – *модуль объемной упругости*, который характеризует сопротивление материала изменению объема образца, не сопровождающемуся изменением его формы; Δ – относительное объемное сжатие.

Постоянной величиной, характеризующей упругость материалов при одноосном растяжении, является *коэффициент Пуассона*:

$$\nu = |\varepsilon'| / \varepsilon, \quad (2.4)$$

где ε' – относительное поперечное сжатие; ε – относительное продольное удлинение образца.

Для однородных изотропных тел модули упругости одинаковы по всем

направлениям и связаны соотношениями: $G=E/[2(1+\nu)]$, $K=E/[3(1-2\nu)]$. Следовательно, упругие свойства изотропных материалов определяются двумя независимыми постоянными E и ν . Для большинства металлов $\nu \approx 0,3$. Для несжимаемого материала $\nu = 0,5$, поэтому $G = E/3$ и $K \rightarrow \infty$. У анизотропных материалов постоянные E , G и ν зависят от направления действия нагрузки.

Предел текучести σ_T – напряжение, при котором в образце начинает развиваться пластическая деформация. Оно отвечает нижнему положению площадки текучести на диаграмме $\sigma = f(\epsilon)$ (см. рис. 2.2) для материалов, разрушению которых предшествует заметная пластическая деформация. Прочие материалы характеризуют *условным пределом текучести* – напряжением, при котором остаточная деформация достигает значения, установленного техническими условиями (большего, чем для σ_y). Обычно остаточная деформация образцов не превышает 0,2 %. Тогда условный предел текучести обозначают $\sigma_{0,2}$.

Предел текучести является основной характеристикой прочности пластичных материалов. В практике расчетов на прочность $\sigma_{\text{пц}}$ и σ_y часто принимают равными пределу текучести.

Предел прочности σ_B – напряжение, соответствующее максимальному (в момент разрушения образца) значению нагрузки. Отношение наибольшей силы, действующей на образец, к исходной площади его поперечного сечения называют *условным пределом прочности*, а также *временным сопротивлением* или *разрушающим напряжением*. При растяжении полимерных образцов разрыву обычно предшествует образование шейки, т.е. местное утоньшение образца. *Истинный предел прочности* – отношение растягивающей силы непосредственно перед разрывом к наименьшей площади поперечного сечения образца в шейке. *Удельная прочность* – отношение предела прочности материала к его плотности. *Относительное удлинение при разрыве* – отношение приращения длины образца в момент разрыва к его первоначальной длине.

Предел прочности – основная характеристика механических свойств хрупких материалов, т.е. материалов, которые разрушаются при малых пластических деформациях.

Динамическая прочность – сопротивление материалов динамическим нагрузкам, т.е. нагрузкам, значение, направление и точка приложения которых быстро изменяются во времени.

При действии динамических нагрузок (удара, взрыва и т.п.) деформирование материалов имеет специфические черты. *Запаздывание*

текучести – явление, которое характеризуется тем, что при мгновенном (очень быстром) приложении нагрузки, вызывающей текучесть материала при статическом нагружении, пластическая деформация возникает не тотчас, а по истечении некоторого промежутка времени – так называемого *периода запаздывания текучести*. Если нагрузку снять до истечения этого периода, остаточная деформация не возникает, т.е. материал деформируется упруго. Вследствие запаздывания текучести пластичные при статическом нагружении материалы могут разрушаться хрупко под действием ударных нагрузок.

Для оценки склонности материалов к запаздыванию текучести введена специальная характеристика – *ударная вязкость*, измеряемая работой разрушения надрезанного образца при ударном изгибе на маятниковом копре. Полную работу удара относят к начальной площади сечения образца, снабженного концентратором напряжений (надрезом), и обозначают КС (или a_n). Образцы по форме надреза подразделяют на U-, V- и T-образные. Ударную вязкость обозначают специальным образом. Так, например, в обозначении «КСТ⁺¹⁰⁰ 150/3/7,5» зашифровано: Т – вид образца; +100 – температура, °С (при испытаниях в комнатных условиях не указывается); 150 – энергия удара, Дж; 3 – глубина надреза и 7,5 – ширина образца, мм.

Усталость – процесс накопления повреждений в материале под длительным действием циклически изменяющихся напряжений $\sigma < \sigma_y$. Усталостное повреждение кристаллических материалов вначале проявляется в локальном увеличении плотности дислокаций и вакансий, образовании линий скольжения и концентрации напряжений. На следующей стадии в твердом теле возникают трещины, скорость роста которых зависит от накопления повреждений, что обуславливает уменьшение прочности тела.

Выносливость – свойство твердых материалов противостоять усталости. Усталостный процесс характеризуют зависимостью между накопленным в образце повреждением и числом N циклов нагружения, график которой называют *кривой усталости* (рис. 2.3).

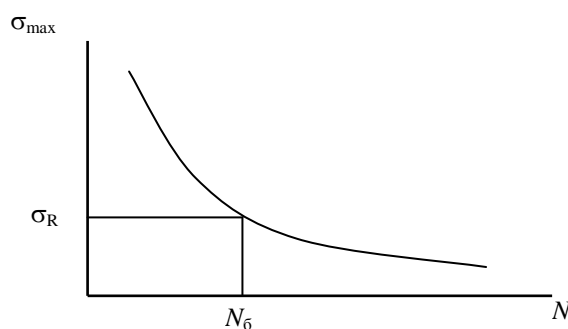


Рис. 2.3 - Типичная кривая усталости материала

Цикл нагружения – совокупность переменных значений напряжений или деформаций, происходящих за один период их изменения, повторяющийся в процессе длительного нагружения образца. *База испытаний* N_6 – продолжительность испытаний на усталость. Обычно при испытаниях конструкционных материалов на усталость $N_6 = 10^6 \div 10^8$ циклов. Если образование трещин или полное разрушение образца происходит при $N_6 = 5 \cdot 10^4$, такую усталость называют малоцикловой.

Предел выносливости – наибольшая величина напряжения в цикле нагружения, которая не приводит к разрушению образца при числе циклов нагружения, меньшем базы испытаний. Напряжение σ_R на кривой усталости – предел выносливости при базе испытаний N_6 . На выносливость материалов влияют концентрация повреждений на поверхности образца, температура и физико-химическая активность среды.

Усталостные повреждения зарождаются в местах нарушения регулярности структуры материала, из которого изготовлен образец. Нерегулярности структуры распределены в материале случайным образом, поэтому характеристики усталости подчиняются вероятностным закономерностям. Чаще всего уравнения усталости получают аппроксимацией экспериментальных кривых усталости. Для резин

$$\sigma_R = \sigma_b N_6^{-1/\beta},$$

где σ_b – разрушающее напряжение при однократном нагружении, $\beta = 2 \div 10$ – показатель выносливости. Кривая усталости, соответствующая этой формуле, линейна в координатах $\lg \sigma_R - \lg N$. Выносливость пластмасс описывают уравнением

$$N_6 = C \exp(D/\sigma_R),$$

где C и D – константы. Стекла и другие хрупкие материалы испытывают *статическую усталость*, возникающую вследствие протекания в поверхностных слоях образцов химических реакций, которые инициированы механическим нагружением. При циклическом изменении температуры хрупкие материалы подвержены *термической усталости*, вызванной многократным расширением – усадкой образца.

Циклическое нагружение обуславливает повышение температуры образца (саморазогрев) вследствие гистерезисных потерь энергии, сопровождающих многократное деформирование. В гипотетическом случае отсутствия саморазогрева, согласно принципу аддитивности, кривая усталости идеального твердого тела линейна.

Предел выносливости снижается при наличии в образце концентратора напряжений. Чем больше размер образца, тем больше в нем дефектов, что облегчает возникновение и развитие усталостных трещин (масштабный фактор). Присутствие в окружающей среде поверхностно-активных веществ и их адсорбция на образце снижают его выносливость.

Длительную прочность материалов характеризуют временем с момента нагружения образца до его разрушения при фиксированном напряженном состоянии и заданной температуре (рис. 2.4). *Предел длительной прочности* – напряжение, вызывающее разрушение материала при заданной температуре за определенное время. В обозначении предела длительной прочности, например, $\sigma_{10000}^{700} = 120$ МПа, зашифрована следующая информация: при температуре 700 °С материал не разрушается при напряжении 120 МПа в течение 10000 ч. Предел длительной прочности меньше временного сопротивления, определенного при той же температуре.

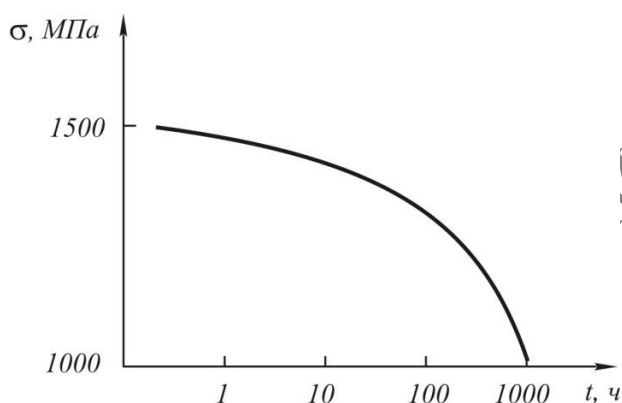


Рис. 2.4. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от продолжительности нагружения твердого материала

Чем больше напряжение, тем меньше времени проходит до разрушения образцов, которому предшествует деформация ползучести. *Ползучесть* – непрерывное пластическое деформирование материалов под действием постоянной нагрузки. Все твердые материалы в той или иной мере подвержены ползучести при температурах переработки и эксплуатации. Вредные последствия ползучести материалов особенно проявляются при повышенных температурах. Процесс ползучести описывают зависимостью деформации от продолжительности нагружения при постоянной температуре – так называемой кривой ползучести. Для многих материалов она имеет характерный вид, показанный на рис. 2.5.

Цифрами I–III на кривой обозначены стадии ползучести. Они соответствуют участкам: АВ – неустановившейся ползучести; ВС – установившейся, идущей с постоянной скоростью; CD – ускоренной ползучести, точка D – момент разрушения, ϵ_0 – деформация образца в момент

приложения нагрузки.

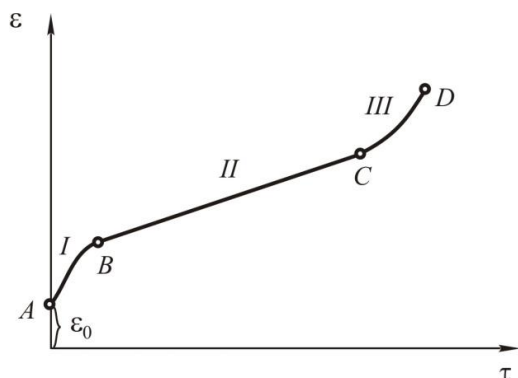


Рис. 2.5. Типичная кривая ползучести твердых материалов

Предел ползучести – наибольшее напряжение, при котором скорость или деформация ползучести за определенный промежуток времени не превышает значения, установленного техническими условиями. Ползучесть кристаллических материалов вызвана перемещением дефектов кристаллической решетки, вследствие чего локальные напряжения у краев трещины уменьшаются (релаксируют). *Релаксация* – процесс установления термодинамического равновесия в материалах – приводит к выравниванию напряжений в материале при постоянном деформировании.

Случайное распределение структурных неоднородностей по объему образца приводит к разбросу значений прочности. «Слабых» мест в образце тем больше, чем больше его объем. Поэтому прочность малых образцов, например тонких нитей, выше, чем больших образцов из того же материала (так называемый «масштабный эффект»).

Т в е р д о с т ь является механической характеристикой материалов, комплексно отражающей их прочность, пластичность, а также свойства поверхностного слоя образцов. Она выражается сопротивлением материала местному пластическому деформированию, возникающему при внедрении в образец более твердого тела – индентора. В зависимости от способа внедрения и свойств индентора твердость материалов оценивают по различным критериям (рис. 2.6), используя несколько методов. Наибольшее распространение получили три группы методов: вдавливание индентора, динамические методы, царапание.

Вдавливание индентора в образец с последующим измерением размеров отпечатка является основным технологическим приемом при оценке твердости материалов. В зависимости от особенностей приложения нагрузки, конструкции инденторов и определения чисел твердости различают методы Бринелля, Роквелла, Виккерса и Шора. При измерении *микротвердости* на

поверхности образца остаются отпечатки незначительной глубины, поэтому такой метод используют, когда образцы выполнены в виде фольги, пленок, покрытий малой толщины. Метод определения *пластической твердости* заключается во вдавливании в образец сферического наконечника путем последовательного приложения различных нагрузок.

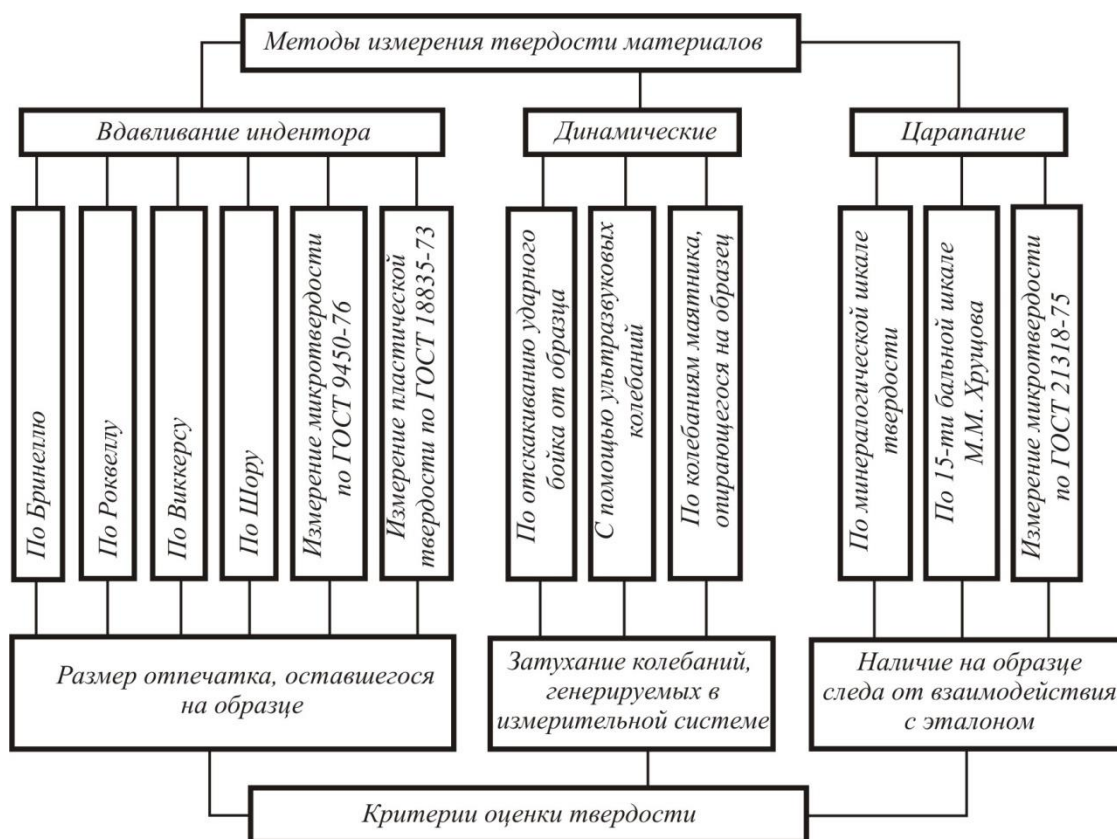


Рис. 2.6. Методы определения твердости материалов

Динамические методы измерения твердости не приводят к возникновению дефектов на поверхности образцов. Распространен способ определения этой характеристики в условных единицах по высоте отскакивания легкого ударника (бойка), падающего на поверхность образца с определенной высоты. В приборостроении один из наиболее точных сравнительных методов оценки твердости образцов с одинаково обработанной поверхностью состоит в регистрации времени затухания колебаний маятника, который опирается на образец. Получает распространение метод измерения твердости с помощью ультразвуковых колебаний, основанный на регистрации изменения частоты колебаний измерительной системы в зависимости от твердости исследуемого образца.

Путем царапания сравнивают твердость исследуемого и эталонного образцов. Для реализации этого метода в 1811 г. немецким минерологом Ф.

Моосом предложена минералогическая шкала твердости. В качестве эталонов приняты 10 минералов, расположенных в порядке возрастания твердости: 1 – тальк, 2 – гипс, 3 – кальцит, 4 – флюорит, 5 – апатит, 6 – ортоклаз, 7 – кварц, 8 – топаз, 9 – корунд, 10 – алмаз. Более точная 15-балльная шкала твердости материалов предложена в 1950 г. советским ученым М.М. Хрущовым. Разработаны специальные измерительные приборы, позволяющие производить царапание в нормированных условиях. По одному из методов микротвердость определяют царапанием образцов четырехгранной или трехгранной алмазной пирамидой, передающей нормированную нормальную нагрузку. Значение микротвердости вычисляют путем деления нагрузки на условную площадь контакта пирамиды с образцом.

Триботехнические характеристики содержат информацию об эффективности применения материалов в узлах трения. При рассмотрении триботехнических характеристик материалов используют следующие термины. *Внешнее трение* – сопротивление относительно перемещению двух соприкасающихся тел, находящихся в одной или в разных фазах, в плоскости их касания, которое сопровождается рассеянием энергии. *Изнашивание* – процесс разрушения и отделения материала с поверхности твердого тела и (или) накопления его остаточной деформации при трении, проявляющийся в изменении размеров и (или) формы тела. *Износ* – результат изнашивания. *Смазывание* – действие смазочного материала, в результате которого уменьшаются сила трения и (или) интенсивность изнашивания.

Основные триботехнические характеристики твердых материалов – износостойкость, прирабатываемость и коэффициент трения.

Износостойкость – свойство материала оказывать сопротивление изнашиванию в определенных условиях трения. Величину износа выражают в единицах длины, объема или массы (линейный износ, объемный или массовый износ). Отношение величины износа u к интервалу времени τ , в течение которого он возник, или к пути L , на котором происходило изнашивание, представляет собой соответственно *скорость изнашивания*: $V = u/\tau$ и *интенсивность изнашивания*: $I = u/L$. Износостойкость материалов оценивают величиной, обратной скорости и интенсивности изнашивания. На кинетической зависимости износа пары трения скольжения в общем случае можно выделить три участка (рис. 2.7), соответствующие трем стадиям изнашивания: I – начальное изнашивание, наблюдаемое при приработке деталей узла трения, которое сопровождается изменением геометрии поверхностей трения, структуры поверхностных слоев материала и протекает

с замедляющейся скоростью; II – установившееся (нормальное) изнашивание, для которого характерна небольшая и постоянная скорость изнашивания ($\operatorname{tg}\alpha = \text{const}$); III – резкое возрастание скорости изнашивания (катастрофическое изнашивание).

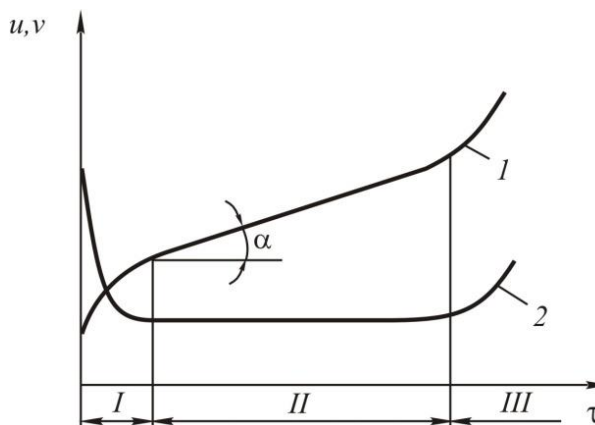


Рис.2.7. Изменение износа u (1) и скорости изнашивания v (2) во времени τ

Прирабатываемость – свойство твердого материала уменьшать силу трения, температуру и интенсивность изнашивания в процессе приработки, т. е. в начальный период трения пары.

Обеспечение износостойкости связано с предупреждением катастрофического изнашивания, прирабатываемостью и уменьшением скорости установившегося изнашивания материалов.

Коэффициент трения – отношение силы трения двух твердых тел к нормальной силе, прижимающей эти тела друг к другу. Его значения зависят от скорости скольжения, давления и твердости материалов трущихся образцов.

Из изложенного следует, что триботехнические характеристики материалов относятся к системе, в которой работают материалы, т.е. к узлу трения. Поэтому они зависят от внутренних и внешних факторов, влияющих на работу узлов. Внутренние определяются природой материалов, участвующих в трении. Внешние характеризуют: а) вид трения (скольжение, качение); б) режим трения (скорость, нагрузка, температура); в) окружающую среду и условия смазывания. Совокупность этих факторов обуславливает вид изнашивания: абразивное, адгезионное, эрозионное, усталостное и др.

Основная причина всех видов изнашивания – работа сил трения, которая обуславливает многократное деформирование поверхностных слоев трущихся тел, изменение их структуры, выделение теплоты и т. д. Объемная структура материалов лишь определенным образом влияет на протекание

этих процессов. Поэтому предсказать триботехнические характеристики материалов, зная другие параметры их механических свойств, например деформационно-прочностные, в большинстве случаев нельзя. В триботехнике установилась методологическая последовательность экспериментального определения триботехнических характеристик материалов, включающая лабораторные, стендовые и эксплуатационные испытания.

2.2 Температурные характеристики и теплофизические свойства

Параметры, отражающие изменение свойств материалов в зависимости от температуры, являются одними из важнейших характеристик полимерных материалов. Стойкость последних к повышенным температурам и нагрузкам в значительной степени определяет прогресс различных отраслей техники. Свойство материалов стабильно сохранять комплекс эксплуатационных параметров при низких температурах влияет на работоспособность криогенной техники, машин и оборудования, эксплуатируемых в условиях Севера, в космосе и т. д. При осуществлении технологических процессов (литье, экструзия, прессование и др.) важное значение имеет температурное изменение деформационно-прочностных характеристик материалов.

Рассмотрим основные температурные параметры полимерных материалов.

Жаростойкость – свойство материалов, заключающееся в том, что их механические параметры сохраняются или лишь незначительно изменяются при высоких температурах.

В качестве характеристики жаростойкости легкоплавких материалов используют *температуру размягчения*. Для пластмасс ее определяют по способу Вика как температуру, при которой стандартный индентор под действием нагрузки внедряется в образец, нагреваемый с постоянной скоростью, на глубину 1 мм. По способу Мартенса регистрируют температуру, при которой образец, нагреваемый с установленной скоростью, под действием постоянного изгибающего момента деформируется на заданную величину. Отдельным стандартом регламентируется метод измерения температуры размягчения пластмасс при изгибе.

Температура вспышки – температура, при которой пары жидкости или расплавленного органического материала образуют с воздухом смесь, вспыхивающую при контакте с источником зажигания, например, с газовой горелкой. Если продолжить нагревание после вспышки, происходит воспламенение материала, когда к нему подносят открытое пламя.

Температуру, при которой материал воспламеняется и после удаления пламени горелки продолжает гореть не менее 5 с, считают *температурой воспламенения*.

Ж а р о п р о ч н о с т ь – свойство материалов длительное время сопротивляться деформированию и разрушению при высоких температурах. В результате длительного нагружения при высоких температурах в материалах развиваются процессы ползучести и релаксации напряжений. Развитие каждой стадии ползучести (см. рис. 2.5) существенно зависит от температуры. При ее повышении в образцах с одинаковыми напряжениями заметно сокращается продолжительность второй стадии ползучести и ускоряется разрушение (рис. 2.8).

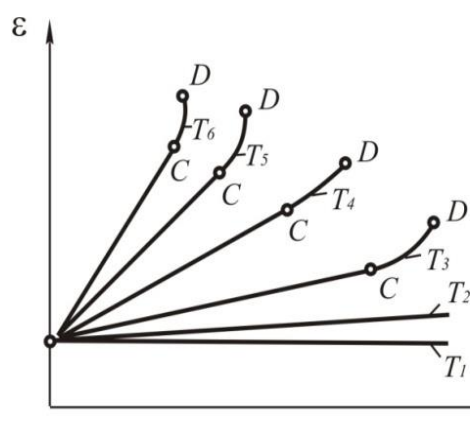


Рис. 2.8. Зависимость удлинения материала (ϵ) от времени (τ) приложения нагрузки (кривая ползучести) при постоянном напряжении и разных температурах ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6$). CD – участок ускоренной ползучести, точка D – момент разрушения

Критериями жаропрочности являются предел ползучести и предел длительной прочности.

При низких температурах (в технике – от 0 до -269 °C) увеличивается статическая и циклическая прочность материалов, снижаются их пластичность и вязкость, повышается склонность к хрупкому разрушению. **Х л а д н о л о м к о с т ь** – возрастание хрупкости материалов при понижении температуры. Склонность материала к хрупкому разрушению определяют по результатам ударных испытаний образцов с надрезом при понижении температуры. *Порог хладноломкости* – интервал температур, в котором происходит переход от вязкого к хрупкому разрушению образцов.

Т е п л о в о е р а с ш и р е н и е материалов регистрируют по изменению размеров и формы образцов при изменении температуры. У жидкостей и твердых материалов оно связано с несимметричностью тепловых колебаний атомов, благодаря чему межатомные расстояния с ростом температуры увеличиваются.

Количественно тепловое расширение материалов характеризуют

температурным коэффициентом объемного расширения:

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_\xi, \quad (2.5)$$

а твердых материалов – и температурным коэффициентом линейного расширения:

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left(\frac{\Delta l}{\Delta T} \right)_\xi, \quad (2.6)$$

где Δl , ΔV и ΔT – изменения линейного размера, объема образцов и температуры (соответственно). Индекс ξ служит для обозначения условий теплового расширения (обычно – при постоянном давлении).

Экспериментально α_v и α_l определяют методами *дилатометрии*, изучающей зависимость изменения размеров твердых тел при воздействии внешних факторов. Изменения регистрируют с помощью специальных измерительных приборов – дилатометров.

Теплоемкость – отношение количества теплоты, полученной телом при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе, к вызванному этим процессом приращению температуры:

$$C = dQ/dT. \quad (2.7)$$

По признакам термодинамического процесса, в котором определяют теплоемкость материала, различают теплоемкость при постоянном объеме и при постоянном давлении. В процессе нагревания при постоянном давлении (изобарный процесс) часть теплоты расходуется на расширение образца, а часть – на увеличение внутренней энергии материала. Теплота, сообщенная тому же образцу при постоянном объеме (изохорный процесс), расходуется только на увеличение внутренней энергии материала.

Удельная теплоемкость [Дж/(кг·К)] – отношение теплоемкости к массе тела. Различают удельную теплоемкость при постоянном давлении (c_p) и при постоянном объеме (c_v). Отношение теплоемкости к количеству вещества называют *молярной теплоемкостью* (c_m), Дж/(моль·К). Для всех веществ $c_p > c_v$.

Теплопроводность – перенос энергии от более нагретых участков тела к менее нагретым в результате теплового движения и взаимодействия микрочастиц. Эта величина характеризует самопроизвольное выравнивание температуры твердых тел.

Для изотропных материалов справедлив закон Фурье, согласно которому вектор плотности теплового потока q пропорционален и противоположен по

направлению градиенту температуры T :

$$q = -\lambda \text{grad}T, \quad (2.8)$$

где λ – коэффициент теплопроводности [Вт/(м·К)], зависящий от агрегатного состояния, атомно-молекулярного строения, структуры, температуры и других параметров материала. Коэффициент температуропроводности ($\text{м}^2/\text{с}$) является мерой теплоизоляционных свойств материала:

$$a^2 = \lambda / (\rho c_p), \quad (2.9)$$

где ρ – плотность; c_p – удельная теплоемкость материала при постоянном давлении.

2.3 Электрические свойства полимеров

В электроэнергетике, электромашиностроении, радио- и электротехнике, других отраслях машиностроения применяют специальные материалы: электроизоляционные, магнитные, проводниковые, полупроводниковые и другие. Для их эффективного применения необходима информация о параметрах электрических, магнитных и других свойств, характеризующих распространение физических полей в материалах.

Электропроводность – свойство материалов проводить электрический ток, обусловленное наличием в них подвижных заряженных частиц – носителей тока. Электрическое сопротивление – свойство материалов противодействовать электрическому току – величина, обратная электропроводности. Природу электропроводности твердых материалов объясняет зонная теория – квантовая теория энергетического спектра электронов в твердых телах, согласно которой этот спектр состоит из чередующихся зон разрешенных и запрещенных энергий (рис. 2.10).

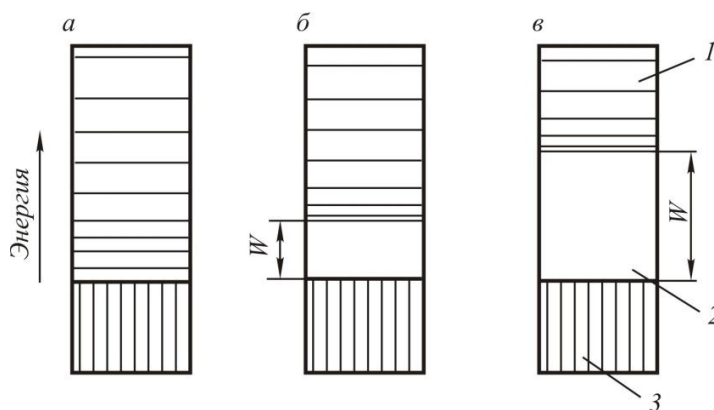


Рис. 2.10 – Схемы распределения энергетических зон в кристаллических материалах: а – проводник; б – полупроводник; в – диэлектрик; 1 – зона проводимости, 2 – запрещенная зона; 3 – валентная зона

В нормальном состоянии электроны могут иметь только определенные значения энергии, т.е. занимать разрешенные энергетические уровни. Эти уровни образуют в атоме валентную зону, которая при температуре абсолютного нуля целиком заполнена электронами. Пустые или частично заполненные более высокие энергетические уровни образуют зону проводимости. Валентные электроны, возбуждаясь, т.е. приобретая добавочную энергию, например, при нагревании материала, могут переходить в зону проводимости. Если валентная зона и зона проводимости перекрываются, то при незначительном возбуждении электроны будут перемещаться от одних атомов к другим. Материалы такого типа – проводники (рис. 2.10, а) – обладают высокой электропроводностью. Запрещенная зона – область значений энергии, которую не могут иметь электроны в твердом теле. Если разница между верхним уровнем валентной зоны и нижним уровнем зоны проводимости (W – ширина запрещенной зоны) невелика, для перехода электронов в зону проводимости достаточно небольшого возбуждения. Полупроводники (рис. 2.10, б) имеют ширину запрещенной зоны $W \leq 3,5$ эВ. У диэлектриков (рис. 2.10, в) ширина запрещенной зоны такова, что для перевода электронов в зону проводимости теплового возбуждения недостаточно. Электропроводность диэлектриков очень мала, так как переход заметного числа электронов в зону проводимости – случайное явление, обусловленное, например, дефектами структуры.

Электрическое сопротивление постоянному току, приводящее к необратимому преобразованию в материале электрической энергии преимущественно в теплоту, называют активным, или омическим. Для кристаллических материалов оно связано с рассеянием электронов проводимости на структурных неоднородностях при тепловых колебаниях кристаллической решетки. Поэтому электрическое сопротивление зависит от температуры, и только при $T \rightarrow 0$, когда тепловые колебания не влияют на рассеяние электронов, оно полностью определяется кристаллической структурой материалов.

Электрическое сопротивление переменному току называется полным: в цепи переменного тока любой проводник, помимо активного сопротивления, обладает индуктивным и емкостным сопротивлением, которое обусловлено передачей энергии тока электрическому и магнитному полям. С увеличением частоты тока полное сопротивление материала возрастает, так как ток концентрируется у поверхности образца (скин-эффект).

Электрическое сопротивление материалов характеризуют *удельным*

электрическим сопротивлением:

$$\rho = RS/l, \quad (2.10)$$

где R – электрическое сопротивление; S – площадь поперечного сечения образца; l – длина образца.

Для металлов

$$\rho_T = \rho_0 (1 + \alpha_p T), \quad (2.11)$$

где ρ_T и ρ_0 – удельные электрические сопротивления соответственно при температуре T и при $T = 0$ К; $\alpha_p = (1/\rho_0) \cdot (d\rho/dT)$ – температурный коэффициент электрического сопротивления.

Ток в диэлектриках называют током утечки, различая объемный ток, проходящий через все поперечное сечение образца, и поверхностный – протекающий по поверхностному слою образцов. Соответственно токам утечки диэлектрики характеризуют объемным удельным электрическим сопротивлением ρ_V (Ом·м) и поверхностным ρ_S (Ом·м).

Удельная электропроводность σ (или γ) – величина, обратная удельному электрическому сопротивлению. Для проводников $\sigma = 10^5 \div 10^8$ Ом⁻¹·м⁻¹, для диэлектриков $10^{-16} \div 10^{-6}$ Ом⁻¹·м⁻¹, для полупроводников $10^{-6} \div 10^5$ Ом⁻¹·м⁻¹.

Поляризация диэлектриков – смещение электрических зарядов в диэлектриках под действием внешнего электрического поля. Смещенные заряды создают собственное внутреннее электрическое поле, направленное противоположно внешнему. Механизмы поляризации обусловлены природой химических связей в диэлектриках. Смещение электронов превращает атом или ион в диполь – совокупность двух равных по абсолютной величине разноименных точечных зарядов, находящихся на некотором расстоянии друг от друга.

Основная характеристика электрического диполя – дипольный момент

$$\vec{P} = ql, \quad (2.12)$$

где q – точечный заряд диполя; l – расстояние между зарядами или плечо диполя.

Дипольный момент направлен по оси диполя от отрицательного заряда к положительному. Поляризацию диэлектриков количественно характеризуют дипольным моментом единичного объема материала, или вектором поляризации (Кл/м²):

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N \vec{P}_i, \quad (2.13)$$

где \vec{P}_i – дипольные моменты частиц (атомов, ионов, молекул); N – количество частиц в единичном объеме диэлектрика. Для изотропных диэлектриков

вектор поляризации совпадает по направлению и пропорционален напряженности \vec{E} внешнего электрического поля:

$$\vec{P} = \alpha \epsilon_0 \vec{E} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \vec{E}, \quad (2.14)$$

где α – *диэлектрическая восприимчивость*, характеризующая свойство диэлектрика поляризоваться в электрическом поле; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; ϵ – *диэлектрическая проницаемость*, равная отношению напряженности электрического поля в вакууме к напряженности поля в однородном бесконечном диэлектрике при неизменных значениях и расположении свободных электрических зарядов, создающих поле. В единицах СИ $\epsilon = 1 + \alpha$. У анизотропных кристаллических диэлектриков направление \vec{P} определяется не только направлением поля \vec{E} , но и зависит от направления осей симметрии кристалла.

Особый класс диэлектриков составляют *сегнетоэлектрики* – кристаллические диэлектрики, которые в определенном интервале температур самопроизвольно поляризуются. При нагревании до температуры, называемой точкой Кюри, самопроизвольная поляризация сегнетоэлектриков исчезает и происходит фазовый переход в параэлектрическое (неполярное) состояние.

Диэлектрические потери – часть энергии переменного электрического поля, необратимо преобразующейся в теплоту в диэлектрике. Количественно диэлектрические потери характеризуют величиной *тангенса угла диэлектрических потерь* $\text{tg}\delta$, где δ – разность фаз между векторами поляризации \vec{P} и напряженности \vec{E} электрического поля. Диэлектрические потери, приходящиеся на единицу объема диэлектрика (Вт/м³):

$$P' = k E^2 f \epsilon \text{tg}\delta, \quad (2.15)$$

где k – коэффициент; E – напряженность, В/м; f – частота внешнего электрического поля, Гц; ϵ – диэлектрическая проницаемость. Произведение $\epsilon \cdot \text{tg}\delta$ называют *коэффициентом диэлектрических потерь*.

Пробой диэлектрика – резкое возрастание его электропроводности в электрическом поле, напряженность которого превышает некоторое критическое значение. При пробое почти весь ток течет по узкому каналу в диэлектрике – происходит так называемое «шнурование» тока. Напряженность однородного электрического поля, при которой наступает пробой, называют *электрической прочностью диэлектрика*, или *пробивной напряженностью* $E_{\text{пр}}$.

2.4 Химическая стойкость и растворимость пластмасс

Химическая стойкость является одной из важных характеристик пластмасс, поскольку от нее во многом зависит выбор основных областей применения.

Химическая стойкость характеризует стойкость (сопротивляемость) материала к агрессивным средам, то есть это свойство материала приобретать разные изменения при одинаковых внешних воздействиях со стороны агрессивных сред.

Перечень агрессивных агентов, влияющих на свойства полимерных материалов, чрезвычайно широк, но, тем не менее, может быть систематизирован в наиболее часто встречающиеся группы. Это минеральные и органические кислоты, а также растворы последних в воде, растворы щелочей и окислителей, алифатические и ароматические растворители, горюче-смазочные материалы.

Воздействие агрессивной среды на полимер может сопровождаться его набуханием, диффузией среды в полимер и химическим взаимодействием, приводящим к деструкции пластика. На определение стойкости полимерного материала к агрессивным средам существуют государственные стандарты, характеризующие сопротивляемость в баллах. Чем значимее балл, тем выше сопротивляемость материала воздействию агрессивной среды.

По одному из стандартов стойкость материала к агрессивным средам оценивается по изменению массы образцов по пятибалльной шкале: 5 — высокая стойкость; 4 — удовлетворительная; 3 — материал устойчив не во всех случаях; 2 — стойкость недостаточна, к применению не рекомендуется; 1 — материал не стоек и быстро разрушается.

Большинство пластмасс отличаются высокой химической стойкостью и превосходят в этом отношении традиционные природные материалы — металлы, древесину и др. Химическая стойкость обусловлена особенностями строения полимеров, наличием или отсутствием функциональных групп, способных претерпевать превращения в среде различных реагентов, наличием и частотой поперечных сшивок и др. Наибольшей химической стойкостью по отношению к действию кислот и щелочей отличаются карбоцепные полимеры, не имеющие активных функциональных групп: полиолефины, полистирол, галогенсодержащие полимеры (поливинилхлорид, перхлорвинил, фторопласты). Последние по своей химической стойкости превосходят наиболее стойкий к агрессивным средам металл — золото, которое растворяется в “царской водке” (смеси азотной и

соляной кислот), в то время как фторопласты выдерживают без заметных изменений 24-часовое кипячение в этом реагенте.

Растворимость полимеров, как и химическая стойкость, зависит от особенностей строения, наличия разветвлений, поперечных сшивок, присутствия полярных групп, длины макромолекулы и других фактов.

Чем меньше разветвлений в макромолекуле, больше ее длина и больше полярных групп, тем выше степень межмолекулярного взаимодействия и ниже растворимость полимеров. Растворимость уменьшается при увеличении упорядоченности макромолекул и повышении частоты поперечных сшивок. Кристаллические полимеры, как правило, обладают меньшей растворимостью, чем аморфные того же химического строения. Отвержденные термореактивные смолы обычно не растворяются и даже не набухают в растворителях.

Пластические массы, используемые как конструкционные материалы, должны обладать высокой химической стойкостью по отношению к тем средам, с которыми изделия контактируют в процессе эксплуатации: мыльно-содовым растворам, растворителям, растворам кислот, пищевым средам. Поэтому знание химической стойкости пластических масс является обязательным для специалиста. Оно позволяет установить правильность выбора пластмасс для изготовления тех или иных изделий.

2.5 Токсичность и горючесть пластмасс

Возможность выделения из пластмасс *токсичных веществ* не исключена, существует даже мнение, что пластмассы вредны для здоровья (это утверждение ни в коей мере не относится ко всем пластмассам). Чистые полимеры биологически безвредны, но в полимерах возможно присутствие остатков мономеров или низкомолекулярных продуктов деструкции полимеров, появившихся в результате нарушения технологических режимов синтеза и переработки. Кроме того, в пластмассу вводят низкомолекулярные продукты (пластификаторы, стабилизаторы и др.), которые могут быть также источниками токсинов. Полная безвредность пластмасс может быть обеспечена при условии соблюдения технологических режимов и тщательном подборе компонентов пластмасс.

В целом, говоря о токсичности пластмасс, необходимо помнить, что в жидком виде они почти все в той или иной мере токсичны, а в затвердевшем — не все. Поэтому при использовании пластмасс, особенно для внутренней отделки помещений, для целей водоснабжения и т.п., необходима их

тщательная санитарная проверка.

Горючесть большинства пластмасс является следствием горючести исходных полимеров. В настоящее время ведутся интенсивные работы по получению полимеров и пластмасс с пониженной горючестью. Например, синтезированы трудносгораемые галогено- и фосфорсодержащие полимеры, разработаны специальные добавки для пластмасс – антипирены. Однако в целом пластмассы остаются сгораемыми материалами.

Основными показателями, определяющими горючесть пластмасс, являются следующие: показатель возгораемости, температура воспламенения, температура самовоспламенения и кислородный индекс. Кроме того, с позиций пожароопасности важны такие показатели как параметры процессов дымообразования и газовой выделении при горении пластмассы. Поскольку все органические вещества горючи, то для снижения пожароопасности полимерных материалов их модифицируют и вводят различные добавки – антипирены, влияющие на механизм горения полимеров или тормозящие этот процесс.

Показатель возгораемости – безразмерная величина, выражающая отношение количества тепла, выделенного при горении к количеству тепла, затраченному на поджигание образца материала. Горение пластмасс сопровождается значительным дымовыделением. Дымообразующая способность материалов определяется удельной оптической плотностью, показывающей ослабление освещенности на расстоянии 1 м от источника света в дыму, выделяемого при сгорании 1 кг материала в объеме 1 м³ помещения.

Другим методом оценки горючести полимерных материалов является *кислородный индекс*. Согласно этому методу образец располагают в вертикальном положении в стеклянной трубке, в которую подают смесь кислорода и азота. При этом соотношение количества газов может регулироваться. Кислородный индекс (КИ) численно равен минимальной концентрации кислорода в смеси газов, необходимой для поддержания горения после воспламенения образца. Считается, что этот метод дает наиболее достоверную информацию о горючести материала. Он рекомендован ИСО (международная организация по стандартизации) для оценки горючести полимеров. Материалы с $КИ \geq 21$ относятся к трудновоспламеняемым, а с $КИ \geq 27$ попадают в группу трудногорючих.