МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Белорусский национальный технический университет

КОМПОЗИЦИОННЫЕ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В МАШИНОСТРОЕНИИ

Учебно-методическое пособие для студентов
инженерно-технических специальностей

Учебное электронное издание

М и н с к БНТУ 2 0 12

УДК 620.22: 621

Авторы:
П.С.Гурченко, В.Г. Дашкевич

Рецензент:
А.В. Митинов, доцент кафедры «Химическая техника»
УО «Полоцкий государственный университет», кандидат технических наук

Данное пособие предназначено для студентов, изучающих курс неметаллических материалов. Может быть полезно для специалистов машиностроительных предприятий, занятых разработкой, изготовлением и эксплуатацией машин и механизмов, проведением контроля качества материалов на машиностроительных предприятиях. Рассмотрены основные понятия о строении и свойствах неметаллических, органических и композиционных материалов, их классификация, основные представители и методы их получения. Представлены ископаемые минералы, используемые для производства неметаллических материалов, а также получаемые из них материалы: мел, глина, керамика, гранит, мрамор, цеолит, фарфор, графит, гипс, асбест, цемент, бетон, слюда, кварц, стекло, огнеупорные материалы, уголь, нефть, нефтяные топлива, смазочные материалы, технические жидкости, лакокрасочные материалы, полимерные, пластические, резиновые, клеящие материалы, древесина, композиционные материалы.

Белорусский национальный технический университет
пр-т Независимости, 65, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.(017) 292-77-52 факс (017) 292-91-37
E-mail: mtf@bntu.by
http://www.bntu.by/
Регистрационный № БНТУ/МТФ30-3.2013

© БНТУ, 2012
© Гурченко П.С., Дашкевич В.Г., 2012
© Дашкевич В.Г., компьютерный дизайн, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 7
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О МИНЕРАЛАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ 10
1.1 Алюмосиликаты 11
1.1.1 Каолин 11
1.1.2 Нефелин 13
1.1.3 Минералы группы полевого шпата 14
1.1.4 Драгоценные, полудрагоценные и поделочные камни на основе алюмосиликатов 17
1.2 Минералы на основе окислов алюминия 21
1.3 Минералы на основе окислов кремния. Кварц 22
1.4 Минералы на основе окислов фосфора 29
ГЛАВА 2. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ ИСКОПАЕМЫХ МИНЕРАЛОВ 32
2.1 Слюда 32
2.2 Гранит 34
2.3 Мрамор 36
2.4 Цеолит 37
2.5 Мел 42
2.6 Гипс 50
2.7 Графит 52
2.8 Асбест 55
ГЛАВА 3. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПЕРЕРАБОТКОЙ МИНЕРАЛОВ 67
3.1 Керамика 67
3.2 Стекло́ 72
3.3 Фарфор 84
3.4 Цемент 86
3.5 Бетон 89
3.6 Огнеупорные материалы 93
ГЛАВА 4. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ 100
4.1 Углеводороды 107
4.1.1 Предельные углеводороды 107
4.1.2 Непредельные углеводороды. Алкены 112
4.1.3 Важнейшие представители бутадиена 114
4.1.4 Каучук 115
4.1.5 Живица и ее использование 117
4.1.6 Растительные пигменты 119
4.1.7 Ацетилен 119
4.1.8 Ароматические непредельные углеводороды (арены) 120
4.1.9 Спирты 123
4.1.10 Белки 125
4.2 Природные источники углеводородов и их использование 128
4.2.1 Нефть 128

4.2.2 Каменный уголь ... 143
ГЛАВА 5. НЕФТЯНЫЕ ТОПЛИВА ... 150
5.1 Бензины ... 151
5.2 Реактивные топлива ... 167
5.3 Дизельные топлива ... 171
5.4 Котельные, тяжелые моторные, газотурбинные и печное топлива ... 179
ГЛАВА 6. СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ... 183
6.1 Моторные масла ... 185
6.2 Особенности синтетических и полусинтетических моторных масел ... 187
6.3 Масла для карбюраторных бензиновых двигателей ... 189
6.4 Масла для дизелей ... 197
6.5 Трансмиссионные масла ... 197
6.6 Индустриальные масла ... 201
6.7 Осевые масла ... 202
6.8 Пластичные смазки ... 203
6.9 Ингибиторы коррозии ... 206
ГЛАВА 7. РАБОЧИЕ ЖИДКОСТИ ... 209
7.1 Рабочие жидкости для гидравлических систем ... 209
7.1.1 Система обозначений рабочих жидкостей. ... 209
7.2 Тормозные и амортизаторные жидкости ... 211
7.3 Технические жидкости ... 212
7.3.1 Смазочно-охлаждающие технологические средства ... 212
7.3.2 Охлаждающие жидкости ... 214
7.3.3 Вода как охлаждающая жидкость ... 215
7.3.4 Низкозамерзающие охлаждающие жидкости ... 216
7.3.5 Хладагенты ... 218
ГЛАВА 8. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ... 222
8.1 Классификация и свойства полимеров ... 222
8.2 Пластические материалы ... 227
8.3 Способы получения пластмасс ... 228
8.4 Основные представители пластических масс ... 230
8.5 Основные способы изготовления деталей из пластмасс ... 238
8.5.1 Получение листов из пластических материалов ... 239
8.5.2 Прессование ... 243
8.5.3 Литье под давлением ... 248
8.5.4 Экструзия ... 252
8.5.5 Вакуумное формование ... 254
8.6 Обработка пластмасс резанием ... 259
8.7 Методы соединения пластмассовых изделий ... 260
ГЛАВА 9. РЕЗИНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ... 266
9.1 Натуральный каучук ... 266
9.2 Состав резиновых смесей ... 267
9.3 Вулканизация резины ... 269
9.4 Резины общего назначения, области применения ... 274
9.5 Резины специального назначения ... 275

ГЛАВА 10. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ 278
10.1 Состав лакокрасочных материалов 278
10.1.1 Пленкообразователи 278
10.1.2 Пигменты 279
10.1.3 Наполнители 279
10.1.4 Пластификаторы 280
10.1.5 Растворители и разбавители 280
10.1.6 Сиккативы 280
10.2 Классификация лакокрасочных материалов 280
10.3 Характеристика свойств материалов 281
10.4 Основные виды лакокрасочных материалов, применяемых в машиностроении 283
10.4.1 Грунтовки 283
10.4.2 Лак 284
10.4.3 Краски 284
10.4.4 Эмали 285
10.4.5 Шпатлевки 286
10.5 Основные свойства лакокрасочных материалов 286
ГЛАВА 11. КЛЕЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ 289
11.1 Классификация клеев 289
11.2 Природные клеи животного и растительного происхождениия 290
11.3 Синтетические клеи 292
11.4 Герметики 297
ГЛАВА 12. ДРЕВЕСИНА 305
12.1 Химический состав древесины 306
12.2 Строение древесины 308
12.3 Свойства древесины 310
12.4 Использование древесины 313
12.5 Древесно-волокнистые плиты и пластики 318
12.5.1 Древесно-слоистый пластик (ДСП) 318
12.6 Бумага 321
ГЛАВА 13. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ 328
13.1 Композитные материалы на металлической основе 333
13.2 Композитные материалы на полимерной основе 337
13.3 Виды армирования композитных материалов 344
13.4 Слоистые пластики 345
13.4.1 Гетинакс 346
13.4.2 Текстолит 347
13.4.1 Слоистые стеклопластики 350
13.5 Армированные пластики 361
13.6 Керамические композиционные материалы 373
13.6.1 Порошковые инструментальные материалы 375
13.7 Автомобильные шины 377
ГЛАВА 14. НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ 390
14.1 Сущность и основные понятия 390

14.2 Классификация наноматериалов 393
14.3 Получение наноматериалов 395
14.3.1 Принцип самосборки 396
14.4 Углеродные наноматериалы 398
14.5 Перспективы использования нанотехнологий и наноматериалов 402
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 407

ВВЕДЕНИЕ

К неметаллическим материалам, применяемым в машиностроении, относятся материалы органические и неорганические: различные виды пластических масс, композиционные материалы на неметаллической основе, каучуки и резины, клеи, герметики, лакокрасочные покрытия, а также графит, стекло, керамика, древесина, продукция текстильной промышленности и многие другие. По происхождению различают неорганические и органические природные, искусственные и синтетические неметаллические материалы. К природным органическим, например, относятся такие органические материалы как натуральный каучук, древесина, смолы (янтарь, канифоль), хлопок, шерсть, кожа животных, лен и др. К неорганическим природным материалам относят гранит, мрамор, мел, графит, асбест, слюду, хрусталь и некоторые другие горные породы. Искусственные органические материалы получают из природных полимерных продуктов (вискозное волокно, целлофан, сложные и простые эфиры целлюлозы). Искусственные неорганические материалы получают путем переработки ископаемых минеральных материалов (цемент, бетон, стекло, керамика, пигменты). Синтетические органические материалы получают путем полимеризации, поликонденсации из простых низкомолекулярных соединений, или, наоборот, путем деструкции сложных органических соединений (переработка нефти, ископаемого угля, сланцев, торфа и др.), а также комбинированным использованием металлических, минеральных, природных и искусственных органических и неорганических материалов (различные композиционные материалы). Природные органические и неорганические материалы применяют, используя их исходные химические и физико-механические свойства. Преимущества искусственных и синтетических материалах заключаются в том, что при их создании возможно проектировать и комбинировать свойства исходных веществ с целью получения заданных свойств конечного продукта и готовых изделий. В результате синтетические неметаллические материалы неуклонно вытесняют природные и являются наиболее распространенными. Такие их свойства, как достаточная прозрачность, химическая стойкость, диэлектрические свойства, делают эти материалы часто незаменимыми.

Также следует отметить их технологичность и эффективность при использовании. Эти материалы находят все большее применение в различных отраслях машиностроения, они более технологичны и экономически эффективны. Например, экономичность применения пластмасс в эксплуатации выражается в снижении массы конструкции, уменьшении эксплуатационных затрат (на смазывание, ремонт и т.д.), повышении эксплуатационной надежности машин, расширении технических возможностей работы конструкции и повышении ее технико-экономических параметров (грузоподъемности, КПД, срока службы и т.д.). Пластмассовые детали снижают материалоемкость в связи с малой массой и значительно более высоким коэффициентом полезного использования материала. Затраты на материал составляют 40 – 75 % всех затрат на изготовление машин, поэтому экономия

материала - один из важнейших резервов снижения себестоимости машин. Иногда вследствие высокой стоимости некоторых пластмасс снижение массы материала на конструкцию не приводит к уменьшению затрат на металл, однако при использовании металлических деталей требуется три вида обработки (литье, термообработка, механическая обработка) с большим числом операций (до 30-50), а пластмассовых деталей - только один вид обработки - формование деталей, например методом пластической деформации.

В конструкции всех сооружений, машин, механизмов, промышленных, бытовых, научных приборов и предметов бытового назначения применяется огромное число природных и синтетических органических материалов. И доля их при изготовлении всех видов промышленного производства неуклонно увеличивается. Появляются синтетические материалы со специальными свойствами, превосходящими все известные природные материалы. Органическими являются лакокрасочные, смазочные, электроизоляционные, герметизирующие, клеящие материалы, топливо для всех видов двигателей внутреннего сгорания и многие другие материалы, многие из которых успешно заменяют как металлы, так и другие конструкционные и технологические вещества.

На предприятиях-потребителях неметаллических материалов необходим контроль материалов на соответствие требованиям, установленным нормативной, конструкторской и технологической документацией. Любой материал оценивается суммой различных физико-химических показателей. Показатели качества устанавливаются государственными стандартами (ГОСТом), техническими условиями и другой нормативной документацией. Выпускаемая заводами продукция, поступающее сырье и материалы проходят аналитический контроль специальными подразделениями.

На Минском автомобильном заводе, например, определение качества неметаллических материалов, поступающих на завод, и в процессе их дальнейшего технологического использования выполняет центральная заводская исследовательская лаборатория. Контролю подвергают горюче-смазочные и лакокрасочные материалы, резины, клеи, смолы, отвердители, литейные связующие, тормозные и низкозамерзающие жидкости, смазочно-охлаждающие жидкости, моющие растворы и др. Лаборатория определяет соответствие материалов требованиям государственных и отраслевых стандартов, техническим условиям, инструкциям и выдает заключение.

Книга написана на основании опыта чтения лекций по дисциплине «Неметаллические материалы» в соответствии с программой обучения студентов по специальности «Материаловедение в машиностроении» механико-технологического факультета Белорусского национального технического университета.

Целью изучения дисциплины является получение студентом сведений о широкой группе неметаллических материалов, используемых в автомобилестроении.

В курсе достаточно подробно рассматриваются основные свойства и методы получения наиболее распространенных природных и синтетических

органических и неорганических материалов, являющихся исходными продуктами для получения широкой гаммы синтетических материалов.

Учебно-методическое пособие может быть также полезным инженерно-техническим работникам широкого спектра специализации в сфере машиностроения, транспорта, строительства и т.д.

Гурченко П.С. выполнил подборку и систематизацию материалов по главам 1-14, Дашкевич В.Г. выполнил редактирование и компоновку материалов в электронном видеучаствовал в составленииглав 14, 7.3, подготовил материалы к изданию и обеспечил публикацию.

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О МИНЕРАЛАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Общие сведения о минералах и горных породах. Минералы и горные породы на протяжении многих тысячелетий привлекали внимание человека. С помощью камня он охотился, добывал огонь и пищу, строил свои жилища, защищался от врагов.

Минералы и горные породы не только сами широко применяются в науке и технике, но и служат сырьем для получения различных материалов. Открытие новых свойств минералов, внедрение материалов на их основе в ведущие области науки и техники служит ускорению научно-технического прогресса – узловой проблемы развития экономики на современном этапе.

Термин «минерал» происходит от слова «минера» – кусок руды. Минералы представляют собой природные химические соединения, возникающие в результате разнообразных геологических процессов, совершающихся в земной коре. Они встречаются в твердом, жидком и газообразном состоянии. В нашем курсе мы рассмотрим только твердые минералы.

На протяжении долгого пути своей истории человек использовал легкодоступные материалы. Затем он смог превратить некоторые из них в бетон, керамику и стекло, металлы и сплавы. В настоящее время без применения минералов невозможно развитие важнейших отраслей науки и техники. Возможности превращение одних веществ и материалов в другие, обладающие заданными комплексом полезных свойств, практически неисчерпаемы.

По своему содержанию в земной коре первые три места занимают кислород, кремний и алюминий. Поэтому химические соединения этих элементов, как в чистом виде, так и включающие большинство химических элементов таблицы Менделеева составляют основу большинства ископаемых материалов, и материалов, получаемых из ископаемых пород.

Алюминий – один из наиболее распространенных в природе химических элементов. По своему содержанию в земной коре (около 8 %) он занимает третье место после кислорода и кремния. Алюминий назывался раньше глинием, потому, что находится в глине. Алюминий обладает высокой химической активностью и поэтому встречается только в связанном виде, в форме различных минералов и горных пород. Около 250 различных минералов содержат алюминий, более 40 % из них представлены алюмосиликатами. Алюмосиликаты совместно с силикатами формируют каменную оболочку земли, лежащую в основе континентов. Недаром ученые называют ее сиаль – по символам кремния (Si) и алюминия (Al). В результате разрушения алюмосиликатов первичного происхождения (главным образом, полевых шпатов) образовались многочисленные вторичные породы, характеризующиеся более высоким содержанием алюминия (бокситы, алуниты, каолины и др.), в состав которых алюминий входит в виде гидроокисей (диаспора, бемита и др.) или гидросиликатов (например, каолинита, различных слюд). Несмотря на распространенность алюминия в земной коре, не всякая алюминийсодержащая

порода может служить сырьем для получения глинозема – полупродукта, из которого методом электролиза получают алюминий. Наиболее часто встречающиеся в природе минералы представляют собой окислы алюминия и кремния, как в чистом виде, так и в различном сочетании между собой (алюмосиликаты) и с другими химическими элементами. Эти минералы с давних пор и служат в качестве самостоятельных материалов для изготовления различных изделий для нужд человека и являются основным сырьем для получения современных материалов строительства и машиностроения.

1.1 Алюмосиликаты

Алюмосиликаты – минералы, образовавшиеся при вулканических процессах в характерных для них условиях высоких температур, являются важнейшими по степени распространенности в земной коре. Кроме кремния и алюминия алюмосиликаты содержат примеси различных химических элементов и соединений, которые определяют большое разнообразие цвета и свойств минералов. За исключением нефелинсодержащих пород, другие алюмосиликаты не представляют интереса для алюминиевой промышленности, но находят широкое применение в других отраслях и сферах производства. Образцы применяемых в промышленности пород алюмосиликатов показаны на рисунке 1.1.

1.1.1 Каолин

Каоли́н – глина белого цвета, состоящая из минерала каолинита – глинистый минерал из группы водных силикатов алюминия.

Химический состав: $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$; содержит 39,5 % Al_2O_3, 46,5 % SiO_2 и 14 % H_2O.

Образует землистые массы, в которых при больших увеличениях под электронным микроскопом обнаруживаются мелкие шестигранные кристаллы. Кристаллизуется в моноклинной сингонии. В основе кристаллической структуры каолинита лежат бесконечные листы из тетраэдров $Si–O_4$, имеющих три общих атома кислорода и связанных попарно через свободные вершины алюминием и гидроксидом.

Эти листы соединены между собой слабыми связями, что обусловливает весьма совершенную спайность каолинита и возможность различного наложения одного слоя на другой, что, в свою очередь, ведёт к некоторому изменению симметрии всей кристаллической постройки.

Слоистая структура каолинита придаёт минералам на его основе (глинам и каолинам) свойство пластичности.

Каолинит

Каолин

Каолин

Нефелин

Ортоклаз

Плагиоклаз

Микролин

Лунный камень

Каинит

Цеолит

Содалит

Алунит

Рисунок 1.1 – Образцы наиболее распространенных в природе пород алюмосиликатов

Твёрдость по минералогической шкале – 1; плотность 2540 – 2600 кг/м³; жирен на ощупь. При нагревании до 500 – 600 °С каолинит теряет воду, а при 1000 – 1200 °С разлагается с выделением тепла, давая вначале силлиманит, а

затем муллит; реакция эта составляет основу керамического производства. Основные свойства каолина – высокая огнеупорность, низкие пластичность и связующая способность.

Название происходит от названия местности в провинции Китая Цзянси, где впервые был обнаружен.

Обычно каолин обогащают, удаляя вредные примеси (гидроксиды и сульфиды Fe и Ti), которые уменьшают белизну и огнеупорность. Обогащённый каолин используют как сырье в производстве: фарфора, фаянса, тонкой, электротехнической керамики; для получения ультрамарина, $Al_2(SO_4)_3$ и $AlCl_3$; в качестве наполнителя в производстве бумаги, резины, пластмасс; он входит в состав пестицидов и парфюмерных изделий (под названием «белая глина»).

Каолин применяется для изготовления коленкора и других переплётных материалов, а также входит в состав покрытия (мелования) мелованных бумаги и картона.

Основные области использования каолина:

– около 50 % от всего добываемого каолинита используется при производстве бумаги для мелования и в качестве наполнителя;

– огнеупоры. Природный каолин ограниченно используют для производства строительного кирпича, шамота, полукислого огнеупорного кирпича, строительной керамики, белого цемента;

– фармакологическое действие каолина обволакивающее и абсорбирующее (поглощающее). В фармакопейной статье (документ, утвержденный уполномоченным органом исполнительной власти и содержащий перечень показателей качества и методов контроля качества лекарственного средства для медицинского применения) Pilulae (Пилюли) каолин рекомендуется в качестве наполнителя для лекарств, разлагающиеся при смешивании с органическими наполнителями;

– каолинит также применяется в фармацевтике, в качестве пищевой добавки, в зубных пастах (в качестве лёгкого абразивного материала), в косметике (под названием «белая глина») и многих других областях.

Каолинит – основной компонент многих глин. Формула: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Образуется при коалинизации (разрушении, выветривании) гранитов и других горных пород, содержащих полевые шпаты (первичные каолины). В результате из первичных каолинов происходит переотложение их в виде осадочных пород; образуются вторичные каолины, называемые также «каолиновые глины».

1.1.2 Нефелин

Нефелин (элеолит) – породообразующий минерал, алюмосиликат калия и натрия $(Na,K)AlSiO_4$, или окись натрия (Na_2O) около 13 – 16 %, окись алюминия (Al_2O_3) 32 – 33 %, двуокись кремния (SiO_2) 43,5 – 45 %; Название от греч. nephele – облако, потому что прозрачные кристаллы при обработке

азотной кислотой мутнеют. Второе название – элеолит "жирный камень" дано за жирный блеск (от греч. elaion) образцов минерала.

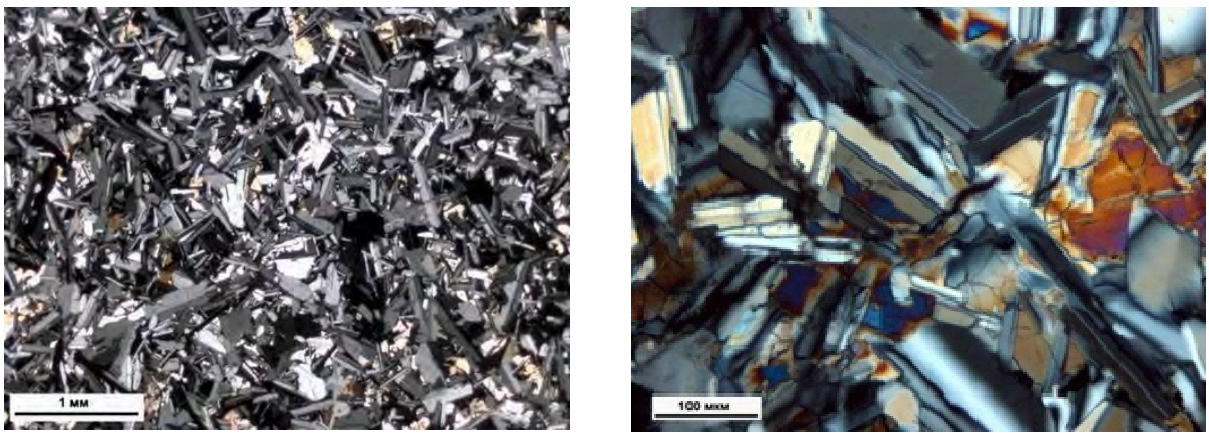
Используют в производстве алюминия, соды, в стекольной, кожевенной промышленности. В больших количествах получается в качестве отхода при добыче апатита. Нефелин интересен тем, что может быть использован без отходов на 100 %. Современные технологии переработки позволяют получить из него алюминий, поташ (соду), а также сырье для производства цемента. Крупнейшие в мире массивы нефелиновых пород находятся в Мурманской области (Хибинские горы, Ловозерские тундры и др.). На их сырье в настоящее время работают Кандалакшский и Волховский алюминевые заводы.

1.1.3 Минералы группы полевого шпата

Основным видом полевого шпата является плагиоклаз: Na, $CaAl_2Si_2O_8$. Он являются главным породообразующим минералом магматических пород.

Плагиоклазы образуют изоморфный ряд минералов, отличающихся содержанием натрия (Na) и кальция (Ca). К группе плагиоклаза относятся альбит, олигоклаз, андезин, лабрадор, анортит. Чисто натриевый плагиоклаз – альбит $Na[AlSi_3O_8]$, чисто кальциевый – анортит $Ca[Al_2Si_2O_8]$. Между этими конечными членами ряда располагается олигоклаз, андезин, лабрадор по мере обеднения натрием и обогащения кальцием. В породах наиболее часто встречаются твердые растворы двух и более представителей плагиоклаза.

Исследование проб пород, отобранных на Луне (рисунок 1.2) показали, что основные минеральные фазы лунных пород состоят, в основном, из плагиоклаза.



а б

Рисунок 1.2 – Образцы лунной породы: а – отобранной зондом «Аполлон-16», б – отобранной зондом «Луна-20»

Основные минералы лунных пород: плагиоклаз (серый до желтого), образующий сдвойникованные кристаллы, и клинопироксен (яркие интерференционные окраски), заполняющий, в основном, пространство между кристаллами плагиоклаза. Порода имеет изверженное магматическое происхождение. Она хорошо раскристаллизована и относительно

крупнозернистая, что указывает на медленное остывание родительского расплава.

Калиевые полевые шпаты часто в совокупности попросту называют «КПШ». К ним относятся:

- ортоклаз ($KAlSi_3O_8$) или $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
- адуляр ($KAlSi_3O_8$)
- микроклин ($KAlSi_3O_8$)
- санидин ($KAlSi_3O_8$)

Все три минерала соответствуют одной химической формуле, отличаясь друг от друга только степенью упорядоченности их кристаллических решеток.

Ортоклаз. Ортоклаз (от древнегреческого – прямой и – преломление) – широко распространённый породообразующий минерал из класса силикатов, одна из разновидностей полевых шпатов (калиевый полевой шпат).

В состав ортоклаза входят окись калия (K_2O) – 16,9 %, окись алюминия (Al_2O_3) – 18,4 %, двуокись кремния (SiO_2) – 64,7 %, также часто присутствует несколько процентов окиси натрия (Na_2O).

Изредка находится в виде совершенных кристаллов, представляющих собой чистый, прозрачный, слегка желтоватый камень, который встречается главным образом на Мадагаскаре. Прозрачные бесцветные или жёлтые ортоклазы иногда подвергают огранке как любопытную коллекционную редкость.

Цвет светло-розовый, красноватый, красновато-белый, коричнево-желтый, белый, серый, бесцветный. Растворяется в азотной кислоте.

Практическое значение. В чистом виде является сырьем для производства стекла и керамики.

Микроклин - широко распространённый породообразующий минерал класса силикатов группы полевых шпатов, калинатровый полевой шпат.

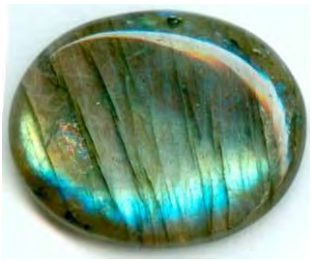
Название связано с тем, что угол между плоскостями спайности у этого минерала всего на 20' отличается от прямого угла.

Состав (%): K_2O – 16,93; Al_2O_3 – 18,35; SiO_2 – 64,72. Образует белые, бурые, розовые, иногда зелёные (амазонит) кристаллы, кристаллические агрегаты. Породообразующий минерал многих богатых магматических и метаморфических горных пород, пегматитов.

Широко используется в фарфорофаянсовом производстве. Зелёная разновидность микроклина амазонит – поделочный камень.

Полевые шпаты широко используются в керамической промышленности, как наполнители, лёгкие абразивы (например, в производстве зубных паст), а также как сырье для извлечения рубидия и некоторых других содержащихся в них элементов-примесей. Некоторые разновидности полупрозрачных и прозрачных плагиоклазов используются как поделочные камни в ювелирном деле. Образцы породы полевого шпата показаны на рисунке 1.3.

а



б

в

г

д

Рисунок 1.3 – Образцы породы полевого шпата: а - плагиоклаз, б – д - содалит

Содалит (формула $3Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2NaCl$) Ископаемый содалит имеет белый, розовый, серый либо зелёный цвет. Твёрдость 6. Плотность 2,29 г/см³. Название камня содалит произошло от английского слова soda – натрий.

Из-за красивой окраски синие содалиты используются как поделочные камни и очень часто выдают за лазурит (как по умыслу, так и по незнанию), так как содалит дешевле. Образцы породы содалита представлены на рисунке 1.3, в - д.

Благодаря тому, что содалит обладает сорбционными свойствами и способностью к ионообменным реакциям, подобно цеолитам, его используют в качестве катализатора в различных реакциях. Фотохромные свойства синтетических разновидностей содалита используются в радиоэлектронике и телевидении.

Каинит (от древнегреческого – «новый») – минерал, двойная соль магния и калия $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$. Цвет – серый, желтый, красный. Используют для получения калийных удобрений и металлического магния.

Алунит состава $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ или $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$. Цвет белый, серый**.** Используется в быту как натуральный дезодорант. Он представляет собой прозрачный солевой минерал, антибактериальное действие которого в 6 – 12 раз выше, чем у обычных химических дезодорантов и антиперспирантов. Для использования достаточно смочить его водой и нанести на кожу для образования антибактериальной плёнки. Кристаллы алунита, известные ещё в Древнем Египте, веками применялись в Азии. В силу своей минеральной природы алунит не содержит ни эмульгаторов, закупоривающих

поры и нарушающих функцию потовых желез, ни консервантов, о последствиях применения которых уже достаточно сказано. Не содержит он и масел, оставляющих на одежде пятна. Действие кристалла основано не на блокировании потовых желез или закупорке пор, как у традиционных, а на его высоких адсорбционных свойствах. Он обезвоживает и, следовательно, губит бактериальные клетки, чья жизнедеятельность и является источником запаха.

1.1.4 Драгоценные, полудрагоценные и поделочные камни на основе алюмосиликатов

Большое число природных алюмосиликатов находит применение в ювелирной промышленности в качестве драгоценных, полудрагоценных и поделочных материалов (камней). Образцы наиболее известных пород из этой группы представлены на рисунке 1.4.

Берилл Топаз Гранат

Лазурит Благородная шпинель Танзанит

Рисунок 1.4 – Образцы пород алюмосиликатов, нашедших применение в качестве драгоценных камней

Бери́лл. Химический состав берилла – $Al_2[Be_3(Si_6O_{18})]$, что соответствует 14 % оксида бериллия, 19 % оксида алюминия 67 % диоксида кремния. Кристаллы берилла и украшения из него показаны на рисунке 1.5.

Некоторые из разновидностей берилла относятся к драгоценным камням. Ярко-зеленую разновидность берилла называют изумруд. Изумруд (смарагд, англ. Smaragd) ценится в качестве ювелирного камня самого высокого класса,

наряду с алмазом, рубином и сапфиром. Твёрдость берилла по шкале Мооса 7,5 - 8, плотность 2,67 - 2,76 г/см³, кислотами не разлагается.

В зависимости от цвета различают 11 разновидностей, имеющих свои названия: тёмно-синий, голубой, зеленовато-голубой, красный (также называют «красным изумрудом»); гелиодор – жёлтый др.

а б в г

Рисунок 1.5 – Кристаллы берилла – а, б и украшения из берилла – в (гелиодор) и г - (изумруд)

Прозрачные разновидности берилла используются как ювелирные (драгоценные) камни.

Обычный берилл непрозрачен, белого или серого цвета, распространён довольно широко, и в случаях, когда находится в больших скоплениях, добывается как руда для получения бериллия.

Лазурит. $(Na,Ca)_8(AlSiO_4)_6(SO_4,S,Cl)_2$ Перетёртый лазурит является натуральным красителем ультрамарин, также называемый ляпис-лазурь. В восточной живописи пигмент стал использоваться гораздо раньше, чем в Европе. Например, ультрамарин широко использовался в росписях китайских и афганских храмов вдоль Шёлкового пути. Ультрамарин использовался и в византийских рукописях уже в VII в.

В живописи натуральный ультрамарин использовался до конца 20-х гг. XIX в., когда был вытеснен дешёвым искусственным ультрамарином, приз за изобретение которого был получен французом Гиме в 1928 г. в Тулузе. Почти одновременно сходные способы производства ультрамарина были внедрены и в других странах.

Из лазурита изготовлена, например ручка гербовой печати президента Украины. Образцы породы и украшения из лазурита показаны на рисунке 1.6.

Шпинель. Состав (%): MgO – 28,2; Al_2O_3 – 71,8. Твёрдость по шкале Мооса – 8. Удельный вес 3,5 – 4,1 г/см³. Бесцветный, красный, розовый, голубой, зелёный, фиолетовый, жёлтый. Размером кристаллы обычно не велики, но иногда встречаются более 0,3 м длиной, весом около 16 кг (Южный Урал, Северная Америка).

а б в

Рисунок 1.6 – Лазурит: а и б – куски породы, в - украшения

Применительно к ювелирному искусству, упоминания достойны только красная и синяя разновидности шпинели. Кристаллы шпинели и украшения из нее показаны на рисунке 1.7.

а б в г

Рисунок 1.7 – Кристаллы шпинели – а, и украшения из нее – б - г

Красный шпинель - очень красивый и относительно редкий камень, лучшие образцы которого достойно соперничают с рубином, тем более что окрашены оба с помощью хрома. (Знаменитый рубин "Черный принц" из короны Британской империи оказался шпинелем, см. рисунок 1.10, в.)

Искусственные шпинели, встречающиеся достаточно часто, похожи и на рубины, и на сапфиры. Кроме того, стоит иметь в виду, что бесцветный искусственный шпинель часто используется в качестве имитации бриллианта, поскольку обладает кубической кристаллической решеткой и одиночной рефракцией, как и бриллиант.

Гранат - группа минералов, представляющих смеси двух изоморфных рядов: $R^{2+}3Al_2(SiO_4)_3$ и $Ca_3R^{3+}2(SiO_4)_3$, где R^{2+} – Mg, Fe, Mn, Ca; R^{3+} – Al, Fe, Cr. камни. Твёрдость 7, плотность 3,47 – 3,83 г/см³. Гранат один из самых древнейших драгоценных камней в мире, известный уже тысячи лет назад, получил своё название от древних греков из-за сходства этого минерала с гранатовыми косточками. Использование гранатов, как драгоценных камней прослеживается еще в Древнем Египте в 3100 г. до н.э. Гранаты с древних времен широко используются как абразив.

Гранат может быть розового, красного, фиолетового, оранжевого, желтого, зеленого цвета, а также бесцветные, даже черный. Самый распространенный цвет гранатов – красновато-коричневый.

Кристалл граната и украшения из него показаны на рисунке 1.8.

а б в

Рисунок 1.8 – Кристалл граната и украшения из него б и в

Гранаты можно найти в самых разнообразных местах земного шара. Большинство гранатов сегодняшних поставок родом из Африки.

Топаз. Химический состав - водный силикат алюминия $Al_2[SiO_4](F,OH)_2$ с примесью Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti, Cr, V. Твёрдость по шкале Мооса – 8, плотность 3,49 – 3,57 г/см³. Название Топаз (по острову Топазион – ныне Зебергед – в Красном море). Цвет разнообразный, от небесно-голубого и золотисто-желтого до фиолетово-красного, нередки бесцветные прозрачные кристаллы, а порой и многоцветные (полихромные). Обычно топаз в природе встречается в виде кристаллов и кристаллических групп (от подобных скоплений кварца его отличает прежде всего высокая твердость). Некоторые кристаллы топаза достигают гигантских размеров; крупнейший образец был найден в Бразилии (масса 117 кг, размеры 82 × 37 см). Добываются они также на Урале и в Восточном Забайкалье. Топаз относится к распространенным минералам и, несмотря на его превосходный внешний вид (рисунок 1.9) (после соответствующей обработки) ценится не очень высоко.

В прошлом, когда технология обработки твердых камней не была разработана, а многие топазовые месторождения не были еще обнаружены, этот камень ценился очень высоко. Бесцветные топазы порой принимались за алмазы (или выдавались за таковые). Так, в короне португальских королей появился крупный «алмаз» в 1680 каратов, найденный в Бразилии в 1740 году и позже «разжалованный» в топаз.

Наиболее ценятся розовые, темно- желтые, голубые топазы. Многоцветность разновидностей топаза привели к тому, что под этим названием могут быть проданы разные камни: кварц, циркон, цитрин, корунд. Получены искусственные топазы, однако естественные камни обходятся дешевле.

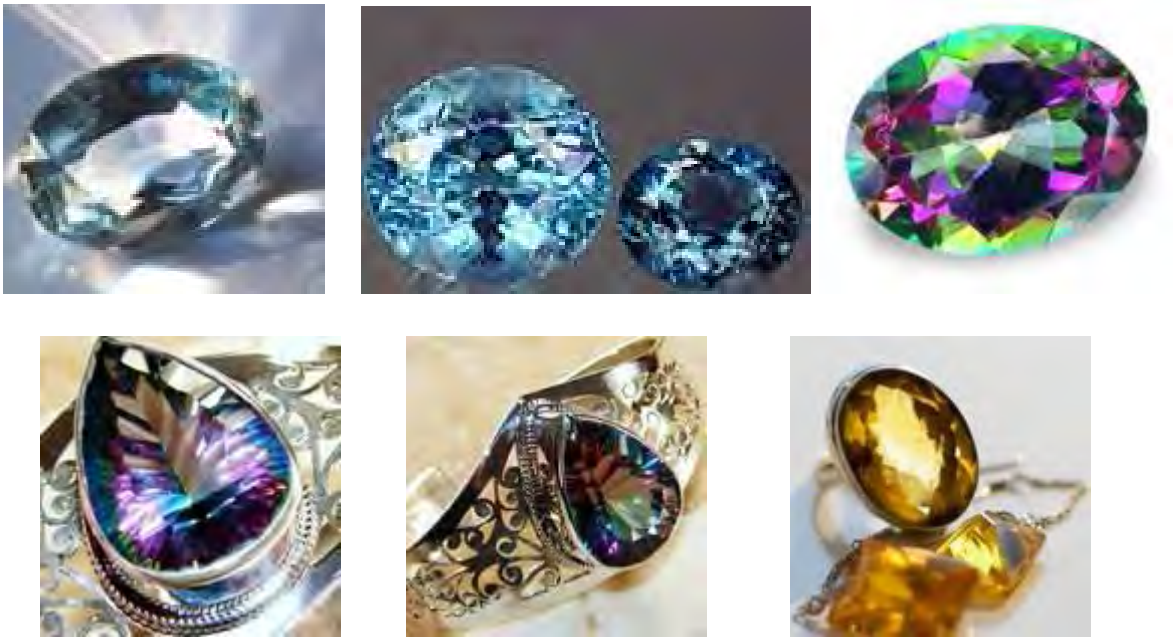


Рисунок 1.9 – Ювелирные украшения, изготовленные из топазов

1.2 Минералы на основе окислов алюминия

Рубин (лат. – красный яхонт), Al_2O_3 – минерал, разновидность корунда, относится к классу окислов. Твёрдость – 9 по шкале Мооса, плотность 3,97 – 4,05 г/см³. От красной шпинели отличим по форме кристаллов, в иных случаях – с большим трудом, напр. под микроскопом. Красную окраску придаёт примесь хрома. Красные корунды называются рубинами, синие – сапфирами.

Рубины ценились выше равных по размеру изумрудов и алмазов. Их называли по-разному: яхонты, карбункулы, антраксы и нередко причисляли к ним другие ярко-красные самоцветы. Сравнительно поздно выяснилось, что подлинные рубины – это просто окись алюминия в виде прозрачных красных кристаллов.

Веками сходные по цвету рубины и шпинели, а также розовые турмалины и алые гранаты назывались одинаково – рубинами. Это вызывало немало недоразумений, например, в старых русских торговых книгах давался верный совет различать ярко-красные камни по твердости, отдавая безусловное предпочтение самым твердым.

Как уже отмечалось ранее рубин «Черный принц» (прозвище сына короля Эдуарда III) оказался шпинелью, хотя это не помешало ему занять почетное место на имперской короне Британии – «в центре переднего креста» (рисунок 1.10, в).

а б в г

Рисунок 1.10 – Ископаемый кристалл рубина – а и украшения из рубинов – б – г

В 1885 году на европейском ювелирном рынке появились так называемые «восстановленные камни» – крупные рубины, сплавленные в горнах из более мелких (правда, и качество их – густота окраски, игра света – оказалось посредственным). В конце 19 в Париже в лаборатории впервые был осуществлен успешный синтез искусственных рубинов, по своим свойствам не отличающихся от естественных.

Синтетические рубины находят применение в промышленности в устройстве лазеров и в качестве "камней" в часовых механизмах.

1.3 Минералы на основе окислов кремния. Кварц

Химическая формула: SiO_2 (диоксид кремния). Твёрдость по шкале Мооса – 7. Плотность 2,6 – 2,65 г/см³. Цвет коричневый, бесцветный, фиолетовый, серый, жёлтый. Растворяется в плавиковой кислоте и расплавах щёлочей. Температура плавления 1713 – 1728 °С (из-за высокой вязкости расплава определение температуры плавления затруднено, существуют различные данные). Диэлектрик и пьезоэлектрик.

Слово «кварц» произошло от немецкого Quarz, что значит «твёрдый». Кварц – один из самых распространённых минералов в земной коре. Свободное содержание в земной коре 12 %. Входит в состав других минералов в виде смесей и силикатов. В общей сложности массовая доля кварца в земной коре более 60 %. Бывают чистые кварцевые пески, хотя чаще этот минерал встречается в виде примесей. Есть прочнейшие горные породы – кварциты; очень много кварца в гранитах. Встречается в виде сплошных масс и хорошо образованных кристаллов размером от нескольких миллиметров до нескольких метров (описан кристалл длиной 7,5 м).

Характерные кристаллы кварца, выделенные из горных пород, показаны на рисунке 1.11.

а б

в г

д е ж

Рисунок 1.11 – Характерные кристаллы кварца, выделенные из горной породы а – д – бесцветные кристаллы (горный хрусталь), е – друза кварца, обросшая кальцитом, ж – аметист

В крови и плазме человека концентрация кремнезёма составляет 0,001 % по массе. Основная масса кварц находится в виде обломков различной формы и размеров (галька и песок). В чистом виде кварц бесцветен или имеет белую окраску из-за внутренних трещин и кристаллических дефектов. Элементы-примеси и микроскопические включения других минералов, преимущественно

оксидов железа, придают ему самую разнообразную окраску. Среди цветовых разновидностей кварца – почти чёрный морион, фиолетовый аметист, жёлтый цитрин и т. д. Искусственным кристаллам придают также зелёную (очень редка в природе) и голубую (природных аналогов нет) окраску.

Кварц относится к группе стеклообразующих оксидов, то есть, склонен к образованию переохлаждённого расплава – стекла. Обладает развитым полиморфизмом. Кристаллы – шестигранные призмы. На гранях призмы характерна поперечная штриховка. Аморфный кварц – природное кварцевое стекло.

Минералы кварца имеют около 20 разновидностей, отличающихся по цвету, самые известные из них агат, аметист, горный хрусталь, кремень, халцедон, опал, оникс, яшма.

Условия образования в природе. Кварц непосредственно кристаллизуется из магмы, широко распространён в осадочных толщах, часто находится в известняках, доломитах и др. породах. При выветривании в поверхностных условиях кварц устойчив, накапливается в россыпях в виде окатанной гальки. Кварц является основным минералом песков и песчаников. В промышленности имеет место синтез кварца. Преимуществом синтетических кристаллов кварца для промышленности является большая однородность по примесям, более высокая химическая чистота. Также преимуществом метода синтеза является то, что результатом выращивания являются монокристаллы, которые по своим свойствам более пригодны для использования в качестве пьезооптического кварца, чем широко распространённые в природе сдвойникованные кристаллы. Для ювелирной промышленности метод синтеза также является немаловажным, так как позволяет получать кварц практически любых цветов, самой разной насыщенности, при необходимости даже с переходами одной окраски в другую. Выращивают даже не существующий в природе синий кварц. Синтетический кварцевый кристалл показан на рисунке 1.12.

Яшма. Яшма (от перс. «иашм») – непрозрачный тонкокристаллический кварц с многочисленными примесями, окрашенный в красные, желтые, зеленые, бурые цвета, нередко образующие замечательные узоры, абстрактные картины или подобия сюжетных композиций. Яшма представляет собой горную породу, художественный материал, ее отличает высокая прочность, красота рисунков, огромные запасы и крупные размеры монолитов.

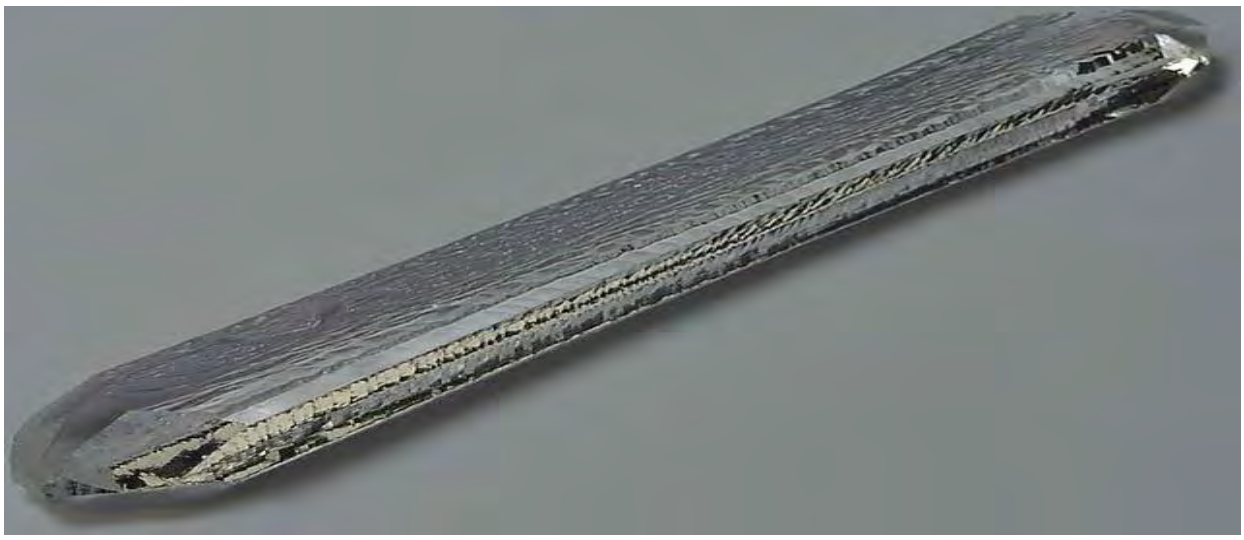


Рисунок 1.12 – Синтетический кварцевый кристалл, выращенный гидротермальным методом

Все тона, кроме чисто синего, встречаются в яшме и, переплетаясь, образуют причудливые узоры. Обычные цвета яшмы – красный и зеленый, но к ним присоединяются черный, желтый, бурый, оранжевый, серо-фиолетовый, голубовато-зеленый и другие. Ювелирные изделия из яшмы показаны на рисунке 1.13.

Рисунок 1.13 – Ювелирные изделия из яшмы

Опал (от санскритского «упала» – самоцвет, драгоценный камень) – гидроокись кремния, можно сказать, кварц, содержащий в своей структуре воду и находящийся в аморфном состоянии.

Цвет опала зависит от примесей: от бесцветного или снежно- белого и золотисто-желтого до зеленого, красного, бурого, голубого, оранжевого, черного. В ювелирном деле используются опалы, которые отличаются радужной игрой цвета – опалесценцией полупрозрачных разновидностей.

Обычно опал встречается в виде натеков, сплошных скоплений плотных масс, напоминающих стекло, а также в виде сталактитов.

В древности этот камень ценился очень высоко. Плиний рассказал историю о том, что благородный опал римского сенатора Нонния возбудил зависть императора Антония. Свой камень сенатор не соглашался продать. Тогда император приговорил владельца прекрасного камня к изгнанию. Нонний предпочел покинуть Рим и оставить свой пост, сохранив при себе опал.

Спрос на опалы превышал предложение, чем и воспользовались жулики. Нет камня, который мошенники подделывали бы с большим искусством, чем этот. Единственным средством, позволяющим выявить обман, является солнечный свет. Если поддельный опал (изготовленный из стекла) взять большим и указательным пальцами, то он обнаруживает одну и ту же окраску по всей поверхности камня и не излучает сияния, а истинный опал излучает последовательно различные яркие лучи, окраска его постоянно меняется. Украшения из опала показаны на рисунке 1. 14.

Рисунок 1. 14 – Украшения из опала

Техногенные опалы удалось синтезировать гораздо позднее, чем большинство других драгоценных камней.

Оникс. Ónикс (древнегреч. – печаль, также ноготь) – халцедоновая (волокнистая) разновидность кварца, в котором незначительные по количеству примеси создают плоскопараллельные окрашенные слои. Формула: SiO_2. Блеск: стеклянный, прозрачность – просвечивает на глубину 3 – 4 см, твёрдость по минералогической шкале Мосса 3 – 3,5, плотность 2,65 – 2,667 г/см³.

По окраске слоев выделяют: оникс арабский (или собственно оникс) – слои черные и белые; карнеолоникс – красные и белые; сардоникс – бурые и белые; халцедононикс – серые и белые; ониксовый агат – серого цвета различных оттенков (рисунок 1.16), эта разновидность выделяется редко. У агата прозрачные серые или голубые лентообразные слои чередуются с белыми полупрозрачными или непрозрачными. Наличие этих слоев является следствием включений кальцитов и других примесей.

Оникс использовался с доисторических времён для изготовления небольших резных художественных изделий, печатей. Это один из наиболее ценных поделочных камней. Кальцитовые (мраморный и др.) виды ониксов широко распространены и относятся к наиболее доступным и недорогим декоративно-поделочным материалам, которые используются в серийных бытовых и крупных изделиях: ониксовые вазы, шкатулки, подсвечники, столешницы. Применяется также в мозаике и облицовке. Изделия из оникса показаны на рисунке 1.15.

Рисунок 1.15 – Изделия из оникса

По легенде в Иерусалиме в храме Соломона стены не имели окон, но пропускали достаточно света, будучи сделанными из этого камня.

Цвет оникса изменяется от светло – до темно-коричневого. У оникса известны прозрачные разновидности, которые просвечивают на глубину до 3-4 см и имеют замечательный тонкий рисунок в виде розовых и золотисто-коричневых чередующихся полос.

Рисунок 1.16 – Образцы кристаллов агата

Ониксы известны и широко используются с древности - они неоднократно упоминаются в Библии. Большой потир (церковная чаша для причастия), выточенный из оникса, хранится в Успенском соборе Московского Кремля, Он был привезен из Рима в Новгород в 1106 году и захвачен Иваном Грозным при взятии Новгорода.

Практическое значение и применение кварца. Кварц используется в оптических приборах, в генераторах ультразвука, в телефонной и радиоаппаратуре (как пьезоэлектрик), в электронных приборах («кварцем» в техническом сленге иногда называют кварцевый резонатор – компонент устройств, для стабилизации частоты электронных генераторов). В больших количествах потребляется стекольной и керамической промышленностью (горный хрусталь и чистый кварцевый песок)

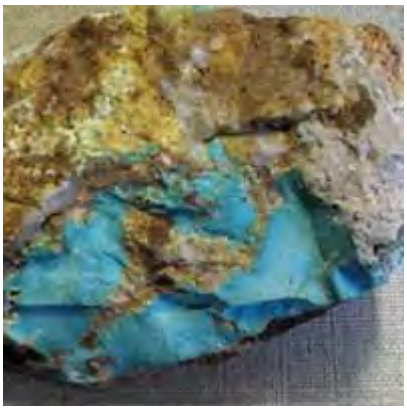
Также применяется в производстве кремнезёмистых огнеупоров и кварцевого стекла. Многие разновидности используются в ювелирном деле.

Рисунок 1.17 – Кварц на почтовой марке, 2009 г.

1.4 Минералы на основе окислов фосфора

Бирюза. Формула: $CuAl_6(OH)_2[PO_4]\cdot 4H_2O$ водный фосфат меди и алюминия нередко с железом, присутствие которого придает минералу зеленоватый или желто-зеленый оттенок. Цвет голубой, светло-синий, сине-зелёный, зелёный, часто с бурыми пятнами, непрозрачен. Твёрдость по шкале Мооса 5 – 6. Плотность 2,6 – 2,8 г/см³. Наиболее ценится бирюза небесно-голубого до зеленовато-синего цвета. Бирюзу можно получить искусственно, соединяя при температуре кипения воды малахит, водную окись глинозема и фосфорную кислоту.

Бирюза известна с глубокой древности. Ее издавна добывали на Ближнем Востоке, в Средней Азии. Здесь же она приобрела огромную популярность. Самородные камни и украшения из бюризы показаны на рисунке 1.18.



а

б

в

г

д

е

Рисунок 1.18 – Самородные камни – а – г и украшения из бирюзы

Название этого минерала, по мнению большинства исследователей, происходит от персидского «пироз» или «фероза» – «победа», «победитель».

Бирюзу считали драгоценным камнем более пяти тысяч лет назад и магическим талисманом народы, обитавшие вдали от Египта и Персии – в Китае, в империи ацтеков (в Древней Мексике). В захоронениях ацтеков обнаружены тысячи изделий из этого камня.

Древнейшие бирюзовые копи находятся в западной части Синайского полуострова где уже несколько тысячелетий добываются ее лучшие его сорта.

Они активно разрабатывались со времен египетских фараонов. Одновременно здесь добывали и медь. Интересно, что на Синайском полуострове бирюза, не пользовалась популярностью и не ценилась так, как в Египте. Среди священных камней здесь для нее не нашлось места.

Жителей Древнего Египта бирюза привлекала своим редкостным голубовато- и зеленовато-синим цветом из-за редкости и дороговизны соответствующих красок. В средние века мода на бирюзу охватила все мусульманские страны.

Апатит (от др.-греч. «обманываю») – минерал класса фосфатов, как правило, бледно-зеленоватого, голубого, желто-зеленого или розового цвета со стеклянным блеском. Химический состав – содержание (в %): CaO: 53 – 56; P_2O_5: 41; F: до 3,8 (фторапатит); Cl: до 6,8 (хлорапатит); часто отмечаются примеси марганца, железа, стронция, алюминия, тория, редких земель, карбонатной группы – CO_2. Общая формула $Ca_5[PO_4]_3(F, Cl, OH)$ фосфат кальция, содержащий фтор, хлор, воду.

Цвет: белый, зеленый, сине-зеленый, голубой, фиолетовый, редко красный. Прозрачный, просвечивающий до непрозрачного. Твёрдость по минералогической шкале Мооса – 5. По внешнему виду напоминает некоторые драгоценные и полудрагоценные камни, резко отличаясь от них малой твердостью (его царапает стекло, сталь).

Часто встречается в виде призматических кристаллов и игл, реже отмечаются короткостолбчатые или таблитчатые кристаллы. В осадочных породах распространены конкреции тонковолокнистого строения – фосфориты.

В качестве коллекционного материала используются ограненные полупрозрачные и прозрачные кристаллы апатита – отдельные и вросшие в породу. Кристаллы такого же облика встречаются в нефелин-полевошпатовых жилах Хибин (Кольский полуостров).

Апатит – главная неорганическая составляющая отложений на стенках сосудов человека. Существует гипотеза, что в основе старения человеческого организма лежит накопление в тканях гидроксилапатита $Ca_5(PO_4)_3OH$, образующегося в процессе жизнедеятельности организма.

Апатит является сырьём для производства фосфорных удобрений, фосфора и фосфорной кислоты, его применяют в черной и цветной металлургии, в производстве керамики и стекла, а также в текстильной, керамической и ряде других. Апатит используют ювелиры. Ювелирные апатиты имеют небольшие размеры – обычно до 5 карат, изредка до 20 карат. Самый крупный кристалл апатита ювелирного качества был найден в Кении и весил 147 карат. Природные кристаллы апатита и украшения из них показаны на рисунке 1.19.

Промышленные залежи апатита редки. Крупнейшее в мире месторождение – Хибинское на Кольском полуострове в России, где добывают апатитонефелиновую руду, состоящую из фторапатита и нефелина. Крупные хорошо образованные кристаллы апатита известны в Забайкалье. Месторождения апатита известны также в Бразилии, Мексике, США, Чили, ЮАР, Финляндии, Испании, Норвегии и других районах мира.

а

б

в

г

д

Рисунок 1.19 – Природные кристаллы апатита – а, б и украшения из них – г, д

Вопросы для повторения материала по главе 1

1. Какая доля затрат ложится на стоимость материалов при изготовлении продукции машиностроения?
2. Какие материалы относят к неметаллическим?
3. Назовите основные химические элементы и минералы преобладающие в земной коре и используемые для производства минеральных материалов.
4. Из каких химических элементов состоят наиболее используемые человеком минеральные материалы?
5. Из каких химических соединений состоит каолин? Назовите его основные свойства и области применения в быту и промышленности.
6. Назовите основные минералы, входящие в группу полевых шпатов, их свойства и применение.
7. Дайте краткую характеристику минералу «Кварц», назовите его состав, свойства, применение, основные разновидности.
8. Назовите основные минералы, содержащие фосфор, их свойства, применение.
9. Назовите минералы, относящиеся к группе драгоценных и полудрагоценных камней, нашедших широкое применение в технике. Укажите их состав и свойства.
10. Назовите состав, свойства и применение в промышленности минерала «апатит».

ГЛАВА 2. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ ИСКОПАЕМЫХ МИНЕРАЛОВ

2.1 Слюда

Слюда - или слуда, (от слова слой) слоистое, в чистом виде как стекло прозрачное ископаемое, идущее в дело вместо стекла. Слюды – это минералы, относящиеся к алюмосиликатам слоистой структуры.

Они характеризуются способностью расщепляться на очень тонкие листочки с ровной или гладкой поверхностью (рисунок 2.1, ж). Слюды делятся на природные и синтетические.

Слюды могут быть классифицированы следующим образом:

- 1 группа – мусковиты, фенгит, лепидолит $(OH, F)_2\ WY_2\ (Z_4O_{10})$;
- 2 группа – биотиты, цинвальдит $(OH, F)_2\ WY_3\ (Z_4O_{10})$;
- 3 группа – парагонит $(OH, F)_2\ XY_{2\text{-}3}\ (Z_4O_{10})$,

где X – межпакетные катионы Na+, Ca^{2+} с ионным радиусом около 1 Å; Y – катионы Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Ti^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+} и другие в четверной координации с ионным радиусом около 0,75 Å; Z – катионы Si^{4+}, Al^{3+} в четверной координации с ионным радиусом 0,4 Å; W – межпакетные катионы K^{+}, Ba^{2+} с ионным радиусом 1,3 Å.

Логопит $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$ и мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, обладающие высокими электроизоляционными свойствами, добываются в виде монокристаллов и после соответствующей обработки используются для изготовления листовой слюды, слюдяного порошка и слюдяных изделий на полимерных и стекловидных связках.

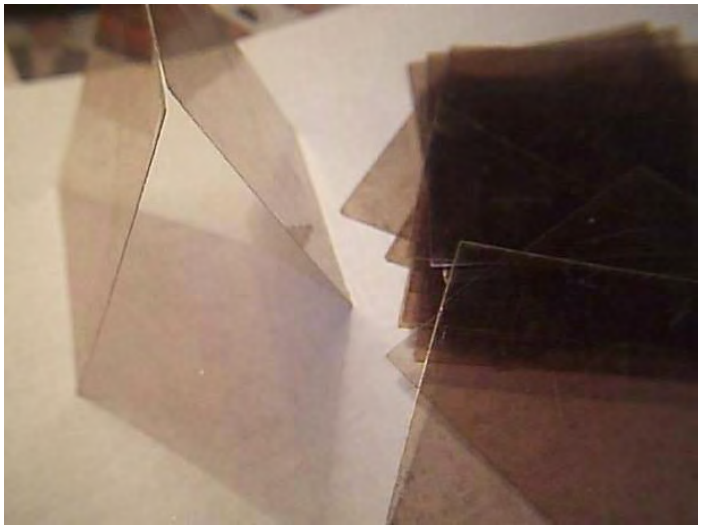
Лепидолит $KLi_2Al\ [Si_4O_{10}]\ (F,OH)^2$ и цинвальдит $KLiFeAl\ [Si_3AlO_{10}]\ (OH, F)_2$ являются исходным сырьём для получения лития и его солей.

Слюды, отличающиеся повышенным содержанием воды в межпакетных промежутках, носят название гидрослюд; их представителями являются гидромусковит $K_4Al_2\ [AlSi_3O_{10}]\ (OH)_2 \cdot n\ H_2O$ и вермикулит $(Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+})_3\ [(Si, Al)_4O_{10}]\ (OH)_2 \cdot n\ H_2O$. При нагревании гидрослюды резко увеличиваются в объёме в направлении, нормальном к плоскости спайности, за счёт выделения воды между кремнекислородными пакетами. «Вспученный» вермикулит (объёмный вес 0,1 г/см^3) применяют для изготовления теплоизоляционных изделий и засыпок.

Слюды синтетические – это искусственно синтезированные минералы из класса слюды, в которых гидроксил заменён ионом фтора. Исходным материалом для получения синтетической слюды служат MgO, Al_2O_3, SiO_2 или природное сырьё, содержащее указанные окислы. Фтор в шихту вводят в виде KF, MgF_2, AlF_3 или в виде кремнефторидов. Шихту плавят при температуре, превышающей температуру плавления синтетической слюды на 50 – 100 °С.

а б в

г д е



ж

Рисунок 2.1 – Природные кристаллы – а – е и пластинки слюды – ж

По устойчивости при нагреве, газовыделению в вакууме, пробивному напряжению и оптическим свойствам синтетические слюды значительно превосходят природные.

Все эти минералы очень схожи, хотя содержат различные металлы. Они бывают бесцветными, желтыми, зелеными, красными, коричневыми и

черными. Сравнительные свойства природных и синтетических слюд приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Сравнительные свойства природных и синтетических слюд

Характеристика	природных	синтетических
Плотность, г/см^3	2, 6 – 2, 8	2, 6 – 2, 8
Гигроскопичность, %	0, 02 – 0, 65	0, 01 – 0, 2
Водопоглощение, %	0, 3 – 4, 5	0, 4 – 2, 0
Термостойкость, °С	400 – 700	1100
Усилие расщепления, кг/см^2	1, 4	1, 7 – 2, 0
Коэффициент термического расширения ($\alpha \times 10^{-6}$)	19, 8	19, 9
Светопоглощение от 300 до 5000, ммк	сильное при 280 и 2800	практически прозрачна
Диэлектрическая проницаемость при 20 °С	7, 2 – 7, 5	6, 7
при 300 °С	20	7
при 400 °С	55	-
Удельное объёмное сопротивление, ом·см при 20 °С	1014 – 1016	1016 – 1017
при 300 °С	1012	1013
Пробивное напряжение, кВ: при толщине 20 мк	4, 0	5, 5
при толщине 50 мк	5, 0	7, 5

Хорошо обрабатываемая искусственная листовая слюда может быть получена из фторсиликатного расплава при его медленном охлаждении (со скоростью 0,5 °С/час и ниже). Мелкозернистую слюду применяют для изготовления слюдокерамики и других материалов подобного рода.

Слюда залегает в горных породах в земной коре. Они входят в состав пород вулканического происхождения, которые образовались при остывании расплавленной лавы.

Слюду добывают в шахтах. Наиболее важными районами по добыче слюды являются США, Канада, Индия, Мадагаскар, Россия, Бразилия и Южная Африка.

Для использования слюду расслаивают и разрезают на требуемые куски. Слюда – хороший изолятор, она не проводит тепло и электричество. Слюда широко используется в производстве электрооборудования и огнестойких материалов. Слюда имеется в утюге и других электроприборах. До изобретения стекла в окна вставляли слюду.

2.2 Гранит

Гранит представляет собой магматическую горную породу зернистой структуры, которая и дала название камню: в переводе с итальянского, granum означает «зерно». Большую часть (около 60 %) гранита составляет полевой шпат – ортоклаз и плагиоклаз, 20 – 30 % приходится на кварц, а все остальное –

слюды – биотит, мусковит и, иногда, роговая обманка. Граниты очень широко распространены в континентальной земной коре. Плотность гранита – 2600 кг/м³, прочность на сжатие до 300 МПа. Цвет – серо-розовый, черный, жёлто-серый.

По сравнению с мрамором и ониксом по структуре более однородный, а по прочности и морозостойкости гранит превышает их.

Гранит - красивый природный камень, он подходит как для внутренней и наружной отделки помещения, так и для ландшафтного дизайна.

Граниты играют огромную роль в строении коры континентов Земли. Но в отличие от магматических пород основного состава, аналоги которых распространены на Луне и планетах земной группы, о существовании гранитов на других планетах солнечной системы имеются лишь косвенные признаки. Так имеются косвенные признаки существования гранитов на Венере. Среди геологов существует выражение «Гранит – визитная карточка Земли».

Разновидности гранитов. По особенностям минерального состава среди гранитов выделяются следующие разновидности:

Плагиогранит – светло-серый гранит с преобладанием плагиоклаза и незначительном содержании калиево-натриевого полевого шпата, придающего гранитам розовато-красную окраску.

Аляскит – розовый гранит с резким преобладанием калиево-натриевого полевого шпата с малым количеством темноцветных минералов. При выветривании гранитов из полевых шпатов образуется каолин и другие глинистые минералы, кварц обычно остаётся неизменным, а слюды желтеют и часто называются «кошачьим золотом».

а б

Рисунок 2.2 – Структура поверхности образцов гранита различных месторождений – а, и гранитные скалы – б

Граниты и полезные ископаемые. С гранитами связаны месторождения Sn, W, Mo, Li, Be, B, Rb, Bi, Ta, Au. Эти элементы концентрируются в поздних порциях гранитного расплава и в постмагматическом флюиде.

Применение. Гранит является одной из самых плотных, твёрдых и прочных пород. Используется в строительстве в качестве облицовочного материала. В интерьере гранит применяется также для отделки стен, лестниц,

создания столешниц и колонн, украшение лестничных маршей балясинами из гранита, создания вазонов, облицовки каминов и фонтанов. Используется для изготовления памятников и на гранитный щебень. На рисунке 2.3 показан древнеегипетский саркофаг из гранита.

Рисунок 2.3 – Древнеегипетский саркофаг из гранита

Кроме того, гранит имеет низкое водопоглощение и высокую устойчивость к морозу и загрязнениям. Вот почему он оптимален для мощения как внутри помещения, так и снаружи. Однако стоит помнить, что такое помещение будет иметь несколько более высокий радиационный фон, в связи с чем не рекомендуется облицовывать некоторыми видами гранита жилые помещения. Более того, некоторые виды гранита рассматриваются как перспективное сырье для добычи природного урана.

2.3 Мрамор

Мрамор – один из самых «живописных» материалов по своей природной структуре. Это, как холст, на котором природа рисует на мраморном «полотне» на свое усмотрение замысловатые, а иногда и не очень «пейзажи».

В переводе с древнегреческого мрамор – «блестящий, сияющий камень». Так оно и есть: благодаря превосходным свойствам мрамора поддаваться полировке, он лучше проявляет свою структуру и становится наиболее ярким, насыщенным.

Мрамор – это известняк и доломит, образовавшиеся в результате перекристаллизации. В итоге получилась кристаллически-зернистая горная порода.

В цветных разновидностях мрамора обычно есть прожилки – заполненные природными цементами трещины, которые называются кальцитными жилками. Они и определяют узор камня. Разновидности узоров мрамора показаны на рисунке 2.4.

Мрамор применяется, чаще всего, для внутренней отделки помещения. Это «дизайнерский продукт» – полету творчества не будет предела. Что касается наружной отделки, то для этой цели больше подойдет гранит, поскольку у мрамора ниже морозостойкость (циклы замораживания-оттаивания).

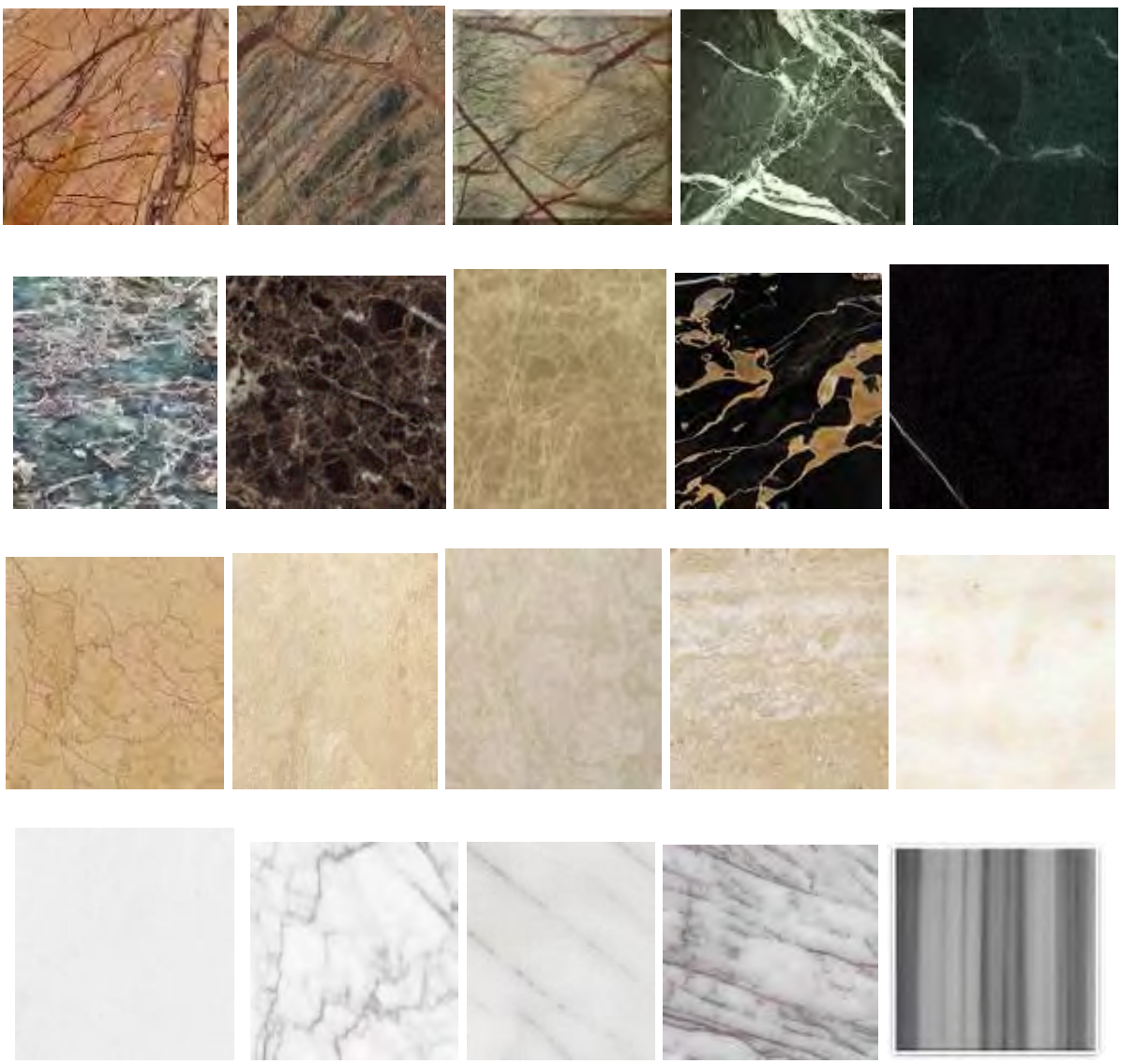


Рисунок 2.4 – Узоры поверхности натурального мрамора

2.4 Цеолит

Цеолиты – большая группа близких по составу и свойствам минералов, водные алюмосиликаты кальция и натрия из подкласса каркасных силикатов, со стеклянным или перламутровым блеском, известных своей способностью отдавать и вновь поглощать воду в зависимости от температуры и влажности. Другим важным свойством цеолитов является способность к ионному обмену – они способны селективно выделять и вновь впитывать различные вещества, а также обменивать катионы.

Цеолиты – минералы из группы водных алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных элементов с тетраэдрическим структурным каркасом, включающим полости (пустоты), занятые катионами и молекулами воды. В 1756 году Ф. Кронштедт обнаружил вспучивание (увеличение объема образца, сопровождающееся выделением воды при нагревании. Поэтому он и ввел термин "цеолит" (в переводе с греческого "кипящий камень"). Оказалось, что

подобным свойством обладают и другие минералы этого семейства, которые можно представить как кристаллический алюмосиликатный анион, заряд которого компенсируется катионами натрия, калия, кальция или магния. В отличие от кристаллогидратов, также выделяющих значительные количества воды при нагреве, цеолиты поглощают и выделяют не только воду, но и другие различные молекулы и без изменения кристаллической структуры. Микроскопически выделяют:

– волокнистые цеолиты – натролит, мезолит, томсонит, сколецит, ломонтит, гоннардит, эдингтонит, морденит, эрионит, жисмондин (абразит), феррьерит и другие;

– листоватые (или пластинчатые) цеолиты – стильбит, гейландит, брюстерит и другие;

– изометрические цеолиты – шабазит, филлипсит, гармотом, фоязит, гмелинит, дакиардит и другие.

На основе кристаллической структуры цеолитов возможна дальнейшая их систематизация.

Рисунок 2.6 – Образцы породы цеолита (монета в центре помещена для отображения масштаба)

Встречаются в вулканических породах, песчаниках, в трещинах и пустотах и кристаллических сланцев. Месторождения незначительны по объёму, но многочисленны и известны во всём мире.

Цеолиты получают также искусственно.

Химический состав цеолитов в обобщенном виде может быть представлен формулой: $M_{x/n}(AlO_2)_x \cdot (Si\ O_2)_y \cdot zH_2O$, где M – катионы с валентностью n (обычно это Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Si^{2+}, Mg^{2+}), z – число молекул воды, а отношение y/x может изменятся от 1 до 5 для различных видов цеолитов.

Лишенный воды цеолит представляет собой микропористую кристаллическую «губку», объем пор в которой составляет до 50 % объема каркаса цеолита. Такая «губка», имеющая диаметр входных отверстий от 0,3 до 1 нм (в зависимости от вида цеолита) является высокоактивным адсорбентом. Диаметр входных отверстий «губки» имеет строго определенные размеры. В связи с этим происходит так называемый молекулярно-ситовый отбор при сорбции молекул из газа в жидкости. Свойства цеолитов позволяют разделять молекулярные смеси даже в тех случаях, когда разница в размерах молекул составляет 10 – 20 пм.

Ионным обменом на цеолитах удается выделять ионы, извлечение которых другим методом часто представляет большую сложность. Ионоситовый эффект позволяет адсорбировать из газовых и жидких систем пары азота, CO_2, SO_2,

H_2S, Cl_2, NH_3. Установлена способность цеолитов адсорбировать радиоактивные ионы цезия из растворов, удалять NH_4^+ из сточных вод и водоемов, извлекать ионы Cu, Pb, Zn, Cd, Ba, Co, Ag и других металлов из промышленных сточных вод, очищать природные газы. Емкость поглощения цеолитов в 30 раз выше, чем у ионообменных смол, дерново-подзолистой и лесной почвой.

Применение. Искусственно синтезированные цеолиты (пермутиты) находят широкое применение в водоочистительных приборах как адсорбенты, ионообменники, молекулярные сита; применяют в качестве доноров и акцепторов электронов. Также цеолиты получили весьма широкое применение как катализаторы многих процессов нефтехимии и нефтепереработки и как гетерогенные катализаторы. Широко используются в аналитической химии в качестве цеолит-модифицированных электродов; для обнаружения газов; для разделительных и концентрационных методов. Кроме того, применяется как наполнитель для кошачьего туалета.

Внесение в почву цеолитов дает двойную выгоду: обеспечение длительного действия внесенного удобрения (эффект пролонгирования) и предотвращение вымывания питательных веществ. Это вызвано тем, что цеолиты характеризуются значительным суммарным объемом пор и способны к ионному обмену питательных веществ удобрений.

Применение клиноптилолита не только способствует росту урожайности, но и улучшает всхожесть семян, повышает устойчивость растений к заболеваниям. Увеличение урожайности при внесении в почву клиноптилолита объясняется его повышенным сродством к крупным катионам калия аммония. Клиноптилолит длительное время удерживает в почве дополнительное количество воды, что особенно актуально для засушливых регионов.

Цеолиты используются в качестве носителя пестицидов. Клиноптилолит применяют также для оптимизации кислотности песчаных, заливных, вулканических и дерново-подзолистых почв, для предотвращения слеживания минеральных удобрений в процессе хранения.

Свойства цеолитов, на 60 – 75 % состоящих из SiO_2, во многом аналогичны свойствам кремнезема. Вероятно, при внесении в почву важную роль наряду с обмениваемыми катионами играют и ионы кремния. На косвенную роль кремния указывают исследования с силикатными бактериями. В частности для повышения урожайности сельскохозяйственных культур предлагается вносить в почву цеолит, обработанный суспензией таких бактерий.

Многие результаты исследований с цеолитами внедрены в последние годы в животноводстве. Цеолиты используют при производстве комбикормов и концентратов, скармливаются скоту и птице как добавка к корму.

Клиноптилолиты являются особо ценной разновидностью цеолитов. Они широко распространены в природе и находят применение в сельском хозяйстве. Цеолит – пористый природный минерал, содержащий до 70 % клиноптилолита, а в качестве примесей – монтмориллонит, кварц, полевой шпат, опал, вулканическое стекло и т.д. Клиноптилолит – высококремнистый цеолит с соотношением кремнезема к глинозему от 3,5 до 10,5 и содержит в среднем

60% двуокиси кремния. У клиноптилолита диаметр входных окон в полости равен 0,4 нм.

Наблюдается постоянная избирательность к калию по сравнению с натрием, что лежит в основе извлечения калия из морской воды. Сорбция ионов NH^{4+} протекает с резкой избирательностью во всем интервале концентраций. Она активнее чем сорбция Ka^{+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Mg^{2+}. На клиноптилолите успешно поглощаются ионы Cu^{2}+, Zn^{2}+, Pl^{2}+, Co^{2}+, Mn^{2}+, Ni^{2}+, Fe^{2}+. В зависимости от месторождения наблюдается изменчивость соотношения Si/Al и состав обменных катионов. Низкокремниевые разновидности обогащены кальцием и часто содержат барий и стронций, по традиции их называют Са-клиноптилолитом.

Достаточная техническая прочность клиноптилолита, устойчивость к действию высоких температур, агрессивных сред и ионизирующих излучений, селективность к крупным катионам щелочных, щелочноземельных, редких, рассеянных и некоторых тяжелых металлов, поглощающая способность и ситовый эффект – все это обуславливает широкое использование минерала.

Адсорбционные и ионообменные свойства природных цеолитов и содержание в них значительного количества элементов питания растений, определяют применение их в растениеводстве, в частности в качестве сырья для производства субстратов.

Защита окружающей среды от загрязнения, водоочистка и водоподготовка. Цеолит сорбент, экологически чистый, превосходит активированный уголь, благодаря усиленной адсорбции и ионному обмену. Хорошо адсорбирует воду, устраняет неприятные запахи, используется для аквариумов, как наполнитель фильтров, пропадают сине-зеленые водоросли, повышается иммунитет рыб и амфибий, а также как осушитель воздуха и газов

Цеолит используется для повышения урожайности. Он прекрасно аэрирует почву, способствует развитию корневой системы, росту всего растения; удерживает в зоне корней достаточное количество воды – 40 – 70 % от своего веса, работает как резервуар хранения для удобрений – нитрата, фосфатов, калия, питательных веществ, наиболее важных компонентов для здоровья растения и его роста. Цеолит поглощает воду, действует как аэратор и естественное удобрение, экономит деньги и воду, а также количество поливок и удобрений.

Цеолит как полезное ископаемое имеет необычайно широкую сферу использования в промышленности и сельском хозяйстве. Они применяются в нефтехимии, как осушитель газов и сред, для очистки питьевых и техничских вод, для извлечения радионуклидов и обезжелезивания воды, в качестве катализатора, в строительстве, для улучшения почвы, в качестве удобрения, для подкормки животных, а также как дезодоратор животноводческих помещений, для туалетов котов и т.д.

Данные по ионообменным свойствам клиноптилолитов показывают, что они могут быть использованы для концентрирования и разделения крупных катионов щелочных, щелочноземельных, тяжелых и некоторых цветных металлов. При этом низкая стоимость природных цеолитов определяет

возможность их использования в сорбционных процессах, не предусматривающих регенерацию ионита.

Не менее важным является вопрос защиты окружающей среды от загрязнений отходами животноводческих комплексов и улучшение микроклимата животноводческих ферм. Так, применение цеолита в качестве подстилающего слоя существенно снижает концентрацию аммиака, сероводорода, меркаптанов, летучих аминов и других загрязняющих веществ. Кроме того, насыщенный стоками ферм цеолит, является комплексным органоминеральным удобрением длительного действия.

Уникальная ионообменная селективность в отношении радионуклидов и тяжелых металлов позволяет применять цеолиты для очистки сбросовых вод атомных электростанций от радиоизотопов. Ниже отмечены наиболее характерные примеры использования в конкретных областях производственной деятельности человека:

- сельское хозяйство (животноводство, птицеводство, рыбоводство, растениеводство, мелиорация, производство органоминеральных удобрений);
- пищевая промышленность (пищевые добавки, консервирование, очистка пищевых жидкостей);
- экология (улавливание газов, устранение запахов, очистка сточных вод, очистка водных бассейнов, оздоровление и восстановление почв);
- атомная промышленность (фильтрация и адсорбция, улавливание и удержание радионуклидов);
- строительство и стройматериалы (краски, лаки, керамический кирпич, теплозвукоизоляция, легкие перегородки, упрочнители цемента, огнеупорные перегородки, компонент вяжущих смесей, предотвращение слеживания стройматериалов);
- товары народного потребления (сухие духи, дезодоранты, ароматизаторы, осушители обуви, поглотители запахов, чистящие, моющие средства, средства борьбы с бытовыми насекомыми, наполнители для кошачьих и собачьих туалетов, фильтры для аквариумов);
- медицина (очистка инсулина, очистка крови, стоматология, лечение кожных заболеваний, желудочные препараты);
- нефтехимия (обессоливание и обезвоживание нефти, катализаторы);
- водоснабжение (очистка питьевой воды, очистка оборотных вод);
- химическая и газовая промышленность (химреактивы, фильтры, хроматография, осушка газов, пролонгатор действия химреактивов);
- целлюлозно-бумажная промышленность, пленочные материалы (упрочняющий наполнитель бумаги, упрочняющий наполнитель искусственной кожи, тарный картон для фруктов);
- энергетика (очистка и регенерация энергетических масел, подготовка воды для котлов и бойлеров).

2.5 Мел

Кальций – щелочноземельный элемент 2-й группы периодической системы. Кальций – 5-й наиболее часто встречающийся в любом живом организме элемент. Кальций – основная составляющая часть костей и зубов. Он также необходим для нормального функционирования мышц и нервов. Яичная скорлупа – идеальный источник кальция. Скорлупа куриного яйца, по данным исследований венгерских медиков, состоящая на 90% из известняка, является отличным средством для решения проблемы недостатка кальция. Именно кальций карбонат легко усваивается. А скорлупа, помимо всего прочего, содержит все необходимые для нашего организма микроэлементы, такие как медь, фтор, марганец, молибден, железо, фосфор, сера, кремний, цинк и другие.

Е170 (пищевая добавка – известняк, относящаяся к категории красителей) не столько краситель, сколько стабилизатор, препятствующий комкованию.

Соединения кальция известны с древних времен, однако до 17 в. об их природе ничего не знали. Египетские строительные растворы, которые использовались в пирамидах Гизы, были основаны на частично обезвоженном гипсе $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Он же является основой всей штукатурки в гробнице Тутанхамона. Римляне использовали строительный раствор из песка и извести (полученной при нагревании карбоната кальция $CaCO_3$): во влажном климате Италии он был более устойчив.

Рисунок 2.6 – Вид образца металла кальция

Название элемента – от латинского calx, calcis – известь («мягкий камень»). Кальций является пятым из наиболее распространенных в земной коре элементом и третьим по распространенности металлом (после алюминия и железа). На долю кальция приходится около 1,5 % от общего числа атомов земной коры.

Наиболее распространенными соединениями кальция являются: известняк (мел) – карбонат кальция ($CaCO_3$); гипс – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; ангидрит – $CaSO_4$ и апатит $Ca_5(PO_4)_3(Cl,OH,F)$. Кальций содержится и в организмах многих животных. Гидроксоапатит $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ является основой костной ткани позвоночных. Из мела, в основном, состоят кораллы, раковины моллюсков, жемчуг, яичная скорлупа.

Металлический кальций получают электролизом расплавленного хлорида кальция. Сравнительно мягкий блестящий металл имеет бледно-желтую окраску. Он химически менее активен, чем другие щелочноземельные металлы, так как на воздухе покрывается защитной оксидно-нитридной пленкой. Его даже можно обрабатывать на токарном станке.

Кальций активно реагирует с неметаллами. При нагревании в кислороде и на воздухе воспламеняется. С водой кальций реагирует с выделением водорода

и образованием гидроксида кальция. Металлический кальций используется, главным образом, как легирующая добавка.

С помощью хлорида кальция удаляют снег и лед с дорог и тротуаров. Эвтектическая смесь $CaCl_2$ – H_2O, содержащая 30 масс. % $CaCl_2$, плавится при – 55 °С. Эта температура существенно ниже, чем в случае смеси хлорида натрия с водой, для которой минимальная температура плавления составляет – 18 °С. Хлорид кальция является отходом многих химико-технологических процессов, в частности, крупнотоннажного производства соды. Однако потребление хлорида кальция значительно уступает его производству, поэтому около содовых заводов образовались целые озера, наполненные рассолом $CaCl_2$. Такие пруды-накопители можно видеть, например, в Донбассе.

Наиболее широкое применение из соединений кальция имеют карбонат $CaCO_3$, оксид CaO и гидроксид $Ca(OH)_2$. Образцы ископаемого мела показаны на рисунке 2.7, а.

а б

Рисунок 2.7 – Образцы породы мела: а – ископаемая порода, б – синтетические кристаллы

Сотни лет человек использует мел для различных целей. Во всем мире не найдется человека, который бы за свою жизнь не столкнулся с мелом. Мел, которым мы пользуемся в классе, смешивают со связующими примесями, чтобы он не крошился.

Мел используется для письма на досках в школах (например, (формованный школьный мелок (рисунок 2.8, а) на 40 % состоит из мела (карбонат кальция) и на 60 % из гипса (сульфат кальция). Добавляя различные красители, можно получить мел любого цвета (рисунок 2.8, б). В меле обычно находится незначительная примесь мельчайших зёрен кварца и микроскопические псевдоморфозы кальцита по ископаемым морским организмам (радиолярии и др.) Нередко встречаются крупные окаменелости мелового периода: белемниты, аммониты и др.

а б в

Рисунок 2.8 – Виды мела, применяемые в быту: а – школьный мелок, б – цветные мелки, в – медицинский мел

Природный мел по физико-структурным признакам и составу подразделяются на четыре типа, характеристика которых приведена в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Структурные признаки и химический состав природного ископаемого мела

№	Название пород	Физическая характеристика	Содержание, % $CaCO_3$	Содержание, % H/O
1	Мел чистый	Довольно мягкая легко пачкающаяся тонкозернистая порода белого цвета	Более 95	Менее 5
2	Мел глинистый (или песчанчетый)	Слабосцементированная, тонкозернистая порода белого, с различными оттенками, цвета	90 – 95	5 – 10
3	Меловой мергель	Слабосцементированная, тонкозернистая порода, серого, желтого, зеленоватого и другого цвета	80 – 90	10 – 20
4	Мелоподобный карбонат кальция	Плотносцементированная, явно кристаллическая порода белого цвета, серого или желтоватого цвета	90	10

Ископаемый мел имеет животное происхождение. В водах океанов существуют различные виды мельчайших растений и животных. Отмирая, они опускаются на океанское дно. Со временем образуется толстый слой из этих панцирей. Конечно, на это уходят миллионы лет. Постепенно этот слой цементируется и превращается в мягкий карбонат кальция, который мы называем мелом.

В различных районах мира мел залегает как на морском побережье (рисунок 2.8. а, б), так и вдали от моря (рисунок 2.8, в), там, где когда-то было море.

Как мы уже знаем, различные изменения на Земле превращали морское дно в сушу. Во многих частях поверхности Земли имеются значительные осадочные залежи мела, которые образовались из остатков древних морских организмов. В них это соединение находится, в основном, в виде минералов двух типов. Представителями минералов первого типа является сам кальцит, а также доломит, мрамор, мел и исландский шпат.

а

б

в

г

Рисунок 2.9 – Меловые горы, расположенные на морском побережье – а, б и вдали от моря в и г

Громадными пластами мела в виде арагонита образованы Багамские острова, острова Флорида-Кис и бассейн Красного моря.

Физико-химические свойства мела. Сухой мел ведет себя как упругое тело. При увлажнении прочность мела начинает снижаться уже при влажности 1 – 2 %, а при влажности 20 – 30 % прочность на сжатие увеличивается в 2 – 3 раза, при этом появляются пластические свойства. Проявление вязко-пластических свойств природного мела с увеличением его влажности приводит к серьезным осложнениям в технологии при его переработке. От этого происходит налипание мела на элементы транспортных средств (ковш экскаватора, кузов самосвала, питатель, ленточный конвейер) и залипание валковых зубчатых дробилок. Это приводит в некоторых случаях к отказу добычи мела с нижних обводненных горизонтов, хотя по качеству мел нижних горизонта относится к высококачественному мелу.

Природный мел практически не обладает морозостойкостью, после нескольких циклов замораживания и размораживания он распадается на отдельные кусочки размером 1 – 3 мм. Это явление в некоторых случаях является положительным. Так, например, при использовании мела для раскисления почвы не обязательно его измельчать. При замораживании и размораживании с ежегодным перепахиванием почвы кусочки мела разрушаются и его действия по нейтрализации почвы сохраняются длительное время.

Минерал известняк. Известняк встречается только на Земле и возможно на Марсе, т.к. его происхождение связано с жизнедеятельностью живых организмов.

Известняк состоит из трех элементов, особенно важных для всех органических и неорганических соединений на земле: углерода, кислорода и кальция. Известняк ($CaCO_3$), белый, твердый, нетоксичный и не имеет запаха. Поверхностные отложения земной коры содержат более 4 % известняка. Более 20 % всех осадочных пород состоит из мела или карбоната кальция, что делает его одним из наиболее распространенных природных материалов. Известняк встречается в виде окаменелостей во всех частях света, он также является основным компонентом морских раковин и основной причиной жесткости воды. Растворен в водах рек, морей и океанов**.**

Древнейшие строения на земле пирамида Хуфу, которую обычно называют «Великая пирамида», является старейшей постройкой на земле и состоит из 2,5 миллионов известняковых блоков, каждый из которых весит около 2,5 тонн.

Большинство запасов – это известняки, окаменелости содержащие кальцит, доломит и небольшие примеси железосодержащих карбонатов. Доломит – это бикарбонат кальция и магния, с химической формулой $CaMg(CO_3)_2$. Встречается арагонит, имеющий игольчатую трехмерную кристаллическую структуру, обычно раковины моллюсков и жемчужины состоят из арагонита.

Широкая обнаженность меловых залежей позволяет вести разработку ценного полезного ископаемого открытым способом, как показано на рисунке 2.10.

Использование мела и известняка. Известняк (мел) в современной мировой индустрии является широко используемым материалом. Развитие отраслей резинотехнической и электротехнической, полимерной, лакокрасочной и др. промышленностей требует увеличения выпуска качественных наполнителей, к которым в первую очередь относится мел.

Молотый мел широко применяется в качестве дешёвого материала для побелки, окраски заборов, стен, бордюров, для защиты стволов деревьев от солнечных ожогов.

При недостатке кальция медицинский мел может быть прописан как добавка к пище.

Мел по своей природе пожаро-взрывобезопасен и нетоксичен, он транспортируют навалом и в упакованном виде всеми видами транспорта.

Рисунок 2.10 – Добыча известняка открытым способом

Смешанный известняк карбонат кальция и магния носит название доломит. Карбонат кальция и доломит используются в качестве строительных материалов, дорожных покрытий, реагентов, понижающих кислотность почвы. Их добывают во всем мире в огромных количествах. Известняк (мел) $CaCO_3$ является также важнейшим промышленным реагентом, который необходим для получения оксида кальция (негашеной извести CaO) и гидроксида кальция (гашеной извести) $Ca(OH)_2$, которые являются ключевыми веществами во многих областях химической, металлургической и машиностроительной промышленности. Известь CaO производится в огромных количествах во многих странах и входит в десятку химических веществ с максимальным объемом производства. Большие количества извести расходуются при производстве стали для удаления фосфора, серы, кремния и марганца. На тонну стали требуется 75 кг извести. Известь – наиболее распространенный химический реагент для обработки источников воды для питья и промышленности. Ее используют для нейтрализации кислотных растворов и

промышленных отходов, устанавливают оптимальное значение pH сточных вод. Известь используют для удаления диоксида серы и сероводорода из газовых отходов электростанций, работающих на ископаемом топливе, и печей для плавки металлов.

В химической промышленности известь используется при производстве карбида кальция (для последующего получения ацетилена) и многих других веществ. Важным потребителем является стекольная промышленность. Наиболее распространенные стекла содержат в своем составе около 12 % оксида кальция. Важными фунгицидами являются известково-сульфатные аэрозоли и бордосские смеси, которые получают из сульфата купрума и гидроксида кальция.

Применение мела в сельском хозяйстве и пищевой промышленности. Он используется при производстве комбикормов и в качестве добавок при подкормке животных и птиц. Его скармливают в мелкоразмолотом виде в качестве источника кальция. В 100 г мела содержится 36 - 39 г кальция. Мел так же используется в качестве удобрения для известкования (нейтрализации) кислых почв.

Известь применяется и в молочной промышленности. Известковую воду (насыщенный раствор гидроксида кальция) часто добавляют к сливкам при отделении их от цельного молока, чтобы понизить их кислотность перед пастеризацией и превращением в масло. Снятое молоко затем подкисляют, чтобы отделить казеин, который смешивают с известью для получения казеинового клея. После ферментации оставшегося снятого молока (сыворотки) к нему добавляют известь, чтобы выделить лактат кальция, который используют в медицине или как сырье для последующего получения молочной кислоты.

Применение мела в быту. Мел молотый применяется для побелки стен и потолков, для чистки медных и бронзовых предметов и прочих бытовых целей.

Мел молотый химически очищенный применяется в парфюмерной, косметической, резинотехнической, медицинской, пищевой и других отраслях промышленности. В быту и медицине осажденный мел применяется как средство, нейтрализующее кислоту, мягкий абразив в зубных пастах, источник дополнительного кальция в диетах, составная часть жевательной резинки и наполнитель в косметике, пудра.

Применение мела в производстве бумаги и пластмасс. Мел как широко доступный наполнитель приобретает исключительно важное значение для многих производств. Отличительная особенность этого природного материала связана с тем, что он легко добывается и перерабатывается при относительно небольших издержках.

Основной промышленной сферой потребления мелкодисперсного мела является производство пластмасс – 55 % суммарного потребления. Назначение мела в составе пластмасс (около 10 % по массе) – для коррекции белизны, увеличения сопротивляемости разрушению при ударе, упрощения обработки, снижения исходной стоимости. Важнейшими свойствами при этом являются:

белый цвет, высокая природная дисперсность, округлая форма частиц, легкая диспергируемость, низкая абразивность.

В бумажной промышленности в качестве наполнителя и отбеливателя ранее применялся каолин, месторождения которого находятся на Украине и Казахстане. Качество поставляемых каолиновых глин в последние годы резко ухудшалось при возрастании цен на них. Бумажная промышленность Западной Европы освоила использование мела вместо глин. Для наполнителя бумаги применяют природный мел с белизной 85 – 95 % и выше. В бумажной промышленности используется измельченный природный мел высокой степени дисперсности. Средний размер частиц мела (пигмента) по зарубежным данным составляет 0,7 – 1,0 мкм с содержанием частиц:

Мел придает бумаге яркость, непрозрачность, восприимчивость к чернилам и гладкость. В более высоких концентрациях он нейтрализует сильный глянец, вызываемый добавками каолина, и дает тусклый матовый оттенок. Такая бумага может содержать 5 – 50 % (по массе) осажденного известняка (мела).

Использование мела в резинотехнической отрасли. В производстве резины мел используется для улучшения износостойкости, повышения стойкости и эластичности в различных температурных условиях, экономии дорогостоящего каучука и других компонентов.

По количеству наполнителей, используемых в резиновой промышленности, мел занимает первое место. Это объясняется, с одной стороны, чисто экономическими соображениями – относительно не большой стоимости мела и возможностью без вреда для резиновых смесей вводить его в большом количестве, с другой стороны – технической целесообразностью, поскольку мел облегчает технологический процесс изготовления резиновых предметов торговли: ускоряет процесс вулканизации резины и придает ее поверхности гладкость. Мел широко применяется так же для производства пористой и губчатой резины, кожзаменителей и др. продукции.

Использование мела в стекольной отрасли. Мел в числе других карбонатных пород в стекольном производстве применяется в качестве одного из компонентов шихты при варке стекла, вводимого в шихту в порошковом виде в количестве до 30 % от объема последней. Мел придает стеклу термическую стойкость, механическую прочность, устойчивость против химических реагентов и выветривания. Практика стекольных заводов показывает, что наиболее вредной примесью в карбонатном стекле являются окислы железа, которые придают стеклу нежелательную зеленую окраску и снижают его светопроницаемость. Вредными примесями являются и такие элементы как TiO_2 и Cr_2O_3 , однако эти соединения в меле встречаются крайне редко. Примеси MgO , Al_2O_3 не являются вредными, но их количество должно быть по возможности постоянным, что обеспечивает стабильность шихты и готовой продукции. Мел, применяемый в шихте для варки оконного и технического стекла, должен удовлетворять следующим требованиям: содержание CaO должно быть не менее 53 %; содержание Fe_2O_3 – не более

0,1 %. Кроме того, в стекольной промышленности мел используется для производства соды.

Использование мела в строительной промышленности. Одним из крупных потребителей мела является строительная промышленность, где мел используется для производства цемента, извести, различных шпаклевочных и малярных материалов. Используется мел для побелочных работ в виде растворимой меловой пасты и молотого порошка.

Для использования мела в цементной промышленности больших ограничений нет с учетом постоянного состава мела. Цементное сырье регламентируется предельным содержанием: оксида магния (не выше 4 %), серного ангидрида (1,3 %), сумма оксидов щелочных металлов – 1 % и фосфорного ангидрида не более 0,4 %.

Мировое потребление мела. Ежегодное потребление природного мела в кусковом, дробленом и измельченном виде в развитых странах превышает 150 млн. тонн.

Добыча и переработка мела не вызывает серьезных экологических нарушений. Запасы мела практически неограниченны во многих Европейских странах и странах СНГ. Мощный меловой пояс простирается через весь Европейский континент, проходит через Украину, Российскую Федерацию и смещается в Азию – Сирию и Ливийскую пустыню. Запасы мела распределены по территориям стран СНГ неравномерно: около 48 – 50 % запасов качественного мела сосредоточены в Российской Федерации; около 32 – 33 % на Украине и немногим более 12 % в Белоруссии. Имеются небольшие по запасам месторождения в Казахстане, в Литве и Грузии.

2.6 Гипс

Гипс – минерал из класса сульфатов, по составу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Волокнистая разновидность гипса называется селенитом, а зернистая – алебастром. Формула: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Цвет белый, серый, красный. Блеск – стеклянный до перламутрового, твёрдость 1,5 – 2,0, плотность 2,2 – 2,4 г/см³. Форма кристаллов может быть чешуйчатая (рисунок 2.11, а), игольчатая (рисунок 2.11, б), либо в виде песка (рисунок 2.12).

Блеск стеклянный или шелковистый (у волокнистых разновидностей), расщепляется на тонкие пластинки. Цвет белый, серый, иногда красноватый, при наличии примесей имеет серую, желтоватую, розоватую, бурую. Волокнистые разности дают занозистый излом. При 140 – 150 °С частично теряет воду, переходя в серый или белый порошок полуводного гипса, ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$), который заметно растворим в воде. В силу меньшего количества гидратных молекул, алебастр при гидратации не дает усадки (увеличивается в объеме прибл. на 1 %).

а

б

Рисунок 2.11 – Кристаллы гипса: а – чешуйчатые, б – игольчатые

Рисунок 2.12 – Гипсовый песок из Национального памятника природы «Белые пески» (Уайт-Сэндз) штата Нью-Мексико (США)

Распространение. Гипс является типичным осадочным минералом. Встречается гипс в пластах осадочных пород в форме чешуйчатых, волокнистых или плотных мелкозернистых масс; в виде бесцветных или белых кристаллов, иногда окрашенных захваченными ими при росте включениями и примесями в бурые, голубые, жёлтые или красные тона. Образует прожилки параллельно-волокнистой структуры (селенит) в глинистых осадочных породах, а также сплошные мелкозернистые агрегаты, напоминающие мрамор (алебастр). Иногда в виде землистых агрегатов, а также слагает цемент песчаника. В почвах аридной зоны формируются новообразования гипса: одиночные кристаллы, двойники («ласточкины хвосты»), друзы, «гипсовые розы» и т. д.

Месторождения: повсеместно; в России – в Пермском крае (Кунгур), в Тульской области (Новомосковск), в Нижегородской области (Пешелань, Гомзово).

Применение. Волокнистый гипс (селенит) используют для недорогих ювелирных изделий. Из алебастра издревле вытачивали крупные ювелирные изделия – предметы интерьера (вазы, столешницы, чернильницы и т. д.).

В "сыром" виде используется как удобрение и в целлюлозно-бумажной промышленности, в химической для получения красок, эмали, глазури. Обожжённый гипс применяют для отливок и слепков (барельефы, карнизы и т.

д.), как вяжущий материал в строительном деле, в медицине. Желтоватые и более плотные разновидности гипса являются хорошим поделочным материалом.

Используется для получения строительного гипса, высокопрочного гипса, гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.

2.7 Графит

Формула: C (углерод). Цвет – серый, чёрный стальной, блеск – металловидный, непрозрачный, твёрдость по шкале Мооса 1 – 2, плотность: 2,09 – 2,23 г/см³

Графит (от др.-греч. γράφω – пишу) – минерал из класса самородных элементов, одна из аллотропных модификаций углерода. Структура слоистая. Слои кристаллической решётки могут по-разному располагаться относительно друг друга, образуя целый ряд политипов, с симметрией от гексагональной до тригональной. Слои слабоволнистые, почти плоские, состоят из шестиугольных слоёв атомов углерода. Кристаллы пластинчатые, чешуйчатые. Образует листоватые и округлые радиально-лучистые агрегаты, реже – агрегаты концентрически-зонального строения.

Физические свойства графита. Хорошо проводит электрический ток. В отличие от алмаза обладает низкой твёрдостью. Цвет тёмно-серый, блеск металлический. Неплавкий, устойчив при нагревании в отсутствие воздуха. В кислотах не растворяется. Жирный (скользкий) на ощупь. Природный графит содержит 10 – 12 % примесей глин и окислов железа. При трении расслаивается на отдельные чешуйки (это свойство используется в карандашах).

Электрическая проводимость монокристаллов графита анизотропна, в направлении, параллельном базисной плоскости, близка к металлической, в перпендикулярном - в сотни раз меньше. Минимальное значение проводимости наблюдается в интервале 300 – 1300 К, причем положение минимума смещается в область низких температур для совершенных кристаллических структур.

Коэффициент теплового расширения графита до 700 К отрицателен в направлении базисных плоскостей (графит сжимается при нагревании), его абсолютное значение с повышением температуры уменьшается. Выше 700 К коэффициент теплового расширения становится положительным. В направлении, перпендикулярном базисным плоскостям, коэффициент теплового расширения положителен, практически не зависит от температуры и более чем в 20 раз выше среднего абсолютного значения для базисных плоскостей.

Монокристаллы графита диамагнитны, магнитная восприимчивость незначительна в базисной плоскости и велика в ортогональных базисным плоскостях.

Химические свойства графита. Со многими веществами (щелочными металлами, солями) образует соединения включения. Реагирует при высокой температуре с воздухом сгорая до углекислого газа.

Условия нахождения в природе. Сопутствующие минералы: пирит, гранаты, шпинель. Образуется при высокой температуре в вулканических и магматических горных породах. Встречается в кварцевых жилах и с другими минералами. Широко распространён в кристаллических сланцах, мраморах. Крупные залежи образуются в результате пиролиза каменного угля в каменноугольных отложениях. С помощью ионной масс-спектрометрии российским учёным удалось обнаружить в составе графита золото, серебро и платиноиды (платина, палладий, иридий, осмий и прочее).

Искусственный синтез. Искусственный графит получают разными способами:

1) Ачесоновский графит: нагреванием смеси кокса и пека до 2800 °С;.

2) Рекристаллизованный графит: термомеханической обработкой смеси, содержащей кокс, пек, природный графит и карбидообразующие элементы;

3) Пирографит: пиролизом из газообразных углеводородов при температуре 1400 – 1500 °С в вакууме с последующим нагреванием образовавшегося пироуглерода до температуры 2500 – 3000 °С при давлении 50 МПа (образовавшийся продукт – пирографит; в электротехнической промышленности применяется наименование «электрографит»);

4) Доменный графит: выделяется при медленном охлаждении больших масс чугуна;

5) Карбидный графит: образуется при термическом разложении карбидов.

Переработка ископаемого графита и получение различных марок искусственного графита. Переработкой графита получают различные марки графита и изделия из них. Для производства искусственного графита используют в основном нефтяной кокс и каменноугольный пек. Для конструкционных марок графита в качестве добавок к наполнителю применяют природный графит и сажу. Взамен каменноугольного пека в качестве связующего используют синтетические смолы, например, фурановые или фенольные.

Производство искусственного графита складывается из следующих основных технологических этапов:

- подготовка кокса к производству (предварительное дробление до величин кусков 30 – 40 мм, прокаливание в специальных прокалочных печах при 1300 °С, размол и рассев кокса по фракциям);
- подготовки связующего;
- приготовления углеродной массы (дозировки и смешивания кокса со связующим Порошки кокса дозируют и смешивают с пеком в смесильных машинах при 90 – 130 °С);
- формования так называемых «зелёных» (необожжённых) заготовок в глухую матрицу или через мундштук прошивного пресса (80 – 100 °С);

– карбонизация связующего. Для карбонизации связующего и скрепления отдельных зёрен в монолитный материал заготовки обжигают в многокамерных газовых печах при температуре 800–1200 °С;

графитация. Графитация – окончательная термическая обработка – превращает углеродный материал в графит. Графитацию проводят в печах при температурах 2400 – 3000 °С. При графитировании углеродистых нефтяных заготовок идет процесс укрупнения кристаллов углерода. Из мелкокристаллического «амфорного» углерода получается крупнокристаллический графит, атомная решетка которого ничем не отличается от атомной решетки природного графита.

Для получения особо чистых материалов графитацию проводят одновременно с газовой очисткой в атмосфере хлора.

Переработка графита для получения композиционных материалов. Антифрикционные углеродные материалы изготавливают следующих марок: обожженный антифрикционный материал марки АО, графитированный антифрикционный материал марки АГ, антифрикционные материалы, пропитанные баббитом, оловом и свинцом различных марок.

Антифрикционные углеродные материалы изготавливают из непрокаленного нефтяного кокса, каменноугольного пека с добавкой природного графита. Для получения плотного непроницаемого антифрикционного материала применяют пропитку его металлами. Таким методом получают антифрикционные материалы марок АГ-1500 83, АГ-1500СО5 АМГ-600Б83, АМГ-600СО5 и им подобные. Допустимая рабочая температура на воздухе и в газовых средах, содержащих кислород для АО – 250 – 300 °С, для АГ – 300 °С (в восстановительных и нейтральных средах 1500 и 2500 °С соответственно). Углеродные антифрикционные материалы химически стойки во многих агрессивных газовых и жидких средах. Они стойки почти во всех кислотах (до температуры кипения кислоты), в растворах солей, во всех органических растворителях и ограниченно стойки в концентрированных растворах едких щелочей.

Графит как золотосодержащее сырьё. Содержание найденного с помощью ионной масс-спектрометрии золота до десятков раз превышает содержание, выявляемое ранее при помощи химического анализа. В изученных российскими учёными пробах графита содержание золота было до 17,8 г/т – это уровень богатых золотых приисков. О перспективности добычи золота из графитовых руд говорит то, что графитовые месторождения данного типа широко распространены и в России, и в мире. Они есть в Европе, США, Австралии, Африке. При этом практически все они когда-то разрабатывались, а сегодня находятся в хорошо обжитых местах. С развитой инфраструктурой, в том числе промышленной. поэтому для запуска добычи в них золота и других благородных металлов не нужно затевать стройку на пустом месте, не нужно бороться с суровыми условиями заполярной тундры или экваториальной пустыни. Это уже облегчает, ускоряет, а главное, удешевляет производство.

Промышленное применение графита. Использование графита основано на ряде его уникальных свойств:

– для изготовления плавильных тиглей, футеровочных плит – применение основано на высокой температурной стойкости графита (в отсутствие кислорода), на его химической стойкости к целому ряду расплавленных металлов;

– электродов, нагревательных элементов – благодаря высокой электропроводности и химической стойкости к практически любым агрессивным водным растворам (намного выше, чем у благородных металлов);

– для получения химически активных металлов методом электролиза расплавленных соединений. В частности, при получении алюминия используются сразу два свойства графита: хорошая электропроводность, и как следствие – его пригодность для изготовления электрода; газообразность продукта реакции, протекающей на электроде – это углекислый газ. Газообразность продукта означает, что он выходит из электролизёра сам, и не требует специальных мер по его удалению из зоны реакции. Это свойство существенно упрощает технологию производства алюминия;

– для твёрдых смазочных материалов, в комбинированных жидких и пастообразных смазках;

– наполнитель пластмасс;

– замедлитель нейтронов в ядерных реакторах;

– компонент состава для изготовления стержней для чёрных графитовых карандашей (в смеси с каолином);

– для получения синтетических алмазов;

– для изготовления контактных щёток и токосъёмников для разнообразных электрических машин, электротранспорта и мостовых подъёмных кранов с троллейным питанием, мощных реостатов, а также прочих устройств, где требуется надёжный подвижный электрический контакт;

– токопроводящий компонент высокоомных токопроводящих клеёв.

2.8 Асбест

Асбест (греч. asbestos - неразрушимый, несокрушимый) - обобщающее название для волокнистой формы шести различных природных минералов класса гидро-силикатов, состоящих из окислов и силикатов Mg, Na, K, Ca, Fe. Разновидности ископаемых минералов асбеста показана на рисунке 2.13. Существует два основных типа асбестов – хризотил-асбест и амфиболасбесты.

Хризотил-асбест или серпентин-асбест – гидросиликат магния, ($3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), называемый также "белый асбест" и "горный лен", является волокнистой разновидностью, называемой серпентином (от латинского "серпентес" – змея), из-за часто гладкой, блестящей поверхности,

напоминающей кожу змеи. Отсюда и русское название – змеевик. Это минерал подкласса ***слоистых*** силикатов.

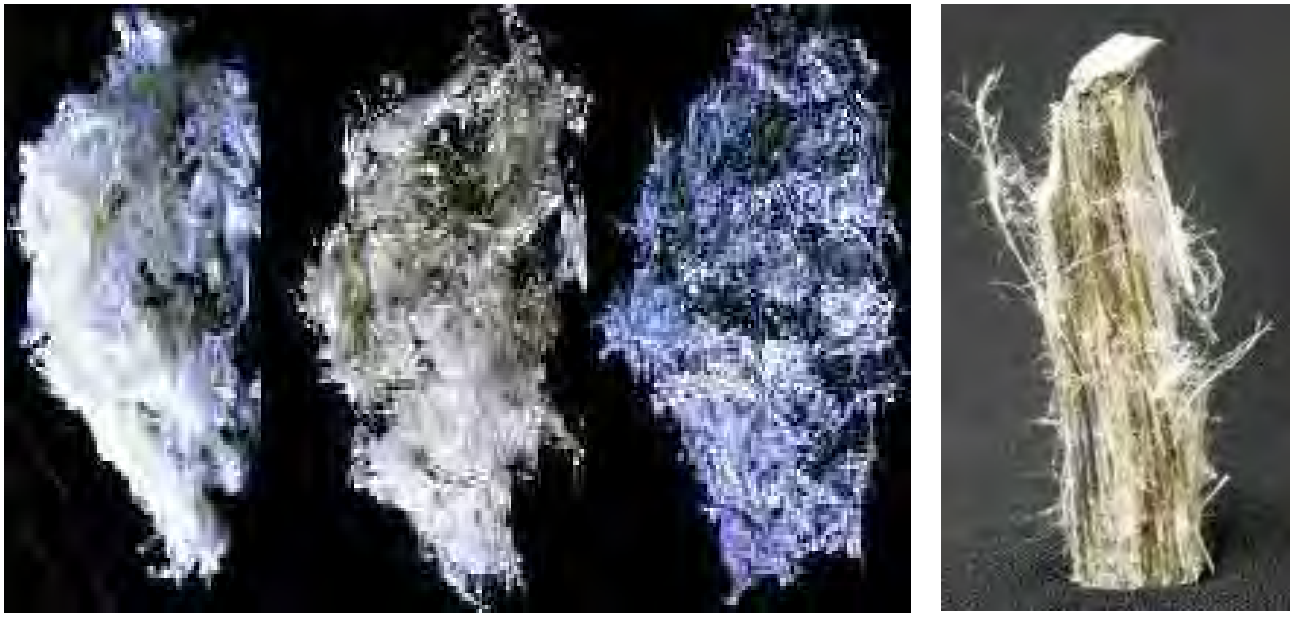
Хризотил-асбест (серпентин) имеет постоянный состав ($3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) – гидросиликат магния, структурно относится к слоистым силикатам. В структуре серпентина слои закручиваются в трубочки с внешним диаметром около 200 ангстрем (20 нм). Хризотил-асбест стоек к щелочным средам, разлагается в кислотах с образованием аморфного кремнезёма, что ограничивает возможности его применения. Основной на сегодня вид асбеста, применяемый в промышленности. В природе встречается в виде пластинчатых кристаллов (рисунок 2.13, а) и в виде скоплений волокон «горного льна» (рисунок 2.14).

Применяется в самых различных областях, например в строительстве, автомобильной промышленности и ракетостроении. Асбест обладает высокой огнестойкостью, поэтому применяется в составах и композициях, где необходимо сочетание гибкости и термостойкости.

Рисунок 2.13 – Образцы ископаемых минералов асбеста: а – хризолит-асбест, б, в – амозит, г – тарамит, д – крокидолит, е – антофиллит, ж, з – тремолит, и – асбест окварцованный

Используется для производства огнеупорных тканей (в том числе для пошива костюмов для пожарных), в строительстве в составе асбесто-цементных смесей для производства труб и шифера.

Ко второму типу относят все остальные пять видов асбеста, называемых «амфиболы» (от греческого "амфиболос" - двусмысленный, неясный - из-за сложного переменного состава и различного количества Mg, Na, K, Ca, Fe, SiO_2). Это минералы подкласса ленточных силикатов – амозит – коричневый асбест, (рисунок 2.13, б, в), синий асбест – крокидолит и рибекит, (рисунок 2.13, д), и реже встречающиеся антофиллит – серый асбест (рисунок 2.13, е), тарамит (рисунок 2.13, г), тремолит (рисунок 2.13, ж, з), и многие другие виды асбестов имеющих смешанный состав и разнообразную форму кристаллов.



а б

Рисунок 2.14 – Ископаемый хризолитовый асбест: а – хлопьевидные волокна, б – единичное волокно

Крокидолит является одной из форм рибекита, имеет асбестоподобную форму, представляющую собой игольчатые, похожие на волосы волокна, которые могут залегать по отдельности или в виде относительно плотных агрегатов. От других обладающих аналогичной структурой минералов крокидолит отличается синим цветом (рисунок 2.13, д), за который его прозвали синим асбестом и благодаря которому его использование не ограничивается промышленностью.

Цвет тарамита (рисунок 2.13, г), может быть различным, и, как правило, определяется примесями и пропорциональным содержанием составляющих его химических элементов.

Некоторые кристаллы асбеста отличаются зеленовато-синеватыми, синевато-зеленоватыми и даже черными тонами, как у образца, запечатленного на рисунке 2.13, е.

Все виды асбеста несколько отличаются между собой по своему внешнему виду и свойствам (в т.ч. толщиной и длиной волокон), но в целом

характеризуются высоким пределом прочности на разрыв, низкой теплопроводностью и относительно высокой химической стойкостью.

Все виды асбеста сохраняют высокую прочность до высоких температур. При 450 – 700 °С асбест теряет свою воду (12,5 %) и вместе с ней прочность.

Хризотиловый асбест внешне представляет собой легкую порошкообразную массу с однородным цветом. Асбест хризолит может выдерживать достаточно высокие температурные режимы, скажем, спокойно относится к температуре до 1500 °С. Собственно, именно по этой причине асбест хризолитовый, цена за который сегодня более чем доступна, активно используют в стеновых панелях разного рода сооружений и зданий, а также перегородках. Он служит прекрасным теплоизолятором в котельных и печах, а также прочих нагревательных приборах. Также асбест хризолит привлекается при обкладке тепло- и трубопроводов, для организации ремонтных и восстановительных операций теплотрасс. Асбест используется также в роли связующего компонента при подготовке асфальтового покрытия, применяется в качестве фильтра во время производства различных фармацевтических веществ и препаратов

В России асбест известен с начала 18-го века и начало его использования по преданию связано с именем знаменитого промышленника Никиты Демидова, хотя широкое применение в промышленности асбест нашел уже значительно позже – в конце 19-го века. В частности, в 1885 году инженер А. П. Лады женский нашёл месторождение "горного льна" – хризотиласбеста. Месторождение назвали Баженовским, по названию расположенной поблизости железнодорожной станции. С 1889 года началась промышленная разработка месторождения. Возле него образовались несколько поселений, которые вместе образовали посёлок Куделькy. В 1921 году создаётся производственное объединение "Ураласбест", объединившее асбестоперерабатывающие предприятия Урала. На месте примитивных мелких разрезов с ручной добычей и переработкой руды была создана высокомеханизированная отрасль горнодобывающей промышленности.

В 1933 году рабочий посёлок Куделька был преобразован в город Асбест.

Рисунок 2.15 – Знак черты города при въезде в г. Асбест

Волокнистый ископаемый хризолитовый асбест Баженовского месторождения, (г. Асбест) показан на рисунке 2.15 (знак черты города при въезде в г. Асбест).

Экологические проблемы использования асбеста. С конца 70-х годов XX века, в развитых странах сильно обострилась дискуссия о потенциальной вредности асбеста и, соответственно, о необходимости замены его

другими материалами. Несомненно, что эту дискуссию подтолкнуло развитие химической промышленности и появление новых искусственных волокнистых материалов. Однако в центре спора остаются, все-таки, медицинские аспекты. В последние 10 – 15 лет дискуссия в основном разворачивается вокруг хризотиласбеста и его вредности для широкой публики при использовании в составе твердых плотных материалов (например, асбестоцемента, шифера). Ранее хризотиласбест считали экологически чистым материалом. Спор идет также о достаточности мер по защите здоровья рабочих асбестодобывающей и асбестоперерабатывающих отраслей и рабочих строительных специальностей, а также о возможности "правильного" использовании асбеста с соблюдением определенных мер безопасности. Проблема в том, что и сторонники запрещения асбеста, и противники этого не имеют достаточно веских научных аргументов, чтобы окончательно и однозначно склонить чашу весов в ту или иную сторону.

Так, в США попытка практически полного запрета на применение всех видов асбеста (в том числе и хризотиласбеста) была предпринята Агентством по Охране Окружающей Среды США (USEPA) еще в 1989 году. Однако это решение было отменено Федеральным Апелляционным Судом в 1991 году. В то же время, в Западной Европе практически полный запрет на все виды асбеста и почти все сферы его применения уже введен, по крайней мере, в 9 странах ЕС. К 2005 году запрет на асбест должен был начать действовать во всем Европейском Союзе.

Влияние асбеста на живые организмы. В организме человека асбест никакого физиологического значения не имеет и ни в каких процессах жизнедеятельности не участвует. Асбест практически инертен и не растворяется в жидких средах организма, но обладает заметным канцерогенным эффектом при попадании в легочные ткани. У людей, занятых на добыче и переработке асбеста, вероятность возникновения опухолей в несколько раз больше, чем у основного населения. Чаще всего вызывает рак лёгких, опухоли брюшины, желудка и матки. Фиброгенность и канцерогенность волокон разных видов асбеста очень различна и зависит от диаметра и типа волокон.

На основе результатов всесторонних научных исследований канцерогенных веществ, Международное агентство по изучению рака отнесло асбест к первой, наиболее опасной категории списка канцерогенов, для которых существуют достоверные сведения о канцерогенности их для человека.

По данным Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ), хризотил-асбест, который использовался в 95% строительных конструкций в США и производится в России, является опасным канцерогенным видом асбеста наряду с другими видами асбеста. По данным ВОЗ, во всем мире на рабочих местах действию асбеста в настоящее время подвержено примерно 125 млн. человек, и примерно 107 000 человек умирает ежегодно от болезней, вызванных действием асбеста.

С конца XX века была начата кампания по замене асбеста на более безопасные материалы. Пыль асбеста является канцерогенным веществом (при

попадании в дыхательные пути). Доказательств проканцерогенного действия при попадании асбеста с пищей нет.

Медики утверждают, что опасность существует только при вдыхании пыли в количествах, достаточных для накопления в лёгких дозы, превышающей компенсаторные способности человеческого организма. У людей постоянно сталкивающихся с асбестом, например, в процессе его добычи и переработки, а также при работе с асбестосодержащими материалами - в строительстве при их разрезании и др. операциях, сопровождающихся образованием пыли и при этом не предпринимающих адекватных мер защиты от пыли

Амфиболовые виды асбеста способны накапливаться в лёгких даже при минимальных уровнях воздействия. Это связано с тем, что они отличаются игольчатым строением (рисунок 2.16), которое способствует закреплению частиц асбеста в тканях организма при вдыхании вместе пылью и стойкостью к кислым средам, что препятствует выведению этих частиц из лёгочной ткани человека и способно вызвать серьёзные заболевания.

Рисунок 2.16 – Волокна амфиболового асбеста под электронным микроскопом

При постоянном контакте с пылью асбеста может развиться асбестоз - медленно развивающийся фиброз легких. Асбестоз возникает уже через 1 – 2 года постоянного контакта с асбестом и развивается в течение 10 – 20 лет. Наряду с асбестозом, в результате вдыхания волокон асбеста могут развиться и раковые заболевания. С воздействием асбеста связывают такие болезни, как бронхиальная карцинома (рак легких) и мезотелиома (злокачественная опухоль плевры или брюшины). В отдельных случаях такие заболевания наблюдались даже у людей, кратковременно подвергавшихся воздействию асбеста.

Основные сведения о канцерогенности асбеста получены в результате эпидемиологических наблюдений и опытов на животных. Доказательства канцерогенности асбеста при его вдыхании были признаны Международным Агентством по Изучению Рака (МАИР) убедительными и с 1977 г. все без исключения виды асбеста признаны МАИР канцерогенами Группы 1, т.е. безусловными канцерогенами человека, что нашло подтверждение также и в Дополнении 7 от 1987 года. Таковым статус асбеста остается и по сей день.

Механизм канцерогенности различных видов асбеста изучен недостаточно. Считается, что хризотил-асбест менее опасен, чем асбесты амфиболовой группы (см., например, сайт АО "Ураласбест").

Амозит и крокидолит являются наиболее опасными из асбестовых минералов из-за их долгого нахождения в легких вдохнувших их людей. Тремолит часто входит в состав хризотилового асбеста, создавая тем самым опасность, По данным независимых исследований, воздействие хризотилового асбеста на подопытных животных, так же как и воздействие всех других форм асбеста, приводит в возникновению опухолей у подопытных животных. На основе результатов всесторонних научных исследований канцерогенных веществ, Международное агентство по изучению рака отнесло асбест к первой, наиболее опасной категории списка канцерогенов, для которых существуют достоверные сведения о канцерогенности их для человека. Всего таких категорий пять – 1, 2А, 2В, 3, 4. Такое опасное вещество, например, как ртуть, принадлежит лишь к третьей категории данных веществ.

В Интернете есть с ведения про двух владельцев итальянской компании «Eternit», производившей стройматериалы с использованием асбеста. Их приговорили в Турине к 16 годам тюремного заключения каждого. А обвинили их в нарушении норм безопасности производства и причинении ущерба здоровью рабочих.

Суд доказал, что на итальянском предприятии использовался асбест амфиболовой группы (вместо хризотилового) и при этом не соблюдались элементарные нормы безопасности, концентрация пыли превышала все допустимые пределы.

В России асбестосодержащие вещества и изделия продолжают довольно широко использоваться и, надо полагать, будут использоваться еще долго, хотя бы по экономическим соображениям. Шифер, например, считается одним из самых прочных, дешевых и долговечных кровельных материалов.

В России, по официальным и рекламным сведениям, в гражданских целях используется только хризотиловый асбест. Многочисленные исследования российских ученых доказывают, что волокна этого сырья быстро выводятся из организма. То есть в опасных для здоровья дозах в органах дыхания, в тех концентрациях, которые есть на большинстве современных отечественных предприятий, он не накапливается. Это позволяет говорить о возможности обеспечить безопасное контролируемое использование хризотилового асбеста.

Однако, в России асбестовая промышленность - это многомиллиардный крупный бизнес, находящийся в частных руках. Некоторые научные исследования, профинансированные асбестовой промышленностью, изучают статистику заболеваний людей, подвергшихся асбестовому воздействию на протяжении 10 лет, делая выводы о незначительном влиянии данного воздействия на развитие раковых заболеваний. Однако, данные исследования не учитывают тот факт, что ряд заболеваний, вызванных воздействием асбеста, могут возникать на протяжении нескольких десятилетий, после того, как организм человека подвергся такому воздействию, причём видимые симптомы заболевания смогут быть определены, только на поздних стадиях заболеваний.

Утверждается также, что якобы самый рапространённый асбест – белый или хризотиловый асбеста – безопасен. Однако данные заявления опровергаются такими авторитетными организациями, как Всемирная организация здравоохранения.

Пути поступления асбеста в организм. С точки зрения воздействия на здоровье наиболее критичен ингаляционный путь поступления в организм (т.е. за счет дыхания). Волокна асбеста составляют лишь относительно небольшую фракцию волокнистого аэрозоля в атмосфере. В то же время, пусть в небольших количествах, но волокна асбеста присутствуют практически везде. Так, по данным Агентства по учету токсических веществ и болезней США (ATSDR) в сельских районах концентрация асбестовых волокон в воздухе составляет 0,03 – 3 волокна/м^3 (для измерения количества асбеста в воздухе и в воде используются разные методы, поэтому они не могут прямо быть сравнены между собой). В городах содержание асбеста составляет уже 3 – 300 волокон/м^3, а в близи асбестодобывающих или перерабатывающих предприятий может достигать 2000 волокон/м^3 и даже более. Российские источники приводят более умеренные данные для районов близких к предприятиям, работающим с асбестом и для самих таких предприятий.

Вторым по значению каналом поступления асбеста в организм является вода. Содержание волокон асбеста в питьевой воде может достигать более, чем 106 волокон/л. Единственным средством удаления асбеста из воды является тонкая фильтрация.

Опасность вдыхания асбеста вместе с парами воды при принятии душа или увлажнении воздуха незначительна. Поступление асбеста с водой и пищей изучено недостаточно и принято считать его пренебрежимо малым. По заключению ВОЗ проведенными исследованиями на различных видах животных не выявлено, чтобы асбест однозначно обуславливал возрастание частоты опухолей желудочно-кишечного тракта при употреблении пищи и воды, содержащих асбест. Таким образом, ВОЗ сочла возможным не устанавливать рекомендуемую величину содержания асбеста в питьевой воде.

Содержание асбеста в воде нормируется только в США. ПДК составляет 7 MFL (7×10^6 волокон/дм^3).

Асбестосодержащие материалы, способные загрязнить продукты питания, нигде в мире уже давно не применяются для упаковки пищевых продуктов.

Добыча и применение. Асбест входит в состав множества видов изделий в самых различных областях техники. Из волокнистого асбеста изготовляют ткани, картон, фильтры, брезенты, защитные костюмы (для пожарных), бумагу, асбестоцементные строительные материалы (например, трубы, шифер (рисунок 2.16, а.) для строительства кровли жилых, хозяйственных и промышленных зданий, при изготовлении фрикционных материалов (например, для тормозных колодок и накладок диска сцепления в автомобилях), огнеупорных и теплоизоляционных материалов (специальные панели, ткани (рисунок 2.16, б. и т.д.).

а

б

Рисунок 2.16 – Промышленные изделия из асбеста: а – кровля из неокрашеного асбестоцементного шифера после 30-ти лет эксплуатации, б – асбоволокно, применяемое для теплоизоляции термических печей

95% мирового производства асбеста приходится на хризотил-асбест. Крупные месторождения минерала находятся в Канаде, ЮАР и России, Китае, США и других странах.

Производство асбеста в 2007 году (в 1000 т):
Россия – 1030
Китай – 350
Казахстан – 350
Бразилия – 230
Канада – 185
другие – 140

Потребление асбеста в Европе в последнее время быстро сокращается. 1 января 1997 года использование асбеста было запрещено во Франции. С 2005 года применение асбеста в Европейском союзе полностью запрещается. В отличие от стран Евросоюза, в 65 других странах мира, в которых проживает до 80% всего населения Земли, используют хризотил-асбест в различных отраслях промышленности, а также в строительстве доступного и долговечного жилья и придерживаются политики контролируемого использования.

Полудрагоценные асбестосодержащие камни. Наряду с рассмотренными минералами хризотилового и амфибольного асбеста в природе встречается большое количество асбестов смешанных типов и кристаллизованные асбестосодержащие минералы. Различные волокнистые срастания асбеста с кварцем и другими минералами используют для изготовления ювелирных украшений. Примером таких минералов являются полудрагоценные камни «тигровый глаз», «кошачий глаз», «соколиный глаз», представляющие собой окремненный крокидолит.

Коша́чий глаз – первоначально название зеленовато-жёлтой разновидности хризоберилла (цимофана) со специфическим световым эффектом бегающего по поверхности блика. Впервые был описан Гаюи в 1798 г. Это оптическое явление напоминает наблюдателю глаз кошки.

В настоящее время термин употребляется более широко в отношении различных декоративно-самоцветных камней, у которых отмечается перемещение переливающейся световой полосы при повороте камня. Этот оптический эффект (переливчатость) лучше всего наблюдается в полированных камнях, но часто виден еще на необработанном сколе или срезе камня при его повороте. Наиболее ярко он выражен у хризоберилла. Если термин «кошачий глаз» употребляется без указания минерала, то он относится к хризобериллу. У хризоберилла этот эффект обусловлен отражением света от микроскопических полых каналов или включений, ориентированных параллельно одной из кристаллографических осей. А у таких камней, как «соколиный глаз» и продуктов его естественного выветривания – «тигровый глаз» и «бычий глаз», переливчатость обусловлена параллельно-тонковолокнистой структурой агрегатов, родственной структуре асбеста.

Хризоберилловый кошачий глаз – весьма ценный ювелирный камень. Лучшие его образцы добываются в Шри Ланке и на Мадагаскаре. Известны также из Малышевского месторождения («Изумрудные копи», Средний Урал, Россия).

а б

Рисунок 2 17 – Ископаемый минерал "кошачий глаз» – а, и кабошоны хризоберилла с эффектом "кошачьего глаза" – б (Бразилия)

К «кошачьему глазу» близко примыкают «тигровый глаз» и «соколиный глаз». Оба они были найдены в Южной Африке, и оба оказались разновидностями окремненного крокидолита, но в первом из них первоначальный голубой цвет превратился в результате окисления в золотисто-желтый, а во втором первичная окраска сохранилась без (или почти без) изменения. Переливы света вызваны субпараллельным расположением волокон окремненного амфибола. Переливчатость встречается не только в хризоберилле и кварце. Любой просвечивающий минерал с достаточно хорошо выраженной

волокнистой структурой при соответствующей огранке может обнаружить этот эффект. Так, известны турмалины с отчетливым аффектом «кошачьего глаза». Переливчатость иногда проявляется. В берилле, апатите, диопсиде и как в розовом, так и в фиолетовом скаполите. Ископаемые камни окремненного асбеста «тигровый глаз» показаны на рисунке 2.18 и «соколиный глаз» - на рисунке 2.19.

Рисунок 2.18 – Природные камни окремненного асбеста «тигровый глаз»

Рисунок 2.19 – Природные камни окремненного асбеста «соколиный глаз»

Вопросы для повторения материала по главе 2

1. Дайте краткую характеристику материалу «Слюда». Методы получения и обработки, химический состав, структура, химические и физические свойства, области применения.
2. Дайте краткую характеристику материалу «Гранит». Методы получения и обработки, химический состав, структура, химические и физические свойства, области применения.
3. Дайте краткую характеристику материалу «Мрамор». Методы получения и обработки, химический состав, структура, химические и физические свойства, области применения.
4. Дайте краткую характеристику материалу «Цеолит». Методы получения, химический состав, структура, химические и физические свойства, области применения.
5. Дайте краткую характеристику материалу «Мел». Методы получения, химический состав, структура, химические и физические свойства, области применения.
6. Что вы знаете о происхождении природных залежей мела и известняка? Назовите основные материалы, продукты и изделия, получаемые из мела и их потребительские свойства.
7. Дайте краткую характеристику материалу «Гранит». Методы получения и обработки, химический состав, структура, химические и физические свойства, области применения.
8. Дайте краткую характеристику материалу «Графит». Методы получения и обработки, химический состав, структура, химические и физические свойства, области применения.
9. Назовите основные отличия синтетического графит от природного, цели и методы его получения.
10. Дайте краткую характеристику материалу «Асбест». Методы получения и обработки, химический состав, структура, химические и физические свойства, области применения.
11. Назовите отличия хризотилового асбеста и амфиболового.
12. Назовите полудрагоценные камни, содержащие асбест.

ГЛАВА 3. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПЕРЕРАБОТКОЙ МИНЕРАЛОВ

3.1 Керамика

Виды глины. Глина – основа изготовления керамических изделий и всего гончарного производства, глинозем - значительная часть химического состава глинообразующих минералов (глинозем – природная окись алюминия.). В смеси с водой глина образует тестообразную массу, подходящую для дальнейшей обработки. В зависимости от места происхождения природное сырье имеет существенные различия. Одно можно использовать в чистом виде, другое необходимо просеивать и смешивать, чтобы получить материал, пригодный для изготовления различных изделий. Для каждой работы требуется особая разновидность глины.

Следует обратить внимание на самые важные качества используемых сортов глины, наиболее распространенными из которых являются: красная глина, белая керамика (майолика), глина из песчаника, глина для производства фарфора и огнеупорная глина (каолин). Образцы различных сортов глины показаны на рисунке 3.1.

Рисунок 3.1 – Образцы различных сортов глины

Природная красная глина. В природе эта глина имеет зеленовато-коричневую окраску, которую придает ей оксид железа (Fe_2O_3), составляющий 5 – 8 % от общей массы. При обжиге в зависимости от температуры или типа печи глина приобретает красную или белесую окраску. Она легко разминается и выдерживает нагрев не более 1050 – 1100 °С. Большая эластичность этого вида сырья позволяет использовать его для работ с глиняными пластинами или

для моделирования небольших скульптур. Красная глина используется также для изготовления посуды и строительного кирпича (рисунок 3.2).

а б

Рисунок 3.2 – Изделия из красной глины: а – посуда, б – кирпич

Белая глина. Ее месторождения встречаются во всем мире. Во влажном состоянии она светло-серая, а после обжига приобретает белесый цвет или цвет слоновой кости. Белой глине свойственна эластичность и просвечиваемость из-за отсутствия в ее составе оксида железа.

Глина используется для изготовления посуды, кафеля и предметов сантехники или для поделок из глиняных пластин (рисунок 3.3). Температура обжига: 1050 – 1150 °С. Перед глазурованием рекомендуется выдерживать работу в печи при температуре 900 – 1000 °С (обжиг неглазурованного фарфора называется бисквитным).

а б

Рисунок 3.3 – Изделия из белой глины: а – элементы сантехники, б – посуда

Глина для фарфора. Глина для фарфоровых изделий состоит из каолина, кварца и полевого шпата. Она не содержит оксида железа. Во влажном состоянии имеет светло-серый цвет, после обжига – белый (рисунок 3.4.).

Рекомендуемая температура обжига: 1300 – 1400 °С. Этот вид сырья обладает эластичностью. Работа с ним на гончарном круге требует больших технических затрат, поэтому лучше использовать готовые формы. Это твердая, непористая глина (с низким водопоглощением). После обжига фарфор становится прозрачным. Обжиг глазури проходит при температуре 900 – 1000 °С.

а б

Рисунок 3.4 – Глина для фарфоровых изделий – а, и посуда из фарфора – б

Цветная глина. Цветная глина – это глиняная масса с содержанием оксида или красочного пигмента, представляющая собой гомогенную смесь.

Пигменты – это неорганические соединения, которые окрашивают глину и глазурь. Пигменты можно разделить на две группы: оксиды и красящие вещества. Оксиды – основной материал естественного происхождения, который образуется среди пород земной коры, очищается и распыляется. Чаще всего используются: медный оксид, который в окислительной среде обжига принимает зеленый цвет; оксид кобальта, образующий голубые тона; оксид железа, дающий в смеси с глазурью голубые тона, а в смеси с глиной -ангобы земляных тонов. Оксид хрома придает глине оливково-зеленый цвет, оксид магния – коричневый и пурпурный, оксид никеля – серовато-зеленые тона. Все эти оксиды можно смешивать с глиной в пропорции 0,5 – 6 %. Если превысить их процентное содержание, то оксид будет действовать как флюс, понижая температуру плавления глины. При окраске изделий температура не должна превышать 1020 °С, иначе обжиг не даст результата. Вторая группа – красящие вещества. Их получают промышленным способом или путем механической обработки природных материалов, которые представляют полную гамму красок. Образцы массы с цветным пигментом представлены на рисунке 3.5.

Красящие вещества смешиваются с глиной в пропорции 5 – 20 %, отчего зависит светлый или темный тон материала.

В узком смысле слово керамика обозначает глину, прошедшую обжиг.

Самая ранняя керамика использовалась как посуда из глины или из смесей её с другими материалами. В настоящее время керамика применяется как индустриальный материал (машиностроение, приборостроение, авиационная промышленность и др.), как строительный материал, художественный, как материал, широко используемый в медицине, науке. В XX столетии новые керамические материалы были созданы для использования в полупроводниковой индустрии и др. областях.

Современные высокотемпературные сверхпроводящие материалы также являются керамикой.

Рисунок 3.5 – Массы с цветным пигментом

Виды керамики. В зависимости от строения различают тонкую керамику (черепок стекловидный или мелкозернистый) и грубую (черепок крупнозернистый). Основные виды тонкой керамики – фарфор, полуфарфор, фаянс, майолика. Основной вид грубой керамики – гончарная керамика.

История. Керамика известна с глубокой древности и является, возможно, первым созданным человеком материалом. Время появления керамики относят к эпохе мезолита и неолита.

Древнейший вид керамики – это обыкновенный горшечный товар с землистым, окрашенным и пористым черепком. Эта бытовая керамика разными способами облагораживалась – наносился рельеф штампованием и гравировкой, глянцевитым слоем, цветной глазурью.

Первоначально керамика формовалась вручную. Изобретение гончарного круга в третьем тысячелетии до нашей эры позволило изготовлять посуду с более тонкими стенками.

В XVI веке в Германии распространилось производство каменной керамической посуды из глины, смешанной с полевым шпатом и другими веществами. После обжига при температуре 1200 – 1280 °С каменная керамика становилась твердой и практически не пористой.

Нанокерамика - керамический наноструктурный материал (англ. nanoceramics) – компактный материал на основе оксидов, карбидов, нитридов, боридов и других неорганических соединений, состоящий из кристаллитов (зерен) со средним размером до 100 нм. Нанокерамика применяется для производства бронекерамики, генераторных ламп СВЧ-диапазона, подложки для полупроводниковых приборов, изоляторов для вакуумных дугогасительных камер, силовых полупроводниковых приборов и электронноoптических преобразователей в приборах ночного видения.

Технология производства керамических изделий. Технологическая схема производства керамической плитки включает следующие основные фазы:

- приготовление шликера;

- формовка изделия;
- сушка;
- приготовление глазури и глазуровка (эмалировка);
- обжиг.

Сырьё для керамических масс подразделяется на пластичное (глины и каолины) и непластичное. Добавки шамота и кварца уменьшают усадку изделий и вероятность растрескивания на стадии формования. В качестве стеклообразователей используют свинцовый сурик, буру.

Приготовление шликера. Приготовление шликера идёт в три фазы:

Первая фаза: помол полевого шпата и песка (помол ведётся от 10 до 12 часов). В первую фазу добавляется глина. Во вторую фазу добавляется каолин. Готовый шликер сливается в ёмкости и выдерживается.

Транспортировка из сырьевого склада производится при помощи погрузчика в приёмные бункера. Откуда по конвейеру отправляется либо в шаровую мельницу (для помола), либо в турборастворители (для роспуска глины и каолина)

Формование. Перед формовкой шликер загружается в одну из ёмкостей. Три ёмкости используются поочерёдно (меняясь примерно раз в сутки) для определённого стенда. Форму предварительно отчищают от остатков шликера после предыдущей формовки, обрабатывают шликерной водой и просушивают.

Шликер заливают в просушенные формы. При формовании используется наливной способ. Форма впитывает в себя часть воды, и объём шликера уменьшается. В форму доливают шликер для поддержания требуемого объема.

После затвердевания изделия просушиваются.

Нанесение глазури. После формования на изделия наносят глазурь. Глазури – глянцевидные сплавы, расплавляющиеся на керамическом черепке слоем толщиной 0,12 – 0,40 мм. Глазурь наносится, чтобы прикрыть черепок изделия плотным и гладким слоем, а также для придания изделию с плотным черепком повышенной прочности и привлекательного внешнего вида, для гарантии диэлектрических свойств и защиты декора от механических и химических воздействий.

Обжиг. После нанесения глазури изделия укладывают на вагонетку и отправляют на обжиг в печь.

Печь укомплектована модулем предварительной сушки, камерами обеспыливания и обдува. Термическая обработка ведётся при температуре 1230 градусов, длина печи составляет порядка 90 метров. Цикл от погрузки до разгрузки вагонетки составляет около полутора суток. Обжиг изделий в печи проходит в продолжение суток.

После обжига проводят сортировку: разделение на группы подобных изделий, выявление дефектов. Если дефекты устранимы, то они отправляются на доработку и удаляются вручную на участке реставрации. В противном случае изделие считается бракованным.

3.2 Стекло́

Стекло́ – вещество и материал, один из самых древних и, благодаря разнообразию своих свойств, – универсальный и величайший в практике человека.

Первоначально стеклом называли лишь всем известный и наиболее распространённый продукт стеклоделия, относимый с некоторых пор в научном обиходе к силикатным стёклам. Когда была установлена идентичность строения, состава и свойств стекла многим минералам, эти минералы стали квалифицироваться как разновидности природного аналога стекла, которые образовались в результате быстрого остывания лавы (вулканическое стекло пемза, базальты и др.), и стекло, образовавшееся из земной горной породы в результате удара космического тела (молдавит), в результате удара мощного разряда молнии, которые встречаются преимущественно – на вершинах скалистых гор в районах с повышенной грозовой активностью.

Основным поводом к созданию синтетического заменителя – органического стекла, стало отсутствие в пору его разработки (1930-е годы) материалов, пригодных для использования в авиации. Стеклом этот полимер – соответственно принадлежащий к классу органических веществ, именуется только по внешнему сходству. Прозрачное, иногда цветное вещество.

История технологии стекла. Долгое время первенство в открытии стеклоделия признавалось за Египтом, чему несомненным свидетельством считались глазурованные стеклом фаянсовые плитки внутренних облицовок пирамиды Джессера (27-ой век до н. э.); к ещё более раннему периоду (первой династии фараонов) относятся находки фаянсовых украшений, то есть стекло существовало в Египте уже 5 тысяч лет назад. Бусина зеленоватого цвета диаметром около 9 мм, хранящаяся в Берлинском музее, считается одним из древнейших образцов стеклоделия. Регулярно находят сосудики для благовоний, выполненные в той же технике, что и египетские. Есть все основания считать, «что в Египте и в странах Азии стеклоделия существовало приблизительно шесть тысяч лет назад.

Миф гласит, что однажды финикийские купцы на песчаном берегу, за неимением камней, сложили очаг из перевозимой ими африканской соды – утром на месте кострища они обнаружили стеклянный слиток.

Египетские стеклоделы плавили стекло на открытых очагах в глиняных мисках. Спёкшиеся куски бросали раскалёнными в воду, где они растрескивались, и эти обломки, так называемые фритты, растирались в пыль жерновами и снова плавились.

На старых гравюрах и при археологических раскопках всегда находят две печи – одну для предварительной плавки и другую для плавки фритт. Необходимая температура проплавления составляет 1450 °С, а рабочая температура – 1100 – 1200 °С. Средневековая плавильная печь представляла собой низкий, топящийся дровами свод, где в глиняных горшках плавилось стекло.

Ещё одной печью, обычно соединяемой с плавильной, была отжигательная печь – для закалки, где готовое изделие нагревалось почти до точки размягчения стекла, а затем – быстро охлаждалось, чтобы тем самым компенсировать напряжения в стекле (предотвратить кристаллизацию). В виде такой конструкции стеклоплавильная печь продержалась до конца XVII века, однако нехватка дров вынуждала некоторые гуты, особенно в Англии, уже в XVII веке переходить на уголь; а так как улетучивающаяся из угля двуокись серы окрашивала стекло в жёлтый цвет, англичане начали плавить стекло в замкнутых, так называемых крытых горшках. Этим плавильный процесс затруднялся и замедлялся, так что приходилось подготавливать шихту не такой твёрдой, и тем не менее однако уже в конце XVIII века преобладающей делается топка углем.

Интересны сведения, имеющие отношение и к истории стекла и тому факту, что стекло, в общем смысле, за время своего существования, в отличие от многих других материалов, не претерпело практически никаких изменений (самые ранние образцы того, что стали называть стеклом ничем не отличаются от известного всем – бутылочного; исключением, конечно, являются виды стёкол с заданными свойствами), однако в данном случае речь идёт о веществе и материале минерального происхождения, нашедшем применение в современной практике.

Основу научного подхода к исследованию и варке стёкол положил Михаил Васильевич Ломоносов. Лабораторная практика и методические принципы, которые он применял, мало чем отличаются от считающихся в настоящее время традиционными, классическими.

Использование технологических свойств минеральных стёкол. Природное стекло, было одним из первых естественных материалов, который получил очень широкое применение в быту, и как орудие труда, и как часть разных видов оружия (ножи, наконечники стрел, копий и т. д.), – для изготовления украшений и других предметов обихода. Благодаря своей структуре оно обладает недоступными для многих других материалов свойствами, которые использовали уже ацтеки. Из-за отсутствия кристаллической решётки у стекла есть преимущество, которое является причиной того, что с первыми в истории медицинскими, хирургическими инструментами по их остроте, возможностям заточки, до сих пор не может сравниться ни один металлический скальпель. Рабочую часть последнего (фаску) можно заточить до определённого предела – в дальнейшем от пилообразности кромки избавиться невозможно, в то время как отсутствие кристаллической решётки у стеклянных инструментов позволяет их затачивать до молекулярного уровня, что даёт неоспоримое преимущество в микрохирургии, к тому же они не подвержены коррозии. И сейчас эти свойства используются при создании прецизионных инструментов из искусственного стекла.

Строение стёкол. Термин «строение стекла» подразумевает описание геометрии взаимного расположения атомов и ионов, составляющих стекло и

характера химических связей между его частицами. Как уже было отмечено, структура стекла соответствует структуре жидкости.

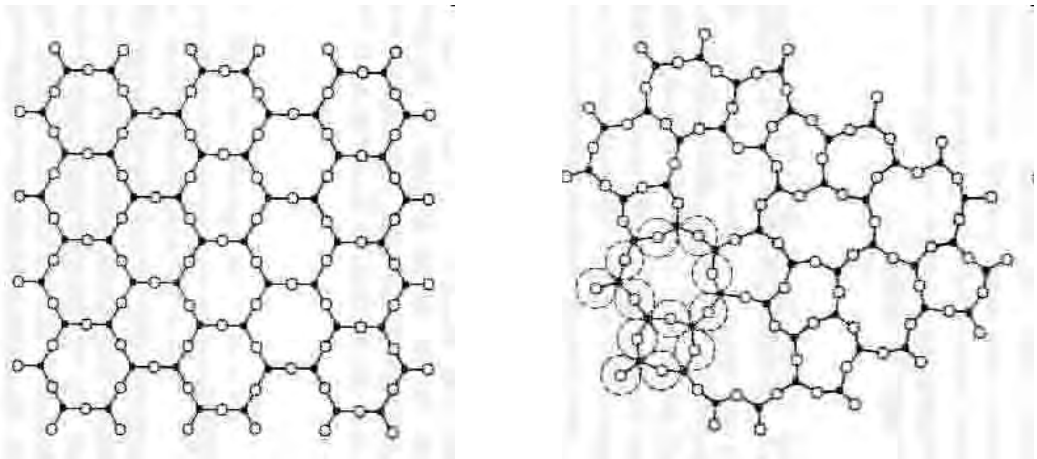
Изучение структуры монокристаллических веществ даже в настоящее время еще не дает точных ответов о строении стекла. Сложности возникают при исследовании структур жидких и стеклообразных веществ, не предполагающих применения методов кристаллографии, кристаллохимии и физики твёрдого тела – наук изучающих твёрдые кристаллические тела.

Поэтому существуют почти полутора десятков гипотез строения стекла, опирающаяся лишь на сравнительно узкий круг свойств и закономерностей.

В отличие от кристаллических твердых тел, где все атомы упакованы в кристаллическую решетку, в стеклообразном состоянии такой дальний порядок расположения атомов отсутствует. Стекло нельзя назвать и жидкостью, обладающей лишь ближним порядком – взаимным упорядочением только соседних молекул и атомов. Для стекол характерно наличие так называемого среднего порядка расположения атомов – на расстояниях, лишь немногим превышающих межатомные. Предполагаемое строение двуокиси кремния как кристалла кварца и как стекла проиллюстрировано на рисунок 3.6.

Стеклообразное состояние. Все стёкла образуются в результате переохлаждения расплавов со скоростью, достаточной для предотвращения кристаллизации. Благодаря этому стёкла обычно длительное время сохраняют аморфное состояние. Неорганические расплавы, способные образовать стеклофазу, переходят в стеклообразное состояние при температурах ниже температуры стеклования).

Стекло может быть получено путём охлаждения практически любых расплавов без кристаллизации. Некоторые расплавы не требуют для этого быстрого охлаждения. Другие же требуют очень быстрого охлаждения, чтобы избежать кристаллизации. Так, для получения металлических стёкол необходимы скорости охлаждения исмеряемые в тысячах градусов в секунду. (например, при закалке капель стальной дроби из жидкого состояния в воду стеклообразное состояние не фиксируется).



а б

Рисунок 3.6 – Строение SiO_2: а - как кварцевого кристалла, б – как кварцевого стекла

Свойства стекла. Различные виды стёкол используется во всех сферах человеческой деятельности: от строительства, изобразительного искусства, оптики, медицины – до измерительной техники, высоких технологий и космонавтики, авиации и военной техники.

В твёрдом состоянии силикатные стёкла весьма устойчивы к обычным реагентам (за исключением плавиковой кислоты), и к действию атмосферных факторов. На этом свойстве основано их широчайшее применение: для изготовления предметов быта, оконных стёкол, стёкол для транспорта, стеклоблоков и многих других строительных материалов, предметов медицинского, лабораторного, научно-исследовательского назначения, и во многих других областях.

Для специальных целей выпускают химически-стойкое стекло, а также стекло, стойкое к тем или иным видам агрессивных воздействий.

Плотность стекла зависит от его химического состава. Минимальную плотность имеет кварцевое стекло – 2200 кг/м^3. Плотность обычных натрий-кальций-силикатных стекол, в том числе оконных, колеблется в пределах 2500 – 2600 кг/м^3. При повышении температуры с комнатной до 1300 °С плотность большинства стекол уменьшается на 6 – 12 %, т.е. в среднем на каждые 100 °С плотность уменьшается на 15 кг/м^3. Табличным значением плотности стекла является диапазон от 2400 до 2800 кг/м^3.

Прочность. У обычных стекол предел прочности на сжатие составляет от 500 до 2000 МПа (у оконного стекла около 1000 МПа). Предел прочности на растяжение у стекла значительно меньше. Путем закаливания стекла удается повысить его прочность в 3 – 4 раза. Также значительно повышает прочность стекол обработка их поверхности химическими реагентами с целью удаления дефектов поверхности (мельчайших трещин, царапин и т.д.).

Твердость стекла, как и многие другие свойства, зависит от примесей. По шкале Мооса она составляет 6 – 7 ед., что находится между твердостью апатита и кварца. Наиболее твердыми являются кварцевое и малощелочное. В области относительно низких температур (ниже температуры плавления) стекло разрушается от механического воздействия без заметной пластической деформации и, таким образом, относится к идеально хрупким материалам (наряду с алмазом и кварцем). Изменение химического состава позволяет регулировать и это свойство: например, введение брома повышает прочность на удар почти вдвое. Для силикатных стекол ударная вязкость составляет от 1,5 до 2 кН/м, что в 100 раз уступает железу.

Теплопроводность стекла весьма незначительна и равна 0,0017 – 0,032 кал/(см×с×град) или от 0,711 до 13,39 Вт/(м×К). У оконных стекол эта цифра равна 0,0023 (0,96).

Вязкость аморфных веществ – непрерывная функция температуры: чем выше температура, тем ниже вязкость аморфного вещества. Обычно расплавы стеклообразующих веществ имеют высокую вязкость по сравнению с расплавами нестеклообразующих веществ.

Улучшение свойств стекла. Основной недостаток обычных стёкол – хрупкость. Для того чтобы расширить сферу применения стекла, его подвергают закалке (закалённое стекло), создают многослойные композиты (триплекс). Армирование, вопреки распространенному мнению, ослабляет стекло, делает его более хрупким по сравнению с таким же монолитным стеклом.

Основные промышленные виды стекла. Базовый метод получения силикатного стекла заключается в плавлении смеси кварцевого песка (SiO_2), соды (Na_2CO_3) и извести (CaO). В результате получается химический комплекс с составом $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Различаются три главных вида стекла: **к**альциево-натриевое, калиево-кальциевое, калийно-свинцовое стекло. Кроме того, различают боросиликатное, пористое, прозрачное, оптическое, цветное, художественное и другие специальные виды стекол.

Кальциево-натриевое (содово-известковое) стекло ($1Na_2O:1CaO:6SiO_2$) можно с лёгкостью плавить, оно мягкое и потому легко поддаётся обработке, а кроме того, чистое и светлое.

Кварцевое стекло получают плавлением кремнезёмистого сырья высокой чистоты (обычно кварцит, горный хрусталь), его химическая формула – SiO_2. Кварцевое стекло может быть также природного происхождения, образующееся при попадании молнии в залежи кварцевого песка (этот факт лежит в основе одной из исторических версий происхождения технологии).

Кварцевое стекло характеризуется весьма малым коэффициентом температурного расширения и потому его иногда используют в качестве материала для деталей точной механики, размеры которых не должны меняться при изменении температуры. Примером служит использование кварцевого стекла в точных маятниковых часах.

Оптическое стекло – применяют для изготовления линз, призм, кювет и др. Химико-лабораторное стекло – стекло, обладающее высокой химической и термической устойчивостью.

В качестве главной составной части в стекле содержится 70 – 75 % двуокиси кремния (SiO_2), получаемой из кварцевого песка при условии соответствующей грануляции и свободы от всяких загрязнений. Венецианцы для этого применяли чистый песок из реки По или даже завозили его из Истрии, тогда как богемские стеклоделы получали песок из чистого кварца.

Второй компонент – окись кальция (CaO) – делает стекло химически стойким и усиливает его блеск. На стекло она идёт в виде извести. Древние египтяне получали её из щебня морских раковин, а в Средние века она приготовлялась из золы деревьев или морских водорослей, так как известняк в качестве сырья для приготовления стекла был ещё не известен. Первым подмешивать к стеклянной массе мел, как тогда назывался известняк, стали богемские стеклоделы в XVII веке.

Следующей составной частью стекла являются оксиды щелочных металлов – натрия (Na_2O) или калия (K_2O), нужные для плавки и выделки стекла. Их доля составляет примерно 16 – 17 %. На стекло они идут в виде соды (Na_2CO_3) или поташа (K_2CO_3), которые при высокой температуре легко разлагаются на окиси.

К оптическому стеклу предъявляют особые технические требования, первое из которых – однородность и прозрачности в заданном диапазоне спектра. Наличие у государства собственного производства оптического стекла является показателем уровня его научно-технического развития.

Калиево-кальциевое стекло (калийно-известковое или поташное стекло), стекло ($1K_2O:1CaO:6SiO_2$), в отличие от натриевого, более тугоплавкое, твёрдое и не такое пластичное и способное к формовке, но обладает сильным блеском. Оттого что раньше его получали непосредственно из золы, в которой много железа, стекло было зеленоватого цвета, и в XVI веке для его обесцвечивания начали применять перекись марганца. А так как именно лес давал сырьё для изготовления этого стекла, его называли ещё лесным стеклом. На килограмм поташа шла тонна древесины.

Калийно-свинцовое стекло ($1K_2O$: $1PbO$: $6SiO_2$), (или «хрусталь»), получается заменой окиси кальция окисью свинца. Оно довольно мягкое и плавкое, но весьма тяжёлое, отличается сильным блеском и высоким коэффициентом светопреломления, разлагая световые лучи на все цвета радуги и вызывая игру света.

Кроме того, различают боросиликатное, пористое, прозрачное, оптическое, цветное, художественное и другие специальные виды стекол.

Боросиликатное стекло. Включение оксида бора вместо щелочных составляющих шихты придаёт этому стеклу свойства тугоплавкости, стойкости к резким температурным скачкам и агрессивным средам. Изменение состава и ряд технологических особенностей, в свою очередь, сказывается на себестоимости – оно дороже обычного силикатного.

Пористое стекло. Получение пористых стёкол значительных размеров и толщины возможно только из стекла некоторых определённых составов. Пористые стёкла по объёму, соответствующему исходному – сравнительно небольшие, образуются из щелочно-боросиликатных стёкол, входящих в стёкла более сложного состава, и из двухкомпонентных боросиликатных стёкол, содержащих от 60 % SiO_2.

Цветное стекло. Обычная стеклянная масса после остывания имеет желтовато-зелёный или голубовато-зелёный оттенок. Стеклу можно придать окраску, если в состав шихты произвести включение, например, тех или иных оксидов металлов, которые в процессе варки изменят его структуру, что после остывания, в свою очередь, заставляет стёкла выделять определённые цвета из спектра проходящего сквозь них света. Железистые соединения окрашивают стекло в цвета – от голубовато-зелёных и жёлтых до красно-бурых, окись марганца – от жёлтых и коричневых до фиолетовых, окись хрома – в травянисто-зелёный, окись урана – в желтовато-зелёный (урановое стекло), окись кобальта – в синий (кобальтовое стекло), окись никеля – от фиолетового до серо-коричневого, окись сурьмы или сульфид натрия – в жёлтый (в самый же красивый жёлтый окрашивает, однако, коллоидное серебро), окись меди – в красный (так называемый медный рубин в отличие от золотого рубина, получаемого прибавкой коллоидного золота). Костяное стекло получается замутнением стекломассы пережжённой костью, а молочное – прибавкой смеси

полевого и плавикового шпата. Теми же прибавками, замутив стекломассу в очень слабой степени, получают опаловое стекло. Окрашенные стёкла, помимо других областей применения, используют в качестве цветных светофильтров.

Художественное стекло. Этот материал подобен красивейшим самоцветам. Некогда ценой оно могло соперничать даже с золотом. На рисунке 3.7 показы образцы изделий из художественного стекла (Венеция) и пример изготовления художественных изделий из стекла.

а

б

Рисунок 3.7 – Изделия из художественного стекла (Венеция) – а, и стеклодув за работой – б

Выдувание художественных изделий из стекла – операция, позволяющая из вязкого расплава получить различные формы – шары, вазы, бокалы.

Важнейший рабочий инструмент стеклодува, его выдувальная трубка – это полая металлическая трубка длиной 1–1,5 м, на одну треть обшитая деревом и снабжённая на конце латунным мундштуком. Пользуясь трубкой, стеклодув набирает из печи расплавленное стекло, выдувает его в форме шара и формует.

Предварительно отформованное стекло («баночку») стеклодув вкладывает в форму из дерева или железа и раздувает до полного заполнения формы и повторения ее конфигурации.

Готовое изделие отшибают от трубки и несут в отжигательную печь. Отжиг изделия производится несколько часов при температуре около 500 °С с тем, чтобы снять возникшие в нём напряжения. Неотожжённое изделие может из-за них рассыпаться при малейшем прикосновении, а иногда и самопроизвольно

Далее следуют операции: шлифовка и полировка, огранка, металлизация и окрашивание стекла.

Три́плекс (от лат. triplex – тройной) – многослойное стекло (два или более органических или силикатных стекла, склеенные между собой специальной полимерной плёнкой или фотоотверждаемой композицией, способной при

ударе удерживать осколки). Как правило, изготавливается путём прессования при нагреве.

Триплексное стекло применяется при остеклении транспортных средств (автомобилей, железнодорожного подвижного состава, самолётов, судов и т. п.), окон и фасадов зданий, бронировании. При ударе инородным предметом такое стекло растрескивается, но не рассыпается по сторонам. Осколки стекла остаются прикрепленными к полимерной прослойке, как показано на рисунке 3.8.

Рисунок 3.8 – Вид повреждение лобового стекла автомобиля из триплекса при попадании камня

Существуют специальные триплексы с повышенными шумопоглощающими свойствами, с электрообогревом, цветной, зеркальный, электрохромный и т. п. Отличить качественное стекло триплекс от подделки можно по форме краев – заводское стекло имеет тщательно обработанную кромку, а также точно выдержанные размеры.

Готовое стекло триплекс подвергают различным тестам и проверкам, среди которых испытание стекла на сопротивляемость удару, пробиванию, свету (радиации), влажности и жаре, раскаливанию, тепловому удару, устойчивости к распадению на осколки.

Качество склейки триплекса определяется качеством клея (плёнки) и качеством подготовки поверхности. Качество поверхности стекла определяет степень адгезии. В случае неравномерной очистки поверхности возможно образование пузырьков, областей с низкой прочностью склейки. Для контроля качества поверхности применяют приборы для измерения контактного угла смачивания поверхности. Поверхность стёкол для обеспечения надлежащего качества готового стеклопакета должна быть гидрофобной, что характеризуется довольно малым контактным углом.

Ситаллы. (стеклокристаллич. материалы), получаемые направленной кристаллизацией стекол при их обработке. Состоят из одной или нескольких кристаллических фаз. В ситаллах мелкодисперсные кристаллы (до 2000 нм) равномерно распределены в стекловидной матрице. Изменяя состав стекла, тип инициатора кристаллизации (катализатора) и режим термической обработки, получают ситаллы с заданными свойствами. Материалы, подобные ситаллам, за рубежом называют пирокерамом, девитрокерамом, стеклокерамом.

Ситаллы по своему назначению разделены на технические и строительные. Технические ситаллы получают на основе систем, включающих окислы Li, Al, Si, Mo, Mg, Ca, Zn, Ba, Sr и др. По свойству и назначению подразделяют на высокопрочные, радиопрозрачные химически стойкие, прозрачные термостойкие, износостойкие и химически стойкие, фотоситаллы, слюдоситаллы, биоситаллы, ситаллоцементы, ситаллоэмали, ситаллы со специальными электрическими свойствами.

Области применения высокопрочных ситаллов – ракето- и авиастроение (обтекатели антенн), радиоэлектроника, космическая и лазерная техника, астрооптика. Введение в состав таких ситаллов активаторов люминесценции и специальных добавок позволяет применять их в солнечных батареях.

Износостойкие и химическистойкие ситаллы применяются в текстильной, хим., автомобильной промышленности, буровой и горнодобывающей технике.

Биоситаллы обладают высокой прочностью, совместимостью с тканями организма, позволяют использовать их в медицине для зубных и костных протезов.

Ситаллоцементы применяются для спаивания стеклодеталей цветных кинескопов и электроннолучевых трубок, герметизации полупроводниковых приборов, в производстве жидкокристаллических индикаторов, в микроэлектронике. Перспективно также использование таких ситаллов в качестве покрытий (стеклоэмалей), наносимых на поверхность металлов (W, Mo, Nb, Ta, их сплавов, стали) с целью защиты их от коррозии, окисления и износа при обычных и повышенных температурах. Применяются в качестве покрытий для деталей дизелей, газотурбинных установок, атомных реакторов, авиационных приборов, электронагревательных элементов.

Ситаллы со специальными электрическими свойствами характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью и низким коэффициентом диэлектрических потерь. Используются для изготовления низкочастотных конденсаторов большой емкости, пьезоэлементов и др. Разработаны полупроводниковые, ферромагнитные, сегнетоэлектрические и другие ситаллы с различным сочетанием свойств.

Получают ситаллы и изделия из них с использованием стекольной и керамической технологии, иногда по хим. способу.

Жидкое стекло. Жидкое стекло - это водный раствор силиката натрия, воздушное вяжущее, изготавливаемое путем обжига смеси, состоящей из кварцевого песка и соды. Полученное стекло после дробления растворяют в воде. Натриевое жидкое стекло применяется при производстве бетонов со

специальными свойствами (кислотоупорных, жаростойких), огнезащитных красок и других материалов.

В строительстве жидкое стекло применяется для защиты фундаментов от грунтовых вод, гидроизоляции стен, полов и перекрытий подвальных помещений, устройства бассейнов. Им можно склеивать бумагу, картон, стекло, фарфор, пропитывать ткани, бумаги, картона и деревянных изделий для придания им большей плотности и огнестойкости. Жидкое стекло успешно используется для изготовления силикатных красок, клеев, моющих и чистящих средств, в качестве защитного средства при обрезке и ранении деревьев.

Жидкое стекло также применяется в мыловаренной, жировой, химической, машиностроительной, текстильной, бумажной промышленности, в том числе для производства картонной тары. В черной металлургии -- как связующий материал при изготовлении форм и стержней.

Рекомендации по применению в строительстве:

1. Для заполнения щелей и пустот в стенах и перегородках. Состав: жидкое стекло, цемент, песок в пропорциях 1:1:3.

2. Для наружных работ, огнезащитной обмазки, приготовления кислотостойких растворов применяют состав: жидкое стекло, цемент, песок в пропорции 1,5:1,5:4.

3. Деревянные части стен, потолки промазывают жидким стеклом для создания защиты от сырости, плесени, грибка.

5. Огнезащитные краски для покрытия пола чердачных и подвальных помещений с целью огне- и гидроизоляции готовятся с использованием калиевого жидкогосиликатного стекла K_2OnSiO_2. Жидкое стекло смешивают с кремний-органической краской типа ВН-30). Огнестойкие краски на жидком стекле применяют для внутренних отделочных работ (огнезащитной покраски стен, потолков, огнезащитных занавесов в театрах, кинотеатрах и других зрелищных помещениях); для повышения огнестойкости деревянных конструкций из ДВП и ДСП.

Стекловолокно. Из обычного стекла можно получить тонкие весьма гибкие нити (стекловолокно), пригодные для изготовления ткани. В современной технике стекловолокно из специальных марок стекла наиболее широко используется в волоконной оптике, для изготовления композиционных (фиберглас), электроизолирующих (стеклолента, стеклотекстолит) и теплоизолирующих (стекловата) материалов.

Важнейшим свойством стекловолокна является его высокая прочность, в несколько раз превышающая прочность природных и синтетических волокон, высокие диэлектрические свойства, негорючесть, биостойкость, химическая стойкость и теплостойкость.

Для получения стекловолокна чаще всего применяется бесщелочное алюмоборосиликатное стекло. Наличие в составе стекла борного ангидрида B_2O_3 повышает атмосферостойкость и водостойкость волокна и улучшает технологические условия его получения. Однако борный ангидрид является дорогостоящим и дефицитным продуктом. Щелочное (безборное) стекло имеет более низкую (почти на 20 %) прочность, большую гигроскопичность,

меньшую химическую стойкость и более низкие диэлектрические свойства. Поэтому волокно, полученное из щелочного стекла, используется для изготовления менее ответственных стеклопластиков.

Прочность стеклянного волокна щелочного или бесщелочного состава зависит от диаметра волокна (таблица 3.1). Чем меньше диаметр волокна, тем выше его прочность.

Таблица 3.1 – Прочностные характеристики стеклянных волокна разных диаметров

Диаметр волокна, мкм	Предел прочности волокна	
	бесщелочного, МПа	щелочного, МПа
3	3500	2700
5	2470	1650
10	1700	1370
20	1300	1050
50	800	700

При производстве стеклопластиков наиболее часто применяется волокно толщиной 7 – 9 мкм.

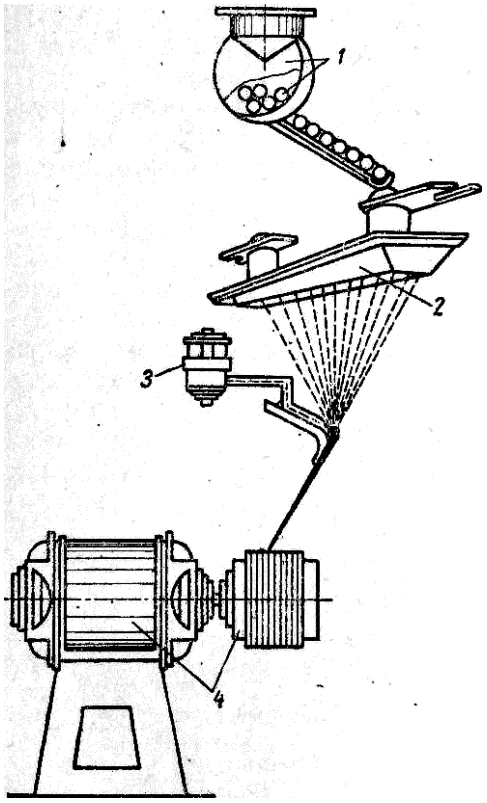
Стекловолокно, полученное из бесщелочного стекла, и стеклопластики на его основе обладают хорошими диэлектрическими свойствами.

Большая удельная поверхность стекловолокна делает его нестойким к влаге, поэтому волокно в момент получения покрывают специальным замасливателем, защищающим его от вредного действия влаги.

Существует несколько способов получения стекловолокна основных видов: непрерывного и штапельного. Все способы производства непрерывного волокна основаны на вытягивании стекловолокон из стекломассы с большой скоростью (до 2000 – 3000 м/мин). Схема установки для получения непрерывного стекловолокна показана на рисунок 3.9.

Стеклянные шарики автоматически подаются из бункера 1 в платинородиевый стеклоплавильный сосуд 2. При температуре 1300 – 1400 °С шарики плавятся, образуя стекломассу.

Стекломасса, вытекающая из 50–200 и более фильер стеклоплавильного сосуда, вытягивается при помощи вращающегося с большой скоростью (до 3000 м/мин) наматывающего аппарата 4. При этом образовавшиеся на воздухе стеклянные нити проходят замасливание – покрываются эмульсией и соединяются в первичную нить, состоящую из 200 и более элементарных волокон. Замасливание «нитей производится для уменьшения обрыва нити, для защиты от увлажнения и для облегчения дальнейших операций текстильной переработки.



1 – бункер для стеклянных шариков,
2 – стеклоплавильный сосуд печи,
3 – замасливающее устройство,
4 – наматывающий аппарат

Рисунок 3.9 – Схема установки для непрерывного вытягивания стекловолокна

Для замасливания используют различные пластифицирующие, клеющие антифрикционные вещества, в частности, применяют парафиновую эмульсию, водно-эмульсионные замасливатели и др.

Однако в процессе изготовления стеклопластиков замасливатель создает препятствие адгезии волокна со связующим и его приходится отмывать или выжигать.

Элементарные стеклянные волокна при помощи замасливателей склеивают в стеклонити, наматывают на бобины, затем получают жгуты или крученые нити, идущие на дальнейшую текстильную переработку в ткани.

Обычно производят ткани трех основных видов переплетения: гарнитурового, сатинового и саржевого. Гарнитуровые стеклоткани обладают самой незначительной величиной сдвига. Сатиновые ткани отличаются гибкостью и малой плотностью, что способствует лучшей укладке ткани при изготовлении изделий и хорошей пропитке связующим. Наиболее дешевым наполнителем являются нетканные стекловолокнистые материалы.

Наибольшее распространение имеют стеклянные маты или холсты, вид которого показан на рисунке 3.10. Холсты изготовляют на высокопроизводительных конвейерных установках. Технология изготовления заключается в рубке жгута на небольшие отрезки, пневматическом подсасывании их к движущейся сетке конвейера, образовании на ней слоя стекловолокна заданной толщины. На конвейерную сетку подается клеящее вещество, при поступлении которого в сушильную или полимеризационную камеру отдельные волокна склеиваются, образуя холст определенной прочности. Масса (вес) 1 м^2 холста 120 – 2000 объемная масса 400 – 1100 кг/м^3 , толщина холста 0,5–2 мм. Холст можно применять при изготовлении листовых стеклопластиков, а также стеклопластиков сложной конфигурации.

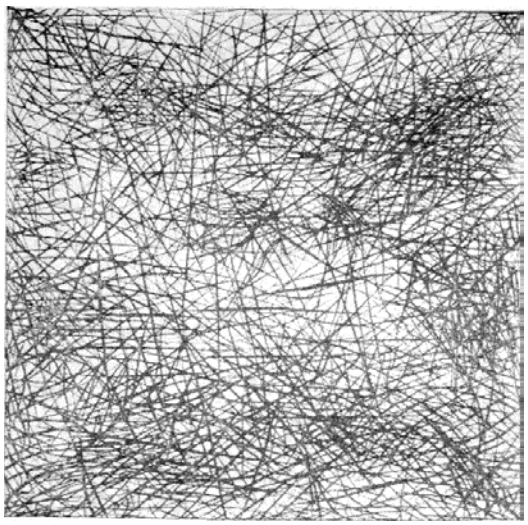


Рисунок 3.10 – Жесткий стеклянный холст

Кроме разных видов стеклотканей и стекломатов, в производстве стеклопластиков широко используются жгуты из некрученых нитей, крошка из нитей, однонаправленное волокно и т. п. Однонаправленное волокно представляет собой отдельные пряди из некрученых нитей, состоящих, соединенных между собой замасливателями.

3.3 Фарфор

Фарфо́р (тур. farfur, fagfur, от перс. фегфур) – вид керамики, непроницаемый для воды и газа. В тонком слое просвечивается. При лёгком ударе деревянной палочкой издаёт характерный высокий чистый звук. В зависимости от формы и толщины изделия, тон может быть разным.

Фарфор впервые был получен в 620 г. в Китае. Способ его изготовления долго хранился в секрете и лишь в 1708 г. саксонским экспериментаторам удалось получить европейский фарфор.

Попытки отрыть секрет восточного фарфора продолжались в течение почти двух столетий в Италии, Франции и Англии. Однако в результате получались материалы, отдалённо напоминавшие фарфор и более близкие к стеклу.

Процесс производства фарфора тщательно задокументирован в записках о путешествиях миссионеров и купцов, но из этих отчётов не могли быть выведены использовавшиеся технологические процессы.

Первые образцы фарфора в Дрездене продемонстрированы в июле 1708 года. В России секрет производства фарфора был заново открыт сподвижником Ломоносова Д. И. Виноградовым в конце 1740-х гг. Мануфактура в Санкт-Петербурге, где он работал, со временем превратилась в Императорский фарфоровый завод, более известный в СССР под аббревиатурой ЛФЗ. Изделия из фарфора представлены на рисунке 3. 11.

Фарфор обычно получают высокотемпературным обжигом тонкодисперсной смеси каолина, кварца, полевого шпата и пластичной глины (такой фарфор называется полевошпатовым). Термин «фарфор» в англоязычной литературе часто применяется и к технической керамике: циркониевый, глинозёмный, литиевый, борнокальциевый и др. фарфор, что отражает высокую плотность соответствующего специального керамического материала.

а

б

в

г

д

Рисунок 3.11 – Изделия из фарфора: а – фарфоровая ваза из коллекции китайского фарфора эпохи династии Цин (XVII–XIX век) в Кунсткамере (Санкт-Петербург), б – г - фарфоровая посуда производства ЛФЗ, д - фарфоровый фонтан в пешеходной зоне г. Зельб (Германия)

В состав фарфора входит 25 – 65 % каолина, 25 – 45 % кварца и 25 – 30 % полевого шпата. Для получения необходимой просвечиваемости и плотности производят обжиг (от 1300 °С до 1460 °С). Мягкий фарфор используется преимущественно для изготовления художественных изделий, а твёрдый обычно в технике (электроизоляторы) и в повседневном обиходе (посуда).

Фарфор, как правило, покрывают глазурью. Расписывается фарфор двумя способами: подглазурной росписью и надглазурной росписью.

При подглазурном расписывании краски наносятся на неглазурованный фарфор. Затем изделие покрывается прозрачной глазурью и обжигается при высокой температуре до 1350 °С. Надглазурная роспись наносится по глазури и после обжигается в печи при температуре от 780 до 850 °С. При обжиге краска вплавляется в глазурь, и после обжига блестит, и в дальнейшем лучше противостоят механическому и химическому воздействию кислых пищевых продуктов и алкоголя.

3.4 Цемент

Цемент (лат. caementum – «щебень, битый камень») – искусственное неорганическое вяжущее вещество, как правило, гидравлическое, один из основных строительных материалов. При затворении водой образует пластичную массу, которая затем затвердевает и превращается в камневидное тело. В основном используется для изготовления бетона и строительных растворов. Цемент принципиально отличается от других минеральных вяжущих (гипса, воздушной и гидравлической извести), которые твердеют только на воздухе.

Цементная промышленность является одной из важнейших отраслей материального производства. Значение этой отрасли в народном хозяйстве определяется прежде всего ее неразрывной связью с ходом капитального строительства.

Цемент - один из главнейших строительных материалов, предназначенных для изготовления бетонов, для скрепления отдельных деталей строительных конструкций, гидроизоляции и многих других целей. Сырьем для производства цемента, в основном, служат некоторые виды известняка и глины.

Исторические сведения. Первыми искусственными вяжущими веществами были гипс и известь, применявшиеся древними египтянами и греками при возведении монументальных сооружений, сохранившихся до наших дней.

Римляне подмешивали к извести определённые материалы для придания ей гидравлических свойств. Это были:

- пуццоланы (отложения вулканического пепла Везувия);
- дроблёные или измельчённые кирпичи;
- трасс (затвердевшие отложения вулканического пепла).

Несмотря на различия, все эти материалы содержат в своем составе оксиды: диоксид кремния SiO_2 (кварц или кремнекислота), оксид алюминия Al_2O_3 (глинозём), оксид железа Fe_2O_3 – и вызывают взаимодействие с ними извести; при этом происходит присоединение воды (гидратация) с образованием в первую очередь соединений с кремнезёмом. В результате кристаллизуются нерастворимые гидросиликаты кальция. В средние века было случайно обнаружено, что продукты обжига загрязнённых глиной известняков по водостойкости не уступают римским пуццолановым смесям и даже превосходят их.

После этого начался период усиленного экспериментирования. При этом основное внимание было обращено на разработку специальных месторождений известняка и глины, на оптимальное соотношение этих компонентов и добавку новых. Только после 1844 года пришли к выводу, что, помимо точного соотношения компонентов сырьевой смеси, прежде всего необходима высокая температура обжига (порядка 1450 °C, 1700 K) для достижения прочного соединения извести с оксидами.

В 1824г. в Великобритании, а в 1825г. в Российской Федерации, независимо друг от друга, создали новый материал, который в результате

своего внешнего сходства в затвердевшем виде с природным камнем, добываемым вблизи английского города Портленда, получил название портландцемент.

Портландцемент - гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путем совместного тонкого измельчения цементного клинкера, гипса и некоторых добавок.

Основы технологии производства цемента. Цемент получается при нагревании гашёной извести и глины или других материалов сходного состава до температуры 1450 °С. Происходит частичное плавление, и образуются гранулы клинкера. Типичный клинкер имеет примерный состав 67 % CaO, 22 % SiO_2, 5 % Al_2O_3, 3 % Fe_2O_3 и 3 % других компонентов.

Технология производства цемента состоит из трех основных стадий: приготовление шлама, обжиг и помол клинкера. Первый процесс наиболее энергоёмкий и ответственный, так как от качества клинкера зависят основные свойства цемента.

Приготовление шлама. Карбонатные породы могут быть представлены в виде карбоната кальция, мела, карбоната кальция-ракушечника, известнякового туфа и т. д. Во всех этих породах наряду с $CaCO_3$ могут содержаться примеси глинистых веществ, доломита, кварца, гипса. Особенно хорошим сырьем является мел, т. к. он легко измельчается при добавлении воды.

Твердые породы предварительно дробят до размеров кусков 8 – 10 мм. Мягкие породы (глину и мел) измельчают в дробилках до кусков размером 100 мм, а затем распускают в глиноболтушках – железобетонных круглых резервуарах диаметром до 10 и высотой 2,5 – 3,5 м, футерованных изнутри чугунными плитами. В центре болтушки вращается крестовина с прикрепленными к ней стальными граблями для измельчения глины.

Глину в болтушку подают небольшими порциями вместе с водой. Грабли разбивают большие куски на зерна размером не более 3 – 5 мм, которые легко распускаются в воде. Полученный шлам насосами перекачивается в расходные бункеры сырьевой мельницы для помола с дробленым карбонатом кальция (мел). Шлам из мельницы подается в вертикальные бассейны, где путем перекачивания нужных количеств шлама разного состава из этих бассейнов получают готовый для обжига шлам. При перекачивании откорректированного шлама в последний вертикальный бассейн его тщательно перемешивают струями сжатого воздуха (аэрируют). Перед подачей в печь шлам из вертикального бассейна перекачивают в горизонтальный, где его перемешивают механическим способом.

Качество цемента существенно зависит от химического состава сырьевой смеси, поступающей на обжиг. Поэтому необходимо постоянно следить за химическим составом шихты и корректировать его в процессе работы. Химический состав шлама постоянно проверяется автоматически работающими пробоотборниками и рентгеновским квантометром.

Обжиг. Обжигают сырьевую смесь (шлам) во вращающихся наклонных печах различной длины (до 200 м.) и диаметра (несколько метров). Топливо в виде газа или каменноугольной пыли вдувается в печь с нижнего конца.

Дымовые газы с температурой 150 – 200 °С удаляются со стороны верхнего конца.

По характеру процессов температурные зоны в печи называют:
1 – до 200 °С – испарения (сушка шлама); 2 – 200 – 800 °С – подогрева; 3 – 800 – 1000 °С – декарбонации; 4 – 1000 – 1300 °С – экзотермической реакции; 5 –1300 – 1450 – 1300 °С – спекания; 6 – 1300 – 1000 °С – охлаждения.

В зоне 3 происходит процесс разложения $CaCO_3$ по схеме:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

CaO в свою очередь вступает в соединения с элементами глинистого компонента $CaO \cdot Fe_2O_3$; $Cao \cdot SiO_2$; $CaO \cdot Al_2O_3$.

В зоне 4 происходит насыщение этих соединений до соответствующих клинкерных материалов. В зоне 5 образуется основная часть портландцементного клинкера – кальцевый силикат $3CaCO \cdot SiO_2$

Помол клинкера. Клинкер, полученный на выходе из печи подлежит помолу в трубных мельницах открытого или замкнутого цикла. Тонкость помола характеризуется остатком на сите и составляет 8 – 12 % для большинства цементов.

Рисунок 3.12 – Внешний вид современного цементного завода

Хранят готовый цемент в цементных силосах - железобетонных ёмкостях диаметром 10 – 12 и высотой 20 – 25 метров, вмещающие 2500 – 4000 тонн цемента.

Основной качественной характеристикой цемента является его прочность (марка).

Марка цемента соответствует пределу прочности образцов, которая колеблется от 30 до 60 МПа (300 – 600 кгс/см^2). Промышленность выпускает цементы марок 400 – 550, а по особым заказам – М600.

Особенности производства. Производство быстротвердеющего портландцемента (БТЦ), особобыстротвердеющего портландцемента (ОБТЦ), сульфатостойкого портландцемента, пуццоланового портландцемента и других цементов отличается рядом особенностей. БТЦ и ОБТЦ отличаются от обычного портландцемента интенсивным набором прочности в первый период твердения. БТЦ марки 400 через 3 суток обеспечивает прочность при сжатии 25 МПа, а в возрасте 28 суток 40 МПа, БТЦ марки 500 соответственно 28 и 50 МПа.

Виды цемента. По прочности цемент делится на марки, которые определяются главным образом пределом прочности при сжатии половинок образцов-призм размером 40×40×160 мм, изготовленных из раствора цемента состава 1 к 3 с кварцевым песком. Марки выражаются в числах 100 – 600 (как правило с шагом 100) обозначающим прочность при сжатии соответственно в 100 – 600 бар (то есть 10 – 60 МПа). Цемент с маркой 600 благодаря своей прочности называется «военным» или «фортификационным» и сто́ит заметно больше марки 500. Применяется для строительства военных объектов, таких как бункеры, ракетные шахты и т.д.

Также по прочности в настоящее время цемент делится на классы. Основное отличие классов от марок состоит в том, что прочность выводится не как средний показатель, а требует не менее 95 % обеспеченности (то есть 95 образцов из 100 должны соответствовать заявленному классу). Класс выражается в числах 30 – 60, которые обозначают прочность при сжатии (в МПа). Наиболее широко распространенным является Портландцемент.

Мировое производство цемента. В 2002 году мировое производство цемента достигло 1,8 млрд. т. В тройку крупнейших производителей вошли Китай (704 млн. тонн), Индия (100 млн. тонн), и США (91 млн. тонн).

Цена на цемент на европейских биржах составляет около 100$ за тонну. Цены на цемент в Китае составляют около 40$ за тонну (данные по состоянию на 06.2010 г.).

3.5 Бетон

Бето́н (от фр. béton) – строительный материал, искусственный каменный материал, получаемый в результате формования и затвердевания рационально подобранной и уплотненной смеси состоящей из вяжущего вещества (цемент или др.), крупных и мелких заполнителей, воды. В ряде случаев может содержать специальные добавки, а также отсутствовать вода (например, в асфальтобетоне).

История. Бетон известен более 6000 лет (Междуречье), широко использовался в Древнем Риме. После падения Римской империи рецепт изготовления бетона был забыт на тысячу лет. Современный бетон на цементном вяжущем веществе известен с 1844 года (И. Джонсон), (патент на портландцемент получил в 1824 году Joseph Aspdin, патент на «римский цемент» получил в 1796 году Джеймс Паркер).

Мировыми лидерами в производстве бетона являются Китай (430 млн. кубических метров в 2006 г.) и США (345 млн. кубических метров в 2005 г. и 270 млн. кубических метров в 2008 г.). В России в 2008 г. было произведено 52 млн. кубических метров бетона.

Изготовление. Бетон производится смешиванием цемента, песка, щебня и воды, а также небольших количеств добавок (пластификаторы, гидрофобизаторы, и т.д.) при помощи бетоносмесителей, типовые представители которых показаны на рисунке 3.13.

Соотношение компонентов зависит от марки цемента, фракции и влажности песка и щебня. Например, при применении цемента марки 400 для производства бетона марки 200 используется соотношение 1:3:5:0,5. Соотношение вода/цемент (обозначается также В/Ц, водоцементное соотношение, иногда также применяется термин водоцементный модуль) – очень важная характеристика бетона. От этого соотношения напрямую зависит прочность бетона: чем меньше В/Ц, тем прочнее бетон. Теоретически, для гидратации цемента достаточно В/Ц=0,2, однако, у такого бетона слишком низкая пластичность, поэтому на практике используются В/Ц 0,3 – 0,5. Очень распространенной ошибкой при кустарном производстве бетона является чрезмерное добавление воды, которое увеличивает подвижность бетона, но в несколько раз снижает прочность бетона.

а

б

Рисунок 3.13 – Изготовление и применение бетона: а – замес в мобильной бетономешалке, б – Применение портативного растворосмесителя для бетонных

работ

Виды бетона. Согласно п.1 ГОСТ 25192-82, классификация бетонов производится по основному назначению, виду вяжущего, виду заполнителей, структуре и условиям твердения.

По назначению различают бетоны:

– обычные (для промышленных и гражданских зданий)

– специальные – гидротехнические, дорожные, теплоизоляционные, декоративные, а также бетоны специального назначения (химически стойкие, жаростойкие, звукопоглощающие, для защиты от ядерных излучений и др.).

По виду вяжущего вещества подразделяют на цементные, силикатные, гипсовые, шлакощелочные, асфальтобетон, пластобетон (полимербетон) и др.

По виду заполнителей бетоны могут быть на плотных, пористых или специальных заполнителях.

По структуре бетоны могут быть плотной, поризованной, ячеистой или крупнопористой структуры.

По условиям твердения бетоны подразделяют на твердевшие:

– в естественных условиях;

– в условиях тепловлажностной обработки при атмосферном давлении;

– в условиях тепловлажностной обработки при давлении выше атмосферного (автоклавного твердения).

Дополнительно к классификации ГОСТ 25192-82 используется классификация:

По объёмной массе бетоны подразделяют на:

– особо тяжёлый (плотность свыше 2500 кг/м³) – баритовый, магнетитовый, лимонитовый;

– тяжёлый (плотность от 1800 до 2500 кг/м³) – гравийный, щебёночный (базальтовый, известняковый, гранитный);

– легкий (плотность от 500 до 1800 кг/м³) – керамзитобетон, пенобетон, газобетон, арболит, вермикулитовый, перлитовый;

– особо лёгкий (плотность менее 500 кг/м³).

По содержанию вяжущего вещества и заполнителей различают бетоны:

– тощие (с пониженным содержанием вяжущего вещества и повышенным содержанием крупного заполнителя),

– жирные (с повышенным содержанием вяжущего вещества и пониженным содержанием крупного заполнителя),

– товарные (с соотношением заполнителей и вяжущего вещества по стандартной рецептуре).

Эксплуатационные свойства. Основной показатель, которым характеризуется бетон – прочность на сжатие, по которому устанавливается класс бетона. Согласно СНиП 2.03.01-84 «Бетонные и железобетонные конструкции», класс обозначается латинской буквой «В» и цифрами, показывающими выдерживаемое давление в мегапаскалях (МПа). Например, обозначение В25 означает, что бетон данного класса в 95 % случаев

выдерживает давление 25 МПа (СНиП 2.03.01-84). Но для расчёта показателя прочности необходимо учитывать коэффициенты, например для класса В25 нормативная прочность на сжатие, применяемая в расчетах – 18,5 МПа. Возраст бетона, отвечающий его классу по прочности на сжатие и осевое растяжение, назначается при проектировании исходя из возможных реальных сроков загрузки конструкции проектными нагрузками, способа возведения, условий твердения бетона. При отсутствии этих данных класс бетона устанавливается в возрасте 28 суток (СНиП 2.03.01-84).

Наряду с классами прочность бетона также задается марками, обозначаемыми латинской буквой «М» и цифрами 50 – 1000, означающими предел прочности на сжатие в кгс/см². Приложение 1 ГОСТ 26633-91 «Бетоны тяжёлые и мелкозернистые. Технические условия» устанавливает следующее соответствие между марками и классами:

Класс бетона по прочности и ближайшая марка бетона по прочности:
В3,5 - М50, В5 - М75, В7,5 - М100, В10 - М150, В12,5 - М150, В15 - М200, В20 - М250, В22,5 - М300, В25 - М350, В27,5 - М350, В30 - М400, В35 - М450, В40 - М550, В45 - М600, В50 - М700, В55 - М750, В60 - М800, В65 - М900, В70 - М900, В75 - М1000, В80 - М2000.

Другие важные показатели прочность на изгиб, морозостойкость – обозначается латинской букой «F» и цифрами 50 – 1000, означающими количество циклов замерзания-оттаивания, которые способен выдержать бетон (по п. 1.3.3. ГОСТ 26633-91).

Водонепроницаемость – обозначается латинской буквой «W» и цифрами от 2 до 20, обозначающими давление воды, которое должен выдержать образец-цилиндр данной марки (по п. 1.3.4. ГОСТ 26633-91),

Удобоукладываемость (подвижность, осадка конуса) – обозначается буквой «П»

Для испытаний бетона на морозостойкость и водонепроницаемость используются испытательные климатические камеры.

Защита бетона. Гидроизоляционную защиту подразделяют на первичную и вторичную. К первичной относят мероприятия, обеспечивающие непроницаемость конструкционного материала сооружения. К вторичной – дополнительное покрытие поверхностей конструкций гидроизоляционными материалами (мембранами) со стороны непосредственного воздействия агрессивной среды.

Меры первичной защиты включают в себя использование для изготовления бетона и железобетона материалов, имеющих повышенную коррозионную стойкость, выбор составов и технологических режимов, обеспечивающих повышенную коррозионную стойкость бетона в агрессивной среде, его низкую проницаемость и обеспечивающих дальнейшее развитие прочностных и деформативных его свойств. К мерам первичной защиты относятся также вопросы выбора рациональных геометрических очертаний и форм конструкций, назначение категорий трещиностойкости и предельно допустимой ширине раскрытия трещин, рассмотрение сочетания нагрузок и определение непродолжительного раскрытия трещин, назначение толщины

защитного слоя бетона с учетом его непроницаемости. Так же можно отнести к первичной защите применение интегральных капиллярных материалов, которые, по сути, химически модифицируют существующий бетон – гидроизоляция строительными смесями проникающего действия. При этом уплотняется структура бетона и происходит увеличение водонепроницаемости, морозостойкости, прочности на сжатие и коррозионной стойкости на весь срок службы.

Задача вторичной защиты – не допустить или ограничить возможность контакта агрессивной среды и железобетона. В качестве вторичной защиты используют обеспыливающие пропитки, тонкослойные покрытия, наливные полы и высоконаполненные покрытия. Чаще всего, в качестве связующего материала, при производстве полимерных составов, применяются эпоксидные, полиуретановые и полиэфирные компоненты. Механизм защиты бетонного основания заключается в уплотнении поверхностного слоя и изоляции минеральной поверхности от негативных разрушающих факторов.

3.6 Огнеупорные материалы

Огнеупорные материалы (огнеупоры) – это материалы на основе минерального сырья, отличающиеся способностью сохранять свои свойства в условиях эксплуатации при высоких температурах. Они служат в качестве конструкционных материалов и защитных покрытий. Сырье для огнеупорных материалов - простые и сложные оксиды (например, SiO_2, $A1_2O_3$, MgO, ZrO_2, $MgO\text{-}SiO_2$), бескислородные соединения (например, графит, нитриды, карбиды, бориды, силициды), а также оксинитриды, оксикарбиды, сиалоны.

Эксплуатационные свойства огнеупорных материалов определяются комплексом химических, физико-химических и механических свойств. Основное свойство огнеупорных материалов - огнеупорность, т.е. способность материала противостоять, не расплавляясь, действию высоких температур. Огнеупорность характеризуется температурой, при которой стандартный образец из материала в форме трехгранной усеченной пирамиды высотой 30 мм и сторонами оснований 8 и 2 мм (конус Зейгера) размягчается и деформируется так, что его вершина касается основания. Определенная таким образом температура обычно выше максимально допустимой температуры эксплуатации огнеупорного материала. Различают собственно огнеупорные материалы (огнеупорность 1580 – 1770 °С), высокоогнеупорные (1770 – 2000 °С) и материалы высшей огнеупорности (выше 2000 °С); состав и свойства некоторых огнеупоров см. в таблице 3.2.

Другие важные свойства огнеупорных материалов - пористость, термическая стойкость, теплопроводность, температура начала деформации под нагрузкой и химическая стойкость в различных средах. По пористости (объемной доле пор в %) различают особо плотные огнеупорные материалы (пористость менее 3 %), высокоплотные (3 – 10 %), уплотненные (16 – 20 %), материалы повышенной пористости (20 – 30%), легковесные (45 – 75 %) и

ультралегковесные (75 – 90 %). К последним обычно относят волокнистые огнеупорные материалы. Высокоогнеупорные огнеупорные материалы и материалы высшей огнеупорности обладают, как правило, малой пористостью. Их микроструктура представляет собой контактирующие друг с другом крупные зерна, между которыми располагаются более мелкие зерна. Огнеупорные материалы могут быть формованными – кирпичи, бруски, трубы, фасонные изделия, волокнистые - волокна, вата, маты, ткани, и неформованными – порошки, обмазки, смеси для огнеупорных бетонов, и др. Технология получения огнеупорные материалы обычно включает приготовление порошка определенного гранулометрического состава, обеспечивающего малое уменьшение объема (усадку) в процессе обработки, формование (для формованных материалов) и термическую обработку.

Формование огнеупорных материалов проводят методами полусухого и горячего прессования, пластического формования, литья (вибролитья) из текучих масс или расплава материала, а также распилом предварительно изготовленных блоков или горных пород. При изготовлении легковесных и ультралегковесных огнеупорных материалов прибегают к введению газа выгорающих добавок и другим способам.

Таблица 3.2 – Состав и свойства некоторых огнеупорных материалов

Огнеупоры	Содержание основных компонентов, % по массе	Огнеупорность, °С
Динасовые	$93 < SiO_2 < 96$	1710-1730
Кварцевые (безобжиговые)	$85 < SiO_2 < 93$	1670
Кварцевые (обожженные)	$SiO_2 \geq 98$	1730
Полукислые	$SiO_2 < 85$; $Al_2O_3 < 28$	1610 – 1710
Шамотные	$28 \leq Al_2O_3 \leq 45$	1610 – 1750
Высокоглиноземистые	$40 \leq Al_2O_3 \leq 90$; $SiO_2 < 50$	1750 – 1850
Доломитовые	$10 < MgO \leq 50$; $45 \leq CaO \leq 85$	1800 – 1950
Форстеритовые	$50 \leq MgO \leq 65$; $25 < SiO_2 < 40$	1750
Магнезитовые (периклазовые)	$MgO > 40$; $5 < Al_2O_3 < 55$	>2000
Шпинельные	$25 < MgO < 40$; $55 < Al_2O_3 < 70$	>2000
Бадделеитовые	$ZrO_2 > 90$	2000 – 2300
Цирконовые	$ZrO_2 > 50$; $SiO_2 > 25$	> 2000
Коксовые	$8 < C < 82$	>2000
Графитовые	$C > 85$, $C > 98$	2500 – 2600
Оксидные	Оксиды щелочноземельных металлов, элементов IIIa и IVa подгрупп	1800 – 3050*
На основе бескислородных соединений	SiC>70 BN, Si_3N_4, AlN и др.	2000 – 3400*
Оксикарбиды, окси-нитриды, оксикар-бонитриды, сиалоны и др.	Si– Al– O– N; Si– C– O– N и др.	>2000

* – близка к температуре плавления.

Неформованные огнеупорные материалы обычно упрочняют введением минеральных (например, жидкое стекло) или органические (органические или элементоорганические полимеры) связующих.

По характеру термической обработки различают безобжиговые и обожженные огнеупорные материалы. Температура термической обработки безобжиговых материалов не превышает 600 °С; дальнейший обжиг совмещают с нагревом теплового агрегата, в котором используется данный материал. Для обожженных огнеупорных материалов температура обжига превышает 600 °С и определяется достижением необходимых физико-химических свойств материала. Обжиг огнеупорных материалов проводят в плазменных или электрических печах периодического или непрерывного действия - камерных, кольцевых, туннельных, шахтных и др.

Формованные огнеупорные материалы применяют для изготовления огнеупорных кладок стен, сводов, подов и др. конструкций печей, футеровки ядерных реакторов, авиационных и ракетных двигателей. Неформованные - для заполнения швов при кладке формованных огнеупоров, нанесения защитных покрытий на металлы и огнеупоры. Огнеупорные массы из огнеупорного порошка, связываемого каменноугольной смолой, растворимым стеклом или полимерным связующим, используют для изготовления рабочего слоя подов и откосов сталеплавильных печей и футеровки конвертеров. Огнеупорный бетон, состоящий из огнеупорного наполнителя, вяжущего и добавок (затвердевает при температуре ниже 600 °С), – для изготовления монолитных конструкций, заменяющих кладку из формованных огнеупорных материалов. Разновидностью огнеупорных бетонов являются пластичные обмазки (так называемые торкрет-массы), содержащие орг. или фосфатные вяжущие и послойно наносимые под давлением сжатого воздуха (торкретирование) на внутреннюю поверхность тепловых агрегатов.

Волокнистые теплоизоляционные огнеупорные получают из каолиновой ваты. Исходным сырьем для производства, которой служит смесь технического глинозема (99 % Al_2O_3) и кварцевого песка (более 97,5 % SiO_2) в соотношении по массе 1:1. Плавление шихты производится в рудотермических печах. Струя расплава с температурой около 2000 ^oC, расщепляется в специальном волокнообразующем устройстве на отдельные штапельные волокна струей перегретого пара. Применяют и другие способы, например центробежные, комбинированные.

После волокнообразующего устройства расплав совместно с паром, с большой скоростью поступает в диффузор камеры волокноосаждения с сетчатым конвейером. К нижней части камеры подведен воздухопровод, который создает разряжение в камере. Слой каолиновой ваты на выходе из камеры в виде ковра подпрессовывается балансирным барабаном до заданной объемной плотности, и бока ковра обрезаются механизмами продольной резки. Затем ковер закручивается в рулоны. Такой продукт, называют рулонным материалом.

Применение данных материалов за счет их низкой теплопроводности позволяет существенно снижать толщину футеровки, а в сочетании с низким

объемным весом также и общую массу футеровки (до 10 раз). Благодаря низкой теплоемкости материалов из керамоволокна существенно (до 100 раз) снижается количество аккумулируемого тепла футеровкой.

Кроме того, керамоволокнистая футеровка обладает более высокой степенью черноты, в сравнении с шамотными материалами, что позволяет примерно на 20 – 30 % повысить радиационную составляющую теплообмена. Помимо того применение керамоволокнистых материалов позволяет за счет низкой массы создавать более легкие металлоконструкции, что снижает общую металлоемкость печи. Таким образом, применение керамоволокнистых материалов позволяет снижать общий расход топлива, существенно уменьшать время перехода с одного режима работы печи на другой, уменьшать массу металлоконструкций печи. В качестве термоизоляционной прокладки между блоками и металлом применяются керамоволокнистые маты «FIBRATEC HPS 1260» (рисунок 3.14) толщиной 2×50 мм, для обеспечения герметичности футеровки.

Рисунок 3.14 – Керамоволокнистый мат «FIBRATEC HPS 1260»

Высокотемпературные волокнистые изделия выпускаются также в виде плит, картона, блоков и различных фасонных деталей сложной конфигурации. Некоторые образцы фасонных деталей печной футеровки из волокнистых материалов показаны на рисунке 3.15.

Материалы поставляются также в виде войлока и набивных масс (для изоляции криволинейных поверхностей, заделки швов, выравнивания лицевой поверхности, углублений под крепежные детали и т.д.). Предельная температура применения волокнистых огнеупоров 1200 °С и 1350 °С.

Свойства этих материалов и изделий позволяют создавать принципиально новые легкие конструкции сводов перекрытий печей плоских подвесных, сводчатых. При этом свод является одновременно перекрытием и теплоотражающим экраном (коэффициент черного тела материалов составляет 0,95 – 0,96).

Особенно эффективно применение изоляции на основе огнеупорных волокон в термических печах периодического действия, так как они практически безинерционны (имеют низкую теплоемкость), не критичны к

циклам «нагрев- охлаждение», обеспечивают выход на температурный режим при значительно меньших энергозатратах.

а

б

в

г

Рисунок 3.15 – Формованные элементы печной футеровки из волокнистых материалов: а – блоки, б – г – элементы футеровки печи

По сравнению с традиционной шамотной футеровкой волокнистые огнеупорные изделия (при сопоставимой стоимости 1 кв.м. футеровки) обеспечивают:

– снижение толщины футеровочного слоя до 1,5 раз;
– уменьшение веса футеровки до 6 – 8 раз;
– увеличение ресурса эксплуатации печей до 2 – 3 раз;
– снижение энергопотребления до 30 %;
– химическая инертность;
– устойчивость к вибрационным нагрузкам, термоудару и теплосменам;
– изделия обладают низкой плотностью и теплопроводностью, малой теплоемкостью, высокой термостойкостью и достаточной механической прочностью;

– изделия изготовлены из материалов, не представляющих опасности для здоровья и не выделяющих при их монтаже и эксплуатации никаких вредных веществ;

– изделия легко поддаются механической обработке (пиление, сверление, вырубка), могут обрабатываться и монтироваться с помощью любого ручного инструмента.

Плотность волокнистых футеровочных материалов составляет:

– плиты от 240 до 420 кг/м³;
– картон от 430 до 570 кг/м³;
– войлок от 270 до 420 кг/м³;
– блоки от 240 до 370 кг/м³.

Блоки представляют собой жесткие крупноразмерные формованные изделия с волокнистой структурой в форме прямоугольного параллелепипеда. Изготавливаются на основе муллитокремнеземистого волокна и неорганического связующего.

Плиты представляют собой жесткие формованные изделия с волокнистой структурой в форме прямоугольного параллелепипеда. Изготавливаются на основе муллитокремнеземистого волокна и неорганического связующего. Для повышения эрозионной стойкости рабочие поверхности плит могут быть усилены за счет их дополнительной обработки. Плиты предназначены для футеровки рабочего слоя газовых и электрических термических печей с температурой службы до 1200 °С и 1350 °С.

Картон представляют собой жесткие тонкие или гибкие листы прямоугольной формы с волокнистой структурой. Изготавливаются на основе муллитокремнеземистого волокна и неорганического связующего.

Войлок представляет собой рулонный волокнистый материал, пропитанный связующим. Изготавливается на основе муллитокремнеземистого волокна и неорганического связующего.

Рисунок 3.16 – Печь, футерованная волокнистыми блоками

В зависимости от концентрации и количества связующего, а также степени уплотнения при монтаже во влажном состоянии войлок после высушивания в естественных условиях приобретает форму изолируемой поверхности, необходимые плотность и прочность. Войлок «мокрый» поставляется во влажном состоянии в герметичной упаковке. На рисунке 3.16. показано рабочее пространство камерной печи, футерованное волокнистыми блоками.

Вопросы для повторения материала по главе 3

1. Дайте краткую характеристику материалу «Керамика». Методы получения и обработки, химический состав, химические и физические свойства, области применения.
2. Назовите основные виды глины их состав и назначение.
3. Дайте краткую характеристику основных этапов изготовления изделий из керамики.
4. Дайте краткую характеристику материалу «Стекло». Химический состав, методы получения, основные материалы используемые для получения, физические свойства.
5. Разъясните особенности строения стекла, обеспечивающие его основные свойства. Какие отличия в составе и строении кварца и стекла?
6. Назовите основные виды стекла, нашедшие применение в быту и промышленности, их различия по составу и технологии производства.
7. Разъясните разницу в составе, свойствах и технологии производства кварцевого, оптического и стекла «триплекс»
8. Какие материалы называют ситаллами, назовите их свойства, методы получения и области применения.
9. Что называют «жидким стеклом»? назовите состав, методы получения и область применения.
10. Назовите свойства стекловолокна, способы получения и основные области применения.
11. Дайте краткую характеристику материалу «Фарфор».
12. Назовите состав, способы получения и области применения материала «Цемент».
13. Назовите состав, способы получения и области применения материала «Бетон».
14. Назовите состав, способы получения и области применения материалов группы «Огнеупоры».

ГЛАВА 4. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

До XVIII в. известные химические соединения делили на неорганические, получаемые из неживой природы, и органические, получаемые из живых организмов. От слова «организм» и произошло название «органические материалы».

В настоящее время к органическим материалам относят все соединения, содержащие атомы углерода независимо от источника их получения (из природных продуктов или синтетическим путем). Исключение составляет небольшое число простых углеродистых соединений, таких, как CO, CO_2, H_2CO_3 и ее соли, карбиды металлов и некоторые другие соединения.

Углерод – основа органических соединений. Из всех известных химических элементов углерод играет особую роль в истории Земли. Он чрезвычайно распространен. Мы находим его и в живой клетке, и в нефти, в угле, в саже и алмазе, в пластмассах и волокнах, в атмосфере и воде, т. е. практически всюду.

Углерода в земной коре содержится 0,1 % (вес.) от всех химических элементов. По подсчетам В. И. Вернадского, на долю живых организмов приходится 10^{12} (1000 млрд.) т углерода. В то время как в изверженных и осадочных породах – еще $37{,}1\times10^{15}$ т, в двуокиси углерода атмосферы – 6×10^{11} т, в гидросфере (в воде морей и океанов, главным образом, в виде растворенной CO_2) – 10^{11} т, а в ранее разведанных залежах угля – 8×10^{12} т, торфа – 10^{12} т и нефти – 2×10^{10} т (20 млрд. т) углерода.

Таким образом, хотя в органических соединениях связана очень небольшая часть углерода земной коры, их значение в природе чрезвычайно велико. Без этих веществ невозможна жизнь. Своеобразные свойства углерода делают его главным носителем органической жизни. Все процессы жизнедеятельности являются сложным комплексом различных реакций, в которых участвуют органические соединения. Основные пищевые продукты (белки, жиры, углеводы и др.) также органические вещества растительного или животного происхождения. Плодородие любой почвы в значительной степени зависит от наличия в ней органических веществ (гумуса, перегноя). К органическим веществам также относятся различные регуляторы роста растений и животных, витамины и ферменты, средства борьбы с вредителями и болезнями растений, с сорной растительностью и многие другие вещества, вырабатываемые растительными или животными организмами или получаемые синтетически.

Органические вещества – это также технологическое сырье для многих отраслей промышленности (например, пищевой, лакокрасочной, фармацевтической, нефтехимической, коксохимической, текстильной, кожевенной и др.).

Огромное развитие в последнее время получила промышленность разнообразного органического синтеза, преобразующая многие отрасли народного хозяйства и быта (благодаря широкому использованию

синтетических смол, пластмасс, химических волокон и многих других новых материалов).

Различия свойств неорганических и органических соединений. Органические соединения в отличие от неорганических обладают рядом характерных свойств. В то время как многие минеральные вещества (металлы, минералы, соли и т. п.) проявляют значительную химическую и термическую стойкость, большинство органических веществ склонны к глубоким изменениям.

Органические соединения воспламеняются и разрушаются уже при температурах до 300 – 400 °С. При сгорании на воздухе они образуют CO_2 и H_2O, а иногда и другие газы, оставляя золу (минеральные вещества).

Химические реакции между органическими соединениями большей частью протекают медленно, а между неорганическими очень быстро, почти моментально.

Если большинство неорганических веществ имеют полярное строение молекул и обладают способностью к электролитической диссоциации, то органические соединения, в основном, содержат ковалентные связи и чаще всего не распадаются на ионы.

Молекулы многих органических соединений состоят из большого числа атомов, что не характерно для минеральных веществ.

Следует также отметить исключительное многообразие органических соединений. Причина этого – способность атомов углерода соединяться между собой в неограниченном количестве и давать очень сложно построенные молекулы. Число известных органических соединений углерода уже давно и значительно превышает миллион и непрерывно растет, а суммарное количество соединений всех других химических элементов (в минеральных веществах) известно немногим более 50 000.

Источники органических веществ. Широкое распространение органических веществ на Земле теснейшим образом связано с явлениями жизни. Именно растения, животные и микроорганизмы – главные источники органических веществ.

Эти обстоятельства и предопределили то, что использование растительного и животного сырья в различных отраслях народного хозяйства является важнейшим путем получения многочисленных органических продуктов, материалов и изделий.

Богатейшими источниками органических соединений служат накопившиеся в земле запасы нефти, каменного угля, сланцев, торфа и других ископаемых. Происхождение этих веществ часто объясняется длительными превращениями опять-таки растительных или животных организмов в глубинах земной коры.

Как источник сырья для синтеза органических веществ в настоящее время все большее и большее значение приобретают также природные газы, содержащие соединения углерода.

Органические вещества использовались человеком с древнейших времен. С тех пор как человек научился различать свойства окружающих его предметов

и употребляемых в пищу веществ, стали находить широкое применение органические соединения растительного и животного происхождения.

После многочисленных неудачных попыток ряду ученых в первой половине XIX (1824 – 1854 гг.) удалось получить в лабораторных условиях органические соединения, которые ранее выделялись только из веществ растительного и животного происхождения (щавелевую кислоту, анилин, мочевину, уксусную кислоту, бензол, нафталин, метан).

Уже эти успехи синтетической органической химии убедительно показали, что и вне организма могут быть получены различные органические вещества, вплоть до жиров и сахаров.

Теория радикалов. В 1832 г. немецкие химики Ю. Либих и Ф. Вёлер обратили внимание на то, что во многих соединениях обнаруживается одна и та же группа атомов, которая в химических реакциях как бы переходит без изменения из одного соединения в другое (CH_3-, C_2H_5, C_7H_5OH и др.). Такие группы атомов были названы «радикалами». Это послужило основанием для создания «теории радикалов», согласно которой органические вещества являются соединениями радикалов, т е «сложных элементов».

Явление гомологии и гомологические ряды. В период первых открытий в области синтеза органических соединений и попыток их систематизации (в первой половине XIX в.) в биологии утвердилось представление о гомологических рядах, которое выражало единство строения органов животных. Тогда же в органической химии обнаружилась аналогия в свойствах ряда веществ и были выделены группы органических кислот, спиртов, эфиров и др.

Ряды веществ, расположенные в порядке возрастания числа углеродных атомов в молекуле, каждый последующий член которого отличается от предыдущего на группу CH_2, получили название **гомологические ряды**. Каждый член такого ряда, называется гомологом. Группа CH_2, на которую отличаются друг от друга рядом стоящие гомологи, называется гомологической разностью.

Первоначально обнаруженные соединения называли по случайным признакам (тривиальная номенклатура). Например, по происхождению – мочевина, жирные кислоты, винная, яблочная, щавелевая кислоты, винный спирт.

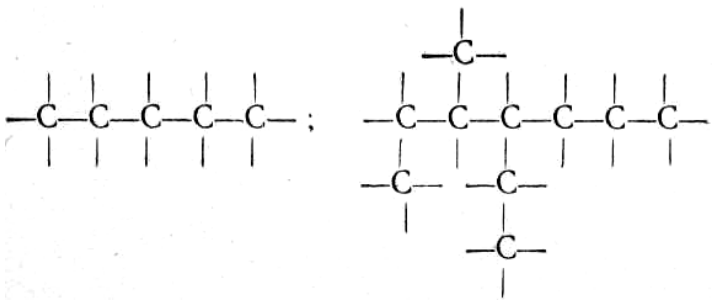
Появления теорий радикалов и типов внесло изменение и в систему названий. Немецкий химик А.В. Гофман предложил первые четыре наиболее простые предельные углеводороды назвать метан, этан, пропан и бутан. Наименования предельных углеводородов с прямой цепью образуются из греческих числительных и имеют окончание «ан» (за исключением первых четырех): пентан C_5H_{12}, декан $C_{10}H_{22}$, пентадекан $C_{15}H_{32}$, эйкозан $C_{20}H_{42}$, триаконтан $C_{30}H_{62}$, гектан $C_{100}H_{202}$ и т. п. Для одновалентных их радикалов в названиях окончания заменить на «ил». Органические соединения стали называть по составляющим их радикалам.

Классификация органических соединений. Огромное количество (более миллиона) и разнообразие органических соединений не позволяет

ориентироваться в их свойствах без четкой их классификации. Основой такой классификации должно служить строение молекул органических соединений, типы связей между атомами, химические элементы и функциональные группы, входящие в состав молекулы.

Принято несколько принципов классификации органических соединений. Первым является **принцип классификации по характеру углеродного скелета молекулы.** По этому принципу все органические соединения подразделяются на два ряда.

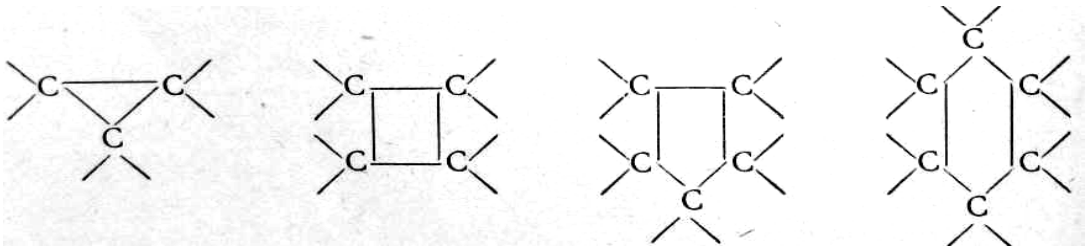
1 Органические соединения, молекулы которых имеют **открытую** (незамкнутую) цепь из атомов углерода. Эти соединения называются ациклическими, а также алифатическими или соединениями жирного ряда. Ациклические соединения могут иметь либо прямую цепь из углеродных атомов, либо разветвленную (рисунок 4.1).



а б

Рисунок 4.1 – Характер углеродного скелета ациклических органических соединений с открытой незамкнутой цепью: а – прямая, б – разветвленная цепь

2. Ко второму ряду относятся органические соединения с замкнутыми кольцами (циклами) в молекуле. Поэтому они и называются циклическими или кольчатыми соединениями (рисунок 4.2.).



а б с д

Рисунок 4.2 – Характер углеродного скелета циклических органических соединений с незамкнутой (кольчатой) цепью: а – с – алициклические, д – ароматические

Циклические органические соединения в зависимости от вхождения в цикл атомов других элементов подразделяются на карбоциклические, у которых цикл состоит только из атомов углерода и гетероциклические соединения, где в цикл, кроме атомов углерода, входят атомы других химических элементов, например кислород, сера, азот и др.

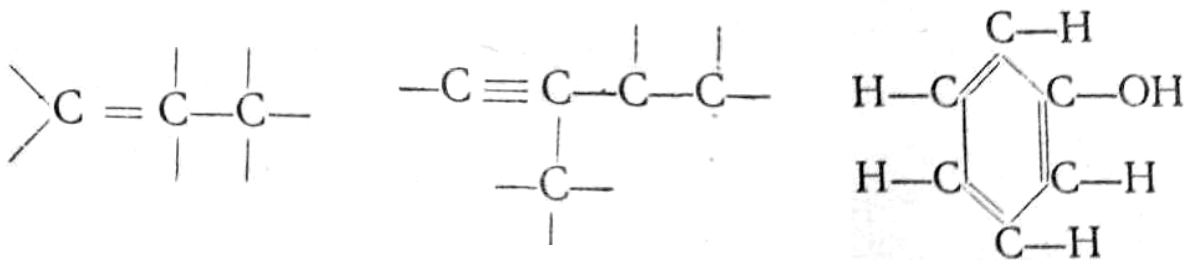
Карбоциклические соединения в свою очередь делятся на алициклические и ароматические. Ароматические соединения включают бензол, его гомологи и их производные; алициклические – все остальные карбоциклические соединения.

По этой классификации любое органическое соединение будет либо ациклическим, либо циклическим.

Второй принцип классификации основывается на характере связей между атомами углерода в молекуле соединения, т. е. на кратности связей, или на степени насыщенности (предельности). По этой классификации органические вещества делятся на:

1. Соединения с одинарными связями между атомами углерода, т. е. насыщенные, или предельные. Соединения с одинарными связями могут иметь, согласно с первым принципом классификации, углеродные цепи прямые, или разветвленные, или замкнутые в циклы, т. е. они могут быть ациклическими или циклическими (рисунок 4.1 и 4.2).

2. Соединения с кратными связями между атомами углерода – непредельные, или ненасыщенные соединения. Они подразделяются на соединения с двойными и тройными связями. Такие соединения также могут быть ациклическими (рисунок 4.3, а и б), или циклическими (рисунок 4.3, в).



а б в

Рисунок 4.3 – Органические соединения с кратными связями: а и б ациклические, в – циклические (ароматические)

В основу третьего принципа классификации органических соединений положены **химические элементы**, атомы которых образуют молекулу вещества. Внутри каждого типа органических соединений, выделяемого по этому принципу, вещества дополнительно подразделяются еще и по другому важнейшему классификационному признаку – по наличию в молекуле функциональных групп, специфических для определенных классов органических соединений (спирты, кислоты, альдегиды и др.).

1. Углеводороды. Соединения, в молекулах которых содержатся атомы только углерода и водорода. В свою очередь углеводороды классифицируются на основе второго и первого принципов:

Предельные углеводороды: 1) ациклические: а) с прямой цепью; б) с разветвленной цепью; 2) циклические.

Непредельные углеводороды: 1) с двойными связями (ациклически и циклические); 2) с тройными связями (ациклические и циклические); 3) ароматические.

2. Кислородсодержащие органические соединения. Это вещества, имеющие в молекуле, кроме атомов углерода и водорода, еще и атом; кислорода. Сюда относится ряд классов соединений, которые можно рассматривать как производные углеводородов, имеющих различную степень окисления атома углерода. Каждый класс соединений имеет характерную функциональную группу, являющуюся носителем специфических свойств этих веществ.

Соединения с однозначными функциями:

1) первая степень окисления, когда только одна валентность атома углерода связана с кислородом т. е. в молекуле присутствует гидроксил (–OH) и образуется группа –C–OH. К этим классам относятся: а) спирты –R –C–OH. **Спирты** классифицируются по углеводородному радикалу, связанному с гидроксилом; б) **фенолы** – соединения, в которых гидроксил связан с атомом углерода ароматического кольца.

2) вторая степень окисления атома углерода – окислены две валентности атома углерода, т. е. в молекуле присутствует радикал карбонил (= C = O). Такая функциональная группа характерна для альдегидов и кетонов:

а) альдегиды – соединения состава R – C = O
                                  \
                                  H

которые классифицируются также по углеводородному радикалу;

б) кетоны, соединения состава R – C = O
                                  \
                                  R

классифицируются по обоим углеводородным радикалам;

3) третья степень окисления атома углерода, когда три валентности одного атома углерода связаны с кислородом, т. е. в молекуле имеется радикал карбоксил – C = O
                                  \
                                  OH

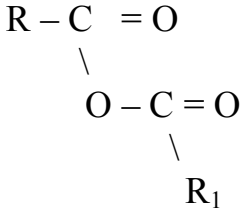
молекулы имеют состав R – COOH. Это карбоновые, или органические кислоты, которые также классифицируются по углеводородному радикалу, связанному с карбоксильной группой.

Различают также ангидридные соединения: 1) простые эфиры – ангидриды, получаемые из двух молекул спиртов. Общая их формула:

$$R – OH + HO – R – 2H = R – O – R$$

2) сложные эфиры – ангидриды, получаемые из молекулы спирта и молекулы кислоты R – C = O
                                  \
                                  O–R_1

3) ангидриды карбоновых кислот, получаемые из двух молекул кислот



Все эти соединения, как и ранее отмеченные, классифицируются по радикалам, с которыми соединены функциональные группы.

Соединения со смешанными функциями содержат не одну функциональную группу (гидроксил, карбонил, карбоксил) в молекуле, а две или больше групп. Важнейшими классами кислородсодержащих соединений со смешанными функциями являются:

1) оксикислоты, или спиртокислоты, – это органические соединения, содержащие в молекуле гидроксил и карбоксил и являющиеся одновременно и спиртом и кислотой

2) альдегидокислоты, или альдокислоты, содержат в молекуле альдегидную и карбоксильную группы;

3) кетонокислоты, или кетокислоты.

Углеводы представляют собой одновременно либо альдегид и многоатомный спирт (их называют альдозы) либо кетон и многоатомный спирт (кетозы).

Таким образом, введение в молекулу органического соединения атомов кислорода приводит к образованию большого количества разнообразных классов веществ.

Азотсодержащие органические соединения. Содержат в молекуле кроме атомов углерода и водорода, также атомы азота, а иногда и атомы кислорода.

В органических соединениях, как и в минеральных, атомы азота могут быть в восстановленном состоянии или в окисленном. Соединения, содержащие восстановленные атомы азота, можно рассматривать как производные аммиака, а содержащие окисленные атомы азота как производные азотной HNO_3 или азотистой HNO_2 кислот. Имеются также соединения, являющиеся производными синильной кислоты HCN.

Аминосоединения – производные аммиака, содержащие аминогруппу – NH_2.

Важнейшие из них:

1) амины, в которых один, два или все три атома водорода аммиака замещены на органические радикалы (например, углеводородов);

2) аминокислоты – аминогруппой замещен атом водорода в углеводородном радикале карбоновой кислоты $H_2N – R – COOH$;

3) аминоспирты – на аминогруппу замещен атом водорода в углеводородном радикале спирта $HO – R – NH_2$;

4) амиды кислот – соединения, в которых гидроксил карбоксила замещен на аминогруппу.

Различают также **нитросоединения** – производные азотной кислоты – содержащие в молекуле группу $–NO_2$ (нитрогруппу) $R–NO_2$, **Нитрозосоединения** – производные азотистой кислоты – содержат остаток – NO (нитрозогруппу) R–NO, **нитрилы** – производные синильной кислоты – содержат остаток – C = N (группу циан) R – C = N.

Перечисленные химические элементы (углерод, водород, кислород и азот) – главнейшие компоненты органических соединений и называются обычно органогенами. Но в органических веществах часто встречаются атомы и многих других элементов (почти всех, включая и некоторые инертные газы). Такие соединения называются элементорганическими и почти все они участвуют в жизнедеятельности организмов.

Таким образом, учитывая, что каждый тип соединения может включать различные комбинации большого количества радикалов с включением практически всех существующих химических элементов, становится очевидным, что общее количество таких комбинаций может оказаться сколь угодно огромным.

4.1 Углеводороды

Углеводороды являются наиболее простыми по элементарному составу органическими соединениями. Молекулы их состоят только из атомов углерода и водорода (поэтому они и называются углеводородами) и отвечают общей формуле C_nH_m. Число известных углеводородов очень велико и различаются они количеством входящих в молекулу атомов, характером их взаимной связи, а также строением молекул.

Углеводороды можно рассматривать как родоначальники других классов органических соединений, если последние считать производными, получаемыми замещением атомов водорода в молекулах углеводородов на различные радикалы.

Углеводороды широко распространены и имеют самостоятельное значение в природе, технике и в быту. Главными источниками различных углеводородов являются нефть, природные газы и некоторые твердые горючие ископаемые (например, горный воск).

4.1.1 Предельные углеводороды

Предельные ациклические углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n+2}. Гомологическая разность – группа CH_2. Начинается гомологический ряд с простейшего органического соединения – метана. Каждый последующий гомолог этого ряда может рассматриваться как соединение, полученное последовательным замещением атома водорода

остатком молекулы метана (радикалом «метил» – CH_3) в предыдущем члене гомологического ряда.

В таблице 4.1 приведены некоторые представители этого гомологического ряда нормального строения (с количеством атомов С до 100 без изомеров). Теоретически можно продолжать ряд соединений до любого самого сложного гомолога.

Таблица 4.1 –Предельные ациклические углеводороды нормального строения

Название	Суммарная формула (эмпирическая)	Название	Суммарная формула (эмпирическая)
Метан	CH_4	Октадекан	$C_{18}H_{38}$
Этан	C_2H_6	Нонадекан	$C_{19}H_{40}$
Пропан	C_3H_8	Эйкозан	$C_{20}H_{42}$
Бутан	C_4H_{10}	Генэйкозан	$C_{21}H_{44}$
Пентан	C_5H_{12}	Докозан	$C_{22}H_{46}$
Гексан	C_6H_{12}	Трикозан	$C_{23}H_{48}$
Гептан	C_7H_{16}	Тетракозан	$C_{24}H_{50}$
Октан	C_8H_{18}	Пентакозан	$C_{25}H_{52}$
Нонан	C_9H_{20}	Триаконтан	$C_{30}H_{62}$
Декан	$C_{10}H_{22}$	Пентатриаконтан	$C_{35}H_{72}$
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	Тетраконтан	$C_{40}H_{82}$
Додекан	$C_{12}H_{26}$	Пентаконтан	$C_{50}H_{102}$
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	Гексаконтан	$C_{60}H_{122}$
Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	Догексаконтан	$C_{62}H_{126}$
Пентадекан	$C_{l5}H_{32}$	Тетрагексаконтан	$C_{64}H_{130}$
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	Гептаконтан	$C_{70}H_{142}$
Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	Гектан	$C_{100}H_{202}$

Физические свойства и характер их изменения в гомологическом ряду зависят от состава и строения молекул соединений. Здесь особенно хорошо видно, что изменение количества даже однотипных атомов приводит к изменению свойств вещества, т. е. вызывает качественные изменения. В таблице 4.2 приведены примеры изменения важнейших физических свойств в гомологическом ряду алканов.

В изменениях физических свойств наблюдаются определенные закономерности. Температура кипения гомологов нормального строения в ряду возрастает по мере увеличения числа атомов в молекуле. Но если у первого и второго членов ряда разница между температурами кипения 73 °С, то у девятого и десятого 25°, у 17 и 18 – только 14° а у 31 и 32 эта разница всего 8 °С. Объяснить эту закономерность можно тем, что по мере перехода к высшим гомологам доля каждой группы CH_2 имеет все меньшее значение в общей массе молекулы и ее влияние на свойство молекулы уменьшается.

Таблица 4.2 – Физические свойства алканов нормального строения

Название	Формула	Температура плавления, ºС	Температура кипения, ºС
Метан	CH_4	– 182,5	– 161,6
Этан	$CH_3 – CH_3$	– 182,8	– 88,6
Пропан	$CH_3 – CH_2 – CH_3$,	– 188,6	– 42,1
Бутан	$CH_3 – (CH_2)_2 – CH_3$	– 138,3	– 0,5
Пентан	$CH_3 – (CH_2)_3 – CH_3$	– 129,8	+ 36,0
Гексан	$CH_3 – (CH_2)_4 – CH_3$	– 95,3	+ 68,7
Нонан	$CH_3 – (CH_2)_7 – CH_3$	– 53,6	+ 150,8
Декан	$CH_3 – (CH_2)_8 – CH_3$	– 29,7	+ 174,0
Тетрадекан	$CH_3 – (CH_2)_{12} – CH_3$	+ 5,8	+ 253.6
Пентадекан	$CH_3 – (CH_2)_{13} – CH_3$	+ 10	+ 270
Эйкозан	$CH_3 – (CH_2)_{18} – CH_3$	+ 36	+ 205

В соответствии с изменением температур кипения и плавления гомологи алканов будут находиться в следующих агрегатных состояниях (при нормальных условиях): первые четыре гомолога – газы, с пятого до четырнадцатого – жидкости, а начиная с пятнадцатого – твердые вещества.

По мере усложнения молекул возрастает плотность вещества, но все они легче воды. Жидкий метан при температуре, близкой к кипению, имеет удельный вес 0,4160, плотность жидких углеводородов – от 0,626 до 0,774, а твердых – от 0,776 до 0,794.

Газообразные углеводороды не имеют запаха. Жидкие обладают характерным запахом (бензина, керосина). Твердые – по мере повышения температуры кипения теряют запах; высшие гомологи не имеют запаха.

В твердом состоянии нормальные алканы образуют правильные кристаллы из зигзагообразных цепей, расположенных параллельно на минимально возможном расстоянии друг от друга. Рентгеновский анализ также показал, что в этой цепи атомы углерода лежат в одной плоскости и расстояние между ядрами соседних атомов равно 1,54 Å (рисунок 4.4). При зигзагообразном расположении атомов в цепи, когда валентный угол равен 109°28', молекула наиболее устойчива.

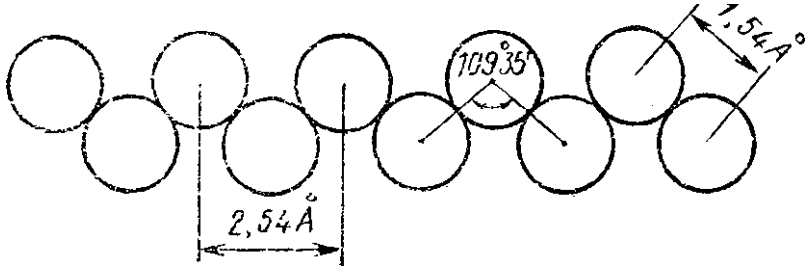


Рисунок 4.4 – Схема расположения атомов углерода в молекуле нормального алкана

Окисление. Процесс окисления предельных углеводородов, т. е. процесс сжигания топлива, используется очень давно. Реакция идет с воспламенением и алканы окисляются до CO_2 и H_2O. При этом используется выделяющаяся в результате реакции тепловая и световая энергия.

При умеренном нагревании (до 100 – 160 °С) в присутствии катализаторов (KM_nO_4, Na_2CO_3) алканы окисляются кислородом воздуха до различных продуктов (вплоть до кислот).

Такое окисление парафинов от $C_{10}H_{22}$ до $C_{18}H_{38}$ используется для получения синтетических жиров и масел, а также мыл.

Смесь метана с воздухом взрывоопасна. Смеси паров других углеводородов с воздухом очень легко воспламеняются и представляют также большую опасность.

Распространение в природе. Предельные углеводороды очень распространены в природе. Низшие члены гомологического ряда, в особенности метан, являются главной составной частью природных горючих газов. Как правило, богатые нефтью районы имеют и большие запасы природного газа, который называется «земляным» или «нефтяным» газом. Этот газ содержит 90 – 98 % метана небольшое количество этана, пропана и бутана. Метан выделяется в значительных количествах в каменноугольных шахтах (рудничный газ), при гниении растительных остатков (болотный газ).

Предельные жидкие углеводороды являются главной составной частью многих нефтей.

Твердые предельные углеводороды содержатся в озокерите (земляном или горном воске). Это смесь высших гомологов алканов. Очищенный и отбеленный озокерит применяется в медицине и называется церезин.

Высшие гомологи алканов содержатся в природном асфальте продукте геологического преобразования нефти, сопровождающегося потерей летучих частей, окислением и осмолением оставшейся части соединений.

Некоторые высшие гомологи алканов встречаются в зеленых листьях, например, гентриаконтан $C_{31}H_{64}$ содержится в табаке. В пчелином воске найдены гептакозан $C_{27}H_{56}$ и тот же гентриаконтан.

Способы получения. Все перечисленные источники предельных углеводородов содержат сложные смеси различных гомологов. Физические и химические свойства соседних гомологов настолько близки, что эти смеси часто очень трудно разделять. Выделение из них индивидуальных соединений связано с такими большими затратами что становится более целесообразным получать их другими методами, включая промышленный или лабораторный синтез. Фракционной перегонкой природных газов или легких фракций нефти можно получить только наиболее простые алканы (с молекулами, содержащими от C_1 до C_{11}).

Способов химического получения алканов довольно много, и все они могут быть разбиты на четыре группы: а) преобразование различных производных углеводородов в алканы с тем же числом атомов углерода в молекуле; б) синтез молекул алкана из соединений с более короткой

углеродной цепью; в) расщепление больших молекул до заданных и г) прямой синтез из составляющих алкан элементов.

Методами преобразования соединений других классов в алканы может служить ряд химических реакций.

Важнейшие представители. Предельные углеводороды имеют широкое применение, важнейшее из которых – топливо и сырье для промышленного синтеза.

Метан – (рудничный, нефтяной, болотный) газ составляет основную часть природных и попутных газов (до 98%). Большое количество метана образуется при брожении (гниении) растительных и животных остатков без доступа воздуха (болото).

Этан в небольшом количестве растворен в нефти, содержится в природных газах и образуется при крекинге нефти.

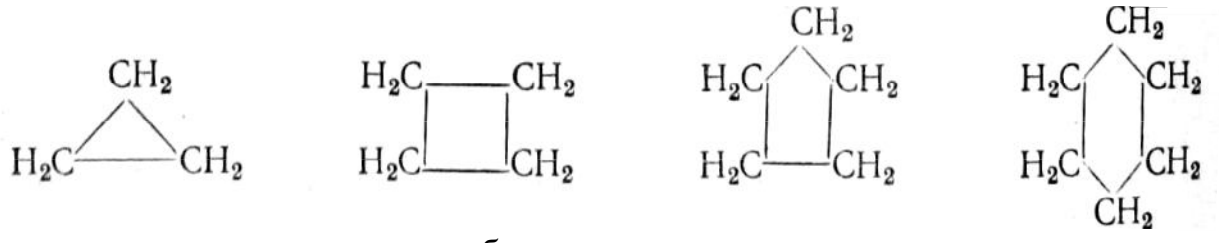
Пропан и бутан получают в значительных количествах при переработке нефти и широко применяют в качестве бытового и технического топлива, а также для химической переработки.

Изомеры пентана, гексана, гептана и октана – главная составляющая часть бензинов. В высококипящих фракциях нефти (лигроине, керосине) содержатся алканы с более длинной цепью.

Гомологи от нонадекана ($C_{19}H_{40}$) до гексатриаконтана ($C_{36}H_{74}$) входят в состав твердых парафинов.

Жидкие углеводороды благодаря высокой химической стойкости используют как растворители и пленкообразующие при изготовлении лакокрасочных покрытий и в качестве смазочных материалов.

Предельные циклические углеводороды (циклоалканы). К этому классу органических соединений относятся углеводороды, в молекулах которых все атомы углерода соединены одинарными связями и имеется замкнутое кольцо из атомов углерода (рисунок 4.5) – цикл (от греч. «cyclos» – круг). Отсюда в названии всего класса соединений, а также каждого представителя прибавляется префикс «цикло» – циклоалканы, иногда циклоны. Так как цикл образован только из атомов углерода, то соединения относятся к карбоциклическим. Близость этого класса веществ к алканам (парафинам) иногда подчеркивается названием «алициклические соединения», т. е. алифатически циклические, или «циклопарафины».



а б в г

Рисунок 4.5 – Структура формулы первых членов ряда циклических алканов: а – циклопропан (триметилен), б – циклобутан (тетраметилен), в – циклопентан (пентаметилен), г – циклогексан (гексаметилен)

Классификация. Циклоалканы могут содержать в молекуле один, два или больше циклов. Поэтому существуют моноциклические алканы (одноядерные), бициклические (двухъядерные), трициклические (трехъядерные) и полициклические (многоядерные) алканы.

Другим классификационным признаком этих соединений является число атомов углерода, входящих в замкнутое кольцо – цикл, или в ядро молекулы. Наименьшее число атомов, способное образовать цикл, – три, т. е. простейший цикл может быть образован из пропана. Известны циклические производные алканов с числом атомов углерода в кольце от 3 до 34.

К одноядерным циклоалканам относятся соединения, отвечающие общей формуле C_nH_{2n}. Они представляют собой кольца из различного количества метиленовых групп, что послужило основанием называть их по рациональной номенклатуре полиметиленами. Эти соединения называются по алкану, соответствующему числу атомов углерода.

Физические свойства. Закономерности изменения физических свойств циклоалканов, в общем, те же, что у алканов. При комнатной температуре циклопропан и циклобутан – газообразные, следующие представители – жидкости. Температуры кипения циклоалканов выше соответствующих алканов. Плотности циклических углеводородов больше, чем у нормальных ациклических с тем же числом углеродных атомов.

Химические свойства. Из рассмотренных особенностей строения молекул вытекает, что циклоалканы как соединения с одинарными валентными связями, за исключением первых двух, обладают при обычных условиях высокой химической' стойкостью и по свойствам напоминают алканы.

4.1.2 Непредельные углеводороды. Алкены

Непредельными или ненасыщенными углеводородами называют соединения, содержащие меньшее число атомов водорода по сравнению с насыщенными. Они образуют несколько гомологических рядов, состав которых соответствует C_nH_2n, C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4}, C_nH_{2n-6}, C_nH_{2n-8} и т.д.

Гомологический ряд. Непредельные ациклические углеводороды с одной двойной связью в молекуле отвечают формуле C_nH_{2n}. Простейшим представителем (или родоначальником) этого гомологического ряда является соединение состава C_2H_4, названное по рациональной и тривиальной номенклатурам ***этиленом***. Поэтому и весь гомологический ряд часто называют рядом этилена. По женевской номенклатуре класс непредельных углеводородов с двойными связями называется алкенами. Название каждого члена ряда соответствует названию алкана с тем же числом атомов углерода, в котором окончание «ан» заменено на «ен». По рациональной номенклатуре их окончание «илен».

Физические свойства. Первые три гомолога алкенов (этилен, пропилен, бутилен) являются газами, с 5-го до 18-го – жидкости, а следующие – твердые вещества. В воде алкены не растворяются, но растворимы в органических растворителях. Алкены весьма склонны к полимеризации.

Так полимеризацией этилена получают широко известный полимер – полиэтилен

$$n\ (CH_2 = CHR) \rightarrow (-\ CH_2 - CH_2\ -)n$$

В 1939 г. мировое производство полиэтилена составляло всего 100 т, а в настоящее время 64 – 65 миллионов тонн в год. Применяется полиэтилен для изготовления упаковочного материала, емкостей и сосудов технического и бытового назначения, морозоустойчивых и коррозионноустойчивых труб, деталей машин. Полиэтиленовые пленки широко используются в сельском хозяйстве для покрытия теплиц, парников, а также междурядий в посевах овощей. Такие пленки имеют преимущества перед стеклом не только своей легкостью и гибкостью, но и тем, что пропускают ультрафиолетовые лучи, поэтому растения под такими пленками развиваются значительно лучше, чем под стеклом.

Источники и способы получения. Этен и низшие его гомологи в небольшом количестве встречаются в природных газах и в растворенном состоянии в некоторых нефтях, например в канадской. Главным источником алкенов является крекинг и пиролиз нефти. Небольшие количества их получают при сухой перегонке дерева и каменного угля. При разгонке газообразных продуктов крекинга нефти выделяют этен, пропен, бутен и пентен, а из коксовых газов – этен и пропен.

Значительное количество алкенов для удовлетворения нужд народного хозяйства приходится получать из алканов и их производных.

1. Дегидрогенизация алканов при 450 °С в присутствии катализатора (например, CrO_3)

2. Дегалогенирование 1,2-дигалогеноалканов под действием активных металлов, например цинка (в спиртовом или уксуснокислом растворе),

3. Дегидрогалогеннрование под действием спиртовых растворов едких щелочей моногалогеналкилов.

Важнейшие представители. Этен или по рациональной номенклатуре этилен - бесцветный газ, горит на воздухе светящимся пламенем. Смесь этилена с воздухом взрывается при поджигании. Широкодоступное и дешевое вещество. Находит широкое применение в народном хозяйстве: гидрогенизация этилена используется для получения высокооктанового бензина; он является сырьем для производства этилового спирта, синтетического каучука, пластмасс, растворителей, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ, отравляющих веществ.

Этилен находит применение в сельском хозяйстве в качестве средства ускоряющего созревание плодов и овощей. Достигается это благодаря способности этилена активизировать действие ферментов. Для проявления этого действия достаточно добавить 1 объем этилена на 1000 – 2000 объемов воздуха (при температуре 10 – 20 °С). Снятые с растений недозрелые плоды или овощи хорошо и быстро дозревают в складских помещениях, в воздухе которых содержится этилен. При этом качество продукции сохраняется.

Пропен (пропилен) – бесцветный газ по свойствам очень близкий к этену. Также находит многостороннее применение. В органической химической промышленности используется для изготовления соответствующих спиртов, зфиров, ацетона, глицерина. Он является важным сырьем для органического синтеза. Пропен, как и другие гомологи этена, значительно легче полимеризуется и поэтому применяется для производства синтетического бензина, пропиленовой смолы, из которой получают исключительно прочное синтетическое волокно (одно из самых прочных).

Бутены – бесцветные газы, получаемые из газов крекинга нефти. Бутен-1 и бутен-2 используются для получения бутадиена – сырья для синтеза каучука. Изобутилен (2-метилпропен) полимеризуется в полиизобутилен. Димер (2, 4, 4-триметилпентен-2) гидрогенизируется в изооктан (2, 2, 4 – триметилпентан) – углеводород с октановым числом 100.

Высшие гомологи ряда этилена получаются как полупродукты в процессе цепной полимеризации. Некоторые выделены из природных продуктов. Так, при перегонке китайского воска (продукта выделения кошенилевых насекомых) выделен углеводород церотен (гексакозен) $C_{26}H_{52}$, а из пчелиного воска при высокотемпературном разложении – мелен (триаконтен) $C_{30}H_{60}$. Этот же углеводород получен и при вакуумной перегонке лигнина.

4.1.3 Важнейшие представители бутадиена

В природе распространены полиеновые углеводороды, которые грают важную роль в процессах жизнедеятельности. В растениях к ним относятся некоторые терпены, различные красящие вещества пигменты), каротиноидные вещества, природный каучук и многие другие.

Остановимся только на двух гомологах алкадиенов, широко используемых в народном хозяйстве.

Бутадиен-1,3 (дивинил) – легко сжижаемый газ, получаемый в очень больших количествах. В СНГ получается путем пропускания паров этилового спирта над катализатором специального состава при 400 – 500 °С. При этом из двух молекул спирта образуется одна молекула бутадиена.

Значительное количество бутадиена получают дегидрогенизацией бутана и бутенов, содержащихся в газах крекинга нефти.

Главное назначение бутадиена – это основное сырье для получения синтетического каучука по методу Лебедева.

Метилбутадиен – 1,3 (изопрен) – бесцветная жидкость. Натуральный каучук является полимером изопрена. Синтетически наибольшее изопрена получают дегидрогенизацией 2-метилбутана (изопентана).

Изопрен полимеризуется в каучук, сходный с натуральным. Производные изопрена чрезвычайно распространены в природе. Кроме каучука, находятся в маслах, жирах, терпенах, растительных пигментах и многих других соединениях, играющих важнейшую роль в процессах жизнедеятельности.

4.1.4 Каучук

Каучук – упругая аморфная масса углеводородного состава, выделяемая из млечного сока (латекса) некоторых растений, (в основном, деревьев), получивших поэтому название каучуконосов, произрастающих, главным образом, в тропическом поясе земли. В СНГ к каучуконосам относятся некоторые сорта одуванчиков.

Сырой каучук, получаемый из латексов (коагуляцией коллоидного раствора кислотами) представляет собой липкое мягкое вещество с очень малой механической прочностью набухающее н растворяющееся в органических растворителях.

Это полимер изопрена с эмпирической формулой $(C_5H_8)n$ со средним молекулярным весом 350 000. Природная смесь содержит макромолекулы с весом от 50 000 до 3 000 000. Макромолекула натурального каучука содержит длинные цепи из остатков изопрена, соединенных в цис-форме.

Натуральный каучук. История каучука началась со времен Великих географических открытий. Когда Колумб вернулся в Испанию, он привез из Нового Света множество диковин. Одной из них был эластичный мяч из «древесной смолы», который отличался удивительной прыгучестью. Индейцы делали такие мячи из белого сока растения гевея, растущего на берегах Амазонки. Этот сок темнел и затвердевал на воздухе. Мячи считались священными и использовались в религиозных обрядах. У племен майя и ацтеков существовала командная игра с использованием мячей, напоминающая баскетбол. Впоследствии испанцы полюбили играть вывезенными из Южной Америки мячами. Модифицированная ими индейская игра послужила прообразом современного футбола.

Сок гевеи индейцы называли «каучу» – слезы млечного дерева («кау» – дерево, «учу» – течь, плакать). От этого слова образовалось современное название материала – каучук. Кроме эластичных мячей индейцы делали из каучука непромокаемые ткани, обувь, сосуды для воды, ярко раскрашенные шарики – детские игрушки. В промышленных масштабах натуральный каучук производится в Индонезии, Малайзии, Вьетнаме. Процесс сбора сока каучукокового дерева (Гевии) показан на рисунке 4.6.

В сыром виде применяют не более 1 % добываемого натурального каучука (резиновый клей). В воде, спирте, ацетоне натуральный каучук практически не набухает и не растворяется. При температуре выше 200 °С натуральный каучук разлагается с образованием низкомолекулярных углеводородов

Сырой каучук очень пластичен и нуждается в улучшении физико-механических свойств. Превращение сырого каучука в эластичную резину достигается путем обработки серой при температуре 130 – 160 °С. Этот процесс, называемый вулканизацией заключается в том, что атомы серы, взаимодействуя с полимерными цепочками каучука, образуют химические связи между ними. Таким образом, атом серы, присоединяясь по месту разрыва двойной связи в одной цепочке и замещая атом водорода в другой, как бы сшивает эти цепочки полимера.

Рисунок 4.6 – Сбор латекса гевеи (Шри-Ланка)

В результате образования таких мостиков создается пространственная молекулярная сетка, сильно влияющая на свойства вещества. Уменьшается пластичность и увеличивается его эластичность.

Для превращения каучука в резину требуется примерно 4-5 % серы от веса каучука. Добавление 30 – 32 % серы приводит к образованию твердого полимера – эбонита.

Более 60 % натурального каучука перерабатывают в резину и используют для изготовления автомобильных шин.

Синтетический каучук. В связи с ростом потребности в резиновых изделиях природные ресурсы оказались не в состоянии обеспечить спрос на каучук. В связи с этим огромное значение имеет получение каучука путем полимеризации диеновых углеводородов.

Используют метод получения изопренового каучука, близкого к натуральному. В Советском Союзе этот каучук называли совпрен, а в США – неопрен. Совпрен характеризуется особой маслостойкостью, что имеет большое значение в технике.

Для изготовления автомобильных покрышек и камер, транспортерных лент и для других технических целей применяются бутадиенстирольные каучуки, являющиеся сополимером того же бутадиена-1,3 и винилбензола.

Особенно высокой устойчивостью к истиранию, а также масло- и бензостойкостью обладают бутадиеннитрильный каучук, сополимер бутадиена и акрилонитрила. В последнее время разработаны новые марки каучуков с особо ценными свойствами: силиконовый каучук, изготовляется из кремнийорганических соединений и имеет очень высокую тепло- и морозостойкость, что позволяет применять его для изготовления различных

прокладочных, уплотняющих, электроизоляционных материалов и специальных изделий. Для изготовления резиновой обуви ни применяется пипериленовый каучук.

В ракетной технике синтетические каучуки используются в качестве полимерной основы при изготовлении твёрдого ракетного топлива, в котором они играют роль горючего, а в качестве наполнителя используется порошок селитры (калийной или аммиачной) или перхлората аммония, который в топливе играет роль окислителя.

4.1.5 Живица и ее использование

Живица – продукт жизнедеятельности хвойных деревьев, представляющий собой естественную смолу. По химическому составу живица – раствор твердых смоляных кислот в смеси терпенов. Смоляные кислоты отвечают общей формуле $C_{19}H_{29}COOH$. Жидкая часть живицы – смесь терпенов – называется живичным скипидаром или терпентинным маслом. Свое название живица получила благодаря своей невероятной способности заживлять раны, чем и пользовались жители лесов. Токсическое действие на болезнетворные микроорганизмы и вредителей - оказывает скипидар. Он убивает бактерии в воде уже при концентрации 1 на 75 000. Под влиянием скипидара и эфирных масел хорошо дезинфицируется воздух. Этим можно объяснить благоприятное влияние соснового леса на человеческий организм. Также известно, что просмоленная древесина значительно более устойчива против гниения, повреждения грибами и другими микроорганизмами.

Свежая живица, только появившаяся на надрезе дерева, имеет вид незакристаллизовавшегося меда. Это светлая, почти прозрачная, жидкая, довольно подвижная масса. Имеет приятный сосновый запах и горький вкус. Живица многих хвойных деревьев является ценным сырьем лесохимической промышленности – канифольно-терпентинных заводов.

Промышленное получение живицы проводится при помощи подсочки деревьев, главным образом сосны, гораздо реже другие хвойные породы (ели, лиственницы, пихты). Подсочку для получения живицы производят за несколько лет до рубки древостоя. Дереву наносится рана – карра, специальным инструментом – хаком.

Внизу подсоченного участка дерева устанавливается лоток и оцинкованная либо керамическая воронка для сбора живицы. Подсочку выполняют в теплое время года – летом и осенью, когда сокодвижение происходит интенсивно, а живица имеет хорошую текучесть. Надрезы начинают выполнять в нижней части дерева и подновляют каждые 5-7 дней, делая новый надрез в верхней части зоны подсочки, т.к. через несколько дней выделение живицы из поврежденной древесины прекращается и начинаются процессы заживления. Операции по выполнению подсочки и сбора живицы выполнятся вручную из-за невозможности их механизации и автоматизации, т.к. переход от одного дерева к другому занимает несколько минут, а длительность выполнения надрезов у профессионального работка занимает 3-5

секунд. Таким образом зона подсочки непрерывно увеличивается снизу вверх. Когда высота зоны подсочки достигает 3 – 4 м. (примерно через 5 лет подсочки) и дальнейшее подновление надрезов становится недоступным, дерево оставляют в покое на несколько лет для заживления, после чего подсоку возобновляют на противоположной стороне дерева. Вид подсоченной в течение нескольких лет сосны показан на рисунке 4.7.

Подсочка – одна из форм прижизненного народнохозяйственного использования леса). Роль живицы в жизни дерева еще окончательно не выяснена, но смолистые вещества, являющиеся конечными продуктом обмена веществ в растительном организме, выделяясь на месте повреждения дерева, предохраняют обнаженные места от высыхания, а также от нападения на рану грибков, бактерий и насекомых.

Рисунок 4.7 – Подсоченные сосны

Сама живица имеет применение в медицине (пластыри, мази), в типографском деле (краски, чернила), в бытовой химии (мастики, сургуч), в лакокрасочной промышленности и т. п.

Главное применение живицы – переработка на канифольно-терпентинных заводах. Жидкая часть живицы используется для получения скипидаров и индивидуальных терпенов и их производных, а твердая часть, состоящая из высших органических кислот – для изготовления канифоли и ее производных.

Скипидар – натуральная смесь терпенов (терпентинное масло), отгоняемая из живицы водяным паром. Бесцветная или слабожелтая, легко подвижная жидкость с приятным сосновым запахом и удельным весом 0,85 – 0,87. Легко смешивается с большинством растворителей, с маслами, солями жирных и смоляных кислот. На воздухе быстро окисляется до спиртов и кетонов.

На состав скипидара влияет порода дерева, условия выращивания и способ получения. В скипидарах больше всего пиненов, карена и камфена.

Применение скипидаров очень обширное: в лакокрасочной промышленности они идут для приготовления масляных лаков; в текстильной – для протравки тканей в процессе ситцепечатания, приготовления красок, обезжиривания шерсти перед покраской и т. п.; в парфюмерии – для изготовления одеколонов, духов, туалетных мыл; в химической промышленности – для получения синтетической камфоры, пестицидов для сельскогохозяйства, фотокинопленок, стабилизации порохов (бездымных),

выработки моторного топлива, бытовых кремов, мазей, мастик и многих других веществ.

4.1.6 Растительные пигменты

В растительном мире широко распространены пигменты, от которых зависит окраска растений. Многие из растительных красящих веществ являются полиеновыми углеводородами или их производными.

Значительная часть растительных пигментов относится к группе каротиноидов, получивших свое название от желтого пигмента моркови – каротина (от лат. Daucus carota – морковь). К настоящему времени из растений выделено около 70 каротиноидов, из которых примерно 45 содержит по 40 атомов углерода в молекуле, а 5 – в два раза меньше, т. е. являются продуктами расщепления собственно каротиноидов. Каротиноиды могут быть углеводородами, а также различными кислородсодержащими соединениями, являющимися производными тех же углеводородов. Остановимся только первых.

Желтые, красные и оранжевые пигменты каротиноидного строения распространены и в растительном и животном мире. Животный организм не способен синтезировать каротиноиды, которые необходимы ему для синтеза витамина А, зрительного пурпура и других соединений. Поэтому каротиноиды должны поступать в животный и человеческий организм с растительной пищей. Содержание каротина и каротиноидов является важным критерием качества сельскохозяйственной продукции.

Каротиноидные углеводороды в большинстве случаев имеют общую эмпирическую формулу $C_{40}H_{56}$. Они могут рассматриваться как образованные из 8 остатков изопрена или как тетратерпены. В отличие от ликопина каротиноиды имеют в молекуле замкнутые кольца из углеродных атомов, но меньше двойных связей.

В растениях встречаются три изомерных циклических непредельных углеводорода, известных под названием каротина: α-, β и γ -изомеры, строение которых сходно со строением ликопина.

В моркови и других растениях преобладает β -каротин. Другие изомеры менее распространены; α -каротин в разных растениях содержится от следов до 25% от количества α-каротина. γ -Каротин в природе встречается редко.

Каротин является источником витамина А для животных организмов, т. е. провитамином А. Каротины в животном организме расщепляются ферментом каротиназой пополам, и из этих половинок синтезируются молекулы витамина А.

4.1.7 Ацетилен

Класс алкинов (ацетиленовых углеводородов) представляет собой соединения, содержащие в молекуле тройную связь между атомами углерода и отвечающие общей эмпирической формуле C_nH_{2n-2}. Родоначальником этого

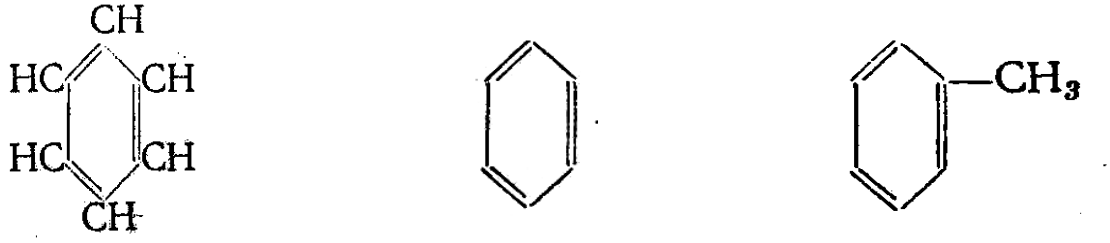
класса соединений и первым членом гомологического ряда является углеводород ацетилен (этин) H – C ≡ C – H, давший название классу, который является производным этана и этена. Алкины в природе не встречаются. Их выделяют синтетическим путем. Ацетилен получают взаимодействием воды и карбида кальция.

Алкины получают также при сухой перегонке каменного угля, дерева или других органических веществ при недостатке кислорода. **Ацетилен** – очень неустойчивый газ и при повышенной температуре может разлагаться на углерод и водород. Под действием резкого повышения температуры, резкого толчка, удара и под влиянием детонаторов он взрывается, особенно в сжатом состоянии (в баллонах). При горении этина в кислороде развивается температура, до 3000 °С. Это позволяет применять ацетиленовое пламя для резки и сварки металлов. Этин широко используется как сырье в химической промышленности для получения уксусной кислоты, этилового спирта, синтетического каучука, полихлорвиниловой пластмассы, отравляющих веществ (люизит), растворителей и других веществ. Смесь этина с воздухом горит ярким пламенем и иногда используется для освещения, сигнальных огней, в бакенах. Очищенный этин обладает наркотическим действием.

Винилацетилен – газ, получаемый из этина полимеризацией. Большой интерес представляет реакция присоединения молекулы HCl, при которой винилацетилен превращается в хлоропрен, полимеризующийся в полихлоропреновый каучук. При взаимодействии винилацетилена с ацетоном получается винил-ацетиленовый третичный спирт, применяющийся для склеивания разных материалов.

4.1.8 Ароматические непредельные углеводороды (арены)

Среди циклических непредельных соединений выделяется большая группа веществ – шестичленный цикл с недостаточным, по сравнению с предельными соединениями, содержанием водорода. По химическому составу эти молекулы отвечают формуле C_nH2_{n-6}, т. е. содержат на шесть атомов водорода меньше, чем циклоалканы, и должны иметь три двойных связи. Простейшим соединением этого ряда является углеводород бензол состава C_6H_6. Структурная схема показана на рисунок 4.8, а.



а б в

Рисунок 4.8 – Структурная схема ароматических углеводородов: а и б – бензол, в – толуол

Природные источники и способы получения. В народном хозяйстве бензол и другие ароматические углеводороды находят широкое, и разностороннее применение, поэтому потребность в них очень большая. Главнейшими источниками получения ароматических углеводородов являются каменный уголь, нефть, природные газы, ацетилен и его гомологи, некоторые природные эфирные масла.

Сухая перегонка каменного угля дает большое количество различных органических соединений. Бензол и его гомологи содержатся в газовых фракциях, получаемых из некоторых углей (светильном газе), и в самой легкой фракции каменноугольной смолы (легком масле, отгоняющемся до 170 °С).

Другим важным источником ароматических углеводородов является нефть некоторых месторождений. Многие растительные эфирные масла являются производными ароматических углеводородов. Значительные количества бензола и его гомологов получаются в процессах химической переработки природных газов, попутных нефтяных газов, а также алканов, алкенов и алкинов (реакция ароматизации). Для этих целей используются знакомые нам реакции дегидрогенизации предельных и непредельных углеводородов. Замыкание ароматического кольца происходит при 300 – 310 °С в присутствии специальных катализаторов (например, платинированного угля).

Важнейшие представители. ***Бензол*** – наиболее ценный и широко используемый углеводород этого класса. Бензол – бесцветная жидкость затвердевающая при температуре ниже 5,5 °С. В воде растворяется очень мало. Вдыхание паров бензола вредно. Служит сырьем для получения многих продуктов синтетической промышленности: красителей, лекарственных препаратов, синтетических волокон, пластмасс, фенола и многих других веществ. Применяется как хороший растворитель для многих веществ, и как высокооктановая добавка к бензинам.

Толуол (метилбензол) – бесцветная жидкость с характерным запахом. Получается, главным образом, из каменноугольной смолы и коксового газа, а также при ароматизации нефти и дегилроцпклизации алканов и алкенов. Основное применение – производство тринитротолуола (важнейшего взрывчатого вещества – тротила, или, сокращенно, тола). Применяется в синтезах красителей, бензойного альдегида и других веществ.

Ксилолы (диметилбензолы) $C_6H_4(CH_3)_2$ (название происходит от греч. «ксилон» – дерево, так как эти вещества впервые получены из древесного спирта-сырца). Существуют три изомерных углеводорода (орто-, мета- и пара-). Технический продукт – смесь всех трех изомеров с примесью этилбензола. Используется для изготовления лаков. Их аминопроизводные применяются для получения красителей. Хороший растворитель для каучуков.

Стирол (винилбензол) получается дегидрогенизацией этилбензола при 600 °С в присутствии катализатора ZnO.

Стирол сополимеризуется с бутадиеном в синтетический бутадиен - стирольный каучук (СКС) различных марок и назначений.

Кумол (втор-пропилбензол) – является изомером триметилбензоловаазолов (гемеллитола, псевдокумола и мезитилена). Образуется кумол при

разложении терпенов и камфоры. Всего изомерных углеводородов состава C_9H_{13} восемь.

Цимол (метил-втор-пропилбензол) имеет 22 изомера, отвечающих формуле $C_{10}H_{14}$. Укажем только два из них: m-цимол получен в дистилляте при перегонке канифоли, является основой для некоторых терпенов; n-цимол входит в состав тминного, эвкалиптового и других эфирных масел и, что наиболее важно, является основой многих моно-и бициклических терпенов.

Ароматические углеводороды с конденсированными ядрам. В природе встречается большое количество весьма разнообразных сложных углеводородов и их производных, являющихся ароматическими образованиями с конденсированными бензольными кольцами. Эти соединения различаются как по количеству колец в молекуле» так и по их взаимному расположению.

Нафталин. Нафталин – простейший ароматический углеводород состава $C_{10}H_8$ с двумя конденсированными бензольными кольцами. Строение молекулы нафталина показано на рисунке 4.9.

Физические свойства. Нафталин – бесцветные крупные кристаллические пластинки, с сильным характерным запахом, отличается большой летучестью. Температура плавления + 81 °С, температура кипения 217 °С. Он почти не растворяется в воде, но легко в большинстве органических растворителей.

Химические свойства. В химическом отношении нафталин обладает «ароматическим» характером и, подобно бензолу, способен давать реакции замещения атомов водорода, а в соответствующих условиях и реакции присоединения.

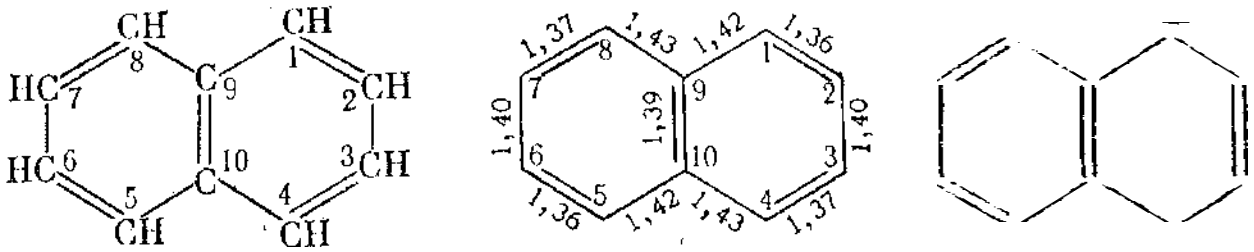


Рисунок 4.9 – Строение молекулы нафталина

Источники получения. Основными источниками получения нафталина являются каменноугольная смола и фракции, отгоняющиеся из продуктов пиролиза керосина при температуре 170 – 230 °С. Он так же получается при пиролизе ацетилена и при пропускании через раскаленные трубки паров некоторых органических веществ. Так, например, при пропускании паров бензола и ацетилена замыкается второе кольцо и образуется нафталин.

Применение нафталина. Нафталин является важным сырьем химической промышленности, в особенности при производстве органических красителей.

Нафталин находит применение в сельском хозяйстве и в быту благодаря своим инсектицидным свойствам. Нафталин губительно действует на моль, мучных клещей, гороховую зерновку и других насекомых. Применяется нафталин в неплотных мешочках, которые закладывают равномерно в толщу семян для их фумигации или в пушнину, шерсть.

Обратите внимание! При использовании нафталина в производственных или бытовых целях необходимо помнить о его токсическом воздействии не только на насекомых, но и на людей и животных. Длительное воздействие нафталина может вызвать повреждение или разрушение красных кровяных телец (эритроцитов). International Agency for Research on Cancer (IARC) классифицировала нафталин как возможный канцероген, вызывающий рак у людей и животных. В человеческом организме чаще всего концентрируется в жировой ткани, где может накапливаться до тех пор, пока жировая ткань не начнёт сжигаться и яд не попадёт в кровь, после чего наступает отравление организма (кровотечения, возникновение опухолей и т. д.).

Производные нафталина. Наибольший интерес из производных нафталина представляет **аценафтен.** Он получается из каменноугольной смолы, где содержится в тяжелом (антраценовом) масле. Синтетически аценафтен может быть получен из этилнафталина или из смеси нафталина с этеном при их пропускании через раскаленные трубки.

Аценафтен применяется как химический мутаген в селекции растений, т. е. как вещество, способное влиять на наследственные признаки растений и видоизменять их. В промышленности окисленное производное аценафтена (аценафтенхинон) используется при производстве красителей.

4.1.9 Спирты

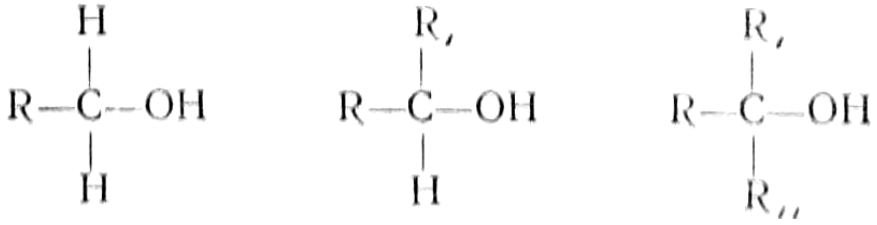
Термин «спирт» возник во времена алхимии. Он употреблялся в отношении всех летучих веществ, которые якобы превращались в «дух» (лат. «спиритус» – дух). Так, раствор аммиака называли нашатырным спиртом; летучий продукт, выделяющийся из вина – винным спиртом и т. д. Позднее спиртами стали считать органические оксипроизводные.

Спиртами называются органические соединения, у которых одна валентность атома углерода затрачена на связь с гидроксильной группой, т. е. имеется углерод, находящийся в первой степени окисления (см. рисунок 4.10).

Функциональной группой спиртов является радикал –С–О–Н.

Спирты классифицируются по следующим признакам:

- по органическому радикалу, связанному с гидроксилом, т. е. таким же образом, как и углеводороды: предельные ациклические спирты, в которых содержится алкил; предельные циклические; непредельные ациклические; непредельные циклические; ароматические спирты и т. п;
- по количеству гидроксильных групп в молекуле, т. е. по атомности: одноатомные спирты (с одним гидроксилом, см. рисунок 4.9), которые называются алкоголи, двухатомные спирты - гликоли, трехатомные - глицерины и многоатомные спирты;
- по характеру атома углерода, с которым связан гидроксил, т. е. первичные, вторичные и третичные спирты.



а б в

Рисунок 4.10 – Схема строения молекулы спиртов: а – первичный спирт, б – вторичный спирт, в – третичный спирт

Изомерия. В спиртах наблюдаются те же виды изомерии, которые были отмечены для углеводородов (изомерия цепи, пространственная и др.).

Число изомеров одноатомных спиртов в связи с этим значительно. Так, пропану соответствуют два изомерных спирта состава C_3H_7OH, бутану – четыре (C_4H_9OH), пентану – 8 изомеров амиловых спиртов, а гексану уже 16 изомеров состава $C_6H_{13}OH$ и т.д.

Номенклатура. По тривиальной номенклатуре (исторической) названия спиртов имеют случайные названия по источнику получения (щавелевая кислота, яблочная кислота, ванилин), цвету или запаху (ароматические соединения), реже — по химическим свойствам (парафины).

Часто в технике применяют наименования спиртов, в которых название радикала, связанного с гидроксилом, превращается в прилагательное и к нему добавляется слово «спирт», например, метиловый спирт, этиловый спирт, амиловый спирт, виниловый спирт и т. д.

По рациональной номенклатуре спирты рассматриваются как производные простейшего спирта – метилового, названного карбинолом, в котором атомы водорода алкила замещены на те или иные радикалы. Отсюда названия спиртов могут быть такими: метилкарбинол, этил карбинол и т. д.

По женевской номенклатуре названия спиртов строятся по названию углеводорода с соответствующим числом углеродных атомов, к которому добавлено окончание «ол». Таким образом, предельные спирты называются алканолами, непредельные соответственно – алкенолами или алкинолами. Двухатомные спирты – алкадиолы трехатомные – алкатриолами а многоатомные – алкаполиолы.

Приводим несколько примеров названий спиртов по разным номенклатурам:

CH_3–OH – метиловый спирт, карбинол, метанол;

CH_3–CH_2–OH, (C_2H_5OH) – этиловый спирт, метилкарбинол, этанол;

CH_3–CH_2–CH_2–OH, (C_3H_7OH) – пропиловый спирт, этилкарбинол, пропанол-1.

Для многоатомных спиртов часто сохраняется вместо окончания «ол» старое окончание «ит» и названия им даются исходя из числительного, соответствующего числу гцдроксилов в молекуле; например, пятиатомный спирт называют пентит, шестиатомный гексит и т.д.

4.1.10 Белки

Белки - сложные высокомолекулярные соединения, являются главными составными частями любого живого организма. Из них состоит основная масса протоплазмы и ядер клеток живых организмов, начиная от простейших и кончая высшими растениями и животными. С белками связаны все процессы жизнедеятельности на Земле.

Процессы роста и развития живых организмов состоят, главным образом, из взаимодействия белковых веществ с другими веществами окружающей среды. Жизнь есть постоянный обмен веществ белковых тел с окружающей их внешней природой. С прекращением этого обмена веществ прекращается и жизнь, что приводит к разложению белка.

К белковым соединениям относится большинство физиологически активных веществ, таких, как ферменты, гормоны, антитела, пигменты, токсины и многие другие.

Общее количество белковой массы на Земле определяется величиной в 10^{16} т или примерно 0,01 % от веса земной коры. В животных, организмах белковых веществ примерно 40 – 50 % от сухого веса. Они составляют главную часть скелета, опорной и мышечной тканей (кости, хрящи, сухожилия), покровной ткани (кожа), нервной ткани; содержатся в крови и молоке; входят в состав волос, когтей, рогов, перьев, шерсти.

В процентном отношении к весу организма растения содержат относительно меньше белков, чем животные организмы, но и в растениях белки определяют главнейшие жизненные функции.

Содержание белковых веществ в вегетативных органах культурных растений обычно достигает 5 – 15 % от сухого веса вещества. В репродуктивных органах белков обычно больше: в семенах злаков – 10 – 20 %, а бобовых и масличных культур – 25 – 35 %. Во многих растениях (и в ряде их органов) содержание белков может сильно отличаться от приведенных здесь средних величин.

Элементарный состав различных белков колеблется сравнительно в небольших пределах. Содержание важнейших элементов в белках показано в таблица 4.3.

Таблица 4.3 – Средние пределы колебания элементарного состава различных белков

Элементы	Проценты	Элементы	Проценты
Углерод	50–55	Сера	0,23–2,30
Водород	6,5–7,3	Фосфор	0,00–0,40
Кислород	19–24	Железо	0,00–0,40
Азот	15–19	Другие	0,00–0,40

Содержание аминокислот и порядок их соединения в разных белках может сильно различаться. Но чаще всего в растительных белках встречается 20 аминокислот.

Аминокислотный состав определяет полноценность белков при использовании их в питании или на корм.

Молекулярный вес белков различается очень сильно, достигая иногда величин порядка многих миллионов единиц.

Строение белков. Проблема строения макромолекул белков является одной из самых важных и захватывающих в современной науке. Огромное число функций, выполняемых белками в живых организмах, различия в форме и размерах молекул, а также в получаемых продуктах при их разложении (гидролизе) говорит о большом разнообразии в их структуре.

Тот факт, что в состав молекул белка чаще всего входят остатки 20 аминокислот, открывает возможность получения практически бес численного количества вариантов их чередования в макромолекуле.

Если создать полипептиды из 20 аминокислот, в которых каждая будет встречаться только один раз, то возможно существование $2{,}3\times10^{18}$ вариантов различного порядка расположения остатков аминокислот. Если же принять во внимание неоднократное вхождение любой аминокислоты в молекулу, а также возможные дополнительные связи между радикалами боковых цепей макромолекулы, то количество вариантов полипептидов может возрасти до 10^{24}. Но, как видно из величины молекулярного веса, макромолекулы белков содержат не 20, а сотни и даже тысячи остатков аминокислот, что увеличивает разнообразие белков в природе до величины, не поддающейся определению.

Из сказанного вытекает, что вопрос о строении макромолекул белков очень труден, но он настолько важен, что им занимаются многие институты и лаборатории почти всех стран мира. На протяжении более 100 лет выдвигаются и разрабатываются многие теории строения белков.

В последнее время наука о живых организмах развивается чрезвычайно быстро и это неразрывно связано с изучением строения молекул органических веществ, входящих в растительные и животные клетки.

Использование белков. Роль белков в процессах жизнедеятельности исключительно важна. Из этого вытекает огромное значение белков в питании животных и человека. Для нормального рациона взрослого человека нужно примерно 100 – 160 г белка в сутки. Отсутствие или недостаточное содержание белков в пище вызывает серьезные нарушения процессов жизнедеятельности и ряд тяжелых заболеваний; Это относится, в равной степени, и к сельскохозяйственным животным, рацион которых также должен содержать достаточное количество белковых компонентов.

Питательная ценность белков, т. е. биологическая их полноценность, зависит от аминокислотного состава и, в первую очередь, от содержания незаменимых аминокислот, которые не могут быть синтезированы самим животным организмом, а должны поступать в достаточном количестве с пищей. Для обеспечения пищи всеми необходимыми аминокислотами необходимо иметь в рационе не один вид белка, а их набор.

Кроме использования в пище, белки нашли широкое применение в различных отраслях промышленности и быту. Огромное количество белков перерабатывается пищевой промышленностью. Белковые вещества являются

также основой таких отраслей промышленности, как текстильная (шерсть, шелк), кожевенная, в производстве желатины, клеев. Некоторые белки применяются в производстве пластмасс, например из казеина молока вырабатывается пластмасса галалит.

Широко используются белки в фармацевтической промышленности для изготовления гормонов, антитоксинов, кровозаменителей и многих других лечебных препаратов.

О синтетической белковой пище. По данным статистики ООН на 1973 год мировой дефицит пищевого белка составлял 15 млн. т. в год. В значительной степени может улучшить белковый баланс более полное использование возможностей увеличения производства растительных и животных белков, включая использование ресурсов морей и океанов. При создании на Земле соответствующих политических и технических условий этим путем можно увеличить производство пищевого белка в 4 – 5 раз, т. е. обеспечить продуктами питания более 10 млрд. человек.

Возможности человечества в обеспечении пищей может значительно увеличить химия путем создания производства компонентов белковой пищи на основе органического синтеза. Поступающая в организм пища подвергается разложению (гидролизу) до простых молекул, из которых организм синтезирует нужные ему высокомолекулярные вещества. То же происходит и с белками пищи. Они гидролизуются до отдельных аминокислот, которые и используются для синтеза белков тела. Поэтому пока производство синтетической белковой пищи, а также и производство белковых компонентов корма животных в значительной степени сводится к синтезу определенных аминокислот.

Синтез ряда аминокислот успешно осуществлялся во многих странах, в том числе и в СССР, начиная с 1970-х. Уже в 1973 году мировое производство синтетической аминокислоты – метионина превзошло 70 тыс. т в год. Годовое же производство другой аминокислоты – лизина – более 10 тыс. т. Вырабатывались и другие аминокислоты.

Промышленный синтез аминокислот из доступного и дешевого сырья осуществляется химическим или микробиологическим путем. Химический путь заключается в следующем: газообразные метан или этан (например, из природных или попутных газов) при помощи химических реакций с участием азотной кислоты превращаются в нитроуксусную кислоту, которая восстанавливается в аминокислоту. Для получения аминокислот можно использовать непредельные углеводороды нефти (или других источников), а также альдегиды, кетонокислоты или другие исходные вещества, которые в реакциях с участием аммиака могут быть превращены в аминокислоты.

Все больше развивается микробиологический способ синтеза амино кислот. Ученым удалось выделить специфические виды микроорганизмов, называемых продуцентами, каждый из которых способен синтезировать определенную аминокислоту. Такие продуценты найдены для многих аминокислот. Сырьем для этого производства чаще всего служат отходы сахарной промышленности, гидролизат древесины, углеводороды нефти и ряд

других доступных веществ. В такую питательную среду для микроорганизмов добавляют соли аммония, фосфорной кислоты и необходимые микроэлементы. Развиваясь на такой среде, микробы и создают конкретную аминокислоту, которая выделяется и очищается.

Микробиологический способ получения аминокислот чрезвычайно заманчив по простоте, дешевизне и имеет большие перспективы. Этим путем производится лизин, глутамат натрия и другие аминокислоты.

Успешно решаются задачи придания синтетической пище привычного вида, консистенции, запаха и вкуса. Ей придается вид паштетов, пудингов, студней, желе, киселей. Научились уже формовать икринки (подобно паюсной), волоконца мяса и другие привычные пищевые формы, т. е. возможно придание синтетическому съедобному белковому продукту вида, консистенции и вкуса любого животного белка.

Таким образом, наряду с интенсификацией сельскохозяйственного производства, подъемом урожайности всех культур, повышением продуктивности животноводства развитие промышленности синтетических продуктов питания помогает разрешить проблему обеспечения человечества пищей с учетом максимального роста народонаселения мира.

4.2 Природные источники углеводородов и их использование

Главнейшими природными источниками углеводородов и многих других органических соединений являются нефть, природные газы, каменный уголь и некоторые другие природные продукты. Из перечисленных веществ нефть является основным источником получения различных углеводородов. Использование для тех же целей природных, попутных и коксовых газов также расширяется быстрыми темпами.

4.2.1 Нефть

Нефть известна человеку с глубокой древности (название происходит от перс. «нефт» и араб. «нафта», что означает вытекать). Нефть представляет собой бурую, темно-коричневую пли зеленоватую вязкую, маслянистую жидкость с характерным запахом. Нефть, плотность которой ниже 0,83, называется лёгкой, 0,831– 0,860 – средней, выше 0,860 – тяжёлой. Температура вспышки: от −35 до +121 °C

Нефть – природная маслянистая горючая жидкость, состоящая из сложной смеси углеводородов и некоторых других органических соединений. Сегодня нефть является одним из важнейших для человечества полезных ископаемых.

Экономическое значение. Нефть занимает ведущее место в мировом топливно-энергетическом хозяйстве. Её доля в общем потреблении энергоресурсов непрерывно растёт: 3 % в 1900, 5 % перед 1-й мировой войной (1914 – 1918), 17,5 % накануне 2-й мировой войны (1939 – 1945), 24 % в 1950, 41,5 % в 1972, 48 % в 2004.

Исторические сведения о нефти. Нефть известна человечеству с древнейших времён: 6000 – 4000 лет до н. э. В древнем мире нефтью и асфальтом пропитывали солому и тростник, из которых сооружали легкие и крепкие лодки. С помощью нефти и асфальта уплотняли корпуса кораблей, в том числе военных. Промасленные нефтью горючие снаряды часто сеяли панику в рядах неприятельской стороны.

Существуют документы, подтверждающие, что нефть в древнейшие времена была известна далеко за пределами бассейна Средиземного моря. В Китае нефть была известна около трех тысяч лет тому назад, с незапамятных времен ее добывали и применяли в Бирме. Сырую нефть использовали при строительстве лодок, а также для промасливания древесины и освещения. На Яве нефтью лечили кожные болезни.

До начала 18 века нефть преимущественно использовалась в натуральном, то есть непереработанном и неочищенном виде. Большое внимание на нефть в качестве полезного ископаемого было обращено только после того, как в 1855 было доказано, что из неё можно выделить керосин – осветительное масло. Преимущественное использование переработанной нефти началось во 2-й половине 19 века, чему способствовал возникший в это время новый способ добычи нефти с помощью буровых скважин вместо колодцев. Первая в мире добыча нефти из буровой скважины состоялась в 1848 году вблизи Баку.

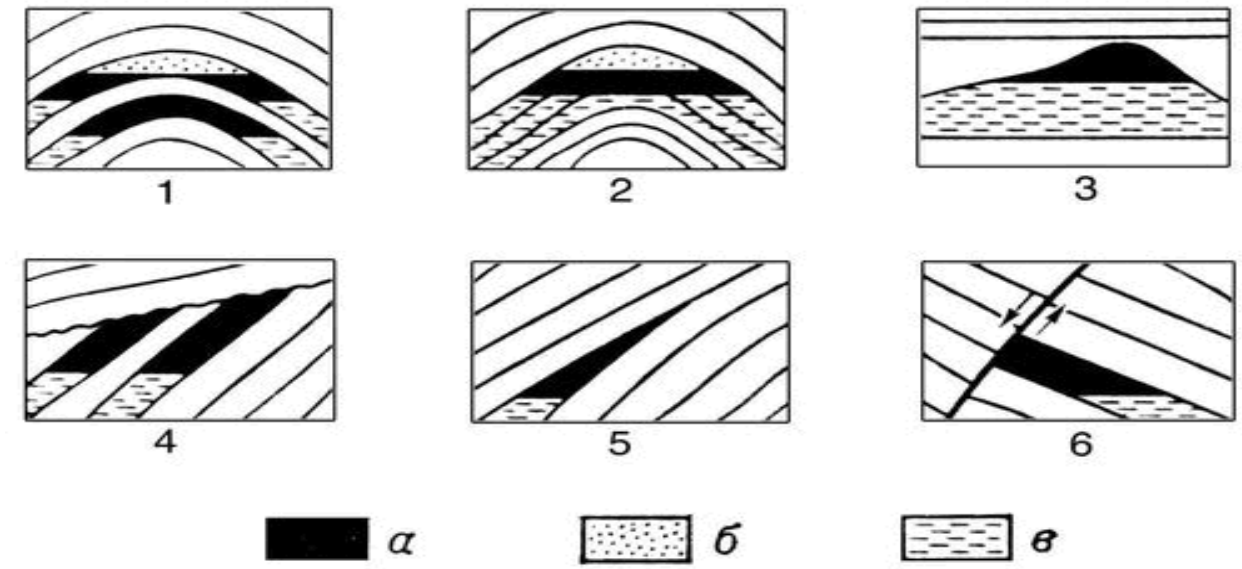
Происхождение нефти. Нефть – результат захоронения органического вещества. Нефтеобразование – весьма длительный (обычно 50–350 млн. лет) процесс, начинающийся ещё в живом веществе. Первичным источником битуминозных ископаемых веществ является органическое вещество, а именно: остатки морских животных и низших растений, оседая на морском дне, образуют толстый слой. В дальнейшем близ берегов, в морских заливах они покрывались песком, мелкими камешками и нанесенным реками мелким илом.

Со временем органическая масса оказалась под прессом массивного, плотного и совершенно непроницаемого слоя неорганического материала, который защитил ее от гниения. В результате процесса битуминизации, который проходил с участием анаэробных микроорганизмов (живущих в отсутствие воздуха), образуются газы и нефть. Битуминизацию можно воспроизвести в лабораторных условиях при температуре порядка 400 °С и давлении 20–25 атм. В природе этот процесс протекает медленно и при более низких температурах.

Геология нефти. Нефть обнаруживается вместе с газообразными на глубинах от десятков метров до 5 – 6 км. Максимальное число залежей нефти располагается на глубине 1 – 3 км. Заключающие нефть породы обладают сравнительно высокой пористостью. Породы, допускающие свободное перемещение и накопление в них жидкостей и газов, называют коллекторами. Пористость коллекторов зависит от зёрен, их формы и укладки, а также и от наличия цемента.

Схема расположения различного типа залежей нефти представлена на рисунке 4.11.

Различного типа залежи нефти располагаются в гидравлически незамкнутых (1–3) и замкнутых (4–6) ловушках: 1 – пластовые сводовые нефтяные и газонефтяные залежи; 2 – массивная сводовая газонефтяная залежь; 3 – нефтяная залежь в выступе палеорельефа, первичного (напр., рифа) или вторичного (эрозионного); 4 – нефтяная залежь, экранированная стратиграфическим несогласием; 5 – нефтяная залежь в ловушке первичного (фациального, литологического) выклинивания коллектора; 6 – тектонически экранированная залежь нефти; а – нефть; б – газ; в – вода.



1 – пластовые сводовые нефтяные и газонефтяные залежи; 2 – массивная сводовая газонефтяная залежь; 3 – нефтяная залежь в выступе палеорельефа, первичного (напр., рифа) или вторичного (эрозионного); 4 – нефтяная залежь, экранированная стратиграфическим несогласием; 5 – нефтяная залежь в ловушке первичного (фациального, литологического) выклинивания коллектора; 6 – тектонически экранированная залежь нефти; а – нефть; б – газ; в – вода

Рисунок 4.11 – Схема расположения различного типа залежей нефти в незамкнутых (1–3) и замкнутых (4–6) ловушках

Часто нефтяная залежь занимает лишь часть коллектора и поэтому в зависимости от характера пористости и степени цементации породы (гетерогенности залежи) обнаруживается различная степень насыщенности нефтью отдельных её участков в пределах самой залежи. Иногда этой причиной обусловливается наличие непродуктивных участков залежи.

Обычно нефть в залежи сопровождается водой, которая ограничивает залежь вниз по падению слоёв либо по всей её подошве. В верхних частях нефтяной залежи иногда сосредоточивается газ (т. н. «газовая шапка»). Дебит скважин, помимо физических свойств коллектора, его мощности и насыщения, определяется давлением растворённого в нефти газа и краевых вод. При добыче нефти скважинами не удаётся целиком извлечь всю нефть из залежи, значительное количество её остаётся в недрах земной коры. Для более полного извлечения нефти применяются специальные приёмы, из которых большое

значение имеет метод заводнения (законтурного, внутриконтурного, очагового). Нефть в залежи находится под давлением (упругого расширения и/или краевой воды и/или газа, как растворённого так и газовой шапки) вследствие чего вскрытие залежи, особенно первыми скважинами, сопровождается риском газонефтепроявлений (очень редко фонтанными выбросами нефти).

На малых глубинах залегания встречается естественный выход нефти на земную поверхность нефть преобразуется в полутвёрдый асфальт и др. образования – например, битуминозные пески и битумы (рисунок 4.12, а) Встречается открытый выход нефти на поверхность в виде полей или озер (рисунок 4.12, б)

а б

Рисунок 4.12 – Открытый выход нефти на поверхность земли: а – в виде битумов и б – в виде полей нефти

Физические свойства. Нефть содержит большое число разных органических веществ и поэтому характеризуется не температурой кипения, а температурой начала кипения жидких углеводородов (обычно >28 °С, реже ≥100 °С в случае тяжёлых не́фтей) и фракционным составом – выходом отдельных фракций, перегоняющихся сначала при атмосферном давлении, а затем под вакуумом в определённых температурных пределах, как правило до 450 – 500 °С (выкипает ~ 80 % объёма пробы), реже 560 – 580 °С (90 – 95 %). Температура кристаллизации от −60 до + 30 °С; зависит преимущественно от содержания в нефти парафина (чем его больше, тем температура кристаллизации выше) и лёгких фракций (чем их больше, тем эта температура ниже). Вязкость изменяется в широких пределах (от 1,98 до 265,90 мм²/с для различных не́фтей, добываемых в России), определяется фракционным составом нефти и её температурой (чем она выше и больше количество лёгких фракций, тем ниже вязкость), а также содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (чем их больше, тем вязкость выше).

Нефть – легковоспламеняющаяся жидкость; температура вспышки от −35 до +121 °С (зависит от фракционного состава и содержания в ней растворённых газов). Нефть растворима в органических растворителях, в обычных условиях не растворима в воде, но может образовывать с ней стойкие эмульсии. В

технологии для отделения от нефти воды и растворённой в ней соли проводят обезвоживание и обессоливание.

Химический состав. Нефть представляет собой смесь около 1000 индивидуальных веществ, из которых большая часть – жидкие углеводороды (> 500 веществ или обычно 80 – 90 % по массе) и гетероатомные органические соединения (4 – 5 %), преимущественно сернистые (около 250 веществ), азотистые (> 30 веществ) и кислородные (около 85 веществ), а также металлоорганические соединения (в основном ванадиевые и никелевые); остальные компоненты – растворённые углеводородные газы (С1-С4, от десятых долей до 4 %), вода (от следов до 10 %), минеральные соли (главным образом хлориды, 0,1 – 4000 мг/л и более), растворы солей органических кислот и др., механические примеси.

Наряду с углеводородами в состав нефти входят вещества, содержащие примесные атомы. Элементный состав (%): 82 – 87 C; 11 – 14,5 H; 0,01 – 6 S (редко до 8); 0,001 – 1,8 N; 0,005 – 0,35 O (редко до 1,2) и др. Всего в нефти обнаружено более 50 элементов. Содержание и примесей в сырье разных месторождений колеблется в широких пределах, поэтому говорить о среднем химическом составе нефти можно только условно. Элементный состав нефти приведен в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Элементный состав нефти различных месторождений

Месторождение	Плотность, г/см³	Состав нефти, %					
		C	H	S	N	O	Зола
Ухтинское (РФ)	0,897	85,30	12,46	0,88	0,14	–	0,01
Грозненское (РФ)	0,850	85,95	13,00	0,14	0,07	0,74	0,10
Сураханское (Азербайджан)	0,793	85,34	14,14	0,03	–	0,49	–
Калифорнийское (США)	0,912	84,00	12,70	0,40	1,70	1,20	–

По химическому составу нефть – смесь различных углеводородов (алканов, алкенов, циклоалканов, аренов) с примесью кислород-, серу-, азотсодержащих органических соединений, а иногда и некоторых других. Нефть, полученная из различных месторождений, может сильно отличаться по составу углеводородов тех или других классов. В таблице 4.5 приведено содержание различных углеводородов в нефтях некоторых месторождений.

В основном в нефти смешаны соединения парафиновые (обычно 30 – 50 % по объёму) и нафтеновые (25 – 75 %). В меньшей степени – соединения ароматического ряда (10 – 20, реже 35 %).

В связи с этим нефть классифицируется по углеводородам, содержащимся в количестве более 50% на три основных типа: метановую (например, американская нефть), нафтеновую, в которой преобладают циклоалкены (например, кавказская) и ароматическую (уральская). Выделяют смешанные нефти, если углеводородов другого класса содержится не менее 25 %, например, метано-нафтеновая и т. п.

Таблица 4.5 – Содержание основных классов углеводородов в различной нефти (во фракциях, выкипающих до 300 °С в % на всю нефть)

Месторождение	Плотность, г/см³	Основные классы углеводородов, %		
		Парафины	Нафтены	Ароматические
Пермское (РФ)	0,941	8,1	6,7	15,3
Грозненское (РФ)	0,844	22,2	10,5	5,5
Сураханское (Азербайджан)	0,848	13,2	21,3	5,2
Калифорнийское (США)	0,897	9,8	14,9	5,1
Техасское (США)	0,845	26,4	9,7	6,4

Добыча энергоносителей из нефти в России. Одно из первых упоминаний о нефти в России относится к XV веку, когда нефть была найдена в Ухте. В 1684 году иркутский письменный голова Леонтий Кислянский обнаружил нефть в районе Иркутского острога.

Живой интерес к нефти проявлял Петр I, который в 1723 г. распорядился об исследовании нефтеносных районов, а также о добыче нефти. Царь велел доставить в Москву из Баку тысячу пудов светлой нефти. В главной московской аптеке ее перегоняли, а затем использовали при изготовлении лекарственных бальзамов. Впоследствии в Петербургской академии наук исследовали нефть с берегов Волги. Сюда поступали сообщения о нефтегазоносности Камчатки, описания нефтяных месторождений Урала, Башкирии, Сибири.

Первый завод по очистке нефти был построен в России в 1745 году, в период правления Елизаветы Петровны, на Ухтинском нефтяном промысле. В Санкт-Петербурге и в Москве тогда пользовались свечами, а в малых городах – лучинами. Но уже тогда во многих церквях горели неугасаемые лампады. В них наливалось горное масло, которое было ничем иным, как смесью очищенной нефти с растительным маслом. В конце XVIII столетия была изобретена лампа. С появлением ламп возрос спрос на керосин.

Войны и революционные события в России ввергли нефтедобычу в кризис. Только в 1920-е годы стало возможным говорить о восстановлении отрасли. Вид нефтяных установок образца 1896 г и 2010 года показан на рисунке 4.13.

После распада Советского Союза государственные предприятия были акционированы, и значительная их часть перешла в частные руки.

Нефть является главной статьёй российского экспорта, составляя, по данным за 2009 год, 33 % экспорта в денежном выражении (вместе с нефтепродуктами – 49 %). Кроме того, от уровня цен на нефть и нефтепродукты существенно зависят цены на третий основной компонент экспорта – природный газ. Правительство России планирует увеличение добычи нефти к 2030 году до 530 млн. т в год.

а

б

в

Рисунок 4.13 – Вид нефтяных вышек образца 1896 и 2010 г.: а - нефтяные вышки в Лос-Анжелесе 1896 г., б, в – современный нефтеперерабатывающий завод

Запасы нефти. Нефть относится к невозобновляемым ресурсам. В прошлом разведанные запасы росли (также растёт и потребление нефти – за последние 35 лет оно выросло с 20 до 30 млрд. баррелей в год). В настоящее время, однако, они сокращаются.

В таблице 4.6 приведены примерные запасы и добыча нефти в крупнейших нефтедобывающих странах по состоянию 2011 год, взятых из сведений Википедии. Нефтедобывающими странами также являются Норвегия и Беларусь.

Таким образом, при нынешних темпах потребления, разведанной нефти хватит примерно на 40 лет, неразведанной – ещё на 10–50 лет.

Имеются большие запасы нефти (3400 млрд. баррелей) в нефтяных песках Канады и Венесуэлы. Этой нефти при нынешних темпах потребления хватит на 110 лет. В настоящее время компании ещё не могут производить много нефти из нефтяных песков, но ими ведутся разработки в этом направлении.

Таблица 4.6 – Страны с крупнейшими запасами нефти (млрд. баррелей) (по данным BP Statistical review of world energy 2011)

Страна	Запасы, баррелей	% от мировых запасов	Добыча, в день, тысяч баррелей	% от мировой добычи	На сколько лет хватит
Саудовская Аравия	264,5	11,4	10007	10,7	72
Венесуэла	211,2	9,1	2471	2,6	234
Иран	137,0	5,9	4245	4,5	88
Ирак	115,0	4,9	2460	2,6	128
Кувейт	101,5	4,3	2508	2,7	111
ОАЭ	97,8	4,3	2849	3,0	94
Россия	77,4	3,4	10300	10,1	21
Ливия	46,4	2,0	1659	1,8	77
Казахстан	39,8	1,7	1757	1,9	62
Нигерия	37,2	1,6	2402	2,6	42
Канада	32,1	1,4	3336	3,6	26
США	30,9	1,3	7513	8,0	11
Катар	25,9	1,1	1569	1,7	45
Китай	14,8	0,6	4071	4,4	10
Бразилия	14,2	0,6	2137	2,3	18
Члены ОПЕК	1068,4	46,4	34324	36,7	85
Весь мир	2296,1	100,0	93608	100,0	46

До середины 1970-х мировая добыча нефти удваивалась примерно каждое десятилетие, потом темпы её роста замедлились. В 1938 она составляла около 280 млн. т, в 1950 около 550 млн. т, в 1960 свыше 1 млрд. т, а в 1970 свыше 2 млрд. т. В 1973 году мировая добыча нефти превысила 2,8 млрд. т. Мировая добыча в 2005 году составила около 3,6 млрд. т.

Переработка и применение нефти в России. Д. И. Менделеев впервые обратил внимание на то, что нефть является важнейшим источником химического сырья, а не только топливом; он посвятил ряд работ происхождению и рациональной переработке нефти. Ему принадлежит известное высказывание о попытках топить паровые котлы нефтью вместо угля: «Можно топить и ассигнациями» (1885).

Непосредственно сырая нефть в настоящее время практически не применяется (сырая нефть наряду с нерозином применяется для пескозащиты – закрепления барханных песков от выдувания ветром при строительстве ЛЭП и трубопроводов). Для получения из неё технически ценных продуктов, главным образом моторных топлив, растворителей, сырья для химической промышленности, её подвергают переработке. Нефть занимает ведущее место в мировом топливно-энергетическом балансе: доля её в общем потреблении энергоресурсов составляет 48 %. В перспективе эта доля будет уменьшаться вследствие возрастания применения атомной и иных видов энергии, а также увеличения стоимости и уменьшения добычи.

Очистка нефти – удаление из нефтепродуктов нежелательных компонентов, отрицательно влияющих на топлива и масла. Химическая очистка

производится путём воздействия различных реагентов на удаляемые компоненты очищаемых продуктов. Наиболее простым способом является очистка 92 – 96 % серной кислотой или олеумом, применяемая для удаления непредельных и ароматических углеводородов. Физико-химическая очистка производится с помощью растворителей, избирательно удаляющих нежелательные компоненты из очищаемого продукта. Неполярные растворители (пропан и бутан) используются для удаления из остатков переработки нефти (гудронов) ароматических углеводородов (процесс деасфальтации). Полярные растворители (фенол и др.) применяются для удаления полициклических ароматических углеродов с короткими боковыми цепями, сернистых и азотистых соединений из масляных дистиллятов. При адсорбционной очистке из нефтепродуктов удаляются непредельные углеводороды, смолы, кислоты и др. Адсорбционную очистку осуществляют при контактировании нагретого воздуха с адсорбентами или фильтрацией продукта через зерна адсорбента. Каталитическая очистка – гидрогенизация в мягких условиях, применяемая для удаления сернистых и азотистых соединений.

Рост добычи нефти и газа стимулировал развитие химических отраслей промышленности. Продукты современной нефтехимии, т. е. промышленного органического синтеза на базе нефтяного сырья, – это синтетические масла, спирты, смолы, эфирные масла, глицерин, искусственный каучук, пластмассы и даже взрывчатые вещества. Таким образом, без нефтяного сырья трудно представить развитие нефтехимической и химической промышленности.

В связи с быстрым развитием в мире химической и нефтехимической промышленности, потребность в нефти увеличивается не только с целью повышения выработки топлив и масел, но и как источника ценного сырья для производства синтетических каучуков и волокон, пластмасс, ПАВ, моющих средств, пластификаторов, присадок, красителей, и др. (более 8 % от объёма мировой добычи). Среди получаемых из нефти исходных веществ для этих производств наибольшее применение нашли: парафиновые углеводороды – метан, этан, пропан, бутаны, пентаны, гексаны, (твердые парафины от $C_{18}H_{38}$ до $C_{35}H_{72}$ не участвуют) а также высокомолекулярные (10–20 атомов углерода в молекуле) нафтеновые (циклические изомеры); ароматические углеводороды – бензол, толуол, ксилолы, этилбензол; олефиновые (с одной 2-й связью - этиленовые (от C_6 до C_{18} - жидкости) и диолефиновые – этилен, пропилен, бутадиен; ацетилен. Нефть уникальна именно комбинацией качеств: высокая плотность энергии (на тридцать процентов выше, чем у самых качественных углей), нефть легко транспортировать (по сравнению с газом или углём, например), наконец, из нефти легко получить массу вышеупомянутых продуктов. Истощение ресурсов нефти, рост цен на неё и др. причины вызвали интенсивный поиск заменителей жидких топлив.

Фракционирование нефти. В настоящее время нефть подвергается разделению. Из нее выделяются различные виды моторного топлива, сырье для химической и другой промышленности, различные растворители и многое другое.

Содержащиеся в нефти газы в значительной степени выделяются при выходе нефти на поверхность. Сырой газ, выходящий из скважины (называемый газовый бензин), содержит, в основном, метан и некоторое количество этана, пропана и бутана, а также в виде примесей пентан, гексан которые отделяются сжижением. Выделенный из газа бензин используется, главным образом, в нефтехимической промышленности, а также в качестве добавки к обычному бензину.

Нефть на нефтеперерабатывающих заводах подвергается фракционированию по температуре кипения отдельных ее составных частей. Современные нефтеперерабатывающие заводы оснащаются сложнейшим оборудованием и технологическими процессами, позволяющими в наибольшей степени извлекать из нефти все углеводороды, преобразуя их при этов вмаксимально легкие продукты, находящие наибольший спрос. Вид одного из подразделений нефтеперерабатывающего завода ОАО «Нафтан» (Новополоцк, Беларусь) показан на рисунке 4.14

Рисунок 4.14 – Вид подразделения нефтеперерабатывающего завода ОАО «Нафтан» (Новополоцк, Беларусь)

Прямая перегонка при обычном давлении разделяет нефть на три основные фракции: бензиновую с температурой кипения до 180° С, состоящую из углеводородов от пентана до декана; керосиновую с $t_{кип}$ = 180 – 300° С,

содержащую в основном соединения от декана до пентадекана; остаток (мазут), содержащий более сложные углеводороды с $t_{кип} > 300°$ С.

Из этих основных фракций дальнейшей переработкой получают более узкие фракции. В зависимости от назначения применяют различные методы их получения и очистки. Интервалы температур, в которых отбираются эти фракции, в разных странах не одинаковы. Этим объясняются различия в группировках фракций нефти в различных справочниках. В странах СНГ чаще всего выделяют узкие фракции: кипящие до 30° С – газолин; 30 – 80 °С – нефтяной (петролейный) эфир; 110 – 150° С – лигроин; 150 – 210° С – уайт-спирит и 210–300° С – газойль (дизельное топливо).

Из остатка (после отгонки керосина) – мазута – перегонкой с водяным паром или в вакууме выделяют следующие фракции: легкие остатки с удельным весом около 0,92 – соляровое масло (горючее) и смазочные масла; тяжелые остатки с удельным весом около 0,94 и больше представляют собой густые продукты, из которых добывают парафин, вазелины, озокерит (церезин) и др.

Нефтепереработка – сложный технологический процесс, состоящий из следующих этапов:

1) обезвоживание и обессоливание проводится продолжительным отстаиванием, подогревом или введением деэмульгаторов (натриевых солей сульфокислот), а также действием электрического поля высокого напряжения;

2) стабилизация нефти – отделение и сбор газов и легких бензиновых фракций нагреванием до 130 – 160 °С для предотвращения их потерь;

3) перегонка нефти при атмосферном давлении для разделения на фракции полуфабрикатов. При одноступенчатой перегонке выделяются светлые дистилляты: бензин, керосин, дизельное топливо (газойль) в остатке – мазут. Двухступенчатая перегонка включает первую (атмосферную при которой также получают светлые нефтепродукты и мазут, а также вторую (вакуумную), при которой из мазута получают: масляные дистилляты и в остатке - масляный концентрат или гудрон;

4) деструктивная переработка заключается в воздействии на молекулы углеводородов с целью их расщепления или перестройки. Главная задача такой переработки – получение из высококипящих фракций большего количества бензиновых углеводородов, ароматических и других более ценных соединений.

Главными методами нефтепереработки являются различные виды крекинга (от анг. «cracking» – расщепление), гидрогенизация, ароматизация. Такая переработка значительно увеличивает количество бензина и газа, получаемых из нефти.

Впервые крекинг нефти был осуществлен русским ученым А. А. Летним в 1871 – 1878 гг., а первый патент был заявлен в 1891 г. В. Г. Шуховым. Промышленное применение крекинга нефти в СССР началось с 20-х годов, в 1940 г. 67% всего полученного бензина было выработано при помощи крекинга.

При крекинге нефти под влиянием высокой температуры происходят реакции расщепления углеводородных цепей, изомеризации молекул,

замыкания колец (циклизация), дегидрогенизация, а также частичное образование углеводородов с более длинной углеродной цепью.

Крекинг тяжелых нефтяных фракций во много раз повышает полезное использование нефти, дает огромное количество ценнейшего сырья для промышленности в весьма удобной форме (газы, с высоким содержанием алкенов), а также в несколько раз увеличивает выход моторных топлив, в том числе автомобильного и авиационного.

Бензин – прозрачная, бесцветная жидкость с характерным запахом (бензиновым) и удельным весом 0,70 – 0,78. Температура вспышки ниже 0 °С. С воздухом может образовать взрывоопасные смеси.

Керосин – фракция жидких углеводородов, кипящих при температуре 150 – 300 °С, образующих прозрачную, бесцветную или желтоватую жидкость с голубым отливом, с удельным весом 0,82 – 0,84 Применяется как топливо в бытовых нагревательных приборах, для тракторов с карбюраторными двигателями, для реактивных двигателей для получения крекинг бензина, а также в качестве гербицида.

Осветительный керосин – это очищенная серной кислотой и раствором щелочи фракция углеводородов с $t_{кип}$ = 180 – 315 °С, с температурой вспышки не ниже 40 °С (а в помещениях с повышенной взрывоопасностью не ниже 90 °С – пиронафт).

Тракторный керосин – керосиновые фракции, богатые нафтеновыми и ароматическими углеводородами, стойкие против детонации, с октановым числом 40 – 45. Тракторный керосин применяется также как гербицид против однолетних двудольных и злаковых сорняков в посевах зонтичных культур в частности моркови. Химическая прополка тракторным керосином проводится по всходам моркови в фазе первого настоящего листа.

Ракетное топливо применяется в ракетных (авиационных и других) двигателях и представляет собой специально обработанные фракции керосина, не содержащие ароматических углеводородов (так как они горят коптящим пламенем) и имеющие мало алканов нормального строения (они ухудшают текучесть топлива при низких температурах, так как имеют более высокие температуры плавления).

Дизельное топливо, используемое в качестве горючего в двигателях внутреннего сгорания дизельного типа, представляет собой смесь высококипящих жидких углеводородов. Для тракторных двигателей применяются главным образом газойлевая и соляровая фракции нефти, а для тихоходных стационарных и судовых двигателей – тяжелые остаточные продукты крекинга в смеси с соляровым маслом.

Цены на нефть. Цены на нефть, как и на любой другой товар, определяются соотношением спроса и предложения. Если предложение падает, цены растут до тех пор, пока спрос не сравняется с предложением. Изменение мировых цен на нефть с 1996 по 2011 год показан на рисунке 4.15.

Особенность нефти, однако, в том, что в краткосрочной перспективе спрос малоэластичен: рост цен мало влияет на спрос. Редкий владелец автомобиля

начнёт ездить в автобусе из-за роста цен на бензин. Поэтому даже небольшое падение предложения нефти приводит к резкому росту цен.

Рисунок 4.15 – Цены на нефть с 1861 по 2011 годы, в долларах США

В среднесрочной перспективе (5–10 лет), однако, ситуация иная. Рост цен на нефть заставляет потребителей покупать более экономичные автомобили, а компании – вкладывать деньги в создание более экономичных двигателей. В долгосрочной перспективе (десятилетия) спрос непрерывно увеличивается за счёт увеличения количества автомобилей и им подобной техники. Относительно недавно в число крупнейших мировых потребителей нефти вошли Китай и Индия. В XX веке рост спроса на нефть уравновешивался разведкой новых месторождений, позволявшим увеличить и добычу нефти. Однако многие считают, что в XXI веке нефтяные месторождения исчерпают себя, и диспропорция между спросом на нефть и её предложением приведёт к резкому росту цен – наступит нефтяной кризис. Другие считают, что нефтяной кризис уже начался, и рост цен в 2003 – 2008 годах является его признаком).

От уровня цен на нефть и нефтепродукты существенно зависят цены и на природный газ. Цены на поставку природного газа в Европу и другие страны привязаны, в основном, к мировым ценам на нефтепродукты.

Резкий рост цен в 2003–2008 годах, а также ограниченность запасов нефти делают актуальными развитие технологий с уменьшенным потреблением нефтепродуктов, а также развитие альтернативных генерирующих мощностей не использующих продукты нефтепереработки.

Битуминозные (нефтяные) пески. Запасы нефти в битуминозных песках Канада и Венесуэлы составляют соответственно 1,7 и 2,0 триллион баррелей, в то время как мировые запасы традиционной нефти на начало 2006 года оценивались в 1.1 трлн. баррелей. Добыча нефти из битуминозных песков Ориноко (Венесуэла) составляет 0,5 Мб/д. Вся мировая добыча нефти составляет более 80 Мб/д. Таким образом, хотя запасы битуминозных песков огромны, добыча нефти из них в обозримом будущем (согласно нынешним прогнозам) будет удовлетворять всего несколько процентов от мировых потребностей нефти. Проблема в том, что известные ныне технологии добычи нефти из битуминозных песков требуют большого количества пресной воды и

суммарных энергозатрат, составляющих (по некоторым оценкам) около 2/3 энергетического потенциала добытой таким образом нефти.

Синтетический бензин и дизельное топливо из угля производила нацистская Германия во время второй мировой войны. В ЮАР производят синтетическое топливо из угля с 1955 года. В начале 2006 года в США рассматривались проекты строительства 9 заводов по непрямому сжижению угля суммарной мощностью 90 – 250 тыс. баррелей в день. Китай планирует инвестировать 15 млрд. долларов до 2010 – 2015 гг. в строительство заводов по производству синтетического топлива из угля. Серьёзной проблемой получения топлива из угля является загрязнение окружающей среды

Газовые автомобили. Коренным образом изменилось отношение к природному газу, этому чудесному топливу, практически не загрязняющему окружающую среду при сгорании. А ведь еще в начале нашего столетия его считали ненужным продуктом и в больших количествах выпускали в воздух.

Природные горючие газы – это естественные смеси углеводородов различного состава. Их можно разделить на собственно природные, добываемые из чисто газовых месторождений, практически не содержащих нефти, и попутные, растворенные в нефти и добываемые вместе с нею. Среди попутных можно выделить газы газоконденсатных месторождений, находящихся в нефтяных пластах под давлением и содержащих керосиновые, а иногда и соляровые нефти. Наличие в нефти попутных газов свидетельствует об их родстве и позволяет рассматривать газ как самую легкую фракцию нефти. Поскольку запасы природных газов и нефти соизмеримы, они приобретают все большее значение как в топливно-энергетическом балансе, так и в качестве сырья для нефтехимической и химической промышленности. В 1985 г. добыча природных газов в СССР составляла около 600 млрд. $м^3$.

Газовые автомобили работают на метане, пропане или бутане. В России продажи газа автотранспорту растут на 20 % в год, а в Евросоюзе планируется к 2020 году перевести на газовое топливо 10 % автомобилей. Лидером в этой области является Аргентина, которая перевела 1,4 млн. автомобилей на газовое топливо. Газовое топливо дешевле бензина, экологически чище и увеличивает срок службы автомобиля. Однако запасы природного газа тоже ограничены, и, по прогнозам, с 2020 года добыча природного газа начнёт падать.

Как уже указывалось, при добыче и при переработке нефти получается большое количество газообразных углеводородов. Природные газы извлекаются в огромных количествах на многих месторождениях. В СНГ крупнейшие месторождения газа находятся на Северном Кавказе (Ставропольский), в Поволжье (Саратовский и др.), в Прикарпатье, Средней Азии. Крупнейшие в мире месторождения газа открыты недавно в Западной Сибири (Тюменские, Томские) и в других местах.

Состав природных газов довольно различен. Так, например, бакинский газ содержит 85 – 90 % метана и около 4 % его гомологов; саратовский – 94 % метана, 2% гомологов, тюменский – 75– 95% метана, уральские, грозненские, и краснодарские газы содержат этана, пропана и бутанов до 50%.

Попутные газы, выделяющиеся одновременно с нефтью, в которой они были растворены, содержат значительное количество гомологов метана, так как они лучше растворяются, чем метан.

Значительные количества газов, содержащих различные углеводороды, получаются при крекинге нефти на нефтеперерабатывающих заводах (крекинг-газы). В этих газах большое количество непредельных углеводородов (до 30 %), водорода (5 – 15 %) и 55 – 65 % алканов.

Значительные количества пропана и бутана сжижаются и используются в качестве топлива для автомобильного транспорта и бытовых нужд. Сжиганием природных газов получают высококачественную сажу, применяемую в промышленности. Все увеличивающиеся количества природных и попутных газов используются как сырье для химической промышленности. Особенно успешно применяются непредельные углеводороды крекинг-газов (ацетилен, алкены, бутадиен и др.). Из углеводородов, содержащихся в газах, вырабатываются синтетический каучук, высокооктановое моторное топливо, спирты, гликоли, формальдегид, хлороформ и другие галогенопроизводные, нитросоединения, водород.

Биотопливо. Лидером в использовании биотоплива является Бразилия, обеспечивающая 40 % своих потребностей в топливе за счёт спирта, благодаря высоким урожаям сахарного тростника и низкой стоимости рабочей силы. Биотопливо формально не приводит к выбросам парникового газа: в атмосферу возвращается углекислый газ (CO_2), изъятый из неё в ходе фотосинтеза.

Однако резкий рост производства биотоплива требует больших территорий для посева растений. Эти территории или расчищаются путём сжигания лесов (что приводит к огромным выбросам углекислого газа в атмосферу), или появляются за счёт фуражных и пищевых культур (что приводит к росту цен на продовольствие).

Кроме того, выращивание сельскохозяйственных культур требует больших затрат энергии. Для многих культур отношение полученной к потраченной энергии лишь немного превышает единицу или даже ниже её. Так, у кукурузы этот коэффициент составляет всего 1,5. Вопреки распространённому мнению, это верно не для всех культур: так, у сахарного тростника коэффициент составляет 8, у пальмового масла 9.

Общее производство биотоплива (биоэтанола и биодизеля) в 2005 году составило около 40 млрд. л.

В марте 2007 года японские учёные предложили производить биотопливо из морских водорослей.

По мнению некоторых учёных, массовое использование двигателей на этаноле (спирте) (не путать с биодизелем) увеличит концентрацию озона в атмосфере, что может привести к росту числа респираторных заболеваний и астмы.

Электромобили. Израиль, Дания и Португалия уже подписали с компаниями Renault и Nissan соглашения о создании сети заправок для электромобилей. Продажа электромобилей началась в 2011 году. Недостатками электромобилей являются: высокая цена, необходимость часто заряжать

аккумуляторы и проблема утилизации аккумуляторов, а достоинством – то, что они не загрязняют воздух в городах (хотя для выработки электроэнергии, возможно, приходится загрязнять атмосферу).

Близки к электромобилям и автомобили с водородным двигателем. Водород получают из воды электролизом, таким образом, водородные баллоны – фактически способ сохранять электроэнергию. Кроме того, водородные двигатели, как и электромобили, не загрязняют атмосферу, выделяя туда лишь воду. Недостатком водородных двигателей является необходимость огромного топливного бака, потому что водород – очень лёгкий газ.

Как электромобили, так и автомобили с водородными двигателями требуют большого количества электроэнергии.

Земляной (горный) воск. При геологических преобразованиях, когда создаются условия для улетучивания легких фракций нефти, в местах их залежей скапливаются продукты осмоления и полимеризации нефтяных масел в виде смеси высших алканов. Их называют горным воском (земляным воском) или озокеритом. Особенно большие залежи его найдены в районе г. Борислава (Западная Украина) и в Румынии. Применяют озокерит в медицине, для тепловых аппликаций, в электротехнике и т. п.

4.2.2 Каменный уголь

Каменный уголь – осадочная порода, представляющая собой продукт глубокого разложения остатков растений (древовидных папоротников, хвощей и плаунов, а также первых голосеменных растений). Большинство залежей каменного угля было образовано в палеозое, преимущественно в каменноугольном периоде, примерно 300 – 350 миллионов лет тому назад.

Древесина вначале отмирает, попадая в почву, и превращается в торф. Затем этот торф по степени опускания грунта превращается во множество кристаллических частиц и начинает твердеть под действием на него влаги и температуры. В итоге он превращается в бурый, а позднее в каменный уголь. Поскольку грунт движется, то уголь начинает спрессовываться, занимая большие пласты. Формирование такого пласта угля в среднем занимает 30-40 млн. лет. Благодаря своим химическим свойствам уголь считается самым лучшим топливом. Человечество пользуется этим, активно занимаясь разработкой угольных месторождений и добычей этого природного богатства из шахт.

По химическому составу каменный уголь представляет собой смесь высокомолекулярных ароматических соединений с высокой массовой долей углерода, а также воды и летучих веществ с небольшими количествами минеральных примесей. Каменный уголь содержит от 75 до 97 % углерода. В зависимости от возраста и степени метаморфизма исходного растительного материала в угле количество водорода, кислорода, минеральных веществ и других его составных частей различно. Таковые примеси при сжигании угля образуют золу.

Уголь антрацит – это уголь, который имеет черный цвет, и в отличие от древесного угля обладает блеском и твердостью (рисунок 4.10, а). Антрацит добывают шахтенным способом из тектонических пластов. Антрацит имеет природное происхождение, а его образование проходит несколько стадий. Древесина превращается в торф, который со временем под воздействием природных сил спрессовывается и превращается в бурый уголь (рисунок 4.10, б). Из бурого уголь превратится в антрацит через 40 млн. лет! Повышенное содержание углерода отличает его от каменного угля. Антрацит содержит 92 – 98 % углерода, а бурый уголь всего лишь 65 – 70 %. Этот вид угля – отличное топливо, так как он имеет большую теплоотдачу. Несмотря на сложности с разжиганием, при горении из антрацита выделяется достаточно много энергии (примерно от 30 до 36 МДж/кг), и он при этом не спекается. Антрацит применяют в котельных так как, сгорая он, выделяет тепловую энергию. Уголь антрацит просто незаменим для работы котельных и доменных печей.

Бурый уголь – твердый ископаемый уголь, образовавшийся из торфа, содержит 65 – 70 % углерода, имеет бурый цвет, наиболее молодой из ископаемых углей. Используется как местное топливо, а также как химическое сырье. Содержат много воды (43 %), и поэтому имеют низкую теплоту сгорания. Кроме того, содержат большое кол-во летучих веществ (до 50 %). Образуются из отмерших органических остатков под давлением нагрузки и под действием повышенной температуры на глубинах порядка 1 километра.

Каменный уголь – представляет смесь высокомолекулярных полициклических ароматических соединений с высокой массовой долей углерода, а также воды и летучих веществ с небольшими количествами минеральных примесей, при сжигании угля образующих золу. Ископаемые угли отличаются друг от друга соотношением слагающих их компонентов, что определяет их теплоту сгорания. Ряд органических соединений, входящих в состав каменного угля, обладает канцерогенными свойствами Содержание углерода в каменном угле, в зависимости от его сорта, составляет от 75 % до 95 %. Содержат до 12 % влаги (3 – 4 % внутренней), поэтому имеют более высокую теплоту сгорания по сравнению с бурыми углями. Содержат до 32 % летучих веществ, за счёт чего неплохо воспламеняются. Образуются из бурого угля на глубинах порядка 3 километров. Внешний вид каменного угля потребительского качества показан на рисунке 4.16, в и г.

Способ добычи угля зависит от глубины его залегания. Разработка ведется открытым способом (рисунок 4.17), если глубина залегания угольного пласта не превышает 100 метров. Нередки и такие случаи, когда при все большем углублении угольного карьера далее выгодно вести разработку угольного месторождения подземным способом. Для извлечения угля с больших глубин используются шахты. Самые глубокие шахты на территории Российской Федерации добывают уголь с уровня чуть более 1200 метров.

а

б

в

г

Рисунок 4.16 – Виды ископаемого каменного угля: а – антрацит, б – бурый уголь, в, г – каменный уголь

Рисунок 4.17 – Добыча каменного угля открытым способом

История добычи угля в России. Пётр I впервые познакомился с углём в 1696 году, возвращаясь из первого Азовского похода в районе нынешнего г. Шахты (до революции Александровск-Грушевск). Во время отдыха на берегу

Кальмиуса царю показали кусок чёрного, хорошо горящего минерала. «Сей минерал, если не нам, то потомкам нашим зело полезен будет», – сказал Пётр I.

В России сосредоточено 5,5 % мировых запасов угля, что составляет более 200 млрд. тонн. Однако большая его часть не пригодна к разработке, так как находится в Сибири в области вечной мерзлоты. 70 % приходится на запасы бурого угля.

Добыча угля в России в 2005 год составила 299 млн. тонн. Из них 79,61 млн. тонн было отправлено на экспорт. В 2009 году добыча составила – 301 млн. тонн.

Применение каменного угля многообразно. Он используется как бытовое, энергетическое топливо, сырье для металлургической и химической промышленности, а также для извлечения из него редких и рассеянных элементов. Очень перспективным является сжижение (гидрогенизация) угля с образованием жидкого топлива. Для производства 1 т нефти расходуется 2 – 3 т каменного угля, в период эмбарго ЮАР практически полностью обеспечивала себя топливом за счёт этой технологии. Из каменных углей получают искусственный графит.

Стоимость сильно различается, так как сильное влияние оказывают качество угля и стоимость транспортировки. На мировом рынке цена его не превышает 200 $ за тонну (2011 г.), хотя летом 2008 г. имел место ценовой рекорд для коксующегося угля – свыше 200 $ за тонну.

Газификация угля. Данное направление утилизации угля связано с его так называемым «неэнергетическим» использованием. Речь идёт о переработке угля в другие виды топлива (например, в горючий газ, среднетемпературный кокс и др.), предшествующей или сопутствующей получению из него тепловой энергии. Например, в Германии в годы Второй мировой войны технологии газификации угля активно применялись для производства моторного топлива. В ЮАР на заводе SASOL с использованием технологии слоевой газификации под давлением, первые разработки которой были также выполнены в Германии в 30 – 40-е годы XX века, в настоящее время из бурого угля производится более 100 наименований продукции. (Данный процесс газификации известен также под названием «способ Lurgi»).

В России в 2005 году доля угля в энергобалансе страны составляла около 18 процентов (в среднем по миру 39 %), в производстве электроэнергии – немногим более 20 процентов. Доля угля в топливном балансе РАО ЕЭС составила в 2005 году 26 %, а газа – 71 %.

Трудности использования угля в качестве энергетического топлива. Несмотря на происходящие экономические изменения, стоимость 1 тонны условного топлива (тут) на угле в большинстве случаев является самой низкой по сравнению с мазутом и газом. Основная трудность использования угля состоит в высоком уровне выбросов от сжигания угля – газообразных и твёрдых (зола). В большинстве развитых стран, в прочем, и в России, действуют жёсткие требования по уровню выбросов, допустимых при сжигании угля. В странах ЕС используются жёсткие штрафные санкции к ТЭЦ, превышающим нормы (вплоть до 50 евро за каждый выработанный МВт×ч

электроэнергии). Выходом из ситуации является использование различных фильтров (например, электрофильтров) в газоходах котлов, либо сжигание угля в виде водоугольных суспензий (Водоугольное топливо). В последнем случае из-за более низкой температуры горения угля существенно (до 70 %) снижаются выбросы оксидов NO_x. Зола, получаемая от сжигания угля, в ряде случаев может быть использована в строительной индустрии. Ещё в СССР были разработаны ГОСТы, предусматривающие добавку золы в шлакопортландцементы. Трудностью использования золы является то, что удаление золы происходит в большинстве случаев путём гидрозолоудаления, что затрудняет её погрузку для дальнейшей транспортировки и использования.

Кроме использования каменного угля в качестве топлива, значительная его часть подвергается переработке на коксохимических и других заводах.

Наиболее важным является процесс сухой перегонки (нагревание без доступа воздуха) каменного угля, называемый коксованием при температуре 900 – 1000 °С. При этом получают коксовый газ и твердый остаток – кокс. Главная масса кокса используется в доменном и литейном производстве металлов. Для электродов используются специально приготовленный беззольный кокс из каменноугольного и нефтяного пеков.

Коксовый газ состоит из следующих компонентов: водорода – 50 – 60 %, метана – 20 – 30 %, окиси углерода – 4,5 – 4,7 %, углекислого газа – 1,8 – 4,0 %, алкенов – 2,0 – 2,6 %, кислорода – 0,2 – 0,5 %. Кроме кокса и коксового газа, при нагревании каменного угля образуется около 3 % жидкой фракции (которая получила ряд названий – каменноугольный деготь, коксовая смола, коксовый деготь, или каменноугольная смола), представляющая собой черную или темно-бурую вязкую жидкость. Ее плотность 1,12 – 1,23. Она имеет характерный запах Состав каменноугольной смолы очень сложный. В настоящее время известно почти 300 различных соединений, выделяемых из этой смолы, причем более 120 уже нашли практическое применение.

При фракционировании каменноугольной смолы получают следующие вещества: фракция, кипящая до 180 °С, – легкое масло, состоящее в основном из бензола и его гомологов (плотность 0,91–0,98); при 180 – 210 °С выделяется фенольное масло (плотность 1,026 – 1,030) – это фенолы и органические основания; нафталиновая фракция выделяется при 210 – 230 °С; при 230 – 270 °С получается тяжелое масло (плотность 1,05 – 1,07), содержащее метил нафталин, аценафтен и другие вещества. Антраценовое масло выделяется при 270 – 400 °С, состоит из антрацена, карбазола, фенантрена. После отгона указанных фракций остается твердый остаток – каменноугольный пек.

Нефтяные и каменноугольные масла как пестициды. Кроме обычного использования в технике, нефтяные и каменноугольные масла нашли важное применение в борьбе с вредными насекомыми, т.е. в качестве инсектицидов. Для инсектицидных целей применяется ряд легких, средних и тяжелых нефтяных и каменноугольных масел, в частности соляровые, веретенные, машинные, зеленые и другие масла.

Масла применяются для борьбы с вредителями плодовых деревьев и ягодных кустарников в ранневесенний период до начала распускания почек

против зимующих яиц медяниц, тлей, гусениц яблочной моли, червецов, щитовок, а также для опрыскивания зернохранилищ против зимующих вредителей в запасах зерна.

Из масел в настоящее время готовятся специальные концентраты, например препарат КЗМ (концентрат зеленого масла), содержащий не менее 68 % зеленого масла (зеленое масло – фракция пиролиза керосина, выделяемая при 650 – 700 °С и содержащая 52 – 84 % ароматических углеводородов). Значительное применение нашли смеси легких, средних и тяжелых каменноугольных масел, называемые карболинеумами. Наибольшее значение имеет карболинеум на основе антраценового масла. Препарат КЭАМ (концентрированная эмульсия антраценового масла) содержит 56 – 60 % масла.

Иногда применяют сырую нефть. Так для уничтожения яиц непарного шелкопряда смазывают нефтью яйцекладки, расположенные в нижней части стволов деревьев.

Из всего сказанного об углеводородах следует, что основные их источники: природные, попутные и другие горючие газы, нефть, каменный уголь служат не только топливо, но и одновременно являются неисчерпаемым источником сырья для производства большого количества важнейших веществ. Отсюда следует необходимость быстрейшего освоения других (нетопливных) источников энергии, чтобы все запасы углеводородов экономно расходовать в качестве сырья. Современные способы использования топливных ресурсов в недалеком будущем будут считаться недопустимыми с точки зрения народнохозяйственной целесообразности.

Вопросы для повторения материала по главе 4

1. Какие материалы относят к синтетическим, исскуственным и полимерным?
2. Какие материалы называют органическими?
3. Назовите основные источники органических соединений.
4. В чем заключаются явления гомологических рядов.
5. Какие органические соединения относят к циклическим и ациклическим.
6. На какие основные классы подразделяют органические соединения по содержащимся элементам.
7. Какие органические соединения относят к непредельными или ненасыщенным углеводородам?
8. Назовите основные виды и методы полимеризации непредельных углеводородов с двойными связями.
9. Назовите общую формулу, свойства, методы получения и применения натурального каучука.
10. Дайте характеристику материалу «Живица», ее состав и использование.
11. Дайте характеристику соединениям «арены». Структурная схема, основные свойства. Основные представители. Природные источники, методы получения.
12. Какие соединения включают ароматические углеводороды с конденсированными ядрами. Структурная схема. Нафталин, Свойства, источники получения.

13. Дайте краткую характеристику классу органических веществ «спирты», назовите основные виды, свойства, методы получения и применение.
14. Дайте краткую характеристику классу органических веществ «белки», назовите роль в природе, особенности строения, методы получения и применение.
15. Дайте краткую характеристику нефти. Фракционирование нефти. Прямая перегонка нефти. Крекинг, основные понятия, получаемые продукты.
16. Назовите основные составляющие нефтяных газов.
17. Какие соединения входят в горный воск и каменный уголь?

ГЛАВА 5. НЕФТЯНЫЕ ТОПЛИВА

Назначение топлив – сгорая, выделять тепловую энергию, которая превращается затем в двигателях различного назначения в механическую или используется в котельных установках для получения водяного пара, а также для подогрева воды. С учетом технологии получения топлива подразделяют на дистиллятные и остаточные, которые объединяют следующие виды нефтепродуктов.

Дистиллятные топлива:

– автомобильные и авиационные бензины для поршневых двигателей внутреннего сгорания с принудительным воспламенением;

– реактивные топлива для воздушно-реактивных авиационных двигателей;

– дизельные топлива для высокооборотных поршневых двигателей внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия;

– газотурбинные топлива для судовых и стационарных энергетических установок;

– печное бытовое для небольших котельных установок, используемых для отопления домов и в сельском хозяйстве.

Остаточные топлива (как правило, используют в смеси с дистиллятными фракциями)**:**

– моторные топлива для средне- и малооборотных дизелей (устанавливаемых обычно на судах различного назначения);

– котельные топлива для транспортных и стационарных котельных установок (флотский и топочный мазуты).

В соответствии с назначением наиболее важным свойством для всех видов топлив является их способность обеспечить полноту сгорания с выделением наибольшего количества теплоты. Топливо может сгорать только в паровой фазе, т. е. предварительно оно должно быть полностью переведено из жидкого состояния в газообразное. Степень испарения топлива определяется условиями его применения и температурными пределами выкипания; для дистиллятных топлив основным показателем является их фракционный состав.

Объективные особенности топлив различного назначения, проявляемые в процессе их производства, транспортирования, хранения и применения в технике, характеризуются эксплуатационными свойствами. Согласно ГОСТ 4.25 – 83 («Система показателей качества продукции. Нефтепродукты. Топлива жидкие. Номенклатура показателей») эксплуатационные свойства формируются из трех групп показателей по основным функциональным признакам: назначение, экология и сохраняемость.

5.1 Бензины

Бензины предназначены для поршневых авиационных и автомобильных двигателей с принудительным воспламенением (от искры). Несмотря на различие в условиях их применения, авиационные и автомобильные бензины характеризуются общими показателями качества, определяющими их эксплуатационные свойства, различаясь между собой численными значениями, как правило, более низкими для автомобильных бензинов. В связи с этим эксплуатационные свойства бензинов рассматриваются совместно, без разделения их по назначению, но в отдельных случаях внимание акцентируется на специфике условий применения бензинов.

Основные свойства бензинов, обеспечивающие нормальную эксплуатацию двигателей:

– полная испаряемость для достижения максимально возможной полноты сгорания;

– высокая детонационная стойкость для предотвращения детонации при эксплуатации двигателя;

– высокая химическая стабильность, предопределяющая отсутствие склонности к образованию отложений в топливной системе двигателя, а также нагарообразования в камере сгорания;

– хорошая совместимость с материалами (низкая коррозионная агрессивность по отношению к металлам и отсутствие воздействия на резиновые технические изделия);

– хорошие прокачиваемость и низкотемпературные свойства, обеспечивающие бесперебойную подачу бензинов в двигатель.

Свойства бензинов. Испаряемость. Нормальная работа современного многооборотного двигателя обеспечивается при сгорании топлива в возможно короткий срок, исчисляемый 0,002–0,004 с. Для столь малого времени сгорания топливо должно быть подготовлено: во-первых, полностью переведено из жидкого состояния а парообразное, и, во-вторых, введено в состав рабочей смеси в определенном соотношении с воздухом. Если в рабочей смеси, поступающей в цилиндр двигателя, часть топлива к моменту воспламенения остается в жидком состоянии (в виде капель), сгорание затягивается, так как оно происходит только с поверхности капли. В результате рабочая смесь догорает уже в конце такта расширения или даже в такте выхлопа, вследствие этого увеличивается отдача тепла стенкам цилиндров, двигатель перегревается и его мощность и экономичность снижаются. При наличии к моменту сгорания большого количества неиспарившегося топлива состав рабочей смеси не соответствует тому оптимальному составу, который обеспечивает нормальную работу двигателя на данном режиме.

Полнота испарения топлива определяется скоростью испарения, обусловливаемой физическими свойствами топлива, а также факторами чисто эксплуатационного характера и конструкцией двигателя. К физическим свойствам топлива, от которых зависят скорость и полнота его испарения,

относятся: температурные пределы выкипания топлива, характеризуемые его фракционным составом, давление насыщенных паров, скрытая теплота испарения, коэффициент диффузии паров, вязкость, поверхностное натяжение, теплоемкость. Эксплуатационные факторы определяются условиями применения топлив в двигателях, т. е. режимами их работы.

Топливо испаряется в основном в карбюраторе. Однако в зависимости от режима работы двигателя и фракционного состава топлива не весь бензин переходит в парообразное состояние. Часть его оседает в виде жидкой пленки во всасывающей системе двигателя, а это крайне нежелательно. В результате образования жидкой пленки рабочая смесь распределяется по цилиндрам двигателя неравномерно и в них поступают пары разного фракционного состава. В цилиндрах, куда поступает преимущественно паровоздушная смесь, концентрируются более низкокипящие фракции топлива, а в цилиндрах, в которые попадает больше жидкой пленки, преобладают более высококипящие фракции топлива. Жидкая пленка топлива, кроме того, попадая в цилиндры двигателя, смывает с их стенок масло и проникает через зазоры поршневых колец в картер двигателя. Это отрицательно сказывается на мощности и экономичности двигателя, при этом масло разжижается и износ двигателя увеличивается.

При непосредственном впрыске (инжекторные двигатели) топливо под давлением 15 – 30 МПа подается в каждый цилиндр раздельно, что улучшает распределение рабочей смеси по цилиндрам и повышает точность дозирования топлива и как результат этого экономичность работы двигателя и его мощность.

Из всех физических свойств испаряемость бензина в наибольшей степени зависит от его фракционного состава. С фракционным составом бензина помимо испаряемости связаны и такие важные эксплуатационные характеристики двигателя, как возможность и скорость его запуска при низких температурах, склонность к образованию паровых пробок в топливной системе двигателя, приемистость автомобиля, скорость прогрева двигателя, износ цилиндропоршневой группы, расход топлива.

Пусковые свойства и склонность к образованию паровых пробок в значительной мере определяются давлением насыщенных паров бензина: чем оно выше, тем больше и степень испарения бензина. Давление насыщенных паров зависит от температуры, уменьшаясь с ее понижением. По давлению насыщенных паров бензина определяют их концентрацию в рабочей смеси, поступающей в двигатель. При некотором давлении насыщенных паров бензина их концентрация в рабочей смеси становится меньше нижнего уровня ее воспламеняемости, и запуск двигателя становится невозможным. При концентрации паров бензина в рабочей смеси, даже незначительно превышающей уровень ее воспламеняемости, запуск двигателя при низких температурах также затруднителен. На рисунке 5.1 показана зависимость температуры воздуха, при которой возможен пуск двигателя, от давления насыщенных паров бензина. Давление насыщенных паров бензина определяют при 37,8 °С в специальном приборе.

Для бензинов разного фракционного состава установлена зависимость между содержанием низкокипящих фракций бензина, температурой и легкостью запуска двигателя на автомобилях с различной конструкцией топливной системы. Темпера воздуха, при которой возможен запуск двигателя, определяется по температуре начала кипения бензина и температурам выкипания 10 и 20 % (об.), а также по объему бензина, испаряющемуся при 70 °С.

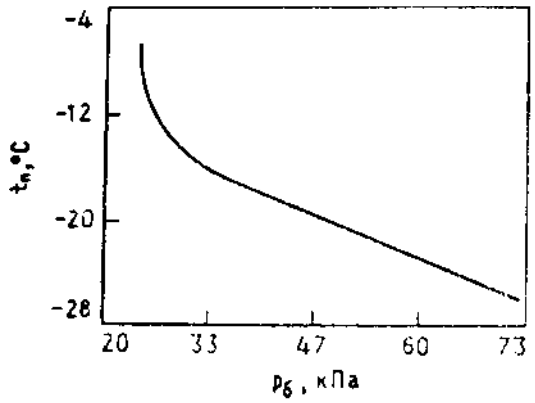


Рисунок 5.1 – Зависимость температуры воздуха t_n при которой возможен пуск двигателя, от давления насыщенных паров бензина P_b

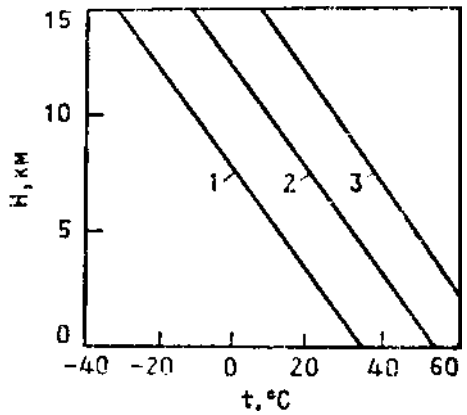


Рисунок 5.2 – Зависимость допустимой высоты полета самолета Н от температуры бензина t при давлении его насыщенных паров 1 – 86 кПа, 2 – 60 кПа, 3 – 34 кПа

Для оценки пусковых, свойств автомобильных бензинов наиболее характерна температура, при которой выкипает 10 % (об.). Влияние температуры выкипания 10 % (об.) бензина $t_{10\%}$ на минимальные температуры воздуха $t_{мин}$, при которых возможен запуск двигателя с различной конструкцией топливной системы, можно оценить из данных таблицы 5.1.

Таблица 5.1 – Влияние температуры выкипания 10 % (об.) бензина $t_{10\%}$ на минимальные температуры воздуха $t_{мин}$, при которых возможен запуск двигателя

$t_{10\%}$	48	59	64	68	75	77	86
$t_{мин}$	-22	-19	-16	-13	-8	-7	-1

Склонность бензинов к потерям от испарения характеризует их физическую стабильность. Она зависит от фракционного состава бензинов и давления насыщенных паров, обусловленных их компонентным составом. Наибольшей склонностью к потерям от испарения обладают автомобильные бензины, в состав которых вовлекаются бутановая фракция и бутан-бутеновая фракция газов каталитического крекинга. Меньшие потери от испарения наблюдаются у автомобильных бензинов, в состав которых входят такие низкокипящие компоненты, как газовый бензин и изопентановая фракция.

В топливной системе двигателя возможно образование паровых пробок из-за интенсивного испарения бензина: при чрезмерном нагреве топлива в летнее время при подъеме самолета на высоту или при эксплуатации автомобилей в высокогорных в высокогорных условиях в результате снижения атмосферного

давления. На рисунок 5.2 показана зависимость допустимой высоты полета самолета от давления насыщенных паров бензина при различных его температурах, а на рисунке 5.3 – температурные пределы работоспособности автомобильных двигателей в зависимости от фракционного состава и давления насыщенных паров бензина.

Обледенение карбюратора происходит в результате замерзания капелек воды, поступающей с картерными газами, а также конденсирующейся из воздуха вследствие резкого снижения температуры рабочей смеси при интенсивном испарении бензина в карбюраторе. При температуре ниже 0 °С на стенках карбюратора, в жиклере и в первую очередь на дроссельной заслонке образуется лед, что вызывает перебои в работе двигателя, а в особо неблагоприятных условиях двигатель останавливается.

Степень обледенения карбюратора зависит от температуры воздуха, его относительной влажности, испаряемости бензина в основном от температуры выкипания 10 % (об.), теплоты испарения входящих в состав бензина углеводородов и конструкции топливной системы двигателя. Легкоиспаряющиеся бензины почти полностью переходят в паровую фазу в карбюраторе, в результате отмечается наиболее значительное понижение температуры рабочей смеси. При применении таких бензинов обледенение карбюратора возможно в более широких диапазонах температур и относительной влажности воздуха.

Наибольшая степень обледенения карбюратора имеет место при температуре воздуха 4,5 °С. При этой температуре обледенение наблюдается уже при относительной влажности воздуха ≪ 60%, а при 100 %-й влажности воздуха обледенение происходит в диапазоне температур от –7...–8°С до +12... +13 °С (рисунок 5.4).

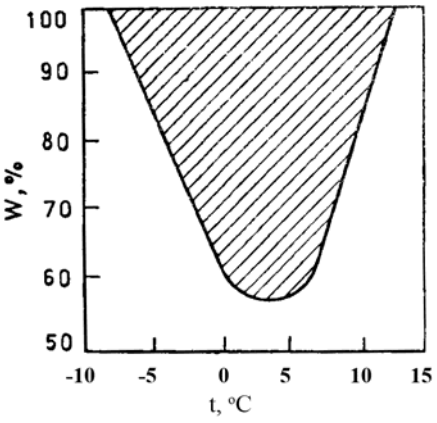


Рисунок 5.3 – Области температуры t и относительной влажности воздуха W, опасные для обледенения карбюратора

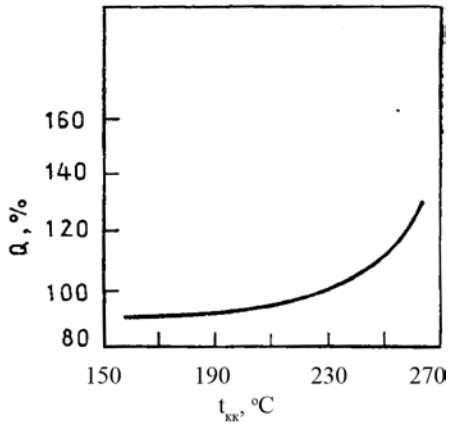


Рисунок 5.4 – Зависимость относительного расхода бензина Q при эксплуатации автомобиля от температуры конца кипения бензина $t_{кк}$, °С

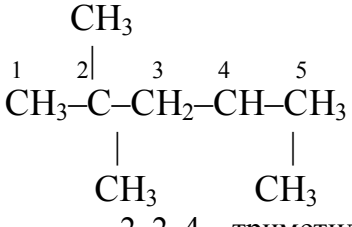
Для предотвращения обледенения предложено подогревать воздух, поступающий в карбюратор (конструктивные меры) или вводить в бензин антиобледенительные присадки на местах их применения.

Время прогрева двигателя зависит от температуры выкипания 50 % (об.) бензина $t_{50\%}$ и температуры окружающей среды. По мере снижения $t_{50\%}$ прогрев двигателя ускоряется, особенно при низких температурах воздуха, улучшается при этом и приемистость двигателя, т. е. способность его переходить с одного режима работы на другой.

Для нормальной работы двигателя важное значение имеет равномерность распределения рабочей смеси по отдельным цилиндрам. Она определяется полнотой испарения бензина и характеризуется температурами выкипания 90 % (об.) и конца кипения бензина. При высоких значениях этих температур наиболее высококипящие фракции бензина не успевают испариться во впускном трубопроводе двигателя и в виде жидкой пленки поступают в цилиндры. Как было уже отмечено, вследствие неполного сгорания бензина в камере сгорания повышается его расход и снижаются экономичность и мощность двигателя.

Детонационная стойкость. Этот показатель для авиационных и автомобильных бензинов является основным и характеризует способность топлива сгорать в двигателе с воспламенением от искры без детонации. При определенных условиях работы двигателя нормальный процесс сгорания топлива нарушается, и скорость распространения фронта пламени резко возрастает, достигая 2000 – 2500 м/с. Сгорание принимает взрывной, или детонационный характер, который сопровождается очень высокими местными повышениями температуры и давления, резким металлическим звуком и падением мощности. Детонация приводит к перегреву двигателя, неполному сгоранию топлива, дымлению отработавших газов, падению мощности, прогару поршней и выводу двигателя из строя. Эксплуатировать двигатель при наличии детонации нельзя. Склонность топлива к детонации зависит от его углеводородного состава, а также от конструктивных и эксплуатационных факторов.

Эта стойкость выражается в условных единицах октановым числом. Для характеристики бензинов выбраны два углеводорода – гептан $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3$, легко детонирующий и его стойкость принята за нуль; другим алканом выбран один из изомеров октана (изооктан), имеющий строение, показанное на рисунке 5.5.



2, 2, 4 – триметилпентан (изооктан)

Рисунок 5.5 – Строение молекулы изооктана

И мало склонный к детонации, поэтому его антидетонационные свойства (октановое число) приняты за 100. Антидетонационные свойства горючего

выражаются октановым числом, которое обозначает стойкость, соответствующую смеси указанных двух алканов в определенном соотношении. Например, горючее имеет актановое число 66, то это означает, что его детонационная стойкость соответствует смеси, состоящей из 66% изооктана и 34% нормального гептана. Детонационную стойкость бензинов определяют на одноцилиндровых двигателях с переменной степенью сжатия и выражают в единицах октанового числа, а для авиационных бензинов, кроме того, и в виде сортности. Октановое число оценивают на бедной рабочей смеси, а сортность – на богатой.

Октановое число есть показатель детонационной стойкости топлива, численно равный содержанию (в % об.) изооктана в смеси его с n-гептаном, которая по детонационной стойкости эквивалентна топливу, испытуемому в стандартных условиях. Так, топливо с октановым числом 90 по своей детонационной стойкости эквивалентно смеси, состоящей из 90 % (об.) изооктана и 10 % (об.) n-гептана.

Октановое число автомобильных бензинов определяют двумя методами: моторным на установках ИТ9-2М или УИТ-65 (ГОСТ 511–82) и исследовательским на установках ИТ9-6 или УИТ-65 (ГОСТ 8226–82), а октановое число авиационных бензинов – только моторным. Детонационный режим двигателей установок достигается изменением степени сжатия. Октановое число автомобильных бензинов определяют также по методу детонационных испытаний на полноразмерных автомобильных двигателях в стендовых и дорожных условиях (ГОСТ 10373). Установки ИТ9-2М, ИТ9-6 и УИТ-65 имеют однотипные одноцилиндровые двигатели, агрегаты и приборы, но условия испытания на них разные. Условия определения октанового числа по моторному методу более жесткие, чем по исследовательскому. В связи с этим октановое число бензина, как правило, по исследовательскому методу выше октанового числа по моторному. Разница в октановых числах бензина, определенных обоими методами, называется чувствительностью бензина. В зависимости от углеводородного состава бензинов их чувствительность колеблется в широких пределах. Наиболее чувствительны к режиму работы двигателя непредельные и ароматические углеводороды. Поэтому наибольшую чувствительность (10–12 единиц) имеют бензины каталитического риформинга, содержание ароматических углеводородов в которых превышает 60 – 65 %. Средней чувствительностью обладают бензины термического крекинга и коксования. В зависимости от содержания в них непредельных углеводородов их чувствительность составляет- 4 – 7 единиц. Наименьшую чувствительность (±1–2 единицы) имеют бензины, состоящие преимущественно из парафиновых углеводородов: бензины прямой перегонки и газовый бензин.

Сортность оценивают на стандартном одноцилиндровом двигателе ИТ9-1 (ГОСТ 3338–68). В качестве эталонного топлива при определении сортности, равной 100 и выше, применяют **технический эталонный изооктан (ТЭИ,** ГОСТ 12433–66) в чистом виде и с разным содержанием антидетонатора – тетраэтилсвинца, вводимого в него в виде этиловой жидкости. При определении сортности ниже 100 используют смеси ТЭИ с n-гептаном.

Детонационная стойкость ТЭИ, выраженная в единицах сортности, принята равной 100, а n-гептана равной 0. Сортность находят по специальной шкале в ГОСТ 3368.

Сортность топлива – это показатель детонационной стойкости на богатой смеси, который определяют при испытании на одноцилиндровом двигателе в стандартных условиях на режиме начальной детонации в сравнении с эталонным топливом по среднему индикаторному давлению (мощности). Так, сортность топлива 130 означает, что допустимый прирост мощности до начала детонации на данном топливе в условиях работы стандартного одноцилиндрового двигателя на 30 % больше, чем на ТЭИ.

Детонационная стойкость авиационных и автомобильных бензинов определяется их углеводородным составом и наличием антидетонатора, вводимого в малых концентрациях для улучшения антидетонационных свойств бензина. В зависимости от преимущественного содержания в бензинах углеводородов того или иного класса и их строения, а также концентрации антидетонатора детонационная стойкость бензинов колеблется в очень широких пределах. Для парафиновых углеводородов она снижается с повышением молекулярной массы и повышается по мере разветвления молекулы. Детонационная стойкость непредельных углеводородов с открытой структурой (олефины) как нормального строения, так и имеющих одну метильную группу в цепи значительно выше, чем у соответствующих им по строению парафиновых углеводородов. Наиболее высокой детонационной стойкостью обладают ароматические углеводороды. Октановое число их по моторному методу превышает 90 единиц, достигая, например, для бензола 111,6. Как и у нафтеновых углеводородов октановые числа ароматических углеводородов при увеличении боковой неразветвленной цепи снижаются, но менее резко, а разветвление боковой цепи сказывается незначительно на октановом числе. Наличие двух или нескольких CH_3-групп в молекуле ароматических углеводородов повышает детонационную стойкость, а при переходе от *пара*- к *орто*-изомеру октановое число понижается.

Структура углеводородов оказывает большое влияние на повышение детонационной стойкости при добавлении к ним антидетонатора. Из всех классов углеводородов наиболее восприимчивы к последнему парафиновые углеводороды, причем, как правило, чем ниже октановое число углеводорода, тем восприимчивее он к антидетонатору. Наименее восприимчивы к нему ароматические и непредельные углеводороды, особенно сильно разветвленные. Низкооктановые олефины более восприимчивы к антидетонатору. Нафтеновые углеводороды занимают промежуточное положение, и среди них низкооктановые также наиболее восприимчивы к антидетонатору. Восприимчивость к антидетонатору существенно снижается при наличии в бензине сернистых соединений.

Детонационная стойкость авиационных бензинов на богатой смеси, или их сортность, зависит от структуры входящих в их состав углеводородов, и, как правило, чем выше октановое число углеводорода, тем выше и его сортность. Максимальные значения сортности (>200) имеют ароматические углеводороды,

циклопентан и некоторые сильно разветвленные парафиновые углеводороды, например 2,2,3-триметилбутан (триптан).

Бензины большинства технологических процессов, как правило, не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к автомобильным и особенно авиационным бензинам по детонационной стойкости. В связи с этим широко используют высокооктановые компоненты, которые добавляют в базовые бензины в количестве 5 – 30 %, и антидетонаторы. Применение последних по сравнению с высокооктановыми компонентами более эффективно и значительно экономичней. Поэтому во все авиационные и в подавляющую массу автомобильных бензинов вводят антидетонатор – (ранее в СНГ вводили тетраэтилсвинец (ТЭС), а за рубежом также и тетраметилсвинец (ТМС). В настоящее время свинецсодержащие добавки запрещены, как ядовитые и введение их в состав бензинов прекращен.

В последние годы в качестве высокооктанового компонента бензинов нашел применение третбутил метиловый эфир (ТБМЭ), получаемый взаимодействием изобутена с метанолом. Эфир кипит при 55 °С и, имея высокие значения октановых чисел (115–135 по исследовательскому и 98 – 100 по моторному методу), он, в отличие от метанола, не ядовит, хорошо растворяется в бензине и плохо – в воде. Введение, трет-бутил-метилового эфира в бензин в количестве 11 % позволяет получить неэтилированный бензин 92 с вовлечением в него до 15 – 20 % низкооктановых компонентов. При этом снижаются температура, запуска двигателя на 8 – 12 °С и токсичность отработавших газов и, несмотря на более низкую теплоту сгорания эфира (35 200 кДж/кг), экономичность двигателя не ухудшается, а в городских условиях повышается на 3 – 5 % вследствие снижения неравномерности распределения детонационной стойкости бензина по фракциям.

Химическая стабильность топлив характеризует их склонность к окислению при длительном хранении, транспортировании и перекачках. Химическая стабильность автомобильных: бензинов обусловливается, прежде всего, наличием в них непредельных углеводородов, которые отличаются повышенной, склонностью к окислению. Наиболее склонны к окислению диены, имеющие сопряженные двойные связи, особенно циклические. Мало устойчивы против окисления и ароматические углеводороды с двойной связью в боковой цепи. Более устойчивы циклические олефины и наиболее стабильны олефины, причем низкомолекулярные олефины менее стабильны, чем высокомолекулярные того же строения. С разветвлением структур молекулы олефина или при приближении двойной связи к ее середине стабильность олефинов понижается. Диены с удаленными друг от друга двойными связями по стабильности приближаются к олефинам. Под влиянием различных факторов (температура, кислород воздуха, каталитическое воздействие металлов, свет и др.) они быстро окисляются и полимеризуются с образованием смолистых веществ и кислот. Накапливаясь в бензине, смолистые вещества резко ухудшают его эксплуатационные свойства.

Образование смолистых веществ в результате окисления непредельных углеводородов под воздействием кислорода воздуха при обычных

температурах проходит ряд промежуточных стадий. Первичными продуктами окисления углеводородов являются гидропероксиды – соединения мало устойчивые и склонные к быстрому превращению по различным направлениям, в зависимости от условий окисления. При низких температурах, характерных для хранения бензинов, гидропероксиды в основном взаимодействуют с исходными углеводородами с преимущественным образованием спиртов, которые, окисляясь, образуют альдегиды, кетоны и кислоты, в свою очередь претерпевающие дальнейшие изменения. Наряду с этим гидропероксиды непредельных углеводородов способны полимеризоваться и инициировать реакции полимеризации непредельных углеводородов, приводя к образованию смолистых веществ. В начальной стадии окисления содержание в бензине смолистых веществ незначительно, и они полностью растворимы в нем. По мере дальнейшего окисления содержание смолистых веществ возрастает, строение их усложняется, и растворимость в бензине снижается. На некоторой стадии окисления бензина, определяемой условиями хранения, характером присутствующих непредельных углеводородов и рядом других факторов, растворимость смолистых веществ падает настолько, что они выпадают из топлива, отлагаясь на стенках и дне емкостей, трубопроводов или в баке автомобиля.

Склонность автомобильных бензинов к смолообразованию в большей степени зависит от температуры, резко возрастая с ее повышением, от поверхности соприкосновения бензинов с воздухом и с металлами, от интенсивности обмена воздуха, а также от каталитического воздействия металлов.

Для повышения химической стабильности бензинов к ним добавляют антиокислители:

Допущены к применению в качестве антиокислителей к авиационным бензинам – ионол (0,01 %) и к автомобильным бензинам агидол-12 (до 0,3 %). Концентрация антиокислителей в автомобильных бензинах определяется из расчета на компонент, содержащий ненасыщенные углеводороды. Ионол (Агидол-1) –торговое наименование фенольного соединения 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (2,6-ди-трет-бутил л-крезол). Он представляет собой твердое вещество, хорошо растворимое в бензинах и нерастворимое в воде, поэтому не вымывается из бензинов водой. Ионол производят в больших промышленных масштабах, но он сравнительно дорог.

Агидол-12 представляет собою 50 %-й раствор в толуоле или в сильно-ароматизированной бензиновой фракции кубового остатка, получаемого в процессе регенерации метанола при производстве ионола. Он хорошо растворим в бензине. По эффективности незначительно уступает ионолу, но значительно дешевле его.

Склонность к образованию отложений и нагарообразованию. Применение бензинов, в состав которых входят нестабильные в отношении окисления непредельные углеводороды, а также соединения, содержащие азот, кислород и серу, вызывает образование отложении на деталях двигателя и в его топливной системе. Отложения наблюдаются в топливном баке, карбюраторе,

во всасывающем коллекторе, на клапанах, в камере сгорания, на нижних поверхностях поршня, на поршневых кольцах в картере. Отложения в двигателе и топливной системе нарушают нормальную эксплуатацию двигателя и могут привести его остановке и аварии. Состав отложений и скорость их накопления зависят от конструктивных особенностей и режима эксплуатации двигателя.

При применении бензинов, содержащих смолистые и смолообразующие соединения (непредельные углеводороды, азот-, кислород- и серосодержащие соединения), наблюдается дальнейшее окисление смоло-образующих соединений в смолистые вещества с выпадением последних из топлива. Процесс протекает особенно энергично в карбюраторе и во всасывающем коллекторе, где, несмотря на малый промежуток времени, условия для окисления наиболее благоприятны – большой избыток воздуха, повышенные температуры и хорошее распыление. Так как в топливной системе испаряется основная масса бензина, там легко достигается минимальная концентрация смолистых веществ, выше которой начинается их выпадение из бензина.

Наряду со смолообразующими соединениями нагарообразование в двигателях вызывают ароматические углеводороды, соединения серы и этиловая жидкость, содержащиеся в бензинах.

Эксплуатационные свойства бензинов. Совместимость с материалами. Автомобильные и авиационные бензины при хранении, транспортировании и применении могут вызывать коррозию материалов, из которых изготавливаются трубопроводы, резервуары и баки машин (сталь), а также их топливные системы и арматура (сталь, латунь и другие сплавы). Коррозионная агрессивность бензинов обусловливается наличием в них меркаптанов, органических кислородсодержащих соединений кислотного характера и возможным попаданием в них водорастворимых неорганических кислот и щелочей, сероводорода и свободной серы, содержание которых в бензинах не допускается. Коррозионную агрессивность бензинов оценивают по испытанию на медную пластинку или показателю кислотности.

Сернистые соединения других классов, которые могут присутствовать в бензинах, сами не проявляют по отношению к материалам коррозионную активность, однако продукты их сгорания, в основном диоксид серы, вызывают износ деталей двигателя, что ухудшает его мощностные и экономические показатели. В связи с этим содержание серы в авиационных и автомобильных бензинах строго регламентируется.

При содержании в бензинах не более 45 % ароматические углеводороды не оказывают отрицательного воздействия на резиновые технические изделия, используемые в топливных системах автомобилей и самолетов.

Прокачиваемость. Бензины застывают при температуре ниже – 60 °С, имеют низкую вязкость и очень пологую вязкостно-температурную зависимость. Они хорошо прокачиваются при низких температурах, но обладают плохими противоизносными свойствами. Ввиду отсутствия в топливных системах карбюраторных двигателей трущихся деталей, нуждающихся в смазке, низкие противоизносные свойства бензинов не являются их отрицательным качеством.

Теплота сгорания. Важным показателем качества бензинов, прежде всего авиационных, является их теплота сгорания, влияющая на удельный расход топлива и связанную с ним дальность полета самолетов. Различают теплоты сгорания высшую Qвсг и низшую Qнсг. Высшая учитывает и то тепло, которое выделяется при конденсации паров воды, образовавшейся при сгорании углеводородов топлива. Вследствие того, что температура продуктов сгорания в двигателе выше температуры конденсации водяных паров, для бензинов определяют только низшую Qнсг. Она зависит от углеводородного состава бензинов, т. е. от отношения Н/С в углеводородах, повышаясь с возрастанием этого отношения. Наибольшей Qнсг обладают парафиновые углеводороды, имеющие максимальное отношение Н/С, а наименьшей Qнсг ароматические, в связи с чем бензины, обогащенные ароматическими углеводородами, обладают более низкой теплотой сгорания. Низшая теплота сгорания бензинов колеблется в сравнительно узких пределах. Для автомобильных она не регламентируется, а для авиационных должна быть не ниже 42 947 кД.

Ассортимент, состав и качество автомобильных бензинов. Автомобильные бензины марок А-76, АИ-91, АИ-93, АИ-95 вырабатывают по ГОСТ 2084-77 (см. таблицу 5.2). В Республике Беларусь двумя нефтеперерабатывающими заводами в Мозыре и Новополоцке осуществляется производство бензина следующих марок: А-76, АИ-92 (ТУ 38.001165-2003), АИ-95 (ТУ 38.401-58-176-96).

В маркировке бензинов буква А означает, что бензин автомобильный, цифры в марке А-76 – октановое число, определенное по моторному методу, в марках АИ-91, АИ-93, АИ-95 и АИ-98 буква И с последующей цифрой – октановое число, определенное по исследовательскому методу.

Таблица 5.2 – Характеристика автомобильных бензинов по ГОСТ 2084-77

Показатель	А-76		АИ-91	АИ-93	АИ-95
	неэтилированный	этилированный	неэтилированный		
1	2	3	4	5	6
Детонационная стойкость					
Октановое число, не менее, определенное моторным методом	6	76	-	-	-
Исследовательским методом	Не нормируется		82,5-91	85 93	85 95
Массовое содержание свинца, г/дм^3, не более	0,013	0,17	0,013	0,013	0,013
Фракционный состав					
Температура начала перегонки бензина, ^{0}С, не ниже					
Летние сорта	35	35	35	35	30
Зимние сорта	Не нормируется				
Температура перегонки 10 % бензина, ^{0}С, не выше					
Летние сорта	70	70	70	70	75
Зимние сорта	55	55	55	55	55

Продолжение таблицы 5.2

1	2	3	4	5	6
Температура перегонки 50 % бензина, ^{0}С, не выше					
Летние сорта	115	115	115	115	120
Зимние сорта	100	100	100	100	105
Температура перегонки 90 % бензина, ^{0}С, не выше					
Летние сорта	180	180	180	180	180
Зимние сорта	160	160	160	160	160
Температура конца кипения бензина, ^{0}С, не выше					
Летние сорта	195	195	205	205	205
Зимние сорта	185	185	195	195	195
Остаток в колбе,%, не более	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Остаток и потери, %, не более	4	4	4	4	4
Содержание фактических смол, мг, 100 см^3, не более					
на месте производства	5	5	5	5	5
на месте потребления	10	10	10	10	10
Массовая доля серы, %, не более	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Примечание: бензины всех марок выдерживают испытание на медной пластинке и не содержат водорастворимых кислот, щелочей, механических примесей и воды. Цвет этилированного бензина марки А-76 - желтый.

При добавке к бензину тетраэтилсвинца повышается его октановое число (так называемый этилированный бензин). Однако такой бензин не соответствуют экологическим требованиям, поскольку тетраэтилсвинец сильный яд, который избирательно поражает нервную систему, вызывая отравления. На территории Республики Беларусь такой бензин с 2003 года не выпускается.

С целью повышения качества бензина до уровня европейских стандартов разработан ГОСТ 31077-2002 (дата введения 1 сентября 2003 года), которым предусмотрен выпуск неэтилированных бензинов для автомобильного транспорта, применяемых в качестве топлива для автомобильных и мотоциклетных двигателей, а также двигателей другого назначения следующих марок: «Нормаль-80», «Регуляр-91», «Премиум-95», «Супер-98» (см. таблица 5.3).

Бензины «Премиум-95», «Супер-98» полностью отвечают европейским требованиям и предназначены в основном для импортных автомобилей.

С сентября 2003 года в Республике Беларусь введен новый ГОСТ 31077-2002 "Топлива для двигателей внутреннего сгорания", который впервые установил показатель объемной доли бензола – не более 5 процентов. Токсичность продуктов сгорания неэтилированных бензинов в основном определяется содержанием в них ароматических углеводородов.

При сгорании бензола образуются полициклические ароматические углеводороды, которые обладают канцерогенными свойствами, т.е. вызывают

раковые заболевания. Отработавшие газы, в составе которых содержится более 300 вредных соединений, также загрязняют окружающую среду.

Таблица 5.3 – Характеристика автомобильных бензинов по ГОСТ 31077-2002

Показатель	Нормаль -80	Регуляр -91	Регуляр -92	Премиум-95	Супер-98
Октановое число, не менее, определенное Моторным методом Исследовательским методом	 76,0 80,0	 82,5 91,0	 83,0 92,0	 85,0 95,0	 88,0 98,0
Концентрация марганца, г/дм^3, не более	50	18	–	–	–
Концетрация свинца, г/дм^3, не более	0,010				
Концентрация фактических смол, мг на 100 см^3, не более	5,0				
Массовая доля серы, %, не более	0,05				
Объемная доля бензола, %, не более	5				
Плотность при 15 ^{0}С, кг/м^3	700 – 750	725 – 780	725 – 780	725 – 780	725 – 780
Испытание на медной пластине	Выдерживает класс 1				

С 31 декабря 2012 года вступает в силу технический регламент Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». Особенностью документа является введение понятия экологического класса топлива – классификационного кода (К2, К3, К4, К5), определяющего требования безопасности топлива. Например, марка бензина будет обозначаться так: АИ-95-К5, где буквы АИ обозначают автомобильный бензин, 95 – цифровое обозначение октанового числа автомобильного бензина, определенного исследовательским методом, а символы К5 (Евро-5) обозначают экологический класс топлива.

Согласно техническому регламенту выпуск в обращение и обращение автомобильного бензина экологического класса К3 (Евро-3) допускается на территории Беларуси по 31 декабря 2014 года, обращение автомобильного бензина экологического класса К4 (Евро-4) допускается на территории Беларуси по 31 декабря 2015 года.

Высокое содержание серы в автомобильных бензинах (классы К2 и К3) увеличивает выбросы оксидов серы, которые губительно действуют на здоровье человека, животный и растительный мир, конструкционные материалы.

Автомобильные бензины, подразделяют на летний и зимний виды:

– летний предназначен для применения во всех районах страны, кроме северных и северовосточных, в период с 1 апреля по 1 октября и в южных районах – в течение всех сезонов;

– зимний, предназначенный для применения в течение всех сезонов в северных и северовосточных районах страны и а остальных районах с 1 октября по 1 апреля.

Одновременное использование летних и зимних сортов бензина или их смесей при переходе двигателей с летней эксплуатации на зимнюю и наоборот допускается в течение месяца. В остальное время бензин должен соответствовать климатическим условиям. Использование зимой летних сортов бензина, например, ведет к перерасходу топлива на 3…5 %.

Автомобильные бензины представляют собой смесь различных компонентов, получаемых разными технологическими процессами нефтепереработки. Они различаются углеводородным и фракционным составами и, как следствие этого, детонационной стойкостью. Более низкооктановые компоненты вовлекаются в бензин 80, для получения бензинов «нормаль 92 и 95 используют компоненты, обладающие высокой детонационной стойкостью. В автомобильные бензины вовлекают продукты прямой перегонки нефти различного фракционного состава, каталитического риформинга прямогонных низкооктановых бензинов, каталитического крекинга, термического крекинга, замедленного коксования, бензины пиролиза и гидрокрекинга, газовый бензин, рафинаты от процесса получения ароматических углеводородов, технические бутаны, пентаны, гексаны, а также в качестве высокооктановых компонентов – алкилат и ароматические углеводороды.

В основной массе продукты прямой перегонки – бензин и его фракции с различными пределами выкипания – имеют низкие октановые числа, что обусловлено их углеводородным составом и температурными пределами выкипания. Как правило, чем легче фракция, тем больше октановое число. Прямогонные бензины с преимущественным содержанием парафиновых углеводородов нормального или слаборазветвленного строения имеют более низкие октановые числа по сравнению с бензинами, в составе которых превалируют нафтеновые. Содержание в бензинах прямой перегонки ароматических углеводородов обычно невелико, потому и их влияние на октановое число бензина незначительно. В таблице 1.5 приведены октановые числа прямогонных бензинов и их фракций различных нефтеперерабатывающих предприятий.

Для повышения октановых чисел прямогонных бензинов используют процесс каталитического риформинга, при котором происходит дегидрирование шестичленных нафтеновых углеводородов и дегидроциклизация нормальных и слаборазветвленных парафиновых углеводородов в ароматические, а также изомеризация парафиновых углеводородов и изомеризация пятичленных нафтеновых в шестичленные с последующим дегидрированием последних в ароматические углеводороды. Степень ароматизации и изомеризации углеводородов зависит от режима

процесса: при мягком режиме риформинга содержание ароматических углеводородов в бензине составляет 35 – 45 %, а при жестком – достигает 65 – 80 %. С целью повышения октанового числа низкокипящих бензиновых фракций используют процесс изомеризации, в результате которой нормальные пентан и гексан превращаются в изосоединения.

Использование процессов каталитического и термического крекинга, а также замедленного коксования для получения компонентов автомобильных бензинов позволяет увеличить ресурсы бензиновых фракций, так как сырьем для каталитического крекинга являются керосино-газойлевые атмосферные и газойлевые вакуумные фракции, а для термического крекинга и коксования – остаточные продукты (мазут и гудрон), В бензинах термических процессов (крекинга и коксования) содержится до 40 % непредельных угеводородов, и потому, как отмечалось выше, они легко окисляются при хранении и применении с образованием смолистых продуктов и осадков. Их детонационная стойкость несколько выше, чем соответствующих им по фракционному составу прямогонных бензинов. Содержание общей серы в бензинах термических процессов достигает 0,3 – 0,4%, что существенно ограничивает их вовлечение в товарные бензины.

В качестве высокооктановых компонентов бензинов используют изооктан, пиробензол, толуол. По антидетонационным и физико-химическим свойствам алкилат (алкилбензин)– один из лучших компонентов, содержание которого в авиационном бензине Б-95/130 достигает 70 %. Он применяется также для неэтилированных автомобильных бензинов АИ-93 и АИ-98 и бензина «Экстра», Вовлечение алкилата в их состав фактически не ограниченно.

В относительно небольшом (до 6–8%) количестве и, как правило, при получении более высокооктановых, преимущественно неэтилированных, бензинов добавляют изооктан и ароматические углеводороды, преимущественно толуол, пиробензол, чаще толуол. Обычно ароматические углеводороды вводят в состав бензинов на нефтеперерабатывающих предприятиях, имеющих установки по их получению; практикуется отправка ароматических углеводородов и на другие заводы.

Рафинаты, которые остаются после выделения из продуктов ароматизации бензола, толуола и ксилолов, состоят в основном из нормальных и малоразветвленных парафиновых углеводородов.

Автомобильный бензин одной марки, выпускаемый разными предприятиями, может иметь различный компонентный состав. Это обусловлено неодинаковым набором технологических установок, имеющихся на каждом конкретном нефтеперерабатывающем предприятии. Компонентный состав бензинов существенно влияет на равномерность распределения детонационной стойкости по их фракционному составу. Для бензинов прямой перегонки и термических процессов по мере утяжеления их фракционного состава детонационная стойкость понижается. Для бензинов каталитического риформинга, особенно жесткого режима, напротив, более высококипящие фракции, состоящие на 94 – 98 % из ароматических углеводородов,

значительно превосходят по детонационной стойкости более низкокипящие, особенно фракцию 62 – 100 °С, составляющую 1/3 бензина.

Для бензинов каталитического крекинга, и особенно алкилата, характерно более равномерное распределение детонационной стойкости по фракциям. Их добавление к бензинам каталитического риформинга позволяет получать товарные бензины с лучшим распределением детонационной стойкости рабочей смеси по отдельным цилиндрам и снизить требования к антидетонационным свойствам бензинов, особенно не содержащих тетраэтилсвинец.

Допускается вырабатывать бензин для применения в южных районах со следующим фракционным составом: 10 % (об.) перегоняется при температуре не выше 75 °С, 50 % (об.) – не выше 120 °С.

Для бензинов, изготовленных с применением компонентов каталитического риформинга, допускается температура конца кипения не выше 205 °С (летний вид) и не выше 195 °С (зимний вид).

В таблице 5.4 веден средний компонентный состав автомобильных бензине, различных марок.

Таблица 5.4 – Средний компонентный состав автомобильных бензинов различных марок

Компонент	А-76	АИ-93	АИ-98
Бензин риформинга: мягкого режима жесткого режима	 41,1 –	 78,0 6,5	 62,0 –
Бензин прямой перегонки*	29,5	–	–
Бензин крекинга: каталитического термического	 7,7 4,3	 10,5 –	 13,0 –
Бензин коксования	1,5	–	–
Алкилат	0,1	0,5	7,9
Газовый бензин	3,9	1,7	–
Бензин гидроочистки	3,2	0,2	–
Углеводороды до C_4	0,2	0,1	–
n-Пентан изопентан	1,4	–	9,6
Изогексаны	0,3	–	--
n-Гексан	0,3	–	–
Ароматические углеводороды	0,8	0,5	7,5
Пиробензин	0,7	–	–
Рафинат	5,3	1,0	–

* - в том числе фракции различных пределов выкипания.

Равномерность распределения детонационной стойкости бензинов по фракциям в соответствии с комплексом методов квалификационной оценки

автомобильных бензинов контролируется по октановым числам двух фракций, выкипающих до 100 °С и выше. Отношение этих октановых чисел, найденных по исследовательскому методу, называют коэффициентом распределения детонационной кости. Оно должно быть не ниже 0,8 для бензина А-76 и не ниже 0,75 – для бензина АИ-93.

5.2 Реактивные топлива

Современная авиация в основном оснащена воздушно-реактивными двигателями (ВРД). В этих двигателях топливо в камеру сгорания подается непрерывно, и вследствие этого процесс горения протекает постоянно. Лишь для запуска двигателя используют постороннее зажигание. Также непрерывно поступает в камеру сгорания ВРД и воздух, требуемый для сжигания топлива, предварительно сжатый и нагретый в компрессоре. Газообразные продукты сгорания из камеры сгорания направляются в турбину, где часть тепловой энергии превращается в механическую работу вращения колеса турбины, от вала которого приводится в движение ротор компрессора, а также топливный и масляный насосы. После турбины продукты сгорания топлива в виде газового потока проходят реактивное сопло и, расширяясь в нем, создают реактивную силу тяги, с помощью которой и осуществляется полет самолета.

В ВРД топливо из баков самолета под небольшим давлением (0,02 – 0,03 МПа) подается подкачивающим насосом через систему фильтров тонкой очистки к основному топливному насосу-регулятору высокого давления (0,8 – 1,0 МПа). С помощью последнего топливо, проходя через форсунки, распыляется в камерах сгорания в нагретый и сильно завихренный воздушный поток, что обеспечивает увеличение поверхности испарения топлива и равномерное распределение его паров по всему объему камеры сгорания двигателя.

В турбореактивных двигателях топливо, проходя через топ-ливомасляный радиатор, снижает температуру смазочного масла, т. е. выполняет функцию охлаждающей среды. Помимо этого, топливо используют и для смазывания трущихся деталей топливных насосов. Кроме того, изменяя подачу топлива с помощью топливорегулирующей аппаратуры, регулируют скорость полета самолета.

Основные свойства реактивных топлив, обеспечивающие нормальную работу двигателя:

– хорошая испаряемость для обеспечения полноты сгорания;

– высокие полнота и теплота сгорания, предопределяющие дальность полета самолета;

– хорошие прокачиваемость и низкотемпературные свойства для обеспечения подачи топлива в камеру сгорания;

– низкая склонность к образованию отложений, характеризуемая высокой химической и термоокислительной стабильностью;

– хорошая совместимость с материалами: низкие противокоррозионные свойства по отношению к металлам и отсутствие воздействия на резиновые технические изделия;

– хорошие противоизносные свойства, обусловливающие небольшое изнашивание деталей топливной аппаратуры.

Свойства. Испаряемость. Испаряемость является одной из важнейших характеристик реактивных топлив. Она влияет на пределы устойчивого горения топлива, полноту сгорания, нагарообразование в камере сгорания двигателя, бесперебойную работу топливных насосов и склонность к образованию паровых пробок в топливной системе самолетов в условиях высотных полетов.

От испаряемости топлив зависит запуск двигателя и потери топлива от испарения при полетах на больших высотах.

Реактивные топлива имеют более широкий диапазон температур выкипания, чем топлива другого назначения. Для ВРД используют топлива различного фракционного состава: для дозвуковой авиации – типа керосина с пределами выкипания от 130 – 140 °С до 250 – 280 °С (топлива ТС-1, РТ, Т-1) и широкого-фракционного состава (60 – 280 °С), представляющее собой бензино-керосиновую фракцию (топливо Т-2), и для сверхзвуковой авиации – топлива Т-8В, выкипающее в пределах 165–280 °С и Т-6 с пределами выкипания от 195 до 315 °С.

Облегчение фракционного состава реактивных топлив, как и бензинов, положительно сказывается на запуске двигателя, улучшает условия сгорания топлива, повышает эффективность горения и стабильность пламени, улучшает его низкотемпературные свойства (снижается температура начала кристаллизации), увеличивает ресурсы топлива. Утяжеление фракционного состава реактивных топлив позволяет увеличить их объемную теплоту сгорания и ресурсы и улучшить противоизносные свойства, а также снизить потери от испарения, но одновременно повышает склонность топлива к нагарообразованию, снижает полноту испарения и, как следствие, полноту сгорания, ухудшает низкотемпературные свойства.

Учитывая аэродинамический нагрев топлива в баках самолета, имеющий место при их сверхзвуковом полете, во избежание образования паровых пробок в топливной системе, регламентируются более высокие значения температуры начала кипения топлив, предназначенных для сверхзвуковых самолетов.

Полнота и теплота сгорания реактивных топлив. С понижением полноты сгорания топлива склонность его к нагарообразованию в двигателе возрастает, что крайне нежелательно и приводит к нарушению режима горения и выходу из строя двигателя. Полнота и теплота сгорания определяют экономичность и дальность полета. Теплота сгорания, как и для бензинов, определяется соотношением водорода и углерода Н/С наибольшая для парафинов и наименьшая для ароматических углеводородов.

Прокачиваемость – способность бесперебойной подачи топлива в строго определенном объеме. Прокачиваемость реактивных топлив при их перекачках и заправке самолетов, а также по топливной системе самолета и двигателя, включая фильтруемость через фильтры, определяется в основном вязкостью

топлив, наличием в них примесей и воды, а также образованием паровых пробок в топливной системе самолета.

При положительных температурах вязкость реактивных топлив не лимитирует их прокачиваемость. При охлаждении вязкость топлив возрастает и может достичь значений, при которых нормальная заправка самолетов топливом и его подача в двигатель могут быть нарушены. Прокачка высоковязких топлив по топливной системе самолета и двигателя сопровождается высокими гидравлическими потерями, уменьшением производительности подкачивающих топливных насосов, нарушением нормальной работы топливорегулирующей аппаратуры, снижением давления впрыска топлива и ухудшением качества его распыливания в камеру сгорания, т. е. снижением полноты сгорания.

Отрицательные последствия высокой вязкости топлива проявляются не только для топлив, предназначенных для дозвуковой авиации, но и для топлив сверхзвуковых самолетов при перекачках и заправке, в условиях взлета и набора высоты, а также при полетах на большой высоте.

Кристаллы льда могут образовываться в реактивных топливах в результате замерзания присутствующей воды.

Растворимость воды в топливах зависит от их состава и от температуры. Наибольшую растворимость имеют ароматические углеводороды и наименьшую парафиновые; с увеличением молекулярной массы углеводородов растворимость воды в них понижается. Для предотвращения образования кристаллов льда и растворения инея в них вводят антиводокристаллизационные присадки (до 0,3 % в зависимости от температуры топлива) непосредственно на местах применения. В качестве таких присадок широко используют этилцеллозольв (жидкость «И»), тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФ) и их 50%-е смеси с метанолом (присадки И-М и ТГФ-М). Их вводят преимущественно в зимнее время, а летом – в тех случаях, когда продолжительность полета самолета превышает 5 ч и топливо успевает охладиться до отрицательных температур.

Механические примеси или микрозагрязнения в реактивных топливах в условиях эксплуатации авиационной техники могут: засорять и заклинивать прецизионные пары топливорегулирующей аппаратуры, забивать топливные фильтры и форсунки» способствовать увеличению отложений в агрегатах топливных систем, повышать абразивный износ деталей топливных агрегатов, усиливать коррозию топливного оборудования, оказывать каталитическое воздействие на окисление топлива в зонах повышенных температур, способствовать накоплению статического электричества при перекачках и фильтровании топлива.

Загрязнение топлива механическими примесями имеет место: на нефтеперерабатывающих предприятиях (примеси, попадающие из нефти в процессе ее переработки, продукты коррозии оборудования), при транспорте (продукты коррозии стенок цистерн и трубопроводов, пыль из воздуха, продукты химических отложений, образующихся в топливе в результате окислительных процессов).

Состав механических примесей в топливах непостоянен и определяется источниками загрязнений. Для удаления воды и загрязнений топлива фильтруют на нефтеперерабатывающих предприятиях, в аэродромных условиях и в топливной системе самолетов.

Склонность к образованию отложений. Отложения в реактивных топливах – это продукты различного характера, образующиеся в результате полимеризации и окислительных процессов, которые протекают в топливе при разных температурах. Все отложения отрицательно влияют на надежность и экономичность реактивных двигателей и поэтому принимаются все меры по уменьшению склонности топлив к образованию отложений. Одним из способов является добавка различных антиоксидантов.

Топлива, предназначенные для сверхзвуковой авиации, имеют высокую термоокислительную стабильность; для повышения химической стабильности в них добавляют 0,003 – 0,004 % ионола, а для улучшения противоизносных свойств в топливо Т-6 (по ТУ 38 101692) и в топливо Т-8В вводят 0,002 – 0,004 % присадки «К». Во избежание повышенного нагарообразования при использовании топлива Т-6 содержание ароматических углеводородов в нем не должно превышать 10 %.

Все реактивные топлива – диэлектрики и при перекачках и фильтровании в них может накапливаться статическое электричество, разряд которого вызывает искру и воспламенение паров топлива. По требованию потребителей во все топлива, за исключением Т-6, может вводиться антистатическая присадка Сигбол в концентрации до 0,0025 %, и для контроля за ее наличием нормируется удельная электрическая проводимость топлива.

Воздействие реактивных топлив на резиновые технические изделия, применяемые в топливной системе самолетов и двигателей (манжеты, втулки, прокладки и т. д.), и герметики, приводящие к их старению (потеря эластичности и формы, появление трещин и выкрашивание), отмечается в присутствии гидропероксидов – продуктов окисления топлив. Природные антиокислители (например, в прямогонных топливах) или введенные в гидрогенизационные топлива (ионол) предотвращают окислительные процессы в топливах, тем самым и воздействие топлив на резиновые технические изделия и герметики. Можно применять более стойкие к окислению резины. В соответствии с комплексом методов квалификационной оценки степень воздействия топлива на резиновые технические изделия и тиоколовые герметики оценивают по пределу прочности и относительному удлинению резины, ее работоспособности, а также изменению твердости герметика.

Противоизносные свойства. В процессе эксплуатации реактивных двигателей возможен повышенный износ деталей и узлов агрегатов топливной аппаратуры, связанный с трением, абразивным воздействием топливной среды и кавитацией.

Повышенный износ деталей топливных насосов-регуляторов (качающего узла и регулирующей части) увеличивает зазор в прецизионных парах и приводит к утечке топлива через зазоры, при этом снижается производительность насосов и изменяется режим работы двигателя.

Эксплуатация двигателя нарушается и в результате заклинивания плунжерных и золотниковых пар насоса из-за попадания в них продуктов износа. Износ сфер плунжеров топливных насосов-регуляторов плунжерного типа, установленных на двигателях большинства типов самолетов,– наиболее характерный дефект. Поверхность сфер срабатывается вплоть до образования заусенцев на краях поверхности и скалываний. Износ трущихся деталей и узлов предотвращается смазкой, осуществляемой самим топливом. Для этого топливо должно обладать противоизносными свойствами, которые зависят от его вязкости и состава. С этой целью в топлива добавляют специальные добавки.

5.3 Дизельные топлива

Дизельное топливо предназначается для быстроходных дизельных и газотурбинных двигателей наземной и судовой техники. Условия смесеобразования и воспламенения топлива в дизелях отличаются от таковых в карбюраторных двигателях, Преимуществом первых является возможность осуществления высокой степени сжатия (до 18 в быстроходных дизелях), вследствие чего удельный расход топлива на 25-30% ниже, чем в карбюраторных двигателях. В то же время дизели отличаются большей сложностью, большими габаритами, меньшей мощностью. Исходя из большей экономичности и надежности в работе дизельные двигатели успешно конкурируют с карбюраторными.

Основные требования, предъявляемые к дизельным топливам:

– цетановое число, определяющее высокие мощностные и экономические показатели двигателя;

– фракционный состав определяющий полноту и сгорания, дымность и токсичность отработанных газов двигателя;

– вязкость и плотность, обеспечивающие нормальную подачу топлива, распыливание в камере сгорания и работоспособность системы фильтрования;

– низкотемпературные свойства, определяющие функционирование системы питания при отрицательных температурах окружающей среды;

– степень чистоты, характеризующая надежность и долговечность работы системы фильтрования топливной аппаратуры и цилиндропоршневой группы двигателя;

– температура вспышки, определяющая условия безопасности применения топлива на дизелях;

– наличие сернистых соединений, непредельных углеводородов и металлов, характеризующие нагарообразование, коррозию и износы.

Свойства. Цетановое число – основной показатель воспламеняемости дизельного топлива. Оно определяет запуск двигателя, жесткость рабочего процесса (скорость нарастания давления), расход топлива и дымность отработанных газов. Чем выше цетановое число топлива, тем ниже скорость нарастания давления и тем менее жестко работает двигатель. Однако с

повышением цетанового числа топлива сверх оптимального, обеспечивающего работу двигателя с допустимой жесткостью, ухудшается его экономичность в среднем на 0,2 – 0,3 % и дымность отработанных газов на единицу цетанового числа повышается.

Цетановое число топлив зависит от их углеводородного состава. Наиболее высокими цетановыми числами обладают нормальные парафиновые углеводороды, причем с повышением их молекулярной массы оно повышается, а по мере разветвления – снижается. Самые низкие цетановые числа у ароматических углеводородов, не имеющих боковых цепей; ароматические углеводороды с боковыми цепями имеют более высокие цетановые числа и тем больше, чем длиннее боковая парафиновая цепь. Непредельные углеводороды характеризуются более низкими цетановыми числами, чем соответствующие им по строению парафиновые углеводороды. Нафтеновые углеводороды обладают невысокими цетановыми числами, но лучшими, чем ароматические углеводороды. Чем выше температура кипения топлива, тем выше цетановое число, и эта зависимость носит почти линейный характер; лишь для отдельных фракций цетановое число может снижаться, что объясняется их углеводородным составом.

Оптимальным цетановым числом дизельных топлив является 40–50. Применение топлив с цетановым числом <40 приводит к жесткой работе двигателя, а >50 – к увеличению удельного расхода топлива за счет уменьшения полноты сгорания. Летом можно успешно применять топлива с цетановым числом, равным 40, а зимой для обеспечения холодного пуска двигателя требуется цетановое число $\geq$ 45. В то же время топлива с температурой застывания ниже – 45 °С характеризуются цетановым числом $\approx$ 40. Хорошие низкотемпературные свойства достигаются несколькими способами: за счет существенного облегчения фракционного состава (температура конца кипения 300 – 320 °С вместо 360 °С), проведения депарафинизации топлива (извлечения n-парафиновых углеводородов), переработкой нафтено-ароматических нефтей с малым содержанием n-парафиновых углеводородов, при этом во всех случаях снижается цетановое число.

Известны присадки для повышения цетанового числа дизельных топлив – изопропил - или циклогексилнитраты. Они допущены к применению, но их вводят (в частности, изопропил нитрат) в крайне ограниченных количествах для повышения цетанового числа с 38 до 40, так как при этом понижается температура вспышки и повышается коксуемость топлива.

Установление оптимальных цетановых чисел имеет большое практическое значение, поскольку с углублением переработки нефти в состав дизельного топлива будут вовлекаться легкие газойли каталитического крекинга, коксования и фракции, обладающие относительно низкими цетановыми числами. Бензиновые фракции имеют низкие цетановые числа, и добавление их в дизельное топливо всегда заметно снижает цетановое число последнего.

Цетановое число определяют по ГОСТ 3122, сравнивая воспламеняемость испытуемого топлива с эталонным (смеси цетана с а-метилнафталином в разных соотношениях). Имеется множество расчетных формул для определения

цетанового числа топлив (ЦЧ), например, по их плотности d_4^{20} и кинематической вязкости. Однако по формулам можно лишь приблизительно рассчитать цетановое число. Они не пригодны для топлив с присадками, которые повышают цетановое число, а также для топлив, в состав которых входят бензиновые фракции.

За рубежом для характеристики воспламеняемости топлива наряду с цетановым числом используют дизельный индекс (ДИ). Этот показатель нормируется и в отечественной технической документации на дизельное топливо, поставляемое на экспорт, – ТУ 38 001162.

Между дизельным индексом (ДИ) и цетановым числом (ЦЧ) топлива существует такая зависимость:

Дизельный индекс	20	30	40	50	62	70	80
Цетановое число	30	35	40	45	55	60	80

Фракционный состав. Характер процесса горения в двигателях определяется двумя основными параметрами – фракционным составом и цетановым числом. На сгорание топлива более легкого фракционного состава расходуется меньше воздуха, при этом счет уменьшения времени, необходимого для образования топливовоздушной смеси, более полно протекают процессы смесеобразования.

Облегчение фракционного состава топлива, например, при добавке к нему бензиновых фракций, может привести к повышению жесткости работы двигателя, определяемой скоростью нарастания давления на 1° поворота коленчатого вала (ПКВ). Это объясняется тем, что к моменту самовоспламенения рабочей смеси в цилиндре двигателя накапливается большое количество паров топлива, и горение сопровождается чрезмерным повышением давления и стуками в двигателе.

Влияние фракционного состава топлива для различных типов двигателей неодинаково. Двигатели с предкамерным и вихрекамерным смесеобразованием вследствие наличия разогретых до высокой температуры стенок предкамеры и более благоприятных условий сгорания менее чувствительны к фракционному составу топлива, чем двигатели с непосредственным впрыском.

Необходимая скорость прокручивания двигателя при запуске его на топливе со средней температурой кипения 200 – 225 °С в девять раз меньше, чем на топливе со средней температурой кипения, равной 285 °С.

Вязкость (кинематическая – отношение коэффициента динамической вязкости к плотности материала) и плотность определяют процессы испарения и смесеобразования в дизеле. Более низкая плотность и вязкость обеспечивают лучшее распыление топлива; с повышением указанных показателей качества увеличивается диаметр капель и уменьшается полное их сгорание, в результате увеличивается удельный расход топлива, растет дымность отработанных газов. Вязкость топлива влияет на наполнение насоса и на утечку топлива через зазоры плунжерных пар. С увеличением вязкости топлива возрастает сопротивление топливной системы, уменьшается наполнение насоса, что может привести к перебоям в его работе. При уменьшении вязкости дизельного топлива количество его, просачивающееся между плунжером и втулкой,

возрастает по сравнению с работой на более вязком топливе, в результате чего снижается производительность насоса. От вязкости зависит износ плунжерных пар. Нижний предел вязкости топлива, при котором обеспечивается высокая смазывающая способность дизельного топлива, зависит от конструктивных особенностей топливной аппаратуры и условий ее эксплуатации. Вязкость топлива в пределах 1,8 – 7,0 мм^2/с практически не влияет на износ плунжеров топливной аппаратуры современных быстроходных дизелей.

Вязкость топлива зависит от его углеводородного состава. Летнее дизельное топливо, получаемое из западносибирской нефти, в котором преобладают парафино-нафтеновые углеводороды, имеет вязкость при 20 °С 3,5 – 4,0 мм^2/с; такое же по фракционному составу топливо из сахалинских нефтей, в котором преобладают нафтено-ароматические углеводороды, – 5,5–6,0 мм^2/с. Стандартом на дизельное топливо вязкость нормируется в достаточно широких пределах, что обусловлено различием углеводородного состава перерабатываемых нефтей. Попытки ограничить вязкость топлива в узких пределах приведут к сокращению ресурсов его производства, так как потребуют снижения конца кипения топлива.

Низкотемпературные свойства характеризуются такими показателями, как температура застывания $t_{заст}$ и помутнения $t_п$ и предельная температура фильтруемости $t_{пр.ф}$. Предельная температура фильтруемости $t_{пр.ф}$ и застывания $t_{заст}$ определяет условия складского хранения топлива, температура помутнения $t_п$ и предельная температура фильтруемости $t_{пр.ф}$ определяют условия применения топлива, хотя в практике известны случаи использования топлива при температурах, приближающихся к $t_{заст.}$ Для обеспечения требуемых температур помутнения и застывания зимние дизельные топлива получают в основном (88%) облегчением фракционного состава с 360 до 320 °С для топлива с $t_{заст}$ = -35°С и до 280 – 300 °С для топлива с $t_{заст}$ = -45 °С.

Ресурсы дизельного топлива тесно связаны с его фракционным составом. Для получения дизельного топлива с $t_{заст}$ = -35 °С и $t_{заст}$ = - 25 °С требуется понизить температуру конца кипения топлива с 360 до 320 °С, а для топлива с $t_{заст}$ -45 °С и $t_{заст}$ -35 °С температуру конца кипения необходимо снизить до 280 °С, что приводит к снижению отбора дизельного топлива от нефти с 42,0 до 30,5 и 22,4 % соответственно (таблица 5.5).

Сократить потери при производстве зимнего дизельного топлива можно введением в топливо депрессорных присадок (в сотых долях процента). Депрессорные присадки, достаточно эффективно понижая $t_{заст}$, практически не влияют на $t_п$ топлива, что в значительной мере ограничивает температуру его применения.

В связи с этим низкемпературные свойства дизельных топлив с депрессором спецификациями всех стран оценивают по $t_{п.}$ и $t_{пр.ф}$. в отличие от топлив без депрессора, низкотемпературные свойства которых по ГОСТ 305 регламентируют по по $t_{заст.}$ и $t_{п}$. Разность между по $t_{п.}$ и $t_{пр.ф}$. не должна превышать 10 °С При снижении температуры топлива ниже его предельной фильтруемости или в случае, когда $t_{п.} - t_{пр.ф} > 10$ ºС, в топливе накапливается такое количество кристаллов парафинов, что они не могут находиться

длительное время во взвешенном состоянии. Значительная часть их оседает на дно емкости, что затрудняет использование такого топлива.

Таблица 5.5 – Характеристики дизельных топлив с различными низкотемпературными свойствами*

Показатель	Фракции, °С						
	160–280	160–320	160-350	160– 370	160– 390	180– 350	180– 370
Выход на нефть, % (масс.)	22,4	30,5	35,9	39,2	42,0	32,2	35,5
Фракционный состав,°С: начало кипения	188	190	192	194	197	210	211
Перегоняется при температуре, °С:							
10 % (об.)	198	201	203	205	211	228	227
50 % (об.)	226	245	258	265	274	272	275
90 % (об.)	260	295	320	336	354	327	340
96 % (об.)	267	305	330	346	358	337	345
98 % (об.)	273	306	332	347	362	338	347
Плотность при 20°С, кг/м^3	823	832	837	841	844	842	846
Вязкость кинематическая при 20°С, мм^2/с	2,47	3,02	3,77	4,31	4,73	4,35	5,06
Температура, °С:							
застывания	–47	–35	–30	– 19	– 13	–22	– 14
помутнения	–38	–28	– 17	– 11	– 6	– 13	– 50
Топливо	З (-45°С)	З (-35°С)	Л	Л	Л	Л	Л

* Данные получены при разгонке на АРН нефтетрубопровода «Дружба».

Нередки случаи, когда для снижения температуры застывания на местах применения используют смеси летних сортов дизельных топлив с реактивным топливом или бензином. При разбавлении дизельных топлив более низкокипящими компонентами $t_{заст.}$ и $t_{п.}$ смесей всегда отклоняются в сторону высокозастывающего дизельного топлива, вследствие чего приходится использовать значительное (до 80 %) количество разбавителя (таблица 5.6), что, в свою очередь, отразится на повышении износа двигателей и снижении цетанового числа.

Таблица 5.6 – Влияние керосина и бензина на температурные свойства летнего дизельного топлива

Температура, °С	Дизельное топливо летнее	Топливо ТС-1, %				Бензин АИ-76, %			
		10	20	30	80	10	20	30	80
Застывания	-12	-15	-20	-20	-44	-15	-19	-22	-49
Помутнения	-5	-5	-7	-10	-21	-6	-7	-9	-25
Фильтруемости предельной	-6	-6	-7	-9	-25	-6	- 10	-13	-26

Степень чистоты дизельных топлив. Этот показатель определяет эффективность и надежность работы двигателя, особенно его топливной

аппаратуры. Для плунжеров и гильз топливных насосов зазоры составляют 1,5 – 4,0 мкм. Частицы загрязнений, размер которых > 4,0 мкм, вызывают повышенный износ деталей топливной аппаратуры, что предопределяет и соответствующие требования к очистке топлива.

Чистоту топлива оценивают коэффициентом фильтруемости (по ГОСТ 19006 – 73), который представляет собой отношение времени фильтрования через фильтр из бумаги БФДТ при атмосферном давлении десятой порции фильтруемого топлива к первой. На фильтруемость топлив влияет наличие воды, механических примесей, смолистых веществ, мыл нафтеновых кислот. В товарных дизельных топливах содержится в основном растворенная вода от 0,002 до 0,008 % (гидридкальциевый метод определения), которая не влияет на коэффициент фильтруемости. Однако влияние этого фактора неоднозначно. Присутствие в топливе поверхностно-активных веществ – мыл нафтеновых кислот, смолистых и сероорганических соединений – усугубляет отрицательное влияние эмульсионной воды на фильтруемость топлив. Достаточно (15–20) 10 – 4 % мыл нафтеновых кислот, образующихся при защелачивании топлив, чтобы коэффициент фильтруемости повысился с 2 до 4 – 5.

Содержание механических примесей в товарных дизельных топливах, выпускаемых нефтеперерабатывающими предприятиями составляет 0,002-0,004 % (по ГОСТ 6370). Это количество не отражается на коэффициенте фильтруемости при исключении других отрицательных факторов. Коэффициент фильтруемости дизельных топлив, отправляемых с предприятий, находится в пределах 1,5 – 2,5.

Температура вспышки определяет пожароопасность топлива. Согласно ГОСТ 305, предусматривается выпуск топлива с температурой вспышки не ниже 40 °С – для дизелей общего назначения и не ниже 62 °С – для тепловозных и судовых дизелей. Температура вспышки является функцией содержащихся в топливе низкокипящих фракций. Поднять температуру вспышки дизельного топлива можно, повысив температуру начала кипения, а следовательно, снизив отбор топлива от нефти. Для дизельного топлива, выход которого составляет 42 % на нефть, повышение температуры вспышки на 1 °С снижает его отбор на 0,3 % на нефть, или 1,2 % на топливо.

Сернистые соединения, непредельные углеводороды и металлы. Все эти соединения влияют на нагарообразование в дизелях, они являются причиной повышенной коррозии и износов. При сгорании топлив, содержащих непредельные углеводороды, вследствие окисления в цилиндре двигателя образуются смолистые вещества, а затем нагар. В результате этого падает мощность и повышается износ деталей двигателя.

Соединения серы при сгорании образуют SO_2 и SO_3 (последний сильнее влияет на нагарообразование, износ и коррозию в двигателе, на изменение качества масла), что повышает точку росы водяного пара, усиливая этим процесс образования серной кислоты. Продукты взаимодействия кислоты с маслом – смолистые вещества, нагар – способствуют износу деталей двигателя. Причиной повышенной коррозии и износа является присутствие в топливе

металлов. Считают, что при повышенном содержании металлов срок двигателя снижается.

Ассортимент, состав и качество дизельных топлив. Нефтеперерабатывающей промышленностью вырабатывает дизельное топливо по ГОСТ 305 трех марок: **Л**–летнее, применяемое при температурах окружающего воздуха 0°С и выше; **З** – зимнее, применяемое при температурах до -20°С (в этом случае зимнее дизельное топливо должно иметь $t_{заст.}$ и ≤ –35°С и $t_{п.} \leq$ –25°С), или зимнее, применяемое при температурах до – 30 °С (тогда топливо должно иметь $t_{заст.} = -45$°С и $t_{п.} = -35$°С; марки **А** – арктическое, температура применения которого устанавливается до –50 °С. Содержание серы в дизельном топливе марок **Л** и **З** не превышает 0,5 %, а марок **А** –0,4 %; для топлив высшей категории качества оно не должно превышать 0,2 %. В летний период с 1 апреля по 1 сентября, а для южных зон – с 1 марта по 1 октября для удовлетворения потребности в дизельном топливе разрешается выработка и применение топлива с температурой застывания 0°С без нормирования температуры помутнения. Установление менее жестких требований к низкотемпературным свойствам дизельного топлива в летний период позволяет увеличить ресурсы его производства на 1,5 – 2,0 %, считая на нефть.

В соответствии с ГОСТ 305 принято следующее условное обозначение дизельного топлива: летнее топливо заказывают с учетом содержания серы и температуры вспышки (Л-0,5-40), зимнее – с учетом содержания серы и $t_{заст}$ (**З**-0,5-минус 35). В условное обозначение на арктическое дизельное топливо входит только содержание серы: А-0,2.

Дизельное топливо (ГОСТ 305) получают компаундированием прямогонных и гидроочищенных фракций в соотношениях, обеспечивающих требования стандарта по содержанию серы. В качестве сырья для гидроочистки нередко используют смесь среднедистиллятных фракций прямой перегонки и вторичных процессов, чаще прямогонного дизельного топлива и легкого газойля каталитического крекинга. Содержание серы в прямогонных фракциях в зависимости от перерабатываемой нефти колеблется в пределах 0,8 – 1,0 % (для сернистых нефтей), а содержание серы в гидроочищенном компоненте – от 0,08 до 0,12 %.

Дизельное топливо утяжеленного фракционного состава (ТУ 38 001355). Для применения в летний период вырабатывают дизельное топливо утяжеленного фракционного состава. Отличие его от стандартного дизельного топлива – более высокая (на 20 – 30°С) температура конца кипения– до 360°С. При такой температуре перегоняется 96 % (об.), вместо 90 % (об.). Вследствие этого температура выкипания 50 % (об.) его на 10 °С выше По фракционному составу и основным физико-химическим показателям это топливо приближается к топливам, вырабаты ваемым за рубежом. Технология производства дизельного топлива утяжеленного фракционного состава аналогична технологии получения топлива по ГОСТ 305.

Дизельное топливо экспортное (ТУ 38 001162) – вырабатывают для поставок на экспорт с содержанием серы до 0,2 %. Исходя из жестких требований к содержанию серы, дизельное топливо экспортное получают

гидроочисткой прямогонных фракций. По требованию заказчика для его оценки применяют дизельный индекс, а не цетановое число. Вместо определения содержания воды и фильтруемости – определяют прозрачность при 10 °С.

Перспективы дизельного топлива. Для нефтеперерабатывающей промышленности в последние годы стал характерным удельный рост выработки светлых нефтепродуктов в связи с ростом потребности в моторных топливах. Потребность в дизельном топливе может быть обеспечена углублением переработки нефти, оптимизацией качества дизельных топлив и вовлечением в качестве компонентов или применением в чистом виде продуктов ненефтяного происхождения. Углубление переработки нефти позволяет за счет использования вторичных процессов получать светлые продукты из остаточного сырья. При этом мазут подвергается вакуумной перегонке, вакуумный газойль направляется на каталитический крекинг, гидрокрекинг. Остаток от вакуумной перегонки является сырьем термического крекинга, замедленного коксования, термоконтактного крекинга и висбрекинга. Продукты вторичных процессов существенно отличаются от прямогонных по химическому составу и характеризуются повышенным содержанием ароматических и непредельных углеводородов, в связи с чем использование их в качестве компонентов дизельных топлив требует дополнительного облагораживания. Исключение составляют продукты гидрокрекинга, не уступающие по качеству гидроочищенным дизельным топливам. С углублением переработки нефти доля вторичных продуктов в составе дизельного топлива возрастет до 40 – 50 %, в то время как сегодня она составляет около 15 %.

Значительное увеличение выхода дизельных топлив от перерабатываемой нефти может быть обеспечено оптимизацией их фракционного состава. Изменение выкипаемости фракций летнего дизельного топлива до 360 °С т. е. некоторое утяжеление фракционного состава, позволит повысить их отбор на 2 – 3 %, следовательно, увеличит ресурсы на 6 – 8 %, считая на топливо. Не исключено, что при использовании дизельных топлив утяжеленного фракционного состава может наблюдаться некоторое увеличение их расхода. В связи с этим перед химмотологами и двигателестроителями стоит задача совершенствования двигателей с целью повышения полноты сгорания топлива с большей вязкостью и с более высокой, по сравнению со стандартным топливом марки Л, температурой конца кипения.

Расширение фракционного состава дизельных топлив возможно не только за счет повышения температуры конца их кипения, но и вовлечения в их состав бензиновых фракций. Такая возможность появится при дальнейшей дизелизации автомобильного парка и уменьшении прироста потребления автомобильного бензина.

При этом такие показатели дизельных топлив, как вязкость и фракционный состав, в зависимости от отбора керосина могут изменяться в довольно широких пределах.

В последнее время уделяют внимание использованию продуктов ненефтяного происхождения как компонентов дизельных топлив, в частности

спиртов. Однако почти все исследователи отмечают недостатки метанола и этанола: гигроскопичность и возможность расслаивания с дизельным топливом, низкое цетановое число, пониженную температуру вспышки, растворяющее действие их на резиновые технические изделия. Кроме того, спирты вызывают коррозию цветных металлов. Применение спиртов в дизелях в чистом виде потребует конструктивных изменений двигателя, обусловленных недостаточной воспламеняемостью спиртов. Смеси дизельного топлива с этанолом или метанолом менее стабильны, чем аналогичные смеси их с бензинами, и применение таких смесей требует дорогостоящих стабилизаторов. Все это пока препятствует широкому применению спиртов в составе дизельных топлив.

5.4 Котельные, тяжелые моторные, газотурбинные и печное топлива

Котельные топлива применяют в стационарных паровых котлах, в промышленных печах. Тяжелые моторные топлива используют в судовых энергетических установках. К котельным топливам относят топочные мазуты марок 40 и 100, вырабатываемые по ГОСТ 10585, к тяжелым моторным топливам – флотские мазуты Ф-5 и Ф-12 по ГОСТ 10585, моторные топлива ДТ и ДМ – по ГОСТ 1667.

В общем балансе перечисленных топлив основное место занимают мазуты нефтяного происхождения. Жидкие котельные топлива из сланцев, получаемые на установках полукоксования горючих сланцев и угля, – продукты коксохимической промышленности – составляют лишь небольшую долю общего объема применяемого топлива.

Топливо нефтяное для газотурбинных установок предназначено для применения в стационарных паротурбинных и парогазовых энергетических установках, а также в газотурбинных установках водного транспорта. Газовые турбины являются относительно новым видом теплового двигателя. Благодаря своим специфическим свойствам, таким как сравнительно малая масса на единицу мощности, способность к быстрому запуску и работе без охлаждающей жидкости, возможность полной автоматизации и дистанционного управления, газовые турбины получили широкое применение в авиации, а затем в различных отраслях промышленности и транспорта. Их используют также для покрытия пиков нагрузки на электрических станциях. Общей тенденцией газотурбостроения в настоящее время является увеличение к. п. д. и мощности установок за счет повышения температуры газов перед турбиной. Это и определяет требования к качеству топлива.

Печное бытовое топливо предназначено для сжигания его в отопительных установках небольшой мощности, расположенных непосредственно в жилых помещениях, а также в теплогенераторах средней мощности, используемых в сельском хозяйстве для приготовления кормов, сушки зерна, фруктов, консервирования и других целей.

Требования, предъявляемые к качеству котельных и тяжелых моторных топлив и устанавливающие условия их применения, определяются такими показателями качества, как вязкость, содержание серы, теплота сгорания,

температуры застывания и вспышки, содержание воды, механических примесей и зольность.

Вязкость. Эта техническая характеристика является, важнейшей для котельных и тяжелых моторных топлив. Она определяет методы и продолжительность сливно-наливных операций, условия перевозки и перекачки, гидравлические сопротивления при транспорте топлива по трубопроводам, эффективность работы форсунок. От вязкости в значительной мере зависят скорость осаждения механических примесей при хранении, а также способность топлива отстаиваться от воды.

Ассортимент, состав и качество. Стандарт на котельное топливо – ГОСТ 10585 предусматривает выпуск 4 марок топлива: флотских мазутов Ф-5 и Ф-12, которые по вязкости классифицируются как легкие топлива, топочных мазутов марки 40 – как среднее и марки 100 – как тяжелое топливо. Цифры указывают ориентировочную вязкость соответствующих марок мазутов при 50 °С. В зависимости от содержания серы топочные мазуты подразделяют на малосернистые – до 1,0%, сернистые – от 0,1 до 2,0 % и высокосернистые – от 2,0 до 3,5%. Для топлив, вырабатываемых из арланской, чекмагушской и бугурусланской нефтей, допускается содержание серы в мазутах до 4,3 %.

Топочные мазуты марок 40 и 100 изготавливают из остатков переработки нефти. В мазут марки 40 для снижения температуры застывания до 10 °С вовлекают 8 – 15 % среднедистиллятных фракций, в мазут марки 100 дизельные фракции не добавляют.

Флотские мазуты марок Ф-5 и Ф-12 предназначены для сжигания в судовых энергетических установках. По сравнению с топочными мазутами марок 40 и 100 они обладают лучшими характеристиками: меньшей вязкостью, содержанием механических примесей, воды, зольностью и более низкой температурой застывания. Флотский мазут марки Ф-5 получают смешением продуктов прямой перегонки нефти: в большинстве случаев 45–55 % мазута прямогонного и 55–45% дизельного топлива. Допускается использовать в его составе до 22% керосиногазойлевых фракций вторичных процессов, в том числе легкого газойля каталитического и термического крекинга Флотский мазут марки Ф-12 вырабатывают в небольших количествах на установках прямой перегонки нефти. Основным отличием мазута Ф-12 от Ф-5 являются более жесткие требования по содержанию серы (до 0,8 % против 2 %) и менее жесткие требования по вязкости. Выпускают также экспортный мазут, (85 – 90 % остатков переработки нефти + 10 – 15 % дисциллятных фракций).

В перспективе с углублением переработки нефти и утяжелением остаточных компонентов мазутов предполагается исключить выработку и поставку мазута марки 40 на ТЭЦ. Основным котельным топливом для котельных установок будет мазут марки 100. На ТЭЦ, получающих мазут по трубопроводам НПЗ – ТЭЦ, будет подаваться мазут марки 200 (200 – вязкость при 50 °С)/

Для унификции и оптимизации качества тяжелых моторных топлив, применяемых на флоте, разрабатывается стандарт на судовые топлива. Он включает 3 марки топлива: судовое высоковязкое – легкое (вязкость 50),

тяжелое (вязкость 80), сверхтяжелое (вязкость 100), что позволит сократить ассортимент топлив, используемых в судовых энергетических установках.

Газотурбинное топливо. Согласно ГОСТ 10433 «Топливо нефтяное для газотурбинных установок» топливо получают из дистиллятов вторичных процессов и прямой перегонки нефти. Строго ограничивается содержание ванадия и серы. Наличие ванадии приводит к высокотемпературной ванадиевой коррозии лопагок газовой турбины, при этом коррозионно-активным является пентаоксид ванадия V_20_5. В связи с развитием газотурбиностроения и ужесточением температур, интенсивности и условий их работы неуклонно повышаются требования и к газотурбинному топливу.

Печное топливо. Печное бытовое топливо вырабатывают из дизельных фракций прямой перегонки и вторичного происхождения – дистилляты термического, каталитического крекинга и коксования. По фракционному составу печное бытовое топливо несколько тяжелее дизельного топлива по ГОСТ 305 и имеет более высокую вязкость (до 8,0 мм^2/с при 20 °С 6,0 мм^2/с). В нем не нормируют цетановое число и температуру помутнения. При переработке сернистых нефтей содержание серы в топливе до 1,1 %. В период с 1 апреля по 1 сентября допускается производство топлива с температурой застывания не выше –5 °С. Однако в северных районах при работе на обычном стандартном топливе в зимний период наблюдается потеря текучести на линии подачи топлива в отопительные установки, а также забивка парафинами фильтров грубой очистки. Перед форсунками теплогенераторов расположены фильтры с ячейками размером 0,5 мм. При работе бытовых отопительных установок с небольшим расходом топлива (0,5 – 3 кг/ч) последнее прогревается внутри помещения и фильтр установленный вблизи горелки не забивается. При эксплуатации теплогенераторов или котлов средней производительности (28 – 70 кг/ч) используемых на животноводческих фермах возможна забивка парафинами фильтров, расположенных на линиях под открытым небом. В этом случае необходимо улучшать не только текучесть топлива при низких температурах, но и прокачиваемость его через фильтры.

Для улучшения низкотемпературных свойств печного топлива в промышленности применяют депрессорные присадки, синтезированные на основе сополимера этилена с винилацетатом.

Вопросы для повторения материала по главе 5

1. На какие виды топлива подразделяют с учетом технологии их получения?
2. Какие виды топлив входят в группу дистиллятных и остоточных?
3. Назовите наиболее важные свойства всех видов топлива.
4. Какие виды топлива называют бензином? Назовите основные требования, предъявляемые к бензинам.
5. Охарактеризуйте понятие «испаряемость». Как она влияет на пуск и работу двигателя?
6. Что называют и как исчисляют и испытывают детонационную стойкость бензинов? На какие параметры работы двигателя она влияет?

7. Как влияет фракционный состав и строение входящих фракций на детонационную стойкость бензинов?
8. Что называют «коррозионной агрессивностью» бензинов, как ее оценивают, какие включения проявляют особую агрессивность?
9. Дайте характеристику понятию «прокачиваемость» бензинов. На какие параметры работы двигателя она влияет?
10. Дайте характеристику понятию «теплота сгорания топлива». На какие параметры работы двигателя она влияет?
11. Назовите основные принципы маркировки автомобильных бензинов и основные марки.
12. Охарактеризуйте различия в зимних и летних марках бензинов, бензинов для густонаселенных городов и для открытых регионов.
13. Назовите основные особенности горения топлива в реактивных двигателях и основные требования, предъявляемые к реактивным топливам.
14. Назовите основные особенности условий работы дизельного двигателя и основные требования к дизельным топливам.
15. Дайте характеристику понятиям «Цетановое число дизельного топлива» и «дизельный индекс». На какие параметры и как они влияют?
16. Дайте разъяснения понятиям «Температура застывания, помутнения, предельная температура фильтруемости». Как эти параметры влияют на пуск и работу двигателя.
17. Назовите основные отличия в свойствах и составе зимних и летних сортов дизтоплива.
18. Что называют «температурой вспышки» топлива и на какие параметры она влияет?
19. Какие продукты ненефтяного происхожденитя используют в качестве дизтоплива?
20. Дайте краткую характеристику котельным, газотурбинным, печным топливам.

ГЛАВА 6. СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Все современные транспортные средства (наземные, воздушные, водные, дорожно-строительные, горнодобывающие, лесотехнические), а так же все промышленное оборудование различных отраслей народного хозяйства используют смазочные материалы.

Смазочные материалы являются сложными композиционными продуктами, в состав которых входят многие компоненты и присадки, обуславливающие их свойства. От конструкции узла зависит какой выбрать смазочный материал (жидкий, пластичный или твердый). Неправильно выбранный смазочный материал затруднит эксплуатацию техники, сократит ее ресурс и снизит надежность. В конечном итоге смазочный материал должен иметь такой запас эксплуатационных свойств, который позволит нормально эксплуатировать узел трения на весь его ресурс работы (до техосмотра или ремонта).

В сложных машинах и механизмах, особенно в двигателях внутреннего сгорания, масло выполняет различные функции, а именно: уменьшает трение между поверхностями движущихся деталей и предохраняет их от коррозии; в двигателях внутреннего сгорания уплотняет поршни в цилиндрах двигателя (улучшает компрессию).

Чтобы масло могло выполнять эти функции, оно должно обладать высокой маслянистостью, обеспечивающей создание адсорбированной пленки на смазываемых деталях; в зависимости от условий работы должно иметь определенную вязкость и возможно более высокий индекс вязкости (малое изменение вязкости с изменением температуры); быть стабильным, т.е. возможно меньше менять свои свойства при хранении; в узлах трения, подвергающихся высокому нагреванию, быть термически устойчивым; возможно меньше реагировать с кислородом воздуха как при хранении, так и при работе; во всех возможных условиях работы быть подвижным и иметь низкие температуры помутнения и застывания; иметь малую испаряемость и высокую температуру вспышки; содержать возможно меньшее количество органических кислот, т.е. иметь кислотное число не выше обусловленного стандартом; не содержать активных сернистых соединений, свободных минеральных кислот, механических примесей и воды; возможно меньше содержать различных минеральных солей, т.е. при сгорании масла количество золы должно быть минимальным; не должно отличаться высокой токсичностью и не подвергаться биоповреждениям, а также не вызывать загрязнения окружающей среды, не изменять своих свойств при хранении, легко транспортироваться и перекачиваться.

Применение масел, не отвечающих указанным требованиям, вызывает повышенный износ деталей, увеличивает затраты энергии на преодоление трения, увеличивает расход смазочных материалов, сокращает срок их работы в машине, а иногда может привести и к аварии механизма.

Все смазочные материалы делят на смазочные масла, которые при нормальной температуре (20 °С) остаются в жидком состоянии, и

консистентные смазки (мази), находящиеся в этих же условиях в полутвердом состоянии. Каждая группа смазочных материалов имеет большее или меньшее число марок масел, которые резко отличаются между собой по свойствам. Одни масла могут работать только при высоких температурах, другие не выдерживают больших нагрузок, иные обладают повышенными корродирующими свойствами.

Практически любое смазочное масло представляет собой масляную основу - базовое масло, в которую вводят присадки различного функционального назначения. Различают два подхода к классификации смазочных масел: 1) по происхождению (способу получения) масляной основы и 2) по назначению (способу применения) готового продукта.

По происхождению все смазочные масла делят на нефтяные, или минеральные, синтетические и смешанные, содержащие в своем составе в разных соотношениях нефтяной и синтетический компоненты. По назначению смазочные масла подразделяют на моторные, трансмиссионные, индустриальные и масла другого назначения (компрессорные, цилиндрические, холодильные и турбинные масла.

Независимо от области применения смазочные масла выполняют следующие основные функции:

1. Уменьшает трение, возникающее между сопряженными деталями.
2. Снижают их износ.
3. Отводят тепло от трущихся деталей.
4. Защищают трущиеся поверхности и другие неизолированные детали от коррозионного воздействия внешней среды.

С учетом выполняемых функций требования к маслу определяются его назначением, особенностями применения и условиями работы машины или механизма, для которого предназначен данный смазочный материал. Общие требования к смазочным маслам:

Масла должны обладать:

– оптимальными вязкостно- температурными свойствами для облегчения запуска машин и механизмов при низких температурах окружающего воздуха, для снижения износа трущихся деталей и уменьшения потерь мощности машины или механизма на трение;

– хорошими смазывающими свойствами для обеспечения надежной смазки на всех режимах работы объекта;

– достаточной антиокислительной скоростью препятствующей значительному изменению химического состава масла в процессе его работы;

– хорошими моющими свойствами с целью снижения склонности к образованию отложений на нагретых металлических поверхностях и в системе смазки;

– высокими противокоррозионными свойствами по отношению к конструкционным материалам, особенно цветным металлам и сплавам при рабочих температурах масла;

– удовлетворительными защитными свойствами для предохранения металлов от атмосферной коррозии, прежде всего в период остановки машины или механизм.

Свойства масел зависят от химической природы сырья, из которого они изготавливаются, способов производства и очистки масел и от условий транспортировки и хранения.

Исходя из требований, предъявляемых к смазочным маслам, при их анализе определяют плотность, вязкость, температуру застывания и ряд других показателей, имеющих специальное значение.

6.1 Моторные масла

Для смазывания двигателей внутреннего сгорания применяют моторные масла. В зависимости от назначения их подразделяют на масла для дизелей, карбюраторных и авиационных двигателей. По способу производства они могут быть минеральными и синтетическими. В свою очередь минеральные могут быть дистиллятными, остаточными, компаундированными (смесь дистиллятного и остаточного масел) и загущенными (содержащими полимерные присадки).

В зависимости от уровня эксплуатационных свойств и области применения масла делят на группы - А, Б, В, Г и т.д. Индекс 1 присваивают маслам для карбюраторных двигателей, индекс 2- для дизелей. Универсальные масла, предназначенные для использования как в дизелях, так и карбюраторных двигателях одного уровня форсирования, индекса в обозначении не имеют. Например: **М-6$_з$/10В$_2$** - моторное масло класса вязкости 6$_з$/10, буква "З" указывает наличие в масле загущающих (вязкостных) присадок, В$_2$ обозначает что масло по эксплуатационным свойствам относится к группе В и предназначено для смазывания среднефорсированных дизельных двигателей.

Различают зимние и летние сорта масел. Вязкость зимних сортов ниже вязкости летних. Например: масло **М-8Г$_2$** (зимнее), **М-10Г$_2$** (летнее масло с вязкостью при 100 °С = 10 мм^2/с, по эксплуатационным свойствам относится к группе "Г" и предназначено для смазывания высокофорсированных дизельных двигателей).

Минеральные масла. Моторные минеральные масла состоят из основы (базовое масло) и присадок, на долю которых приходится в среднем 3 – 12 % в массовых долях (иногда до 20 %).

Базовые масла, химический состав которых зависит от качества нефти, пределов выкипания отбираемых масляных фракций, а также методов и степени их очистки, вырабатывают из мазута, подвергая его прямой перегонке в вакууме. При этом выделяют ряд фракций (дистиллятов), отличающихся различным уровнем вязкости.

Продукты вакуумной перегонки мазута – это вакуум-соляр (самые легкие фракции). Дистилляты легких и средних фракций составляют индустриальные масла, а тяжелые дистилляты используются при производстве моторных масел.

Неотгоняемый остаток – это гудрон. Выход дистиллятных масел составляет около 50 %.

Основу смазочных масел для двигателей составляют очищенные базовые масла различной вязкости. Групповой углеводородный состав базовых масел включает: цикланновые – 75 – 80 %; ароматические 10 – 15 %; циклано-ароматические углеводороды – 5 – 15 %. Алкановые и ненасыщенные углеводороды практически отсутствуют. Кроме того, в маслах содержатся сернистые и кислородные производные углеводородов и смолисто-асфальтовые соединения.

Смазочные масла, которые готовятся непосредственно из дистиллятов, называют дистиллятными маслами. Эти масла в дальнейшем очищают от сернистых соединений, органических кислот, смолисто-асфальтовых веществ и других нежелательных примесей, применяя деасфальтизацию, селективный и кислотно-контактный способы очистки, депарафинизацию. На выбор способа очистки влияют качество исходного сырья и назначение вырабатываемого масла (например, масла из сернистых нефтей подвергают всем способам очистки).

Наиболее совершенным и получившим широкое распространение способом очистки является селективная очистка, при которой продукты перегонки мазута обрабатывают избирательными растворителями, воздействующими на вещества, наличие которых нежелательно. После отстоя в резервуаре растворитель с нежелательными примесями масла (экстракт) собирается в нижнем слое, а в верхнем слое – очищенное масло (рафинад). Растворители подбирают в зависимости от того, какие вещества следует удалить из масла. При селективной очистке нежелательные примеси удаляются из масла почти полностью при сравнительно небольшом расходе растворителя (фенола, фурфурола и др.).

Кислотно-контактную очистку масляных дистиллятов производят для извлечения смолистых веществ серной кислотой с последующей промывкой раствором щелочи.

Депарафинизацией удаляют из масляных дистиллятов парафиновые углеводороды, которые ухудшают низкотемпературные свойства масел. Масло обрабатывают растворителем с низкой температурой застывания (ацетон, жидкий пропан, дихлорэтан и др.). Раствор охлаждают, при этом парафиновые углеводороды застывают, и их удаляют центрифугированием или фильтрацией.

Известные способы получения и очистки масел не всегда позволяют получить товарные масла, удовлетворяющие требованиям современных двигателей. Одним из наиболее эффективных путей повышения качества масел является добавление различных присадок.

По своему потребительскому действию присадки делятся на типы, представленные в таблице 6.1.

Присадки должны хорошо растворяться в маслах и не образовывать осадков при хранении и транспортировании. Срок эксплуатации масла, в течение которого оно остается работоспособным, зависит как от качества базового масла, так и от эффективности присадок.

Таблица 6.1 – Классификация присадок в базовом моторном масле

Тип присадок	Функциональное назначение	Некоторые марки присадок
Вязкостные (загущающие)	Уменьшают степень изменения вязкости с изменением температуры	КП-5, КП-10, КП-20, ПМА «В-1», ПМА «В-2» ВИНИПОЛ ВБ-2
Моющие	Уменьшают и предотвращают образование высокотемпературных отложений, обеспечивают чистоту деталей, нейтрализуют продукты окисления топлива и масла	КНД, С-150, НСК, ВНИИНП-360, ВНИИНП-714, МАСМА-1603 и др.
Диспергирующие (диспергирующие)	Поддерживают загрязняющие примеси в масле в мелкодисперсном состоянии и предотвращают образование низкотемпературного шлама	С-5А, ДНЕПРОЛ, СД-7; ЭПОЛ
Противоокислительные и противокоррозионные	Снижают скорость окисления и образования нерастворимых и коррозионно-агрессивных продуктов в масле. Уменьшают вязкость и защищают от коррозии детали из цветных сплавов	ДФ-11, ВНИИНП-354, ВНИИНП-715, ДФБ, А-22, ДФ-1 и др.
Противоизносные и противозадирные	Предотвращают разрушение контактирующих поверхностей деталей при граничном трении	ДФ-11, ДФВ, А-22, ВНИИНП-354, БМА5 и др.
Депрессорные	Понижают температуру застывания масла путем снижения интенсивности образования кристаллов парафина при низких температурах	АзНИИ, АзНИИ-ЦИАТИМ-1, АФК, ПМ «Д», Депресол
Ингибиторы коррозии	Предотвращают коррозию деталей из черных металлов	АКОР-1, КП, КП-2
Антифрикционные (модификаторы трения)	Уменьшают трение в сопряженных парах, снижают расход топлива двигателем	Автопрепарат Экономин-С, АДТФ, ВИР-1
Противопенные	Предотвращают образование пены в двигателе	ПМС-200А

Присадки, улучшающие одновременно несколько свойств масел, называют многофункциональными. В качестве таких присадок применяются так называемые «пакеты» присадок (как товарные продукты). Это не что иное, как хорошо сбалансированная смесь химических соединений. При добавлении в моторные масла пакеты присадок обеспечивают их необходимые эксплуатационные характеристики. Состав пакетов может включать до пятнадцати комплектов. Дополнительно к этому вводятся вязкостные присадки.

6.2 Особенности синтетических и полусинтетических моторных масел

Синтетические и полусинтетические моторные масла, обладающие по ряду эксплуатационных свойств лучшими, чем нефтяные (минеральные) масла, показателями, находят в настоящее время все большее применение.

К достоинствам синтетических и полусинтетических моторных масел относятся:

– значительно более высокий индекс вязкости, чем у минеральных масел аналогичных и даже лучших марок и сортов;

– лучшая вязкостно-температурная характеристика некоторых синтетических масел в зоне отрицательных температур, а также более низкая температура потери подвижности обеспечивают более легкий пуск двигателей при более низких температурах окружающего воздуха;

– меньшая склонность к образованию низкотемпературных отложений способствует нормальной эксплуатации двигателей в районах Крайнего Севера;

– высокие показатели вязкости при рабочих температурах 250-300 °С (в 3-5 раз выше равновязких им минеральных масел при температуре 100 °С) обеспечивают гарантированные условия гидродинамической смазки до более высоких температур и термическую стабильность;

– низкая испаряемость и малая склонность к образованию высокотемпературных отложений позволяют использовать эти масла в высокофорсированных теплонагруженных двигателях и при эксплуатации автомобилей в условиях жаркого климата;

– синтетические масла обеспечивают хорошее состояние двигателя, так как характеризуются лучшими противоокислительными, диспергирующими свойствами и механической стабильностью, равными или лучшими (в зависимости от синтетической основы) противоизносными и противозадирными характеристиками;

– большой срок службы синтетического масла до замены и меньший расход на угар сокращает его эксплуатационный расход на 30 – 40 %;

– применение синтетических моторных масел на 4 – 5 % снижает расход топлива благодаря созданию оптимальных условий трения.

Основные показатели нефтяного (минерального) масла и синтетических моторных масел представлены в таблице 6.2.

Синтетические моторные масла в зависимости от основы бывают диэфирными (при их производстве используются сложные эфиры двухосновных карбоновых кислот), полиалкенгликолевыми, полисилоксановыми, фторуглеродными и хлорфторуглеродными.

Синтетические масла объединяют в себе свойства самых маловязких зимних и вязких летних классов (SAE 5W-50 и SAE 0W-40) и имеют обозначение Fully Synthetic, что переводится как «полностью синтетическое». Стоимость синтетических моторных масел в среднем в 2-3 раза выше минеральных. Тем не менее, применение их целесообразно не только с эксплуатационной точки зрения, но и с экономической, так как они обладают большим сроком службы в двигателях до замены и меньшим расходом на угар.

Полусинтетические моторные масла – это минеральные масла, улучшенные благодаря специальной технологии очистки и содержащие синтетические добавки или 30 – 40 % синтетической основы. Обозначаются они как Semi-Synthetic. Такие масла обладают лучшими эксплуатационными

свойствами и, конечно, дороже минеральных, однако дешевле полностью синтетических.

Переход на хорошо очищенные минеральные, полусинтетические и синтетические масла облегчает пуск двигателя при низких (до -40 °С) температурах и экономит 2 – 5 % топлива за счет снижения потерь на трение в гидродинамическом режиме смазки.

При всесезонной эксплуатации автомобиля в условиях Беларуси ориентировочно могут быть рекомендованы к применению зимой масла с классами вязкости (по SAE) 0W-40, 5W-30 и 10W-40, а летом – 5W-50 и 15W-40. Однако эти общие рекомендации не учитывают всех особенностей состояния и условий эксплуатации конкретного автомобильного двигателя.

Внимание! Смешивание масел одинаковых классов вязкости и качества, но разных производителей не допускается. При переходе с одного сорта масла на другой (например, с минерального на полусинтетическое или синтетическое), а также при смене масла в двигателях с большим пробегом рекомендуется промывать систему смазки специальным промывочным маслом или специальной жидкостью, добавляя ее в старое масло.

6.3 Масла для карбюраторных бензиновых двигателей

Моторное масло следует рассматривать как составляющую смазочной системы двигателя. Оно может длительно и надежно выполнять свои функции только при соответствии свойств тем термическим, механическим и химическим воздействиям, которым масло подвергается в смазочной системе двигателя и на поверхностях смазываемых и охлаждаемых деталей Взаимное соответствие конструкции двигателя и свойств масел – одно из важнейших условий достижения высокой эксплуатационной надежности двигателей. Современные моторные масла должны отвечать многим требованиям, из них главные следующие:

– высокая моющая, диспергирующе-стабилизирующая способность по отношению к нерастворимым загрязнениям в сочетании с эффективным нейтрализующим действием обеспечивают чистоту поршней, картера, маслопроводов, фильтров;

– высокая термическая и термоокислительная стабильность позволяют использовать масло при высокой рабочей температуре;

– минимальный износ трущихся деталей за счет высокой прочности масляной пленки, достаточной вязкости при высокой температуре, способности модифицировать поверхность металла при граничном трении и нейтрализовать образующиеся при работе продукты кислотного характера;

– отсутствие коррозионного воздействия на материал деталей двигателя и способность предохранять их от внешних коррозионных агентов*;

– пологая вязкостно-температурная характеристика для обеспечения достаточно легкого пуска при низкой температуре и надежной работы при тяжелых режимах;

– совместимость с материалами уплотнений, высокая стабильность при транспортировании, хранении и применении;

– невысокая склонность к пенообразованию для обеспечения нормальной работы масляных насосов и подачи масла к трущимся поверхностям в необходимом количестве.

К некоторым маслам предъявляют специфические, дополнительные требования. Так, масла, загущенные вязкостными присадками, должны обладать достаточно высокой стойкостью к механической и термической деструкции; для судовых масел особенно важна влагостойкость присадок и малая эмульгируемость с водой; для энергосберегающих – антифрикционность.

Для облегчения нормальной и безотказной работы двигателей внутреннего сгорания необходимо, чтобы моторное масло обладало высокими антиокислительными и моющими свойствами. В противном случае в процессе эксплуатации двигателя происходит образование повышенного количества углеродистых отложений: нагаров (высокотемпературных отложений), лаков (среднетемпературных отложений) и осадков (низкотемпературных отложений), отрицательно сказывающихся на технических характеристиках двигателя. Осадки представляют собой большую опасность, поскольку они могут забивать маслопроводы и фильтры, что в свою очередь нарушает нормальную подачу масла к узлам трения и приводит к выходу их из строя.

Моторное масло должно обладать определенной нейтрализующей способностью, характеризующиеся щелочностью масла. Щелочность масла - количество едкого калия в мг, эквивалентное количеству соляной кислоты, израсходованной на нейтрализацию всех основных соединений, содержащихся в 1 г масла. Щелочность должна быть оптимальной во избежание нежелательных результатов – излишняя щелочность может быть причиной повышения химической активности системы. Кроме того высокая щелочность масла повышает его зольность, которая в свою очередь усиливает абразивный износ.

Моюще-диспергирующие свойства характеризуют способность масла обеспечивать необходимую чистоту деталей двигателей, поддерживать продукты окисления и загрязнения во взвешенном состоянии. Чем выше моюще-диспергирующие свойства масла, тем больше нерастворимых веществ – продуктов старения может удерживаться в работающем масле без выпадения в осадок, тем меньше лакообразных отложений и нагаров образуется и остается на горячих деталях. Наиболее распространенными присадками в композициях моторных масел являются сульфонаты, алкилфеноляты, алкилсалицилаты и фосфонаты кальция, бария или магния в различных сочетаниях друг с другом (зольные присадки) а также с беззольными дисперсантами – веществами, снижающими склонность масла к образованию низкотемпературных отложений и скорость загрязнения фильтров.

Механизм действия зольных моющих присадок объясняют их адсорбцией на поверхности нерастворимых в масле частиц. В результате адсорбции на каждой частице образуется оболочка из обращенных в объем масла углеводородных радикалов. Эта оболочка препятствует коагуляции частиц загрязнений, их соприкосновению между собой. Двойной электрический слой придает одноименные электрические заряды частицам, на которых адсорбированы присадки, благодаря чему достаточно крупные частицы отталкиваются друг от друга. При работе двигателей на топливах с высоким содержанием серы щелочные моюще-диспергирующие присадки препятствуют нагаро- и лакообразованию на деталях двигателей в результате нейтрализации кислот, образующихся из продуктов сгорания топлива.

Металлсодержащие моющие присадки повышают зольность масла, что может приводить к таким нежелательным явлениям, как образование зольных отложений в камере сгорания, замыкание электродов свечей зажигания, преждевременное воспламенение рабочей смеси или детонация, прогар выпускных клапанов, абразивный износ. Поэтому сульфатную зольность масел обычно ограничивают верхним пределом. Ее значение зависит от конструкции двигателя, расхода масла на угар, условий эксплуатации, в частности от содержания серы в топливе.

Антиокислительные свойства. Окисление масла в двигателе наиболее интенсивно происходит в тонком слое: на металлических поверхностях деталей, нагревающихся до высокой температуры (поршень, поршневые кольца, цилиндр, стебли и направляющие клапанов). В объеме масло окисляется менее интенсивно, так как в поддоне картера, холодильнике и маслопроводах температура ниже и поверхность контакта масла с окисляющей газовой средой меньше. Во внутренних полостях двигателя из-за барботажа масло находится в виде тумана, что создает благоприятные условия для контакта мелких капель масла с картерными газами и, следовательно, для его окисления.

Значительно влияют на скорость и глубину окислительных процессов частицы металлов и загрязнений неорганического происхождения, которые падают в масло в результате износа двигателя, недостаточной очистки всасываемого воздуха и других.

Стойкость масел к окислению повышается введением антиокислительных присадок. Действие антиокислительных присадок связано с их способностью разлагать гидропероксиды, деактивировать свободные радикалы и катализаторы окисления, пассировать металлические поверхности. Обычно окисление моторного масла не сопровождается интенсивным ростом вязкости и другими нежелательными явлениями, пока в масле не израсходованы антиокислительные присадки.

Противоизносные свойства. Способность моторных масел уменьшать интенсивность изнашивания трущихся деталей, предотвращать износные отказы двигателей зависит от химического состава и полярности компонентов базового масла, а также от состава композиции присадок. Важную роль играет также вязкостно-температурная характеристика масла. При работе на топливах

с повьшенным содержанием серы, а также в условиях, способствующих образованию азотной кислоты из продуктов сгорания (газовые двигатели, дизели с высоким наддувом), важнейшей характеристикой масла по способности предотвращать износ поршневых колец и цилиндров является щелочное число, его нейтрализующая способность.

Различные узлы и детали двигателя (за исключением крейцкопфных дизелей) смазываются обычно одним маслом, а условия трения и изнашивания в них неодинаковы. Подшипники коленчатого вала, поршни и поршневые кольца в сопряжении с цилиндром работают преимущественно в условиях гидродинамической смазки. Шестерни привода агрегатов, масляных насосов и детали механизма привода клапанов работают в условиях эластогидродинамической смазки (окунание).

Большое влияние на износ оказывает наличие в масле абразивных загрязнений. Их присутствие в свежих маслах недопустимо, а масло, работающее в двигателе, должно непрерывно подвергаться очистке в фильтрах, центрифугах и сепараторах.

Антикоррозионные свойства. Коррозионная активность моторных масел зависит от углеводородного состава базовых компонентов, концентрации и эффективности антиокислительных и антикоррозионных присадок, наличия в масле природных антикоррозионных соединений и антиокислителей.

Качество моторного масла и надежность работы двигателей резко снижается при наличии в масле воды. Вода может попадать в масло при хранении, а также в период эксплуатации. Присутствие в масле от 1 до 2 % воды в 5 раз повышает износ цилиндро-поршневой группы двигателя. Кроме того, попадание воды в масло усиливает пенообразование, снижает его щелочное число, приводит к выпадению из масла функциональных присадок.

Особую опасность представляет собой попадание водяных паров и конденсация влаги в двигателе, находящемся на длительном хранении. В этот период интенсивно развиваются процессы электрохимической коррозии; при последующей эксплуатации таких двигателей увеличивается износ различных его узлов и деталей. Так, износ на 1000 км пробега для автомобилей длительного хранения во влажной атмосфере по сравнению с автомобилями непрерывной эксплуатации оказывается больше по цилиндрам в 1,5 – 2 раза, по поршням в 1,5 раза. Для защиты двигателей внутреннего сгорания от «ржавления» в процессе хранения в моторные масла вводят ингибиторы коррозии.

Действие антикоррозионных присадок связано с торможением процессов окисления масла и, главным образом, с образованием на поверхностях антифрикционных сплавов (например, свинцовистой бронзы), прочных пленок нерастворимых соединений, которые защищают находящиеся под пленкой слои от растворения, агрессивными кислотами. Иногда используют специальные дезактиваторы металлов, образующие хелатные комплексы.

Вязкостно-температурные свойства. Вязкость - одна из важнейших характеристик смазочных масел. Она определяет возможность обеспечения жидкостного трении, эффективность охлаждения, легкость пуска,

прокачиваемость масла по смазочной системе. Интенсивность изменения вязкости с изменением температуры зависит от состава: наименьшая у парафиновых углеводородов, наибольшая – у ароматических углеводородов.

В соответствии с нормативно-технической документацией вязкостно-температурные свойства моторных масел характеризуют индексом вязкости. Это – относительная величина, показывающая степень изменения вязкости в зависимости от температуры. Индекс вязкости рассчитывают по значениям кинематической вязкости при 40 и 100 °С (ГОСТ 25371) или находят по таблицам. Вязкостно-температурные свойства масел оценивают также кинематической вязкостью при низкой (0 и –18 °С) температуре.

Сезонные моторные масла не обладают достаточными вязкостно-температурными свойствами для круглогодичного использования их: если обеспечивается надежная работа при высокой установившейся температуре, то трудно пустить двигатель в холодное время, и наоборот. Создание масел, способных обеспечить работу двигателей в летнее время, и пуск при низкой температуре зимой – задача сложная. Для улучшения вязкостно-температурных свойств – применяют вязкостные (загущающие) присадки. В качестве присадок используют полимерные соединения (полиметакрилаты, полиизобутены, сополимеры олефинов, стирола с диенами и др.), которые относительно мало меняют вязкость масла при низкой и значительно повышают ее при высокой температуре. Такие масла называют загущенными всесезонными, если охватываемый диапазон вязкостных классов достаточно широк.

Для обеспечения работоспособности нагруженных подшипников коленчатого вала минимально допустимая кинематическая вязкость при рабочей температуре составляет 4 – 5 мм^2/с. Надежная работа подшипников наиболее распространенных высокооборотных дизелей в летний период на маслах вязкостью 10 мм^2/с при 100 °С будет обеспечена до температуры масляного слоя 150 – 155 °С. Разница между температурами масла в картере и наиболее нагруженной зоной шатунных подшипников при условии отвода необходимого количества теплоты составляет 30 – 40 °С. Таким образом, при использовании наиболее распространенных масел температура масла в картере не должна превышать 125 °С.

Низкотемпературные свойства масел характеризует также температура застывания. Это температура, при которой масло теряет подвижность (при наклоне пробирки с маслом под углом 45° уровень жидкости не меняется в течение 1 мин). Температура застывания зависит в основном от содержания в масле парафиновых углеводородов, их структуры и молекулярной массы. Масла с температурой застывания до –10...–15 °С получают удалением парафинов в процессе депарафинизации. Для получения зимних масел с температурой застывания –25... –30 °С и ниже депарафинизация бывает экономически нецелесообразна, и для понижения температуры застывания используют присадки-депрессоры.

При охлаждении из масла выделяются кристаллы парафина образующие каркас, внутри которого находится жидкое масло. Депрессоры на поверхности кристаллов парафина создают пленки, препятствующие образованию каркаса

или способствующие агрегации кристаллов и уменьшению их поверхности. Поэтому масло сохраняет текучесть до более низкой температуры. Эффективные депрессоры в концентрации от десятых долей процента до 1,5 % способны понижать температуру застывания масла на 20 – 25 °С.

Система обозначений и методы моторных испытаний. Система обозначения моторных масел установлена ГОСТ 17479.1 и включает несколько знаков: букву М (моторное)» цифру, характеризующую класс кинематической вязкости, и букву, обозначающую принадлежность к группе по эксплуатационным свойствам. В зависимости от кинематической вязкости масла подразделяют на классы (таблица 6.2). Дробные классы указывают, что по вязкости при температуре –18 °С масло соответствует классу, указанному в числителе, а по вязкости при 100 °С – классу, указанному в знаменателе.

В зависимости от уровня эксплуатационных свойств и области применения масла делят на группы (таблица 6.3). Индекс I присваивают маслам для карбюраторных двигателей, индекс 2 – для дизелей. Универсальные масла, предназначенные для использования как в дизелях, так и карбюраторных двигателях одного уровня форсирования, индекса в обозначении не имеют. Универсальные масла, принадлежащие к разным группам, имеют двойное обозначение, в котором первое характеризует качество масла как дизельного, второе – как карбюраторного.

Таблица 6.2 – Классы вязкости моторных масел (ГОСТ 17479)

Класс	V_{100} мм^2/с	V_{-18} мм^2/с	Класс	V_{100} мм^2/с	V_{-18} мм^2/с
3_3	≥3,83	≤1250	3з/8	7,0-9,5	≤2500
4_3	≥4,1	≤2600	4з/6	5,6–7,0	≤2600
5_3	≥5,6	≤6000	4з/8	7,0–9,5	≤2600
6_3	≥5,6	≤10 400	4з/10	9,5-11,5	≤2600
6	5,6–7,0	-	5з/10	9,5–11,5	≤6000
8	7,0–9,5	-	5з/12	11,5–13,0	≤6000
10	9,5–11,5	-	5з/14	13,0–15,0	≤6000
12	11,5–13,0	-	6з/10	9,5-11,5	≤10 400
14	13,0–15,0	-	6з/14	13,0–15,0	≤10 400
16	15,0–18,0	-	6з/16	15,0–18,0	≤10 400
20	18,0–23,0	-	-	-	-

Примеры обозначения моторных масел: М-8-$В_1$ – моторное масло класса вязкости 8, – предназначено для среднефорсированных» карбюраторных двигателей ($В_1$); М-63/10-В – моторное масло класса вязкости 63/10, универсальное для среднефорсированных дизелей и карбюраторных двигателей (В); М-43/8-$В_2Г_1$, – моторное масло класса вязкости 43/8, предназначено для использования в среднефорсированных дизелях ($В_2$) и высокофорсированных карбюраторных двигателях ($Г_1$).

Таблица 6.3 – Группы моторных масел по назначению и эксплуатационным свойствам (ГОСТ 17479.1)

Группа	Рекомендуемая область применения
А	Неформированные карбюраторные двигатели и дизели
$Б_1$	Малофорсированные карбюраторные двигатели, работающие в условиях, которые способствуют образованию высокотемпературных отложений и коррозии подшипников
$Б_2$	Малофорсированные дизели
В1	Среднефорсированные карбюраторные двигатели, работающие в условиях, которые способствуют окислению масла и образованию всех видов отложений
$В_2$	Среднефорсированные дизели, предъявляющие повышенные требования к антикоррозионным, противоизносным свойствам масел и способности предотвращать образование высокотемпературных отложений
$Г_1$	Высокофорсированные карбюраторные двигатели, работающие в тяжелых эксплуатационных условиях, способствующих окислению масла, образованию всех видов отложений, коррозии и: ржавлению
$Г_2$	Высокофорсированные дизели без наддува или с умеренным наддувом, работающие в эксплуатационных условиях, способствующих образованию высокотемпературных отложений
Д	Высокофорсированные дизели с наддувом, работающие в тяжелых эксплуатационных условиях, или когда применяемое топливо требует использования масел с высокой нейтрализующей способностью, антикоррозионными и противоизносными свойствами, малой склонностью к образованию всех видов отложений
Е	Лубрикаторные системы смазывания цилиндров дизелей, работающих на топливе с высоким содержанием серы

После основного обозначения в скобках может быть указано дополнительное, характеризующее отличительные признаки масла, например «рк» – рабоче-консервационное, «цл» – для циркуляционных и лубрикаторных смазочных систем. – «20», «30» – значение щелочного числа и т.д. В практике нередко возникает необходимость выбрать отечественное масло для импортируемой техники или зарубежный: продукт для экспортируемой. Несмотря на разнообразие марок моторных масел, выпускаемых многочисленными нефтеперерабатывающими фирмами, в их обозначениях имеется указание на класс вязкости по системе SAE (Американское общество автомобильных инженеров) и уровень эксплуатационных свойств по системе API (Американский институт нефти). Ориентировочное соотношение этих систем с отечественными приведено в таблице 6.4.

При этом для импортируемой и импортной техники рекомендуется требуемый сорт масла подбирать по классу вязкости по SAE и уровню свойств и области применения по API. Однако следует иметь в виду, что указанное соответствие является ориентировочным, поскольку вырабатываемые разными фирмами масла существенно различны по технологии получения, составу, используемым присадкам.

Таблица 6.4 – Соответствие классов вязкости и групп моторных масел по ГОСТ 17479.1 и системам SAE и API

ГОСТ 17479.1	SAE	ГОСТ 17479.1	SAE	ГОСТ 17479.1	SAE	ГОСТ 17479.1	API*	ГОСТ 17479.1	API*
3_3	5W	12	30	4_3/10	10W/30	А	SB	Г	SE/CC
4_3	10W	14	40	5_3/10	15W/30	Б	SC/CA	$Г_1$	SE
5_3	15W	16	40	5_3/12	15W/30	$Б_1$	SC	$Г_2$	CC
$б_3$	20 W	20	50	6_3/ 20	20W/30	$Б_2$	CA	Д	CD
6	20	3_3/8	5W/20	6_3/10	20W/30	В	SD/CB	Е	-
8	20	4_3/6	10W/20	6_3/14	20W/40	$В_1$	SD	-	CE
10	30	4_3/8	10W/20	6_3/16	20W/40	$В_2$	CB	-	SG

* – данные по API ориентировочные (строгое соответствие с SAE и ГОСТ 17479.1 отстутвует)

Ассортимент масел для карбюраторных двигателей. Карбюраторные двигатели, использующиеся в легковых и грузовых автомобилях, автобусах, мотоциклах, мотороллерах, бензопилах, газонокосилках, в авиационной технике, работают, как правило, в резко переменных скоростных и нагрузочных режимах, что отражается на температуре моторного масла. Это вызывает ужесточение требований к способности масла предотвращать образование как высокотемпературных (нагары и лак в зоне цилиндропоршневой группы), так и низкотемпературных (шламы) отложений, а также к антиокислительным свойствам. Ассортимент масел для карбюраторных двигателей включает в основном продукты, относящиеся к группам В и Г.

Масло М-12-ТП (ТУ 38 401666) позволяет обеспечить надежную работу двухтактных двигателей бензопил и другого оборудования.

Масло М-43/6В, (АСЗп-6) (ОСТ 38 01370) получают на -базе веретенного масла АУ с композицией присадок. Используют в двигателях, работающих на бензине А-76, как зимнее масло для средней климатической зоны и всесезонное для северной климатической зоны с температурой холодного пуска до –30 °С.

Масло М-8$В_1$ (ГОСТ 10541) получают из смеси дистиллятного и остаточного компонентов с композицией присадок. Является всесезонным для среднефорсированных двигателей легковых и грузовых автомобилей. Применяют с периодичностью замены до 18 тыс. км пробега. Рекомендовано к применению в качестве зимнего для среднефорсированных дизелей.

Масло М-6з/10В (ОСТ 38–01370) получают с использованием высококачественных базовых масел АСВ-5 или АСВ-6 (с разными температурами застывания) и эффективной композиции присадок. Является универсальным всесезонным для среднефорсированных автомобильных карбюраторных двигателей, работающих на бензине А-76, и среднефорсированных дизелей всех типов.

Масла группы $Г_1$ содержат высокоэффективные композиции присадок и предназначены для использования в форсированных двигателях (главным образом легковых автомобилей), работающих на бензине АИ-93.

Масло М-$5_3$10-$Г_1$ (ТУ 38–1011080) готовят на базе индустриального И-20А с пакетом моющедиспергирующих, антиокислительной, загущающей и других присадок фирмы «Lubrizol» и отечественного производства.

Масло М-6_3/12-$Г_1$ (ТУ 38–1011099) получают на базе смеси мало-, средне- и высоковязкого компонентов с композицией отечественных присадок, обеспечивающей повышенные противоизносные свойства, исключающей питтинг толкателей, износ кулачков распределительного вала.

6.4 Масла для дизелей

Дизели отличаются от других двигателей внутреннего сгорания очень большим разнообразием типов, конструкций, способов смесеобразования, назначений и условий эксплуатации. Поэтому ассортимент дизельных масел состоит из продуктов, значительно различающихся по предъявляемым к ним требованиям и эксплуатационным свойствам, и охватывает все группы от А до Е. Важнейшие признаки, предопределяющие выбор марки масла – тип и назначение дизеля, уровень его форсирования, жесткость условий эксплуатации и качество применяемого топлива Допущенные к применению марки масел, регламент обслуживания смазочной системы, включая сроки смены масел, приведены в инструкциях по эксплуатации дизелей. Основой дизельных масел являются дистиллятные, остаточные или компаундированные базовые масла селективной очистки, получаемые из малосернистых или сернистых нефтей. Во все дизельные масла, за исключением масла М-20А, вводят многофункциональные присадки или композиции присадок.

При подборе масла для конкретных машин помимо приведенных основных характеристик, как правило, требуются данные по вспениваемости и совместимости с другими материалами (резинами, покрытиями), по коррозионному воздействию на различные металлы и сплавы, токсикологические, теплофизические, электрические, зарубежные аналоги и др.

6.5 Трансмиссионные масла

Нефтяные и синтетические трансмиссионные масла предназначены для применения в узлах трения агрегатов трансмиссий автомобилей, тракторов, тепловозов, дорожно-строительных и других машин, а также в различных зубчатых редукторах и червячных передачах промышленного оборудования.

Общие требования и свойства. Совершенствование конструкций узлов и агрегатов трансмиссий современной мобильной техники неизменно ведет к возрастанию скоростей вращения шестерен и относительного скольжения трущихся поверхностей зубьев, увеличению удельных нагрузок в зоне контакта

и повышению рабочих температур масла. Это, в свою очередь, ужесточает требования к качеству смазочных материалов для трансмиссий и редукторов.

В агрегатах трансмиссий смазочное масло является неотъемлемым элементом конструкции. Способность смазочного масла выполнять и длительно сохранять функции конструкционного материала определяется его эксплуатационными свойствами. Трансмиссионные масла эксплуатируются в широком диапазоне температур. Пусковые свойства и длительная работоспособность их должны обеспечиваться в интервале температур от минус 60 °С – температуры холодного пуска в районах Крайнего Севера – до плюс 120 –130 °С (а в некоторых случаях и до 150 °С). При этом фактическая температура масла в зоне контакта зубьев шестерен может быть на 150–250 °С выше температуры масла в объеме.

Трансмиссионные масла в зависимости от условий работы узла трения (скоростей вращения и удельных нагрузок) характеризуются тремя основными областями смазочного действия:

– область практически полного отсутствия износа, когда смазывание осуществляется толстым масляным слоем;

– область износа в результате истирания, которое происходит при возрастании удельных нагрузок в условиях низких скоростей и высоком крутящем моменте;

– область задира, вызываемого непосредственным контактом металла с металлом, что приводит к резкому повышению температуры, вследствие чего «размягчается» поверхность металла.

Трансмиссионные масла должны удовлетворять следующим основным требованиям:

– снижать износ трущихся пар;

– снижать потери энергии на преодоление трения;

– отводить тепло от трущихся поверхностей;

– защищать металлические поверхности от коррозии;

– понижать шум и вибрацию шестерен и смягчать в них ударные нагрузки;

– удалять из зоны трения продукты износа и другие примеси не быть токсичными.

Смазывающая способность. Главной функцией трансмиссионных масел является снижение трения и износа. Это свойство, называемое смазывающей способностью, обеспечивается в режимах гидродинамического трения вязкостью базового масла (толщиной масляной пленки) или с помощью модификаторов трения. Последние, накапливаясь на металлических поверхностях трущихся пар за счет адсорбции, упрочняют масляную пленку. При режимах граничного трения, возникающего в трансмиссиях под воздействием высоких температур и давлений, защита от износа возможна за счет активных элементов противоизносных и протнвозадирных присадок путем их химического взаимодействия с металлом трущейся поверхности. При этом образуются «новые продукты» (сульфиды, фосфаты и оксиды металла),

обладающие пластичной структурой и относительно низким коэффициентом трения.

Вязкостно-температурные свойства. Вторая важная функция трансмиссионного масла – снижение потерь энергии на преодоление трения. Она также непосредственно связана с вязкостью масла, но в обратной зависимости: чем меньше вязкость, тем больше к. п. д. трансмиссии. Общие потери энергии в трансмиссии значительны. Если 25 % так называемой полезной мощности автомобиля поступает от двигателя к трансмиссии без учета потерь, то в общей системе агрегатов трансмиссии за счет собственных потерь (в коробке передач, ведущем мосту и др.) эта мощность, передаваемая дальше для движения автомобиля, снижается до 12 %. Поэтому целесообразным является снижение вязкости, но для обеспечения высоких нагрузок и уменьшения утечек вязкость должна быть высокой.

Улучшение конструкции и материалов уплотнений позволяет использовать маловязкие масла. Снижение вязкости трансмиссионных масел способствует решению проблемы их низкотемпературной текучести. При сочетании хороших низкотемпературных свойств и сравнительно низкой вязкости трансмиссионного масла достигается заметная экономия топлива, особенно в период пуска и разогрева автомобиля.

Классификация трансмиссионных масел и система обозначений. Многообразие требований к трансмиссионным маслам в зависимости от областей применения и обилие марок приводят к необходимости обобщения различных спецификаций и создания единой классификационной системы обозначения этих масел. В настоящее время за рубежом действует несколько классификаций трансмиссионных масел. Наиболее известные из них – SAE и API. В СНГ для разделения по классам вязкости и эксплуатационным группам, а также для установления стандартных обозначений минеральных трансмиссионных масел принят ГОСТ 17479.2. С помощью буквенных и цифровых знаков определяют соответствующую принадлежность масла к классу и группе вязкости. В зависимости от уровня вязкости трансмиссионные масла разделяют на четыре класса (9, 12, 18, 24). Цифры выражают среднее значение вязкости при 100 °С В соответствии с классом вязкости ограничены допустимые пределы кинематической вязкости при 100 °С и отрицательная температура, при которой еще обеспечивается надежная работа трансмиссий (зубчатых зацеплений в механических коробках передач, раздаточных коробках, ведущих мостах и других агрегатах), так как динамическая вязкость при этой температуре не превышает 150 Па×с.

В зависимости от эксплуатационных свойств и возможных областей применения масла для трансмиссий автомобилей, тракторов и другой мобильной техники отнесены к 5 группам по эффективности применяемых противозадирных и противоизносных присадок.

ГОСТ 17479.2 предусматривает также буквенную аббревиатуру ТМ (трансмиссионное масло) и 3 – загущенное. Например, масло ТМ5-9_3 означает: трансмиссионное масло пятой эксплуатационной группы (т. е. с высокоэффективными противозадирной и противоизносной присадками или

эффективной многофункциональной композицией присадок), девятого класса вязкости, содержащее вязкостную (загущающую) присадку.

При определении взаимозаменяемости отечественных и зарубежных трансмиссионных масел следует учесть, что индексация марок зарубежных продуктов предусматривает цифровые обозначения, относящиеся, как правило, к той или иной вязкостной группе одной из зарубежных классификаций: SAE или MIL-L-2I05C (военное ведомство).

По классификации SAE трансмиссионные масла делят на 7 классов вязкости, при этом первые 4 класса – загущенные масла (индекс W –для зимнего или всесезонного применения). Низкотемпературная область применения масел ограничена тоже максимальной температурой, при которой вязкость масла становится равной или ниже 150 Па×с. Эта вязкость и по зарубежным данным считается предельной, при которой сохраняются шестерни, подшипники, узлы и агрегаты трансмиссий от повреждений из-за недостаточной текучести масла. Спецификации SAEJ 306C и MIL-L-2105C по основным требованиям к физическим свойствам трансмиссионных масел взаимосвязаны и не противоречат друг другу.

За рубежом хорошо известна и классификация Американского нефтяного института API, в соответствии с которой масла в зависимости от конструкции и условий эксплуатации трансмиссий делят на шесть групп:

Группа GL-1– относительно мягкие условия эксплуатации (невысокие нагрузки и скорости скольжения) в механических коробках передач с ручным переключением, ведущих мостах со спирально-коническими и червячными шестернями; в основном масла без присадок или с депрессорными и антипенными присадками.

Группа GL-2– заметно жесткие условия по нагрузкам и скоростям скольжения в главных передачах грузовых автомобилей с червячными парами; в состав масел входят антифрикционные присадки.

Группа GL-3 – умеренно-жесткие условия со средними нагрузками и скоростями скольжения в ведущих мостах со спирально-коническими шестернями и некоторые коробки передач; в масле должны быть слабые противозадирные присадки.

Группа GL-4 – тяжелые условия работы масла в ведущих мостах с гипоидными шестернями и механических коробках передач легковых автомобилей; в составе масла должна быть противозадирная присадка средней активности (умеренного действия).

Группа GL-5 – очень тяжелые условия по нагрузкам и скоростям скольжения, включая ударные нагрузки в гипоидных парах легковых и грузовых автомобилей, механические коробки передач; в составе масла должны быть активные противозадирные и противоизносные присадки.

Группа GL-6 – очень тяжелые условия с высокими скоростями скольжения и ударными нагрузками в гипоидных передачах с возможно большим сдвигом осей; в составе масла должны быть сильнодействующие противозадирные и противоизносные присадки.

Приведенные здесь классификации и спецификации могут оказаться полезными при подборе зарубежных аналогов трансмиссионных масел для отечественной или импортной техники.

6.6 Индустриальные масла

В промышленности существуют разнообразные агрегаты и механизмы, требующие смазки. К числу смазываемых деталей относятся подшипники прокатных станов, зубчатые, червячные и винтовые передачи металлорежущих и деревообрабатывающих станков, прессов и др. Смазываемые узлы и детали промышленного оборудования значительно отличаются по скоростям скольжения, нагрузкам, реализуемым в зоне контакта, и по многим другим характеристикам. Такое различие в условиях работы промышленного оборудования определяет и большой ассортимент индустриальных масел.

Назначение индустриальных масел - обеспечить снижения и износа в трущихся частях металлорежущих станков, прессов, прокатных станов и др. Промышленного оборудования. Одновременно индустриальные масла должны отводить тепло от узлов трения, защищать детали от коррозии, очищать трущиеся поверхности от загрязнения, быть уплотняющим средством, не допускать образования пены при контакте с воздухом, предотвращать образование стойких эмульсий с водой или быть способным эмульгировать, хорошо фильтроваться через фильтрующие элементы, быть нетоксичными, не обладать неприятным запахом и т.д.

Независимо от назначения и специфических условий работы большого количества машин и механизмов можно выделить общие требования, предъявляемые к индустриальным маслам. Для обеспечения нормальной и безотказной работы промышленного оборудования индустриальные масла должны обладать хорошими смазочными, противокоррозионными, антиокислительными, защитными и противопенными свойствами (общие свойства). Вместе с тем с учетом специфических условий работы к отдельным группам масел предъявляют дополнительные требования. Например, высокими деэмульгирующими свойствами должны обладать масла, использующиеся в сталеплавильной, угольной и бумажной отраслях промышленности, где возможно попадание в масло значительных количеств воды. В некоторых приборах масла должны обеспечивать стабильный коэффициент трения при испарении из него легких фракций и т.п.

Масла предназначенные для смазывания промышленного оборудования, выделяют в самостоятельную группу, включающую большое количество марок, которым присваивают общее условное наименование “Индустриальные масла”. Они обозначаются буквой “И”.

Обозначение индустриальных масел включает группу знаков, разделенных между собой дефисом. Первая буква «И», вторая прописная буква определяет принадлежность к группе по назначению, третьи прописная буква – принадлежность к подгруппе по эксплуатационным свойствам и четвертый

знак – цифра характеризует класс по кинематической вязкости. По назначению индустриальные масла делят на 4 группы (таблица 6.5, в этой таблице приведены обозначения и по стандарту ISO).

Таблица 6.5 – Группы индустриальных масел по назначению

Группа	Соответствие группы по ISO 0743/0	Область применения
Л	F	Легконагруженные узлы (шпиндели, подшипники и сопряженные с ними соединения)
Г	H	Гидравлические системы
Н	G	Направляющие скольжения
Т	C	Тяжелонагруженные узлы (зубчатые передачи)

По уровню эксплуатационных свойств, наличию антиокислительных, антикоррозионных, противоизносных и противозадирных присадок выделено 5 подгрупп и в зависимости от кинематической вязкости при 40 °С индустриальные масла подразделяют на 18 классов. Деление масел по назначению соответствует ISO 3498 и 6743/0, а по вязкости – ISO 3448.

Пример обозначения индустриального масла: И-Г-С-32 – индустриальное масло (И), группы Г, подгруппы С, класса вязкости 32.

Различают масла общего и специального назначения:

– в группу масел общего назначения входят минеральные масла без присадок и с присадками (легированные) вязкостью при 50^0С от 2,2 до 190 $мм^2/с$, получаемые из малосернистых и сернистых нефтей. Такие масла служат для смазывания наиболее распространенных узлов и механизмов оборудования в различных отраслях промышленности. К маслам без присадок не предъявляют особых требований, их эксплуатационные свойства обеспечиваются естественной минеральной природой масел. В группу легированных масел включены масла с определенным комплексом свойств, обеспечевающих универсальность их применения **(ИГП-18)**. Масла индустриальные общего назначения без присадок – это масла выпускаемые по ГОСТ 20799, применяемые при производстве масел с присадками в качестве базовых **(И-20А, И-40А)**.

– в группу специальных масел включены минеральные и синтетические масла с присадками, предназначенными для использования в узких областях или специфических условиях.

6.7 Осевые масла

Осевые масла – неочищенные прямогонные продукты нефтепереработки, используемые в качестве смазочных материалов. Основная область применения – подвижной состав железнодорожного транспорта, где их используют для смазывания шеек осей колесных пар вагонов, тепловозов с подшипниками скользящего трения. Иногда применяют для смазывания узлов трения и

некоторых малонагруженных зубчатых редукторов промышленного оборудования. В соответствии с ГОСТ 610 выпускают осевые масла трех марок: Л – для летнего применения, З – для зимнего применения и С –для применения в особо холодных регионах (северный).

6.8 Пластичные смазки

Основная функция смазок – уменьшение износа трущихся деталей с целью продления срока службы машин и механизмов. Наряду с этим смазки выполняют и другие функции. Так, в отдельных случаях они не столько уменьшают износ, сколько упорядочивают его, не допуская задира, заедания и заклинивания трущихся поверхностей. Смазки препятствуют прониканию к трущимся поверхностям агрессивных жидкостей, газов и паров, а также абразивных материалов (пыли, грязи и т. п.). Практически все смазки выполняют защитные функции, предотвращая коррозию металлических поверхностей. Благодаря антифрикционным свойствам, смазки существенно уменьшают энергетические затраты на трение, что позволяет экономить мощность машин и механизмов.

Для защиты от коррозии металлических изделий, машин и оборудования при их транспортировании и длительном хранении применяют специальные **консервационные** смазки. Наряду с консервационными смазками вырабатывают рабоче-консервационные, которые перед началом эксплуатации техники нет необходимости заменять на антифрикционные.

Для герметизации зазоров в механизмах и оборудовании, а также соединений трубопроводов и запорной арматуры применяют уплотнительные смазки, причем смазки обладают лучшими герметизирующими свойствами, чем масла.

Иногда к смазкам предъявляют специальные требования, например: повышать коэффициент трения, выполнять роль изоляционных или токопроводящих материалов, обеспечивать работу узлов трения в условиях радиации, глубокого вакуума и т. п.

Такие смазки относят к группе смазок специального назначения. Основные условия и объекты применения смазок:

– открытые и негерметизированные узлы трения, труднодоступные узлы трения;

– механизмы, расположенные под переменным углом к горизонту;

– узлы трения, где невозможна частая смена смазочного материала;

– переменный скоростной режим эксплуатации машин, вынужденный контакт узла трения или защищаемой поверхности с водой либо агрессивными средами;

– условия резко изменяющегося температурного режима, герметизация подвижных уплотнений, сальников и резьбовых соединений;

– длительная консервация машин, оборудования, приборов и металлических изделий;

– необходимость упростить конструкцию, уменьшить массу и размер смазываемых устройств.

Для обеспечения перечисленных условий только 14 % смазок расходуется для консервации и 2 % для герметизации. Остальные смазки используют для уменьшения трения и износа трущихся деталей в качестве антифрикционных смазочных материалов.

Смазки это трехкомпонентные коллоидные системы, содержащие дисперсионную среду - жидкую основу (70 – 90 %), дисперсную фазу - загуститель (10 – 15 %), модификаторы структуры и добавки - присадки, наполнители (1 – 15 %).

В качестве дисперсионной среды смазок используют масла нефтяного и синтетического происхождения, реже их смеси. К синтетическим маслам относятся кремнийорганические жидкости - полисилоксаны, сложные эфиры, полигликоли, фтор- и хлорорганические жидкости.

Загустителями служат соли высокомолекулярных жирных кислот - мыла, твердые углеводороды (церезины, петролатумы).

По сравнению с маслами смазки обладают следующими достоинствами:

– малый удельный расход (в сотни раз меньший);

– более продолжительный период «межсмазочных» стадий;

– значительно меньшие эксплуатационные затраты при обслуживании техники. Затраты на смазки в себестоимости автомобиля составляют сотые доли процента, а экономия от эксплуатационных расходов при использовании высококачественных смазок исчисляются процентами;

– хорошие удерживание на наклонных и вертикальных поверхностях, отсутствие выдавливания из узлов трения под действием значительных нагрузок;

– высокая смазочная способность, т.е. лучшие показатели противоизносных и противозадирных свойств (особенно при больших нагрузках);

– высокая герметизация узлов трения;

– лучшая защита металлических поверхностей от коррозионного воздействия внешней среды.

К недостаткам смазок следует отнести:

– отсутствие отвода тепла от смазываемых деталей;

– более сложная система подачи пластичного смазочного материала к узлу трения;

– низкая химическая стабильность мыльных смазок, что приводит к их повышенному окислению и ухудшению основных эксплуатационных свойств.

Многообразие свойств пластичных смазок позволяет применять их для различных целей в разнообразных условиях эксплуатации машин и механизмов. По назначению смазки подразделяют на:

1) антифрикционные – для снижения трения и износа деталей машин и механизмов (солидол, литол);

2) консервационные – для предохранения металлических изделий от коррозии;

3) уплотнительные – для герметизации трущихся поверхностей, сальников, щелей, зазоров оборудования;

4) специального назначения.

В процессе изготовления смазок контролируют показатели, определяющие воспроизводимость их свойств–пенетрацию и температуру каплепадения. По содержанию в смазках воды, свободных щелочей, кислот и механических примесей определяют их пригодность к применению. Для смазок выделяют показатели качества, обязательные для всех видов и обязательные для отдельных видов. К первым относят внешний вид, содержание воды и механических примесей, испытание на коррозию; ко вторым – температуру каплепадения, предел прочности, вязкость, коллоидную стабильность, механическую и химическую стабильность, термоупрочнение, испаряемость, содержание органических водорастворимых кислот и свободной щелочи, показатель защитных (от коррозии), противоизносных и противозадирных свойств, адгезию (липкость) и растворимость в воде.

Смазки занимают промежуточное положение между жидкими и твердыми смазочными материалами. Они представляют собой структурированные коллоидные системы, и их свойства зависят, прежде всего, от особенностей трехмерного структурного каркаса, образующегося из дисперсной фазы, который в своих ячейках удерживает относительно большое количество (80–90%) дисперсионной среды. Устойчивость структурированной системы зависит от прочности структурного каркаса, сил взаимодействия между его отдельными частицами и между элементами структурного каркаса и дисперсионной средой на границе раздела фаз, числа контактов частиц каркаса в единице объема, электростатических свойств, критической концентрации ассоциации различных мыл и другие коллоидно-химические факторы.

На устойчивость структурированной системы влияют физико-химические свойства материала, из которого построен каркас, химическая природа окружающей его среды и наличие поверхностно-активных веществ, обусловливающих размеры и форму элементов структурного каркаса, а также энергию связей в этой системе.

Смазки выделяют в особый класс реологических тел, для которых характерно сочетание хрупкости, обусловленной разрывом жестких связей в каркасе, и пластичности – способности давать неограниченно большие деформации без потери сплошности (течь подобно жидкости) за пределами критической нагрузки. Значение этой нагрузки зависит главным образом от прочности структурного каркаса, а вязкость дисперсионной среды, как правило, играет относительно небольшую роль.

Ассортимент смазок включает более 200 наименований, наиболее широко известные из которых : солидол, литол, консталин, ЦИАТИМ, ВНИИНП.

6.9 Ингибиторы коррозии

Основными компонентами защитных нефтепродуктов являются маслорастворимые ингибиторы коррозии. Это – химические соединения или их смеси, которые при малых концентрациях способны предотвращать либо снижать скорость электрохимической коррозии металла в системе электролит – нефтепродукт – металл. Ингибиторы коррозии являются поверхностно-активными веществами; их подразделяют на водорастворимые, водомаслорастворимые и маслорастворимые соединения. Существует взаимосвязь между химическим строением ПАВ-ингибитором коррозии, поверхностной активностью на границе с воздухом, водой и металлом с их защитной эффективностью.

На основании изучения объемных и поверхностных свойств маслорастворимых ингибиторов коррозии предложено разделить их на ингибиторы хемосорбционного и адсорбционного (экранирующего) действия. В свою очередь ингибиторы коррозии хемосорбционного действия подразделяют на ингибиторы анодного действия (доноры электронов) и ингибиторы катодного действия (акцепторы электронов

Пленкообразующие ингибированные нефтяные составы (ПИНС) образуют на металле так называемые смываемые защитные покрытия, т.е. покрытия, удаляемые нефтяными растворителями. По способу нанесения различают четыре вида ПИНС: С – нанесение из горючих органических растворителей, Т – нанесение из негорючих хлор- или фторорганических растворителей, d –нанесение в виде коллоидных водных растворов или эмульсий, h – использование в виде аэрозолей.

По областям применения ПИНС подразделяют на следующие группы.

Группа Д-1. Продукты этой группы предназначены для длительной наружной консервации металлических изделий, хранящихся на открытых площадках, для защиты стационарных крупногабаритных металлических конструкций, автотракторной, сельскохозяйственной и общей техники, трубопроводов, оборудования заводов и пр. Продукты с индексом «шасси» предназначены для дополнительной защиты подкузовной части легковых автомобилей на заводах-изготовителях, на станциях технического обслуживания автомобилей, находящихся в индивидуальном пользовании, а также для защиты наружных поверхностей грузовых автомобилей, днищ автобусов, сельскохозяйственной техники, строительных и дорожных машин и т.д.

К продуктам группы Д-1 относятся НГ-216А, НГ-222А (Д-1-С), Антикоррозин, МОПЛ-3 (Д-1-С-шасси). Они образуют на металле твердые или полутвердые пленки значительной толщины (до 500 мкм), обладающие высокими защитными свойствами и хорошей абразиво- и атмосферостойкостью.

Группа Д-2. Эти продукты имеют более широкую облает применения, чем составы группы Д-1. Их широко использую при хранении, транспортировании, периодической и постоянно эксплуатации практически всех видов

металлических изделий. Продукты этой группы –НГ-216Б, НГ-222Б, Ингибит-С. Кабинор; они образуют на металле более тонкие пленки (20 100 мкм), чем продукты группы Д-1.

ПИНС групп Д-1 и Д-2 часто содержат одинаковую композицию активного вещества и различаются только содержанием, а иногда и типом растворителя, например продукты НГ-216А НГ-222А (Д-1-С) и НГ-216Б, НГ-222Б (Д-2-С). Продукты марки А отличаются меньшим содержанием уайт-спирита.

Группа МЛ-1. Продукты этой группы предназначены для зашиты скрытых труднодоступных внутренних поверхностей металлических изделий, прежде всего скрытых поверхностен автомобильной техники: лонжеронов, порогов, стоек, внутренних поверхностей дверей, фар и т.д. Кроме того, составы группы МЛ -1 применяют для зашиты от коррозии труднодоступных поверхностей железнодорожных вагонов, сельскохозяйственной техники, скрытых профилей самолетов, где может скапливаться агрессивный электролит, для борьбы со щелевой коррозией для зашиты резьбовых соединений и сварных швов.

К продуктам группы МЛ-1 относятся Мовиль, НГ-222Б и МОПЛ-2; на металле они образуют мягкую пленку толщиной 20–50 мкм.

Группа МЛ-2. Назначение продуктов этой группы аналогично продуктам групп МЛ-1. Но составы группы МЛ-2 имеют повышенную тиксотропность и более высокую температуру каплепадения. Продукты группы МЛ-2 - НГМ-МЛ. Оремин. Мольвин-МЛ – используют на автомобилестроительных заводах (АвтоВАЗ, АЗЛК, ГАЗ и др.) для зашиты скрытых поверхностей кузова автомобиля на конвейере.

Группа «3». Эти продукты предназначены для защиты запасных частей, полуфабрикатов при межоперационном хранении металлического листа, проката, инструмента. Они образуют на металле мягкие консистентные или полужидкие масляные пленки толщиной 10–40 мкм. В качестве растворителя в составе НГ-216В, применяемого для консервации запасных частей, используют трихлорэтилен («3»-Т). В последние годы большое распространение получили составы этой группы, наносимые из водных сред («3»-d); к ним относятся составы ПГ-224 и Аквамин.

Вопросы для повторения материала по главе 6

1. Сформулируйте основные требования к смазочным материалам для машин и механизмов.
2. На какие группы разделяют смазочные материалы по составу и назначению?
3. Назовите основные особенности минеральных и синтетических смазочных материалов.
4. Дайте краткую характеристику понятию «Вязкостно-температурные свойства масел.
5. Какие основные присадки добавляют к смазочным материалам и для каких целей?
6. Дайте краткую характеристику трансмиссионным маслам. Их особенности и назначение.

7. Дайте краткую характеристику индустриальным маслам. Их особенности и назначение
8. Дайте краткую характеристику осевым маслам. Особенности их состава.
9. Дайте краткую характеристику пластичным смазкам. Особенности их применения, свойств, состава.
10. Назовите назначение и некоторые представители ингибиторов коррозии.

ГЛАВА 7. РАБОЧИЕ ЖИДКОСТИ

7.1 Рабочие жидкости для гидравлических систем

Общие требования и свойства. Основная функция рабочих жидкостей (жидких сред) для гидравлических систем – передача механической энергии от ее источника к месту использования с обеспечением изменения величины или направления приложенной силы. Гидравлический привод не может действовать без жидкой рабочей среды, являющейся необходимым конструкционным элементом любой гидравлической системы. В постоянном совершенствовании конструкций гидравлических приводов отмечаются следующие тенденции:

– повышение рабочих давлений и связанное с этим расширение верхних температурных пределов эксплуатации рабочих жидкостей;

– сокращение общей массы привода или увеличение отношения передаваемой мощности к массе, что обусловливает более интенсивную эксплуатацию рабочей жидкости.

С целью удовлетворения требований, продиктованных указанными тенденциями развития гидравлических приводов, современные рабочие жидкости для них должны иметь:

– оптимальный уровень вязкости в широком диапазоне температур;

– отличаться высоким антиокислительным потенциалом, а также термической и химической стабильностью, обеспечивающими длительную бессменную работу жидкости в гидравлической системе;

– защищать детали гидравлического привода от коррозии; обладать хорошей фильтруемостью;

– иметь необходимые антипенные свойства;

– характеризоваться высокой смазочной способностью, необходимым противозадирным и противоизносным потенциалом;

– быть совместимыми с резинами, эластомерами и другими уплотнительными материалами.

Большинство массовых сортов гидравлических масел вырабатывают на основе хорошо очищенных базовых компонентов, получаемых из рядовых нефтяных фракций с использованием современных технологических процессов экстракционной и гидрокаталитической очистки. Наряду с этим ряд низкозастывающих маловязких гидравлических масел получают глубокой сернокислотной очисткой (деароматизацией) легких фракций уникальных малопарафиновых нефтей нафтенового основания.

7.1.1 Система обозначений рабочих жидкостей.

Рабочие жидкости для гидравлических систем подразделяют на нефтяные, синтетические и водно-гликолевые. По назначению их делят в соответствии с областью применения:

– для летательных аппаратов, мобильной наземной, речной и морской техники;

– для гидротормозных и амортизаторных устройств различных машин;

– для гидроприводов, гидропередач и циркуляционных масляных систем различных агрегатов, машин и механизмов, составляющих оборудование промышленных предприятий.

Система обозначений гидравлических масел предусматривает буквенное обозначение МГ – минеральное гидравлическое, далее указывается класс вязкости и группа эксплуатационных свойств. Например МГ-15Б означает – масло гидравлическое, класс вязкости 15 (V_{40} = 13,5 – 26,5 мм^2/с), группы Б – содержит антиокислительную и антикоррозионную присадки. предназначено для средненапряженных условий работы.

Средневязкие гидравлические масла.

Масло веретенное АУ – хорошо очищенное нефтяное масло без присадок. Вырабатывают сернокислотной очисткой из малопарафинистых нефтей нафтенового основания. Это масло по ОСТ 38 01412 имеет низкую температуру застывания без использования при его производстве процесса депарафинизации. В силу высокого содержания нафтеновых углеводородов имеет низкий индекс вязкости. Масло АУ из малосернистых и сернистых парафинистых нефтей получают в процессах глубокой селективной очистки фенолом и глубокой депарафинизации. Применяют в гидравлических системах различных машин и механизмов в качестве рабочей жидкости. Обеспечивает работоспособность гидроприводов в диапазоне температур от минус 30 – 35 до плюс 90 – 100 °С (кратковременно до 125 °С).

Масло гидравлическое АУП (ОСТ 38–01364) вырабатывают из малопарафинистой нефти нафтенового основания глубокой сернокислотной очисткой. Содержит эффективные присадки против коррозии и окисления. Применяют в качестве рабочей жидкости в гидроприводах палубной техники морского транспорта, а также в качестве смазочного материала для узлов трения в различных агрегатах и механизмах корабельной техники.

Масло ЭШ для гидравлических систем высоконагруженных механизмов (ГОСТ 10363) – хорошо очищенная и глубоко-депарафинизированная фракция, в состав которой введена загущающая полимерная и депрессорная присадки. Применяют в качестве рабочей жидкости в гидравлических системах шагающих экскаваторов и других аналогичных машин. Работоспособно при давлении до 15 МПа и интервале температур – 45...+ 80 (100) °С.

Масло для механизмов наклона кузова вагонов-самосвалов (ОСТ 38–01150) – дистиллятное масло сернокислотной очистки из малопарафинистой нефти нафтенового основания, загущенное полимерной вязкостной присадкой. Вырабатывают масла марки А – арктическое и марки З – зимнее или всесезонное для умеренной климатической зоны. Применяют в гидравлических механизмах наклона кузовов вагонов-самосвалов и других транспортных машин, имеющих гидравлические системы подъема и опрокидывания кузовов.

7.2 Тормозные и амортизаторные жидкости

Тормозные и амортизаторные жидкости являются особой группой жидких рабочих сред для гидравлических систем. Первые из них предназначаются в качестве рабочей жидкости гидропривода тормозной системы автомобилей, вторые – в качестве жидкой среды в телескопических и рычажно-кулачковых амортизаторах автомобилей.

Тормозные жидкости должны отличаться хорошими смазочными свойствами, обладать химической и физической стабильностью в широком температурном интервале, быть инертными к металлам, резиновым и другим уплотнительным материалам.

Основные тормозные жидкости получают на базе растительных масел (чаще всего - касторового) или гликолей (двухатомных спиртов) Однако уже при температуре -20 °С касторовое масло выпадает в осадок в виде сгустков, что может нарушить нормальную работу тормозной системы. Поэтому не рекомендуется применять ТЖ на касторовой основе при температуре -20 °С и ниже. В случае использования растительных масел вторым компонентом обычно является один из жирных спиртов, как правило бутанол. Стремление к экономии натуральных жиров ведет к снижению в некоторых рецептурах доли касторового масла. В целях сохранения необходимого уровня вязкости изъятие части касторового масла компенсируют введением загущающих вязкостных присадок (например, винипола). Широко распространенными тормозными жидкостями являются смесевые продукты БСК, ГТЖ-22, ГТЖ-22М, «Нева», «Томь» и др. Для тормозной жидкости на касторовой основе опасно обводнение. При попадании воды касторовое масло выпадает в осадок. Это явление возникает и при смешивании жидкостей на касторовой и гликолевой основе.

На гликолевой основе выпускаются тормозные жидкости ГТЖ-22М, «Нева», ФЭБ «Томь», «Роса». Для придания хороших защитных и смазывающих свойств в эти жидкости добавляют антикоррозионные и противоизносные присадки. Температурный интервал работоспособности широкий.

Одной из наиболее важных и отличительных характеристик тормозных жидкостей, применяемых всесезонно, является показатель морозостойкости (или стабильности на холоде). По этому показателю регламентируют выдержку тормозной жидкости в течение определенного времени и при определенной низкой температуре без заметного расслоения (температура и время выдержки, как правило, указаны в ТУ на товарный продукт).

Жидкости на гликолевой основе ядовиты, токсичны и огнеопасны. При эксплуатации необходимо исключить попадание в любую тормозную жидкость нефтепродуктов: это снижает их качество и разрушает резиновые изделия.

Амортизаторная жидкость АЖ-170 – композиция полиэтилсилоксанов с хорошо очищенным нефтяным маслом. Применяют в гидравлических амортизаторах и других агрегатах, работающих в интервале температур –60 ... + 130 °С

Жидкость тормозная «Нева» (ТУ 6-01-1163) - сложная композиция на основе этилкарбитола с добавлением присадок, вязкостной (загущающей) и антикоррозионной. Токсична и огнеопасна. Предназначена в качестве рабочей среды для гидравлической системы привода тормозов и сцеплений автомобилей всех марок при температуре окружающего воздуха -50... +50 °С.

Жидкость тормозная «Томь» (ТУ 6-01-1276) состоит из этилкарбитола, боратов, вязкостной и антикоррозионной присадок. Назначение такое же, как и жидкости «Нева».

Жидкость тормозная «Роса» (ТУ 6-05-221-569) – высокотемпературная гидротормозная жидкость, представляющая собой композицию на основе борсодержащих олигомеров алкиленоксидов, в которую введены антиокислительная и антикоррозионная присадки. Используют в тормозных гидравлических системах различных автомобилей в диапазоне температур окружающей среды –50... + 50 °С.

Гидротормозная жидкость БСК (ТУ 6-101533) – смесь равных частей касторового масла и бутанола. За счет органического красителя окрашена в оранжево-красный цвет. Применяют для гидропривода тормозных систем и сцеплений грузовых и легковых автомобилей, кроме автомобиля «Жигули». Рекомендована для эксплуатационных условий с температурами не ниже минус 20 °С, т. е. в зонах умеренного климата.

В таком же относительно узком температурном диапазоне и также ограниченно могут применяться другие гидротормозные жидкости на основе касторового масла: **АСК** – с изопентанолом и **ЭСК** – с этанолом.

7.3 Технические жидкости

7.3.1 Смазочно-охлаждающие технологические средства

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) являются обязательным элементом большинства технологических процессов обработки материалов резаньем и давлением. Точение, фрезерование, сверление, шлифование и другие процессы обработки резанием сталей, чугунов, цветных металлов и сплавов, неметаллических конструкционных материалов, штамповка и прокатка металлов характеризуется большими статическими и динамическими нагрузками, высокими температурами, воздействием обрабатываемого материала на режущий инструмент, штамповочное и прокатное оборудование. В этих условиях основное назначение СОЖ - уменьшить температуру, силовые параметры обработки и износ режущего инструмента, штампов, обеспечить удовлетворительное качество обработанной поверхности. Помимо этого, **СОЖ** должны отвечать гигиеническим, экологическим и другим требованиям, обладать комплексом антикоррозионных, моющих, антимикробных и других эксплуатационных свойств. Применение **СОЖ** при обработке металлов резанием и давлением позволяет повышать производительность оборудования,

точность и чистоту обработки, снизить брак, улучшить условия труда и в ряде случаев сократить число технологических операций.

Современные **СОЖ** для обработки металлов - это сложные многокомпонентные системы органических и неорганических веществ. В промышленных масштабах производятся масляные **СОЖ**, эмульсолы, синтетические и полусинтетические СОЖ.

Масляные СОЖ представляют собой высокоочищенные минеральные масла вязкостью 2 – 40 $мм^2/с$ при 50 $^0С$ без присадок или с присадками, различного функционального назначения. Наиболее часто встречаются следующие присадки:

- присадки для снижения коэффициента трения, типа хлорпарафина и сульфированных жиров;
- противоокислительные присадки типа алкилзамещенных фенолов;
- антикоррозионные присадки типа бензотриазола, сульфоната кальция;
- антитуманные присадки на основе различных полимеров.

Эмульсолы ("растворимые масла") представляют собой подобранные специальным образом (сбалансированные) смеси минеральных масел, эмульгаторов, ингибиторов коррозии и других компонентов.

Как правило, они содержат 50 – 85 % нефтяной основы, а в качестве эмульгаторов - мыла жирных кислот, сульфонаты и оксиэтилированные жирные спирты. Кроме того, они могут содержать биоциды для повышения микробоустойчивости и алканоламины для увеличения резерва щелочности.

Эмульсии на основе растворимых масел обладают лучшими охлаждающими свойствами по сравнению с масляными СОЖ, более дешевы, одноко не лишены недостатков. В частности, они могут образовывать трудноудаляемые отложения на оборудовании и инструменте, имеют незначительный срок службы и подвержены воздействию микроорганизмов, истощающих эмульгаторы и ингибиторы коррозии. Как правило, усложнение рецептур, повышение качества используемого сырья частично позволяют решить эксплуатационные проблемы, но это одновременно затрудняет утилизацию СОЖ.

Синтетические СОЖ не содержат в своем составе минеральных масел.

Существуют две группы синтетических СОЖ - на основе водорастворимых полимеров и на основе композиций ПАВ. Все они имеют наилучшие охлаждающие свойства, особенно эффективны при высоких скоростях резания. Поскольку синтетические СОЖ не содержат масел, то они не образуют туман в зоне резания. Отсутствие эмульгаторов способствуют отторжению посторонних масел при утечках гидросистем. К недостаткам можно отнести слабую смазывающую способность, склонность к пенообразованию и способность образовывать липкие осадки на станках и оборудовании, агрессивность к лакокрасочным покрытиям и резино-техническим изделиям.

В составе синтетических СОЖ могут входить сополимеры окиси этилена или пропилена, амиды, органические эфиры жирных и борной кислот, пластификаторы, комплексоны, биоциды, пеногасители и т.п.

Полусинтетические СОЖ занимают промежуточное положение между эмульсолами и синтетическими жидкостями. Содержание минеральных масел в таких концентратах составляет 10 – 30 %. Эти жидкости могут содержать в большом количестве органические и неорганические вещества: алканоламины, бораты, мыла жирных кислот, фосфаты, амиды, спирты, смачиватели и биоциды. Такие составы образуют прозрачные микроэмульсии, обладают хорошими смазочными и антикоррозионными свойствами и длительным сроком службы. Однако полусинтетические жидкости имеют большую склонность к пенообразованию и недостаточно устойчивы в жесткой воде. Для устранения этих недостатков требуется введение в состав комплексообразователей для умягчения воды, например, трилона Б, с одной стороны, и пеногасителей, с другой.

7.3.2 Охлаждающие жидкости

Часть тепла, выделяющегося при сгорании топлива в двигателе, идет на нагрев камер сгорания и цилиндров двигателя. При очень высоких температурах стенок камер сгорания теряется мощность двигателя вследствие ухудшения наполнения цилиндров, ухудшаются условия смазывания, появляется детонация, и другие нежелательные явления. Чтобы предотвратить перегрев деталей двигателя их охлаждают. В качестве охлаждающих агентов в двигателях используют воздух или жидкости. Наибольшее распространение получили жидкостные системы охлаждения.

Для обеспечения нормальной работы всей системы, к охлаждающей жидкости предъявляют ряд требований. Жидкость должна иметь высокие теплоемкость и теплопроводность, чтобы эффективно отводить тепло, она не должна замерзать и кипеть при всех рабочих температурах двигателя; не воспламеняться, не вспениваться, не вызывать коррозии металлов и сплавов и не разъедать резиновых шлангов и соединений системы охлаждения.

В процессе применения охлаждающие жидкости контактируют с различными конструкционными материалами. Детали двигателей и системы охлаждения (радиаторы насосы и др.) изготавливают из черных и цветных металлов и их сплавов (алюминий, медь, латунь и др.). В системе охлаждения используют также резиновые соединительные и уплотнительные детали.

Исходя из назначения и условий применения, охлаждающие жидкости в автомобильных двигателях должны удовлетворять следующим требованиям:

- иметь большую теплоемкость и хорошую теплопроводность;
- иметь высокую температуру кипения и теплоту испарения;
- обладать низкой температурой кристаллизации;
- иметь малый коэффициент объемного расширения;
- обладать подвижностью (малой вязкостью) в диапазоне температур от – 70 до +100 °С;
- иметь термическую стабильность и не образовывать отложении (накипи) в системе охлаждения;

– не вызывать коррозии металлов и не разрушать резиновые детали системы охлаждения;

– не вспениваться в процессе работы;

– быть дешевыми, безопасными в пожарном отношении, биологически и экологически нейтральными.

Для охлаждения двигателей применяют различные жидкости. В теплое время года, когда температура наружного воздуха выше 0 °С, возможно применение в качестве охлаждающей жидкости чистой (желательно дистиллированной) воды. При температурах ниже 0 °С допустимо применять только жидкости, имеющие низкую температуру замерзания.

7.3.3 Вода как охлаждающая жидкость

Вода обладает наибольшей охлаждающей способностью, имеет самую высокую теплоемкость (4,19 кДж/кг×°С), большую теплопроводность, небольшую вязкость (V20 = 1 мм^2/с), большую теплоту испарения, она пожаробезопасна, не ядовита, дешева и др.

Однако вода обладает и существенными недостатками, затрудняющими ее применение в качестве охлаждающей жидкости. При 0 °С она замерзает со значительным увеличением объема (примерно на 10 %). Это может вызвать разрушение (размораживание) системы охлаждения при температурах окружающего воздуха ниже 0 °С, так как при этом на стенки блока цилиндров действует давление до 2500 МПа.

Вода имеет сравнительно низкую температуру кипения, поэтому рабочая температура ее в открытой системе охлаждения не должна превышать 90 °С При более высоких температурах вода интенсивно испаряется. В разреженной атмосфере температура кипения воды понижается, поэтому в горных районах с увеличением высоты допустимая предельная температура воды в радиаторе понижается

При использовании воды в качестве охлаждающей жидкости в системе охлаждения активно образуется накипь, что обусловлено наличием в воде минеральных примесей и растворенных солей. Теплопроводность накипи приблизительно в 100 раз меньше, чем стали, поэтому обильная накипь нарушает тепловой режим работы двигателя вплоть до перегрева и связанных с ним аварийных поломок.

Количество растворенных в воде солей определяет жесткость воды. За единицу измерения жесткости принимают миллиграмм-эквивалент (мг-экв.). 1 мг-экв. соответствует содержанию в 1 л воды 20,04 мг ионов Са или 12,16 мг ионов Mn. Жесткая вода содержит более 6 мг-экв. в 1 л, вода средней жесткости – 3 – 6 мг-экв. в 1 л, мягкая вода – до 3 мг-экв. в 1 л. Очевидно, что мягкая вода образует меньше накипи, поэтому применять ее в системе охлаждения целесообразнее. Как правило, мягкой является атмосферная вода – дождевая или снеговая.

Применение воды в системе охлаждения зимой усложняет эксплуатацию автомобилей. Приходится расходовать дополнительное количество топлива для

периодического прогрева двигателя во время остановок, сливать воду при хранении автомобиля на открытой площадке и вновь заливать ее перед пуском двигателя.

7.3.4 Низкозамерзающие охлаждающие жидкости

При эксплуатации современных автомобилей для охлаждения двигателей применяют низкозамерзающие жидкости, объединенные общим названием «антифризы». Наибольшее распространение имеют гликолевые низкозамерзающие жидкости, представляющие собой смеси этиленгликоля с водой. Реже встречаются жидкости, изготовленные на основе пропиленгликоля, смешивать которые с этиленгликолевыми нельзя.

Этиленгликоль – маслянистая желтоватая жидкость без запаха, имеющая температуру кристаллизации -11,5 °С и кипения +197 °С. С водой этиленгликоль образует так называемый эвтектический раствор, температура кристаллизации отдельных компонентов которого выше температуры кристаллизации раствора, состоящего из этих компонентов. Смешивая в различных пропорциях этиленгликоль с водой, можно получить смеси с температурой замерзания от 0 до –75 °С (при концентрации этиленгликоля около 66,7 %). С увеличением содержания этиленгликоля температура кристаллизации смеси повышается.

Состав низкозамерзающих этиленгликолевых охлаждающих жидкостей определяют по их плотности ареометром либо гидрометром, у которого вместо шкалы плотности имеется двойная шкала, одновременно показывающая содержание этиленгликоля (в процентах) и температуру кристаллизации антифриза.

В процессе эксплуатации автомобиля плотность этиленгликолевого антифриза может меняться как в большую, так и в меньшую сторону, что приводит к изменению температуры замерзания охлаждающей жидкости. Для приведения плотности антифриза к нормируемым показателям состав смеси корректируют путем добавления воды или этиленгликоля.

При нагревании этиленгликоль и его водные растворы сильно расширяются. Для предотвращения выброса жидкости из системы охлаждения ее обычно заполняют на 92 – 94 % от общего объема.

Этиленгликолевые смеси (антифризы) агрессивны по отношению к металлам и резине, что вызывает необходимость применения соединительных шлангов из специальной резины. Для уменьшения агрессивности в состав антифризов вводят присадки.

Ассортимент низкозамерзающих охлаждающих жидкостей. Отечественная промышленность выпускает следующие низкозамерзающие охлаждающие жидкости для автомобильных двигателей: «Антифриз», «Тосол» и «Лена» в виде концентрата и готового продукта с различной температурой замерзания.

Присадки, содержащиеся в «Тосоле», в процессе эксплуатации двигателя распадаются, и качество жидкости ухудшается. Установлено, что «Тосол»

надежно работает 2 года, а при интенсивной эксплуатации автомобиля – в течение 60 тыс. км пробега, после чего подлежит замене.

За рубежом антифризы также выпускаются как в виде концентратов, так и в виде готовых продуктов.

Концентрат MANNOL Antifreeze (SCT, Германия) на этиленгликолевой основе предназначен для круглогодичного использования в любых системах охлаждения. Жидкость предохраняет систему охлаждения от замерзания до температуры –75 °С, коррозии и накипи, не вспенивается, нейтральна к металлам и резиновым уплотнениям. Идеально работает в системах охлаждения автомобилей, оснащенных кондиционерами.

Обратите внимание! Концентрат MANNOL Antifreeze не рекомендуется разбавлять в пропорциях менее 40 и более 70 %.

Антифриз Kuhlerfrostschutz (JB GERMAN OIL, Германия) на основе этиленгликоля обладает морозостойкостью до –53 °С и содержит ингибиторы коррозии, которые обеспечивают защиту всех конструкционных материалов, используемых в двигателе. Антифриз удовлетворяет требованиям производителей автомобилей Mercedes-Benz, BMW, Porsche, General Motors, MAN и других.

Концентрат охлаждающей жидкости Anti-frost (BP Великобритания) на основе моноэтиленгликоля предназначен для круглогодичного применения в бензиновых и дизельных двигателях легковых и грузовых автомобилей. Состав не содержит нитритов, аминов или фосфатов. При содержании концентрата от 25 до 50 % (по объему) диапазон температур замерзания антифриза соответственно составляет от –12 до –38 °С. Концентрация препарата 25 % является минимальной, так как при меньшем количестве препарата не обеспечивается должная защита системы охлаждения от коррозии. В качестве оптимального рекомендуется соотношение концентрата и воды 1:1. Состав имеет спецификации и одобрения: SAE J-1034 (USA), ASTM D-3306 (USA), NF R 15-601 (France), ONORM V5123 (Austria), BMW, MB 325.2, Opel.

Состав рекомендуется регулярно менять в соответствии с инструкциями заводов-изготовителей автомобилей.

Антифриз Texaco Havoline Extended Life Antifreeze/Coolant (Texaco Havoline, США) эффективно предохраняет системы охлаждения от замерзания зимой и от закипания летом.

Антифриз: имеет температуру кипения 108 °С в открытой системе охлаждения и 129 °С в герметичных системах, работающих под давлением; не склонен к превращению в гель и образованию абразивных частиц в системе охлаждения; обеспечивает долговременную противокоррозионную защиту всех конструкционных материалов системы охлаждения, включая высокотемпературную защиту алюминия; гарантирует срок эксплуатации без замены состава в течение 5 лет или 250 тыс. км пробега автомобиля.

Антифриз при разбавлении водой образует низкозамерзающую жидкость. При объемном соотношении антифриза и воды (в процентах) образуются смеси, имеющие следующие температуры замерзания: –22 °С (антифриза –35, воды –65); –27 °С (антифриза –40, воды –60); –34 °С (антифриза –45, воды –55);

–40 °С (антифриза –50, воды –50); –50 °С (антифриза –60, воды –40); –69 °С (антифриза –70, воды –30).

Состав рекомендован производителями автомобилей Chrysler, Ford, General Motors, MAN, BMW, Mercedes-Benz, Mack, Renault и другими.

Рекомендации по применению низкозамерзающих охлаждающих жидкостей. В систему охлаждения двигателя следует заливать только жидкости, указанные заводом-изготовителем автомобиля (двигателя) в инструкции по его эксплуатации.

Не следует смешивать между собой антифризы разных марок, даже имеющие одну основу, так как в них могут содержаться не совместимые друг с другом присадки.

По мере «старения» (выработки присадок) низкозамерзающие охлаждающие жидкости меняют внешний вид: они мутнеют, в них появляются осадки, меняется первоначальный цвет. Так, антифриз из желтого превращается в мутно-белый, а «Тосол» – из голубого сначала в зеленый, а затем в мутно-желтоватый. При явном изменении цвета и помутнении охлаждающую жидкость следует слить, промыть систему охлаждения чистой водой и залить свежую жидкость.

Этиленгликоль – сильный пищевой яд, поэтому после контакта с охлаждающей жидкостью необходимо тщательно вымыть руки с мылом. Специальных мер защиты кожи и дыхательных путей при работе с низкозамерзающими жидкостями не требуется.

Низкозамерзающие жидкости имеют более высокую текучесть, чем вода, поэтому соединения патрубков охлаждающей системы двигателя должны обладать достаточной надежностью, обеспечивающей герметичность.

При работе двигателя из системы охлаждения в первую очередь испаряется вода, поэтому при естественном понижении уровня охлаждающей жидкости (без учета утечек) добавлять в нее следует воду, лучше дистиллированную. Следует помнить, что температура замерзания антифриза повышается не только при недостаточной, но и при избыточной концентрации этиленгликоля в составе раствора.

7.3.5 Хладагенты

Холодильный агент (хладагент) — рабочее вещество холодильной машины, которое при кипении и в процессе изотермического расширения отнимает теплоту от охлаждаемого объекта и затем после сжатия передаёт её охлаждающей среде за счёт конденсации.

Международный стандарт (МС) ИСО 817 «Органические хладагенты» предусматривает цифровые обозначения хладагентов в технической документации на холодильное оборудование, хладагенты, масла, тару для транспортирования хладагентов и масел, приборы автоматики, контроля и сигнализации холодильного оборудования и терминологию холода.

Стандарт допускает несколько обозначений хладагентов: условное (символическое), торговое название (марка), химическое название, химическая

формула. При этом условное обозначение хладагентов является предпочтительным и состоит из символа R и определяющего числа. Например: хладон-12 имеет обозначение R12, хладон-22 — R22 таблица 7.1.

Таблица 7.1 – Список некоторых органических и неорганических хладагентов

Условное обозначение	Химическое название	Химическая формула
Органические хладагенты		
R10	Тетрахлорметан	CCl_4
R11	Фтортрихлорметан	$CFCl_3$
R12	Дифтордихлорметан	CF_2Cl_2
R22	Дифторхлорметан	CHF_2Cl
R50	Метан	CH_4
R290	Пропан	$CH_3CH_2CH_3$
R1150	Этилен	$CH_2=CH_2$
R1270	Пропилен	$CH_2=CH-CH_3$
Неорганические хладагенты		
R717	Аммиак	NH_3
R718	Вода	H20
R729	Воздух	-
R744	Двуокись углерода	CO_2

Хладоны (фреоны) — техническое название группы насыщенных алифатических фторсодержащих углеводородов, применяемых в качестве хладагентов. Кроме атомов фтора хладоны могут содержать атомы хлора или брома. Название «фреон» фирмы DuPont (США) в течение многих лет использовалось в литературе как общетехнический термин для хладагентов. В Республике Беларусь укоренился термин «хладоны».

К хладагентам предъявляются термодинамические (минусовую температуру кипения при атмосферном давлении, низкое давление конденсации, высокую объемную холодопроизводительность, высокий коэффициент теплопроводности и теплопередачи), физико-химические (малая плотность и вязкость, обеспечивающие незначительное сопротивление хладагента при циркуляции в агрегате; химическая пассивность к металлам, материалам изоляции обмоточных проводов электродвигателя; химическая стойкость; негорючесть; малая способность проникать через неплотности; способность растворять воду и т.д.), физиологические (быть безвредными для здоровья человека) и экономические требования.

Помимо перечисленных рабочее вещества абсорбционных холодильников должны отвечать дополнительным требованиям: образовывать между собой растворы и обладать разными температурами кипения (вещество с более низкой температурой кипения является хладагентом, с более высокой — абсорбентом.

На сегодняшний день существует три типа хладагентов:

1) хлорфторуглероды (CFC), обладающие самым высоким потенциалом истощения озона. Хладагенты этого типа включают: R-11, R-12, R-13, R-500, R-502 и R-503.

2) гидрохлорфторуглероды (HCFC), например, R-22. Содержание атомов водорода в HCFC приводит к более короткому времени существования этих хладагентов в атмосфере по сравнению с CFC, в результате - меньшее влияние на истощение озонового слоя.

3) гидрофторуглероды (HFC), которые вообще не содержат хлора. Они не разрушают озоновый слой и имеют короткий период жизни в атмосфере. HFC считаются долгосрочными альтернативными заменителями CFC и HCFC для большинства холодильных систем.

В компрессионных холодильниках хладагентом служит хладон R-134a и др. В абсорбционных холодильниках используют два рабочих вещества: хладагент R717 — аммиак и абсорбент R718 — воду.

Аммиак (R717) — газ с резким удушливым запахом, вредный для здоровья человека. Газ без цвета, допустимая концентрация в воздухе 0,02 мг/дм^3 (0,0028% по объему). В соединении с воздухом при концентрации 16:26,8% (по объему) и наличии открытого пламени аммиак взрывоопасен.

Пары аммиака легче воздуха, он хорошо растворяется в воде (один объем воды может растворить 700 объемов аммиака, что исключает замерзание влаги в системе). На черные металлы аммиак практически не действует, но вступает в реакции с медью и ее сплавами. Поэтому холодильные агрегаты абсорбционного типа изготовляют только из стали.

Озонобезопасные хладагенты. В 1987 году в Монреале всеми индустриальными государствами был подписан международный протокол о постепенном сокращении, а затем и полном прекращении выпуска озоноопасных хладагентов. Но проблема продолжала обостряться, и в ноябре 1992 года в Копенгагене на очередной встрече стран-участниц Монреальского протокола была принята более жесткая редакция этого документа и установлены следующие сроки запрета производства и применения озоноразрущающих хладагентов: R-11, R-12, R-502 - полное прекращение производства 1 января 1996 года, R-22 - в силу меньшей экологической опасности полное прекращение к 2030 году.

На данный момент, на постсоветском пространстве жесткого запрета на использование R-22 нет, хотя в европейском союзе он запрещен к использованию.

Сегодня в бытовых холодильниках чаще всего используются различные смеси и хладоагент R-134a ($C_2H_2F_4$), а в промышленных — хладагенты R507, R717, R-407C и их аналоги. R134a не воспламеняется во всем диапазоне температур эксплуатации. Пар R134a разлагается под влиянием пламени с образованием отравляющих и разряжающих соединений, таких как фтороводород.

В соответствии со степенью воздействия на озоновый слой хладонов делят на следующие группы (таблица 7.2).

Таблица 7.2 – Классификация фреонов (хладонов) по степени воздействия на озоновый слой

Группа	Класс соединений	Фреоны (хладоны)	Воздействие на озоновый слой
А	Хлорфторуглероды (CFC)	R11, R12, R13, R111, R112, R113, R114, R115	Вызывают истощение озонового слоя
	Бромфторуглероды	R12B1, R12B2, R113B2, R13B2, R13B1, R21B1, R22B1, R114B2	
В	Хлорфторуглеводороды (HCFC)	R21, R22, R31, R121, R122, R123, R124, R131, R132, R133, R141, R142, R151, R221, R222, R223, R224, R225, R231, R232, R233	Вызывают слабое истощение озонового слоя
С	Фторуглеводороды (HFC)	R23, R32, R41, R125, R134, R143, R152, R161,R227, R236, R245, R254	Озонобезопасные фреоны (хладоны)
	Фторуглероды (перфторуглеводороды) (CF)	R14, R116, R218, RC318	

Вопросы для повторения материала по главе 7

1. Какие требования предъявляют к рабочим жидкостям для гидросистем и какие материалы используют?
2. Назовите основные марки, состав и свойства тормозных жидкостей.
3. Что называют СОТС и СОЖ? Назовите основные требования к ним.
4. Назовите основные типы СОЖ и материал, применяемые для их приготовления.
5. Чем отличаются охлаждающие жидкости от СОЖ.
6. Дайте краткую характеристику воды, как охлаждающей жидкости.
7. Дайте краткое определение низкозамерзающим жидкостям, назовите состав, свойства.
8. Дайте краткое определение хладагентам, укажите основные требования к веществам. Приведите пример озонобезопасных хладагентов.

ГЛАВА 8. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Полимеры (от греческих слов poly – много и meros – доля, часть) – вещества, макромолекулы которых состоят из многочисленных элементарных звеньев (мономеров) одинаковой структуры. Молекулярная масса их составляет от 5000 до 1млн, а у обычных низкомолекулярных веществ исчисляется десятками или сотнями единиц. Простейшей моделью макромолекулы является нить с насаженными бусинками, причем эта нить находится в запутанном состоянии.

Производство полимерных материалов принадлежит к числу наиболее бурно развивающихся отраслей промышленности. Полимерные материалы из заменителей превратились в незаменимые материалы, используемые во многих областях техники и производстве предметов бытового назначения. Без использования полимерных материалов не могут существовать в современном виде электро- и радиотехника, авиа- и строительная техника, химическая промышленность, приборостроение и сельское хозяйство.

Элементарные структурные звенья макромолекул соединяются между собой химическими связями, образуя длинные линейные или разветвленные цепи, пространственные структуры. Длина цепи макромолекул в несколько тысяч раз больше их поперечного сечения, поэтому макромолекулам свойственна гибкость. Гибкость – одна из отличительных особенностей полимеров. Атомы, входящие в основную цепь, связаны прочной химической связью (ковалентной).

От химической структуры элементарных звеньев, количества звеньев в макромолекулах зависят свойства полимеров.

8.1 Классификация и свойства полимеров

По происхождению полимеры могут быть природного происхождения (целлюлоза, натуральная шерсть, натуральный каучук белки, полисахариды, крахмал, графит, слюда, асбест и др.), а также могут быть синтезированы из мономеров. Однако ведущей группой являются синтетические полимеры. Полимеры, полученные синтетическим путем, в зависимости от природы мономеров и условий синтеза могут быть жесткими (пластики) и эластичными (эластики). Так, например, на основе акриловой кислоты можно получить органическое стекло и акриловые каучуки. Многие полимеры (капрон, лавсан, нитрон и др.) применяются для изготовления волокон, получаемых при продавливании растворов или расплавов полимеров через фильеры и вытяжке образующихся нитей (подобно стекловолокну).

Широкое применение определяется их ценными физическими и химическими свойствами. Для органических ВМС и пластмасс на их основе характерна низкая плотность (от 0,9 до 2,3 г/см^3). Поэтому пластмассы обладают наибольшей среди конструкционных материалов прочностью

(отнесенной к величине плотности). Для некоторых отраслей техники этот показатель очень важен, например, в авиа- и ракетостроении. Некоторые полимеры, обладающие кристаллической структурой, при вытяжке (ориентации) способны увеличивать прочность на разрыв, имеют высокую температуру плавления, морозостойки, гибки. Такие полимеры (полиамиды, полиуретаны, полиолефины и др.) применяются для изготовления синтетических волокон. Способность полимеров при нагревании переходить в вязкотекучее состояние и состояние пластического течения используется при их переработке в изделия (литье под давлением, экструзия, прессование). Многие полимеры обладают высокой химической стойкостью. Некоторые из них - полиолефины, фторопласты, ПВХ и др., отличаясь исключительной стойкостью к кислотам, щелочам и др. агрессивным средам, находят применение в химическом машиностроении.

Полимеры имеют высокие диэлектрические свойства. Сочетание хороших диэлектрических показателей, сохраняющихся в широком интервале температур, с механической прочностью делают многие полимеры ценнейшими конструкционными и изоляционными материалами в электротехнике, радиотехнике и т.п. Полимеры имеют низкую теплопроводность (в 70 – 220 раз меньше, чем теплопроводность стали), что позволяет использовать их в качестве теплоизоляторов.

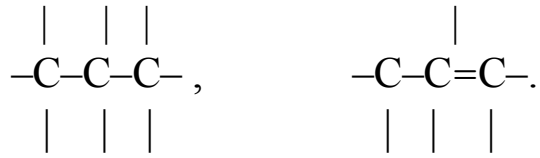
Полимеры имеют вместе с тем и недостатки, которые необходимо учитывать при использовании. Важный недостаток - низкая теплостойкость. Лишь отдельные материалы (на основе кремнийорганических полимеров, фторопласты) могут эксплуатироваться при температурах до 350 °С, основная же масса полимеров имеет теплостойкость в интервале от 70 до 200 °С. Серьезным недостатком полимеров является их способность с течением времени изменять свойства в результате “старения”. Одной из причин старения может быть взаимодействие с кислородом воздуха. В результате этой реакции происходит разрыв макромолекул - окислительная деструкция. Скорость окислительной деструкции возрастает под влиянием ультрафиолетовой (УФ) радиации, повышенной температуры и других факторов, активирующих кислород и способствующих диффузии его во внутрь материала. При повышенных температурах (обычно от 250 до 450 °С) полимеры подвергаются термической деструкции. В одних случаях термическое действие приводит к возникновению химических связей между отдельными полимерными цепями, в других - к разрыву связей между звеньями макромолекул и образованию более низкомолекулярных полимеров.

Недостатки полимеров могут быть преодолены добавками различных соединений, предохраняющих от деструкции, подбором оптимальных параметров при переработке в изделия и другими мерами. Достигнутый в настоящее время уровень развития науки о полимерах позволяет в ряде случаев получать материалы с заранее заданными свойствами.

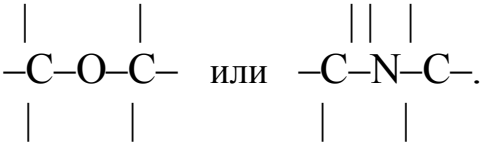
Для удобства изучения связи состава, структуры со свойствами полимеров их можно классифицировать по различным признакам: составу, форме макромолекул, фазовому состоянию, полярности, отношению к нагреву.

По составу все полимеры подразделяют на органические, элементорганические, неорганические.

Органические полимеры представляют наиболее обширную группу соединений. Если основная молекулярная цепь таких соединений образована только углеродными атомами, то они называются карбоцепными, которые в свою очередь делятся на насыщенные и ненасыщенные:



В гетероцепных полимерах атомы других элементов, присутствующие в основной цепи, кроме углерода, существенно изменяют свойства полимера.



Так в макромолекулах атомы кислорода способствуют повышению гибкости цепи, атомы фосфора и хлора повышают огнестойкость, атомы серы придают газонепронецаемость, атомы фтора, даже в виде радикалов, сообщают полимеру высокую химическую стойкость и т.д. Органическими полимерами являются смолы и каучуки.

Элементорганические соединения содержат в составе основной цепи неорганические атомы (Si, Ti, Al), сочетающиеся с органическими радикалами (CH_3, C_6H_5, CH_2). Эти радикалы придают материалу прочность и эластичность, а неорганические атомы сообщают повышенную теплостойкость. В природе таких соединений не встречается. Представителями их являются кремнийорганические соединения.

К неорганическим полимерам относят силикатные стекла, керамика, слюда, асбест. В составе этих соединений углеродного скелета нет. Основу неорганических материалов составляют оксиды кремния, алюминия, магния, кальция и др., они отличаются более высокой плотностью, высокой длительной теплостойкостью. Однако стекла и керамика хрупкие, плохо переносят динамические нагрузки. К неорганическим полимерам относится также графит, представляющий собой карбоцепной полимер. Своеобразие свойств полимеров обусловлено структурой их макромолекул. По форме макромолекул полимеры делят на линейные, разветвленные, лестничные, пространственные или сетчатые.

Линейные представляют собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепочки.

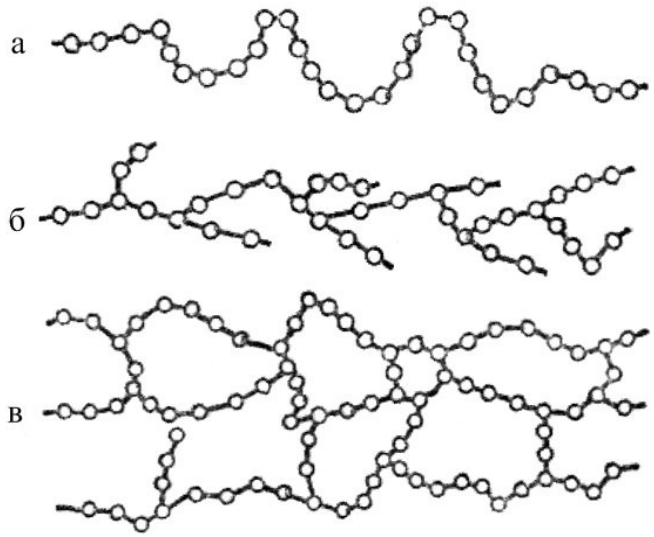


Рисунок 8.1 – Структура полимеров: а – линейная; б – разветвлённая; в – сетчатая (сшитая)

Гибкие макромолекулы с высокой прочностью вдоль цепи и слабыми межмолекулярными связями обеспечивают эластичность материала, способность его размягчаться при нагреве, а при охлаждении вновь затвердевать (полиэтелен, полиамиды). Разветвленные макромолекулы, являясь также линейными, отличаются наличием боковых ответвлений, что препятствует их плотной упаковке (полиизобутилен). Макромолекула лестничного полимера состоит из двух цепей, соединенных химическими связями.

Лестничные полимеры имеют более жесткую основную цепь и обладают повышенной теплостойкостью, большей жесткостью, они не растворимы в стандартных органических растворителях (кремнийорганические полимеры).

Пространственные или сетчатые полимеры образуются при соединении (“сшивке”) макромолекул между собой в поперечном направлении прочными химическими связями непосредственно или через химические элементы или радикалы. В результате образуется сетчатая структура с различной густотой сетки. Редкосетчатые (сетчатые) полимеры теряют способность растворяться и плавиться, они обладают упругостью (мягкие резины). Густосетчатые (пространственные) полимеры отличаются твердостью, повышенной теплостойкостью, нерастворимостью. Пространственные полимеры лежат в основе конструкционных неметаллических материалов. К сетчатым полимерам относятся также пластинчатые (паркетные) полимеры - графит.

По фазовому состоянию полимеры подразделяют на аморфные и кристаллические. Макромолекулы в полимерах расположены не хаотично, а имеют упорядоченное взаимное расположение. Структуры, возникающие в результате различной укладки молекул, называют надмолекулярными. Упорядоченность в структурообразовании определяется гибкостью линейных и разветвленных макромолекул, способностью их менять форму, перемещаться по частям; большое влияние оказывают жесткость цепи и силы межмолекулярного притяжения.

Беспорядочное взаимное расположение макромолекул обусловливает аморфную структуру многих полимеров. Упорядоченность расположения макромолекул, более плотные их упаковки характерны для полимеров с кристаллической структурой. Обычно такие полимеры не состоят полностью из

кристаллических образований и содержат некоторое количество аморфной фазы.

Аморфные полимеры однофазны и построены из цепных молекул, собранных в пачки. Пачка состоит из многих рядов макромолекул, расположенных последовательно друг за другом. Пачки способны перемещаться относительно соседних элементов, так как они являются структурными элементами. Некоторые аморфные полимеры могут быть также построены из свернутых в клубки цепей, так называемых глобул. Глобулярная структура полимеров дает невысокие механические свойства (хрупкое разрушение по границам глобул). При повышенных температурах глобула разворачивается в линейные образования, способствующие повышению механических свойств полимеров. Структуры в этих полимерах флуктуационны, термодинамически нестабильны и характеризуются небольшим временем жизни.

Кристаллические полимеры образуются в том случае, если их макромолекулы достаточно гибкие и имеют регулярную структуру. Тогда при соответствующих условиях возможны фазовый переход внутри пачки и образование пространственных решеток кристаллов. Гибкие пачки складываются в ленты путем многократного поворота пачек на 180^0. Затем ленты, соединяясь друг с другом своими плоскими сторонами образуют пластины. Эти пластины наслаиваются, в результате чего получаются правильные кристаллы.

По полярности полимеры подразделяют на полярные и неполярные. Полярность определяется наличием в их составе диполей - разобщенных центров распределения положительных и отрицательных зарядов. Первым условием полярности является присутствие в полимере полярных связей (группировок **-CL, -F, -OH),** вторым - нессиметрия в их структуре. Полярные молекулы сильнее притягиваются одна к другой, чем неполярные. Вследствие этого полярные вещества имеют более высокие температуры кипения и плавления, более высокую величину температуры испарения.

Неполярные полимеры (на основе углеводородов) являются высококачественными высокочастотными диэлектриками, они обладают хорошей морозостойкостью. Полярность сообщает полимерам жесткость, теплостойкость, но морозостойкость у полярных материалов низкая.

По отношению к нагреву все полимеры подразделяют на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные полимеры при нагревании размягчаются, даже плавятся, при охлаждении затвердевают; этот процесс обратим. Структура макромолекул таких полимеров линейная или разветвленная.

Термореактивные полимеры на первой стадии образования имеют линейную структуру и при нагреве размягчаются, затем вследствие протекания химических реакций затвердевают (образуется пространственная структура) и в дальнейшем остаются твердыми. Отвержденное состояние полимера называется термостабильным.

8.2 Пластические материалы

Состав пластмасс. Пластмассами (пластиками) называют искусственные материалы, получаемые на основе органических полимерных связующих веществ. Эти материалы способны при нагреве размягчаться, становиться пластичными, и тогда под давлением им можно придать заданную форму, которая затем сохраняется. В зависимости от природы связующего, переход от формованной массы в твердое состояние совершается или при дальнейшем ее нагреве, или при последующем охлаждении.

Иногда пластмассы могут состоять только из полимера (простые пластмассы), например полиэтилен, полистирол и др. Но в большинстве случаев пластмассы - многокомпонентные системы, в состав которых входят следующие компоненты:

1) Связующее вещество - полимеры (смолы). Полимерное связующее цементирует наполнитель и придает пластические свойства всей композиции.
2) Наполнители.
3) Пластификаторы.
4) Красители.
5) Смазки – способствуют «отлипу» полимерной композиции от различного металлического оборудования и оснаски при переработке полимерной композиции в изделия.
6) Стабилизаторы – применяют для замедления старения. Термостабилизаторы – замедляют термическую деструкцию.
7) Добавки придающие полимерам негорючесть и т.п.

Свойства пластмасс зависят от состава отдельных компонентов, их сочетания и количественного соотношения, что позволяет изменять характеристики пластиков в достаточно широких пределах.

По характеру связующего вещества пластмассы подразделяют на термопластичные (термопласты), получаемые на основе термопластичных полимеров, и термореактивные (реактопласты), получаемые на основе термореактивных смол. Термопласты удобны для переработки в изделия, дают незначительную усадку при формовании (1 – 3 %). Материал отличается большой упругостью, малой хрупкостью и способностью к ориентации. Обычно термопласты изготавливают без наполнителя. В последние годы стали применять термопласты с наполнителями в виде минеральных и синтетических волокон (органопласты). Термореактивные полимеры после отверждения и перехода связующего в термостабильное состояние хрупки, часто дают большую усадку (до 10 – 15 %) при их переработке, поэтому в их состав вводят усиливающие наполнители.

Обязательным компонентом пластмасс является наполнитель - порошкообразные, волокнистые, и другие вещества как органического, так и неорганического происхождения. После пропитки наполнителя связующим получают полуфабрикат, который спрессовывается в монолитную массу. Наполнители повышают механические свойства, снижают усадку при прессовании и придают материалу те или иные специфические свойства.

По виду наполнители делят на порошковые (карболиты) с наполнителями в виде древесной муки, графита, талька и др.; волокнистые с наполнителями в виде очесов хлопка и льна (волокниты), стеклянного волокна (стекловолокниты), асбесты (асбоволокниты); слоистые, содержащие листовые наполнители (листы бумаги в гетинаксе, хлопчатобумажные, стеклянные, асбестовые ткани в текстолите, стеклотекстолите и асботекстолите, древесный шпон в древеснослоистых пластиках); газонаполнительные (наполнитель воздух или нейтральные газы - пено- и поропласты).

Для переработки пластмасс в изделия большое значение имеют пластификаторы. Роль и значение пластификаторов в композиции в значительной мере определяется характером применяемой синтетической смолы. Если пластмассы изготавливают на основе термореактивной смолы, то применение пластификатора излишне. Термореактивные смолы, будучи в начальной стадии сравнительно низкомолекулярными продуктами, имеют низкую температуру размягчения и высокую текучесть в расплавленном состоянии. Поэтому заполнение форм подобной пластической массой не вызывает затруднений, возникающих при переработке термопластичных материалов. Термопластичные смолы подвергают процессам переработки после завершения процессов смолообразования. В большинстве случаев такие смолы обладают высокой температурой размягчения, иногда приближенной к температуре разложения, а в размягченном состоянии эти смолы недостаточно пластичны. Для этого класса смол применение пластификаторов является обязательным условием успешной переработки смолы в готовое изделие. В большинстве случаев пластификаторы представляют собой низкомолекулярные, высококипящие жидкости, иногда - твердые кристаллические тела. Пластификаторы уменьшают хрупкость и повышают пластичность материала.

8.3 Способы получения пластмасс

Высокомолекулярные соединения производят способами полимеризации или поликонденсации. Производство полимеризационных высокомолекулярных соединений состоит из синтеза ненасыщенных веществ, способных к полимеризации (мономеров) и полимеризации мономеров с образованием синтетических смол.

Разнообразные технические приемы полимеризации ненасыщенных мономерных соединений могут быть разделены на следующие методы:

- полимеризация в массе (блочная);
- полимеризация в растворителях;
- полимеризация в водных эмульсиях.

Полимеризацию чистого мономера осуществляют путем заливки смеси мономера с инициатором полимеризации (или чистого мономера) в формы. В некоторых случаях, для придания полимеру требуемых свойств, в формы одновременно с мономером добавляют пластификатор и краситель. Залитые

формы нагревают при строго регулируемой температуре в автоклавах и термошкафах. Количество инициатора и температура определяют степень полимеризации полимера и кинетику процесса.

Полимеризация в растворителях может быть проведена двумя способами. В первом случае применяют растворитель, в котором растворимы как мономер, так и образующийся полимер. Образующийся конечный продукт представляет собой раствор полимера в растворителе и может быть применен самостоятельно в качестве лака, или же полимер выделяют отгонкой растворителя, осаждением водой или какой-либо другой жидкостью, в которой полимер не растворим. Во втором случае полимеризацию проводят в таком растворителе, в котором растворим только мономер. Образующийся при этом полимер непрерывно осаждается из раствора в виде тонкой суспензии и может быть отделен центрифугированием и фильтрацией. Реакционная смесь содержит, кроме мономера и растворителя, еще и другие компоненты: растворимый в мономере инициатор полимеризации, регулятор степени полимеризации и пластификатор. Полимеризацию обычно проводят при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании; процесс продолжается примерно 18 – 20 часов. Степень полимеризации зависит от температуры, количества инициатора, от характера растворителя и концентрации мономера в смеси.

Полимеризация в водных эмульсиях является наиболее распространенным методом производства полимеров, протекает быстро, полимеры получаются с большим молекулярным весом, обычно в виде тонкодисперсного порошка или в виде эмульсии, так называемого латекса. Реакционные смеси при эмульсионной полимеризации обычно состоят из следующих компонентов: мономера, воды, эмульгатора, инициатора и регулятора. Роль эмульгатора заключается в лучшем диспергировании мономера и протекании полимеризации с требуемой скоростью, а также в понижении поверхностного натяжения на границе: капля мономера - вода Кроме эмульгатора на скорость процесса и степень полимеризации существенное влияние оказывают температура, количество инициатора, скорость и способ перемешивания. При полимеризации в эмульсиях применяют температуру ниже температуры кипения воды. Содержание мономера в реакционной смеси от 30 до 60%; продолжительность процесса от 1,5 до 6 часов. При получении жестких полимеров с высокой температурой стеклования полученную суспензию осаждают электролитами, снижающими pH среды и разрушающими адсорбированные слои дисперсной фазы. После коагуляции суспензию фильтруют и отмывают от эмульгатора и электролитов.

Производство конденсационных смол основано на реакции поликонденсации, при которой образование полимеров сопровождается одновременным выделением какого - либо низкомолекулярного вещества, вследствие чего состав элементарного звена полимера не соответствует составу исходного мономера.

Реакцией поликонденсации получаются синтетические смолы, которые находят широкое применение для изготовления пластических масс в качестве связующей основы в пресс-композициях.

Основу термопластов составляют полимеры с линейной и разветвленной структурой. Помимо основы они иногда содержат пластификаторы. Термопласты способны работать при температурах не выше 60 – 70 °С, поскольку выше этих температур их физико-механические свойства резко снижаются. Некоторые теплостойкие пластмассы способны работать при 150 – 200 °С, а термостойкие полимеры с жесткими цепями и циклической структурой устойчивы до 400 – 600 °С.

Наличие в структуре полимеров кристаллической составляющей делает их более прочными и жесткими.

8.4 Основные представители пластических масс

Полиэтилен имеет структурную формулу **$(-CH_2-CH_2-)_n$**, неполярен. Его получают полимеризацией бесцветного газа этилена при низком и высоком давлении. Полиэтилен низкого давления **(ПЭНД)** имеет высокую плотность и кристалличность до 74 – 95 %. Макромолекулы полиэтилена высокого давления **(ПЭВД)** имеют более разветвленное строение. В результате ПЭВД отличаются пониженной плотностью, содержит в структуре до 55 – 65 % кристаллической составляющей. С увеличением плотности и кристалличности полиэтилена возрастают его прочность и теплостойкость.

Полиэтилен способен длительное время работать при 60 – 100 °С. Морозостойкость достигает – 70 °С и ниже. Химически стоек и нерастворим в растворителях при 20 °С.

Полиэтилен применяют для изоляции защитных оболочек кабелей проводов, деталей высокочастотных установок и для изготовления коррозионностойких деталей - труб, прокладок, шлангов. Его выпускают в виде пленки, листов, труб, блоков.

Недостатком полиэтилена является его подверженность старению. Для защиты от старения в полиэтилен вводят сажу 2 – 3 %, замедляющую процесс старения в 30 раз.

Полистирол имеет структурную формулу $(-CH_2-CH-)_n$, с боковой группой C_6H_5

полярный. Это аморфный, твердый, жесткий, прозрачный полимер, имеющий преимущественно линейное строение. Молекулярная масса полистирола в зависимости от степени полимеризации может достигать 600 000. Наибольшее распространение имеют полистиролы с массой 200 000 – 300 000, применяемые для изготовления листов и деталей методом литья под давлением. Удобен для

механической обработки, хорошо окрашивается, растворим в бензоле. Полистирол наиболее стоек к воздействию ионизирующего излучения по сравнению с другими термопластами (присутствие в макромолекулах фенильного радикала C_6H_5)

Недостатками полистирола являются его невысокая теплостойкость, склонность к старению, образованию трещин.

Ударопрочный полистирол представляет собой блок-сополимер стирола с каучуком **(УПС).** Такой материал имеет в 3 – 5 раз более высокую ударную вязкость и в 10 раз более высокое относительное удлинение по сравнению с обычным полистиролом. Высокопрочные АБС-пластики (акрилонитрилбутадиенстирольные) отличаются повышенной химической стойкостью, однако такие сополимеры имеют более низкие диэлектрические свойства по сравнению с чистым полистиролом. Из полистирола изготавливают детали для радиотехники, телевидения и приборов, детали машин, сосуды для воды и химикатов, пленки стирофлекс для электроизоляции, а АБС-пластики применяют для деталей автомобилей, телевизоров, лодок, труб и т.д.

Полипропилен ($–CH_2–CHCH_3–$) является производной этилена. Применяя металлоорганические катализаторы, получают полипропилен, содержащий значительное количество стереорегулярной структуры. Это жесткий нетоксичный материал с высокими физико- механическими свойствами. По сравнению с полиэтиленом этот пластик более теплостоек: сохраняет форму до температуры 150 °С. Полипропиленовые пленки прочны и более газонепроницаемы, чем полиэтиленовые, а волокна эластичны, прочны и химически стойки. Нестабилизированный полипропилен подвержен быстрому старению. Недостатком пропилена является его невысокая морозостойкость (от –10 до –20). Полипропилен применяют для изготовления труб, конструкционных деталей автомобилей, мотоциклов, холодильников, корпусов насосов, различных емкостей и др. Пленки используют в тех же целях, что и полиэтиленовые.

Сополимеры этилена с пропиленом выпускаются под маркой **СЭП**, с винилацетатом - “сэвилен”, “миравитен”, с бутеном **– I - СЭБ**. Эти материалы имеют меньшую степень кристалличности, повышенную гибкость, ударную прочность, прозрачность, стойкость к низким температурам и стойкость к растрескиванию; адгезию и способность к наполнению, свариваемость. Однако по сравнению с полиэтиленом их жесткость и температура плавления ниже. При введении 15 – 30 % сополимера материал приобретает свойства каучука. Применяют сополимеры для литых изделий, труб, гибких шлангов, фитигов, пленок и др.

Фторопласты являются полимерами производных этилена, в которых атомы водорода заменены фтором. Это приводит к повышению теплостойкости и химической стойкости полимера. Появление фторопластов резко расширило температурную область применения пластмасс (от –269 до 250 °С). По стойкости к действию самых сильных агрессивных сред (сильных кислот, окислителей) фторопласты превосходят даже благородные металлы – золото и платину.

Фторопласт-4 – политетрафторэтилен $(–CF_2– CF_2–)_n$ является аморфно-кристаллическим полимером. До температуры 250 °С скорость кристаллизации мала и не влияет на его механические свойства, поэтому длительно эксплуатировать фторопласт-4 можно до температуры 250 °С. Разрушение материала происходит при температуре выше 415 °С. Аморфная фаза находится в высокоэластическом состоянии, что придает фторопласту-4 относительную мягкость. При весьма низких температурах (до –269 °С) пластик не охрупчивается. Фторопласт-4 стоек к действию растворителей, кислот, щелочей, окислителей. Практически он разрушается только под действием расплавленных щелочных металлов и элементарного фтора, кроме того, пластик не смачивается водой. Политетрафторэтилен малоустойчив к облучению. Это наиболее высококачественный диэлектрик. Фторопласт-4 обладает очень низким коэффициентом трения, который не зависит от температуры (до 327 °С, когда начинается плавиться кристаллическая фаза).

Недостатком следует считать его токсичность вследствие выделения фтора при высоких температурах, хладотекучесть и трудность переработки из-за отсутствия пластичности.

Фторопласт применяют для изготовления мембран, труб, вентилей, насосов, уплотнительных прокладок, манжет, антифрикционных покрытий на металлах, а также электрорадиотехнических деталей.

Фторопласт-3 (трифторхлорэтилен) имеет структурную формулу $(–CF_2–CClF–)_n$ и представляет собой линейный аморфно-кристаллический полимер белого цвета. Присутствие атома хлора нарушает симметрию звеньев макромолекулы, и в результате полимер становится полярным. Кристалличность полимера зависит от условий охлаждения. Максимальное количество кристаллической составляющей (до 80 %) выделяется при медленном охлаждении из расплава до 150 °С, а при быстром охлаждении степень кристалличности составляет 30 – 40 %. Фторопласт-3 с высокой степенью кристалличности обнаруживает повышенную плотность, твердость и механические свойства. Полимер с низкой степенью кристалличности более пластичен. Фторопласт-3 имеет диапазон рабочих температур от –105 до 70 °С. Нагрев выше 300 °С вызывает его деструкцию с образованием токсичного газообразного фтора.

Фторопласт-3 по химической стойкости несколько уступает фторопласту-4, но все же его стойкость к действию органических растворителей, кислот, щелочей и других агрессивных сред высокая. Полимер легко перерабатывается в изделия методами прессования, литья под давлением и др. Применяют для изготовления труб, клапанов, насосов, шлангов, а также используют в качестве низкочастотного диэлектрика.

Поливинилхлорид **(ПВХ)** – линейный аморфный полимер, имеющий формулу $(–CH_2–CHCl–)_n$, полярный. ПВХ стоек во многих средах: воде, щелочах, разбавленных кислотах, маслах, бензине. Размягчается при температуре, близкой к 70 °С.

Поливинилхлорид используют в виде винипласта и пластиката. Винипласт содержит стабилизаторы (карбонаты металлов) и представляет собой непрозрачное твердое вещество, хорошо поддается механической обработке, легко сваривается, склеивается различными клеями. Материал применяют для облицовки гальванических ванн и в качестве защитного покрытия металлических емкостей. Винипласт склонен к хладотекучести, чувствителен к надрезам, отличается хрупкостью при низких температурах и низкой теплостойкостью.

Пластикаты получают, вводя в ПВХ пластификаторы - труднорастворимые органические жидкости. Пластифицированный ПВХ отличается повышенной эластичностью и морозостойкостью и более низкими электроизоляционными свойствами. Пластикат выпускается промышленностью в виде листов, лент, трубок. Поливинилхлоридные пластикаты самых различных рецептур, широко применяющиеся для изоляции и оболочек проводов и кабелей, отличаются хорошей прочностью, гибкостью, стойкостью к агрессивным средам. Они негорючи и легко окрашиваются в любые цвета.

Пасты из поливинилхлорида с пластификаторами применяются для защиты металлов от коррозии, для получения текстовинита, линолеума, тонкостенных изделий и изделий, получаемых методом центробежного формования.

Применение поливинилхлоридного пластиката для оболочек кабелей уменьшает расход свинца, применяемого для этой цели, и существенно уменьшает габариты и вес кабеля. Кабели с оболочками из поливинилхлорида не подвержены электромеханической коррозии и не страдают от сильной вибрации. Оболочки из поливинилхлоридных пластиков применяют в высокочастотных радио- и телевизионных кабелях. На основе жесткого и пластифицированного поливинилхлорида изготавливают негорючие пенопласты.

Все композиции на основе поливинилхлорида требуют стабилизации для защиты от действия тепла и света в процессе переработки и эксплуатации. Применение сополимеров винилхлорида с другими мономерами расширяет область использования их в качестве электроизоляции и для изготовления других изделий. Сополимеризация винилхлорида с винилацетатом, метилакрилатом, метилметакрилатом, винилиденхлоридом и другими материалами позволяет получать полимеры с новыми ценными свойствами: лучшей текучестью, термостабильностью, растворимостью, пластичностью, морозостойкостью и т.д.

Термореактивные пластмассы производят на основе термореактивных смол: фенолформальдегидных, эпоксидных, кремнийорганических и др. Пластмассы на основе этих смол отличаются повышенной прочностью, не склонны к ползучести и способны работать при повышенных температурах. Смолы в пластмассах являются связкой и должны обладать высокой клеящей способностью, теплостойкостью, химической стойкостью в агрессивных средах, электроизоляционными свойствами, доступной технологией переработки, малой усадкой при затвердевании.

Смолы – высокомолекулярные органические, получаемые по реакциям полимеризации и поликонденсации, они склеивают как отдельные слои наполнителя, так и элементарные волокна и воспринимают нагрузку одновременно с ними, поэтому связующее вещество после отверждения должно обладать достаточной прочностью на отрыв при расслоении материала. Для обеспечения высокой адгезии связующее должно быть полярным.

Фенолформальдегидная смола (бакелитовая) – продукт поликонденсации фенола $H_5C_6–OH$ с формальдегидом H_2CO.

В зависимости от условий поликонденсации образуются резольные (термореактивные) или новолачные (термопластичные) смолы, способные отверждаться при последующей переработке.

Новолачные смолы получают при избытке фенола, в присутствии кислотного катализатора и последующем нагревании для удаления воды. Новолак - твердая, хрупкая, прозрачная смола - плавится при 100-120^{0}С, растворяется в этиловом спирте, ацетоне. Новолачные смолы отверждают нагревом совместно с уротропином, и отверждаются они значительно быстрее резольных, применяют для изготовления пресспорошков.

Резольные смолы получают поликонденсацией фенола с избытком формальдегида в щелочной среде. Различают три формы фенолформальдегидной смолы, способных при нагреве переходить из одной стадии в другую. Смола на стадии А (резол) при нагревании плавится и находится в вязкотекучем состоянии. Она хорошо растворяется в спиртах и органических растворителях. Смола на стадии В (резитол) образуется из резола при его нагреве до 90 – 100 °С и находится в вязкоэластичном состоянии. Резитол сильно набухает в органических растворителях, но не растворяется. Смола на стадии С (резит) образуется при 150 – 160 °С. Резит при нагревании не плавится, при температурах выше 300 °С обугливается с образованием механически прочного кокса. Резит стоек к бензинам, маслам, органическим растворителям.

Переход смолы из стадии в стадию сопровождается изменением молекулярного строения, от линейной структуры молекул резола до сетчатой структуры в плоскости резитола и сетчатой пространственной резита. Переход из стадии А в стадию С практически происходит при температуре не ниже 110 – 140 °С, и с повышением температуры он совершается быстрее. При 160 °С переход происходит за 1 – 3 мин.

Резольные смолы длительное время при переработке сохраняют вязкотекучее состояние, что позволяет применять их в производстве толстостенных слоистых пластиков. Эти смолы способны отверждаться без подвода теплоты в присутствии кислот. Отверждение идет с большей скоростью, но эксплуатационные свойства полимера в этом случае невысоки. Отвержденная фенолформальдегидная смола с частой сетчато-пространственной структурой обладает повышенной хрупкостью. Смола обладает высокой адгезионной способностью ко многим наполнителям.

Полиамиды – это группа пластмасс с известными названиями: капрон, нейлон, анид и др.

Свойства разных видов полиамидов довольно близки. Они имеют низкий коэффициент трения, продолжительное время могут работать на истирание; кроме того, полиамиды ударопрочны и способны поглощать вибрацию. Полиамиды стойки к действию алифатических, ароматических и хлорированных углеводородов, кетонов, альдегидов, спиртов, жиров, масел, разбавленных и концентрированных щелочей. Они растворяются в фенолах, концентрированных минеральных кислотах уксусной и муравьиной кислоте. Полиамидные смолы не обладают запахом и вкусом, физиологически безвредны, обладают высокой прочностью и неплохими электроизоляционными свойствами.

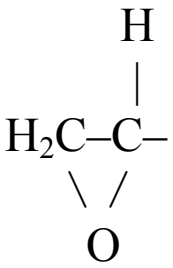
К недостаткам полиамидов относятся некоторая гигроскопичность и подверженность старению вследствие окисляемости при переработке. Водопоглащение зависит от содержания амидных групп и структуры. Устойчивость полиамидов к свету повышается введением стабилизатора, а антифрикционные свойства - введением наполнителя (графита и др.).

Полиамидные смолы являются термопластами и перерабатываются в изделия главным образом методом литья под давлением. Переработка полиамидов в изделия методами прессования и экструзии применяется реже вследствие высокой текучести их при расплавлении. Полиамидные покрытия на металлические, бетонные, деревянные и другие поверхности наносят либо из растворов полиамидных смол, либо пламенным или вихревым напылением.

Из полиамидов изготавливают шестерни, втулки, подшипники, болты, гайки, шкивы и др., а также пленки, волокна, клеи и лаки. Полиамиды используют в электротехнической промышленности, медицине и, кроме того, как антифрикционные покрытия металлов.

Полиуретаны Кислород в молекулярной цепи сообщает полимерам гибкость, эластичность; им присуща высокая атмосферостойкость и морозостойкость (от –60 до 70 °С). Верхний температурный предел составляет 120 – 170°С. Свойства полиуретана в основном близки к свойствам полиамидов. Из полиуретана вырабатывают пленочные материалы и волокна, которые малогигроскопичны и химически стойки. В зависимости от исходных веществ, применяемых при получении полиуретанов, они могут обладать различными свойствами, быть твердыми, эластичными и даже термореактивными.

Эпоксидные смолы содержат в молекулах эпоксидную группу:



В чистом виде эпоксидные смолы – вязкие жидкости, способные длительное время сохранять свойства без изменений. Они растворяются во

многих органических растворителях (ацетон, толуол и др.) и нерастворимы в воде, бензине. В присутствии отвердителей (амины, их производные, ангидриды карбоновых кислот и др.) эпоксидные смолы быстро затвердевают, приобретая сетчато-пространственное строение. Отверждение смолы - полимеризационный процесс, без выделения воды или низкомолекулярных веществ, и развивается равномерно в весьма толстом слое.

Тип отвердителя определяет условия процесса отверждения либо при комнатной температуре, либо при нагреве до 80 – 150 °С. Отверждение может происходить без внешнего давления, что выполнить технологически проще, а также при повышенном давлении. Свойства отвержденной эпоксидной смолы зависят от выбранного отвердителя.

В эпоксидных смолах удачно сочетаются физические, механические, химические и диэлектрические свойства, обеспечивающие этим смолам широкое применение в самых разнообразных областях в качестве защитных покрытий, клеев, связующих для стеклопластиков, заливочных компаундов, для изготовления штампов и оснасток и т. п.

Из-за наличия в затвердевшей смоле гидроксильной группы -ОН она обнаруживает высокую адгезию ко многим материалам: стеклу, металлам, некоторым пластмассам и др.

На основе эпоксидных смол изготавливают клеи, цементы, заливочные и пропиточные компаунды, стеклопластики. Клеи холодного и горячего отверждения готовят на жидких и твердых эпоксисмолах (чистых или совмещенных с другими смолами) в виде растворов, вязких жидкостей, порошков и прутков. Цементы для заделки дефектов в металлических деталях готовят смешением вязкой эпоксисмолы с металлическим порошком в соотношении 1:4. эпоксидные цементы применяются для изготовления пресс-форм и штампов.

При отверждении эпоксидной смолы не выделяются летучие компоненты, поэтому усадка смолы очень незначительна всего 0,5 – 2 % усадка. Коэффициент теплового расширения некоторых композиций на основе эпоксидных смол близок к коэффициенту теплового расширения стали.

Наибольшее распространение получили эпоксидные смолы ЭД-5 и ЭД-6 выпускаются также смолы Э-40, ЭД-13, ЭД-15 и др.

Смола ЭД-5 вязкая маслянистая жидкость светлокоричневого цвета.) Благодаря такой вязкости составы на основе этой смолы обладают хорошими технологическими свойствами.

Смола ЭД-6 высоковязкая коричневая жидкость, имеющая большую молекулярную массу, чем смола ЭД-5. Вследствие высокой вязкости смолу перед смешиванием с компонентами приходится подогревать.

Изделия из смолы ЭД-6 обладают большей прочностью, чем из смолы ЭД-5, что объясняется большей молекулярной массой смолы ЭД-6.

Кремнийорганические смолы (силиконы) содержат в составе элементарного звена макромолекулы атомов углерода и кремния. По строению макромолекулы могут быть линейными, разветвленными и пространственными.

Без наполнителя смола способна работать при 250 – 300 °С, а с наполнителями (слюда, асбест, стеклянное волокно и др.) до 400 – 450 °С.

Недостатками силоксановых полимеров следует считать невысокую механическую прочность и пластичность при температурах выше 150 °С и низкую адгезионную способность к большинству других материалов.

Кремнийорганические полимеры широко используются в качестве связующих в производстве стеклотекстолитов, а также в производстве термостойких резин (каучук **СТК**), лакокрасочных покрытий, клеев, герметиков.

Термореактивные смолы - фенолформальдегидная, эпоксидная, кремнийорганическая и другие, - быстро переходят при нагреве в вязкотекучее состояние с малой эластичностью и по мере увеличения пространственных связей быстро затвердевают, образуя пространственно сшитые макромолекулы. Формование изделий из термореактивных смол и их вспенивание выполняют на начальной стадии отверждения, когда молекулы смолы способны к вязкому течению.

Пористая структура получается введением в состав смол газообразователей - порофоров, минеральных **$(NH_2)CO_3$, $NaHCO_3$** и органических (азодинитрил диизомасляной кислоты, полиизоционаты и др.

Наиболее распространенными и прочными являются пенополистирол (ПС) и пенополивинилхлорид (ПХВ), способные работать при +60 °С. Фенолкаучуковые **(ФК)** пенопласты имеют рабочую температуру 120 – 160 °С. Наличие в их составе алюминиевой пудры **(ФК-20-А-20)** повышает рабочую температуру до 200 – 250 °С. Пенопласт **К-40** на кремнийорганической основе кратковременно выдерживает температуру 300 °С.

Пенопласты применяют для теплоизоляции кабин, контейнеров, приборов, холодильников, рефрижераторов, труб и т.п. Пенополиуретаны и пенополиэпоксиды используют для заливки деталей электронной аппаратуры. Широкое применение пенопласты получили в строительстве и при производстве труднозатопляемых изделий. Пенопласт, являясь легким заполнителем, повышает удельную прочность, жесткость и вибростойкость силовых элементов конструкций. Он используется в авиастроении, судостроении, на железнодорожном транспорте и т.д. Мягкие и эластичные пенопласты (типа поролона) применяют для амортизаторов, мягких сидений, губок.

Поропласты (губчатые материалы) с открытопористой структурой, вследствие чего присутствующие в них газообразные включения свободно сообщаются друг с другом и с окружающей атмосферой. Получают поропласты, вводя в состав композиций вещества, способные выкипать при нагреве или вымываться водой. что приводит к образованию пор. Поропласты выпускают в виде блоков с пленкой на поверхности. Они отличаются высокой способностью поглощать звуки (70 – 80 %) на технических частотах. Их кажущаяся плотность изменяется от 25 – 60 до 130 – 500 кг/м^3. Поропласты выпускают эластичными, например **ППУ-Э** (на основе сложного полиэфира).

На основе поливинилформалей выпускается поропласт **ТПВФ**, обладающий водопоглощением 400 – 700 % за 2 ч.

Сотопласты изготавливают из тонких листовых материалов, которым придается вначале вид гофра, а затем листы гофра склеивают в виде пчелиных сот. Материалом для сотопластов служат различные ткани, которые пропитываются различным связующим (фенолформальдегидным, полиимидным и др.). Сотопласты используют как легкие заполнители в трехслойных панелях, состоящих из слоев сотопласта и приклеенной к ним несущей обшивки. Такая конструкция обеспечивает высокую жесткость и предохраняет от потери устойчивости. Для сотопластов характерны достаточно высокие теплоизоляционные, электроизоляционные свойства и радиопрозрачность.

Сотопласты применяют в виде заполнителей многослойных понелей в авиа- и судостроении для несущих конструкций; при создании наружной теплозащиты и теплоизоляции космических кораблей; в антенных обтекателях самолетов и др. Сотопласты из полиэтелентерефталатной пленки находят применение для теплоизоляции сосудов в криогенной технике.

8.5 Основные способы изготовления деталей из пластмасс

Пластмассы обладают различными химическими, физическими» механическими и технологическими свойствами, что вызвало необходимость создания особого оборудования и аппаратуры для производства деталей из разных пластмасс.

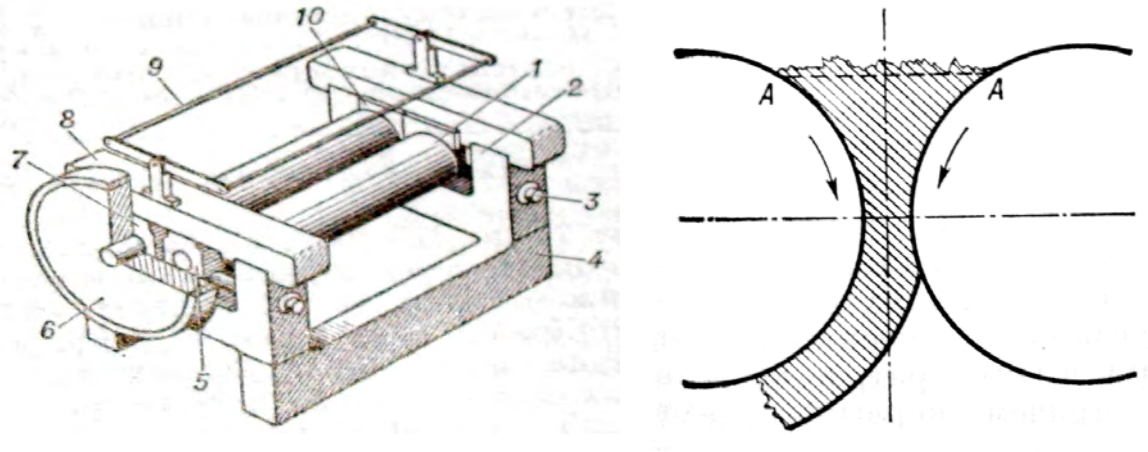
Основными способами массового изготовления деталей из пластмасс являются следующие.

При переработке реактопластов: вальцевание, прессование на гидравлических и механических прессах; профильное прессование (штрангпрессование). При переработке термопластов: вальцевание, литье под давлением, экструзия, вакуумное формование.

Вальцеванием пластмассовых смесей, как термопластичных, так и термореактивных, получают листы равномерной толщины, используемые для дальнейшей переработки. Кроме этих основных способов массового изготовления изделий из пластмасс, существуют и некоторые другие способы переработки полимерных материалов. К числу таких наиболее применимых в автомобилестроении способов относятся способы покрытия пластмассами металлических поверхностей – газопламенное и вихревое напыление, покрытие стальных листов и полос пластиками (плакирование) и новые способы получения крупногабаритных деталей из капрона и полиэтилена.

8.5.1 Получение листов из пластических материалов

Листы из пластических материалов заданной толщины являются самым распространенным полуфабрикатом для получения многих изделий. Чаще всего их получают методом вальцевания в вальцах, схема общего вида которых показана на рисунке 8.1, а, а схема процесса вальцевания проиллюстрирована на рисунке 8.1, б.



а б

1 – валок, 2 – станина, 3 – регулирующий винт, 4 – фундаментная плита, 5 – корпус переднего подшипника, 6 – шестерня привода валков, 7 – корпус заднего подшипника, 8 – поперечина, 9 – тяга механизма аварийной остановки, 10 – ограничительные стрелки

Рисунок 8.1 – Общий вид вальцев – а и схема получения листов пластических масс методом вальцевания – б

В процессе вальцевания производят, смешивание необходимых ингредиентов порошка полимеров и пластификаторов, при этом полимер переходит в вязкотекучее состояние, затем производят формирование листа, свертывание листоваго материала в рулон, либо его разрезку на отдельные листы. Процесс можно выполнять с предварительным разогрев термопластичной массы до необходимой температуры.

Для получения более точных размеров листовых материалов при высокой производительности получение листовые пластмасс производят каландрованием на специальных машинах (каландрах) аналогично бумажным, резиновым и другим листам из пластичных материалов.

Каландрование осуществляют с целью: 1) непрерывного формирования ленты полимерного материала, 2) нанесения слоя полимерного материала на ткань и 3) дублирования предварительно отформованных лент. В отличие от вальцевания, при каландровании полимерный материал проходит через каждый зазор между валками только один раз. Для получения листа или пленки с гладкой поверхностью полимерный материал последовательно пропускают через несколько (обычно два или три) зазоров.

Каландрование производят на специальном агрегате, схема которого показана на рисунке 8.3, главной частью которого является каландр, схема которого показана на рисунке 8.2.

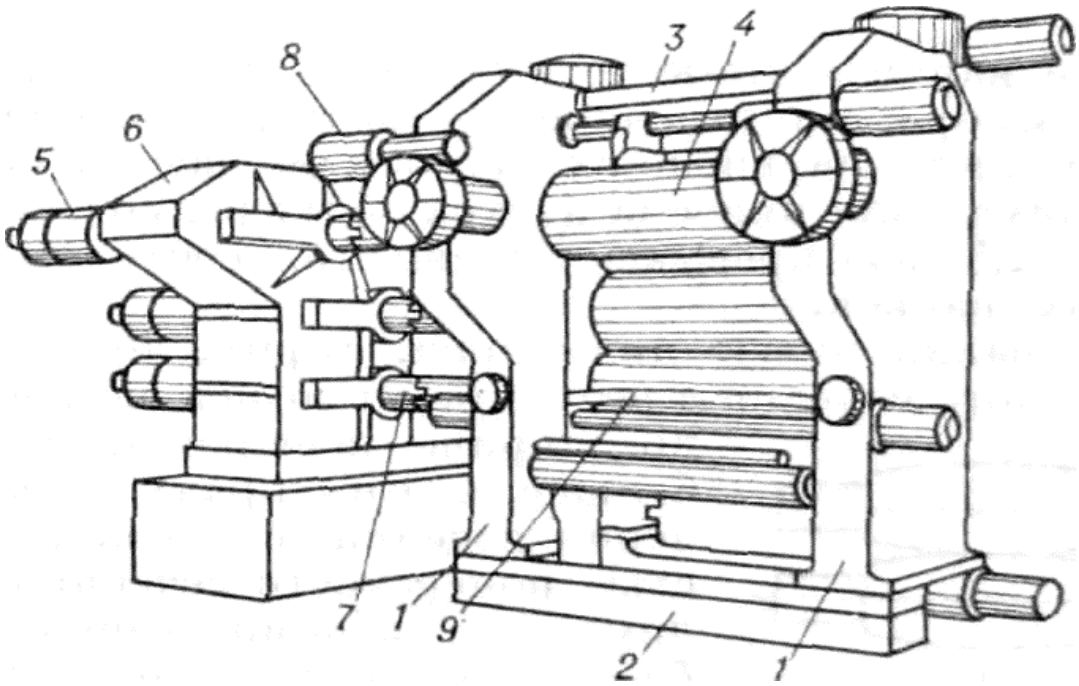


Рисунок 8.2 – Принципиальная схема каландра: 1 - станина; 2 – фундаментная плита; 3 – траверса; 4 – валок 5 – электродвигатель; б – блок-редуктор; 7 – карданный вал; 8 – механизм для синхронного смещения подшипников валка; 9 – ширительный валок

Современный четырехвалковый каландр (рисунок 8.2) состоит из двух чугунных станин, установленных на фундаментной плите и соединенных чугунной траверсой. В пазах станины установлены подшипники валков. Гладкие валки обычно изготовляют из высококачественного чугуна, рабочую поверхность валков тщательно шлифуют и полируют.

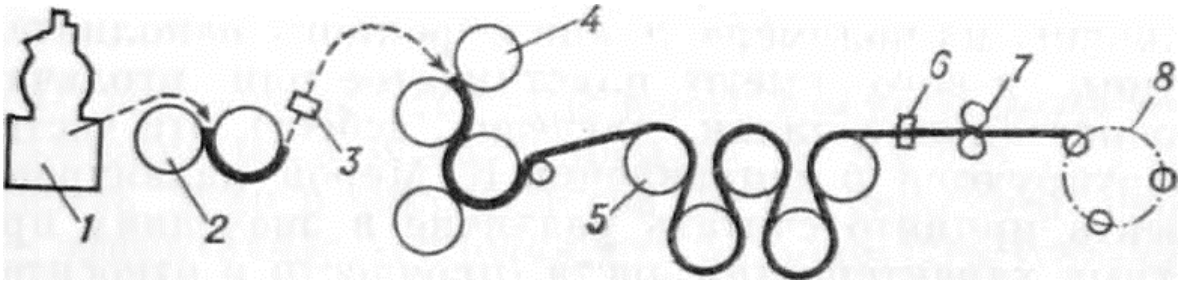


Рисунок 8.3 – Схема каландрового агрегата: 1 – смеситель; 2 – вальцы; з – детектор металла; 4 – S-образный каландр (наклонный); 5 – охлаждающие барабаны; 6 – толщиномер; 7 – устройство для обрезания кромок; 8 – закаточное устройство

Во внутреннюю полость валков подается пар или пароводяная смесь. В валках каландра новейших моделей теплоноситель циркулирует по просверленным непосредственно у поверхности валка каналам диаметром 38-50 мм. Центральная полость в таких валках служит только для подвода и отвода теплоносителя. Валки профильных и тиснильных каландров имеют поверхностную гравировку и изготовляются из стальных поковок или стального литья. Иногда наружную оболочку делают съемной – цельной или разъемной. Длина профильны: валков обычно не превышает 1 м из-за

трудности смены валка (или его оболочки) при необходимости перейти на производство изделии с другим рисунком поверхности.

В промышленности переработки пластмасс применяют каландры:

а) листовальные – для получения тонких листов и пленок;

б) тиснильные – для тиснения поверхности пленок или листов;

в) дублировочные – для дублирования пропитанной ткани или листов термопластичного материала;

г) гладильные – для обработки поверхности жестких материалов;

д) отжимные – дли удаления избыточной жидкой фазы на ленты жестких материалов (картоны, пропитанные синтетическими смолами).

Зазор между валками регулируется перемещение подшипников внешних валков; для этого на каландре имеете специальный механизм, обеспечнвающие синхронное смещение обоих подшипников валка

Валки каландров приводят в движение от индивидуальных электродвигателей постоянного тока, которые устанавливают на общем редукторе. Валок соединяется с выходным вал редуктора при помощи карданного вала. При таком приводе возможно в широком диапазоне изменять скорость валков.

В процессе каландрования (рисунок 8.2) полимер и другие ингредиенты (пластификатор, краситель, стабилизатор, наполнитель и др.) загружают в смеситель 1, откуда смесь поступает на питательные вальцы 2, с которых в виде непрерывной ленты подается в питающий зазор каландра 4. По пути к каландру смесь проходит под головкой детектора металла 3. Если в подаваемой массе содержатся крупные включения металла, которые могут повредить валки, детектор останавливает транспортер. При переработке пластмасс иногда вместо питательных вальцов применяют экструдеры с фильтрующей головкой; в этом случае необходимость в детекторе металла отпадает.

Сформованный в каландре лист поступает на охлаждающие барабаны 5, проходит через толщи номер 6, затем через приспособление для обрезания кромок 7 и поступает на приемную бобину закаточного устройства 8.

В каландровых агрегатах, предназначенных для изготовления ориентированных пленок, устанавливают специальные приспособления для одно- и двухосной вытяжки пленки, ее отжига и др.

Каландрование в резиновой промышленности. В этой отрасли каландрование применяют в следующих технологических процессах:

Листование резиновых смесей для получения бесконечных листов толщиной 0,5 – 1,5 мм; обычно эту операцию производят на каландрах с 3, 4 или 5 валками. Некоторые валки этих каландров вращаются с небольшой фрикцией (1 : 1,1); валки, образующие последний (формующий) зазор, вращаются с одинаковой скоростью.

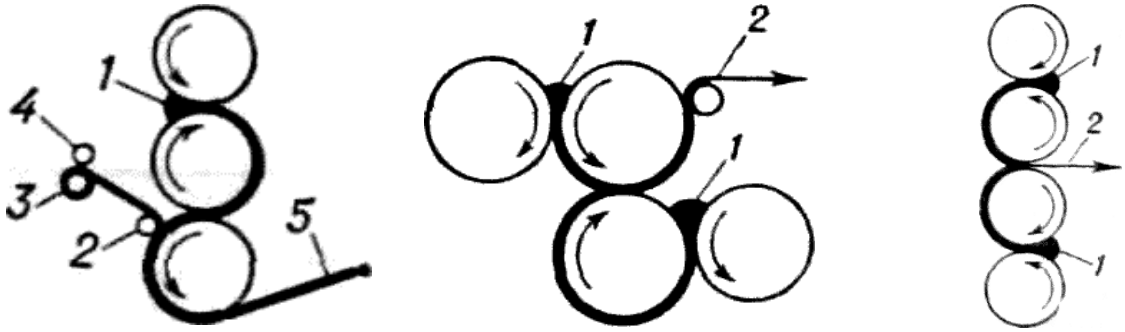
Изготовление профилированных заготовок, например выпуск на профильных каландрах подошвенной пластины с рельефным рисунком с одной стороны.

Дублирование (сдваивание) листов для получения полотна толщиной не более 1,5 мм (обычно при каландровании через зазор, превышающий 1,5 мм, в листе образуются воздушные пузыри).

Различают несколько способов дублирования. На четырех- и пяти валковых каландрах одновременно листуют два полотна и дублируют их в одном из зазоров каландра (рисунок 8.4).

Прорезиненные ткани дублируют на двухвалковых каландрах, через которые одновременно пропускают до 5 слоев ткани.

Резиновая смесь вдавливается между нитями ткани. Обычно эта операция производится на трехвалковых промазочных каландрах (рисунок 8.4, а).



а б в

Рисунок 8.4 – Схема дублирования с одновременным листованием: 1 – смесь; 2 – дублированный лист

Обкладку ткани тонким слоем резины с двух сторон производят за два прохода на трехвалкковых каландрах (рисунок 8.4, а) или за один проход на четырехвалковых каландрах (рисунок 8.5.)

Широкое распространение получил каландровый способ получения различного типа линолеумов, тонких листов и пленок из ПВХ, полиэтилена, ацетататов, целлюлозы, полистирола и др. При этом в каландруемую композицию рекомендуется вводить примерно 5 % от массы полимера низкомолекулярного пластификатора (например диоктилсебацината). При избытке пластификатора каландруемый лист иногда прилипает к поверхности валков. Прилипание можно уменьшить введением в композицию смазок (стеариновой кислоты, воска), которые, однако, придают поверхности пленки повышенный глянец, затрудняющий нанесение надписей и рисунка типографским способом; при этом ухудшается и прочность стыков, полученных методом горячей сварки.

Если ткань промазывается с двух сторон или имеет очень редкую текстуру, для предотвращения слипания прорезиненную ткань перед закаткой опудривают тальком или опрыскивают. Ленту, целесообразно подогревать непосредственно на питающем транспортере.

Механическая картина каландрования во многом подобна вальцеванию. При этом, однако, следует иметь в виду, что, в отличие от вальцевания, ширина

листа при последовательном прохождении через зазоры каландра возрастает, а толщина листа при каждом проходе уменьшается.

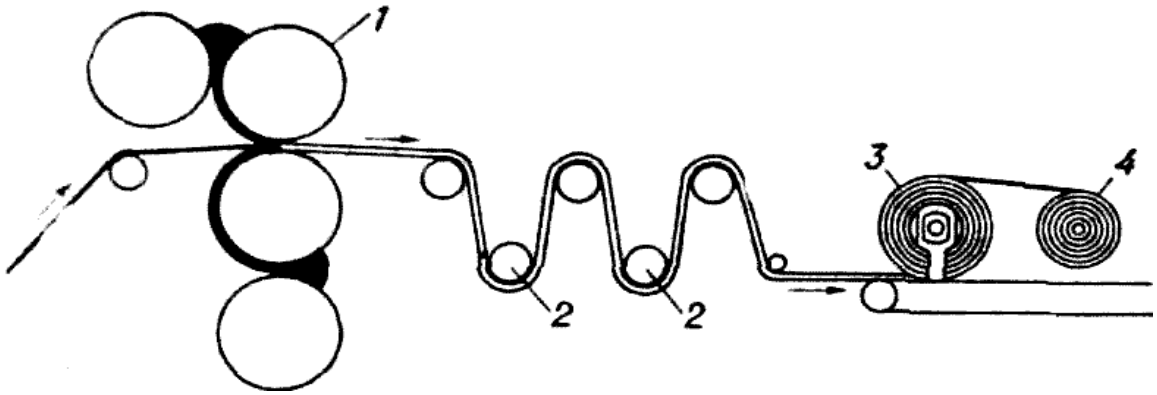


Рисунок 8.5 – Схема двухсторонней обкладки ткани: 1– каландр; 2- сушильный барабан, 3 – охлаждающий барабан, 4 – закатка

Проходя через зазор между валками, каландруемый материал подвергается интенсивной деформации сдвига. При этом вследствие развития значительной высокоэластичной деформации в каландруемом материале возникают высокие нормальные напряжения, ориентированные в направлении его движения. Поскольку скорость приема каландрованного листа обычно равна окружной скорости валков (или превышает ее), возникающие вследствие нормальных напряжений продольные деформации не успевают релаксировать и «фиксируются» в изделии. Продольная ориентация обусловливает заметную анизотропию свойств изделия (так называемый каландровый эффект). При каландровании композиций, состоящих из полимера и анизотропного наполнителя, частицы которого имеют пластинчатое или игольчатое строение (например, тальк, магнезия, асбест), эти частицы ориентируются в направлении каландрования. Мерой каландрового эффекта принято считать различие в значениях прочностных характеристик листа (прочности и относительного удлинения при разрыве), определенных в направлении каландрования и перпендикулярно к нему. Ориентацию каландрованных листов можно ликвидировать, выдерживая их в свободном состоянии в течение нескольких часов при 50 – 60 °С. Каландровый эффект можно уменьшить применением высоких температур каландрования, а также закаткой каландрованного листа без натяжения.

8.5.2 Прессование

Способом прессования изготовляются главным образом изделия на основе реактопластов. Изделия из термопластов получать способом прессования нецелесообразно, так как после прессования их надо охлаждать в пресс-форме, на что пришлось бы тратить много времени.

Для прессования обычно используют пресс-порошки, представляющие собой композиции из связующего, наполнителя, красителя, веществ, способствующих быстрому отверждению, смазывающих веществ, и пр., а также

волокнистые пресс-материалы, в состав которых входит волокнистый наполнитель, например хлопковое, льняное, бумажное, стеклянное и другие волокна.

В процессе прессования, при нагревании пресс-материалу придается пластичность, вследствие чего происходит оформление изделия в пресс-форме, причем термореактивная смола переходит в неплавкое и нерастворимое состояние.

Основными параметрами процесса прессования изделий из пластмасс являются температура, давление и время выдержки.

При повышении температуры прессования увеличивается текучесть материала и ускоряется протекание процессов формования и отверждения. Однако при слишком быстром повышении температуры изделие не успевает оформиться, а текучесть пресс-материала начинает снижаться. Снижение температуры приводит к замедлению отверждения, что позволяет снизить давление, но вызывает удлинение цикла прессования.

Время выдержки изделия под давлением зависит от скорости нагревания материала, скорости перехода смолы в твердое, неплавкое состояние (скорости отверждения), толщины изделия и конфигурации. Чем сложнее конфигурация, тем большее давление требуется для оформления изделия, тем большим должно быть время выдержки под давлением, чтобы избежать искажений формы изделия, вызываемых внутренними напряжениями.

Порошкообразные пресс-материалы обладают высокой текучестью, и поэтому при их прессовании требуется меньшее удельное давление, чем при прессовании волокнистых пресс-материалов, обладающих меньшей текучестью. Режимы прессования обычно устанавливаются опытным путем.

Принято считать, что продолжительность изготовления изделия из обычных пресс-порошков способом прессования составляет 1 мин на 1 мм толщины стенки изделия. Пресс-материалы с волокнистым или другим малотеплопроводным наполнителем требуют более длительного времени – 2–3 мин на 1 мм толщины изделий.

Некоторые технологические приемы подготовки пресс-материала позволяют значительно сократить время изготовления изделия и улучшить отдельные показатели его. К этим приемам относится таблетирование пресс-материала и предварительный его подогрев в особенности токами высокой частоты.

При таблетировании, т. е. прессовании порошкообразного материала в таблетки различной формы и веса достигаются следующие преимущества:

– сокращаются габаритные размеры загрузочной камеры пресс-формы;

– отпадает необходимость предварительного взвешивания пресс-материала, так как таблетки содержат определенное количество пресс-порошка.

– в пресс-форму с таблетками вносится значительно меньшее количество воздуха. Таблетки размещаются по дну пресс-формы, поэтому материал проходит меньший путь для заполнения формы, чем при использовании порошка, занимающего больший объем;

– на 2 – 3 % уменьшается расход пресс-порошка.

– предварительный подогрев таблеток снижает время цикла прессования, повышает текучесть пресс-материала, что, в свою очередь, позволяет снизить удельное давление прессования;

Оптимальная температура прогрева таблеток 120 – 150 °С, продолжительность 6 – 9 мин. Установлено, что предварительный подогрев таблеток способствует улучшению физико-механических свойств изделий, увеличивая, например удельную ударную вязкость на 10 – 15 %, предел прочности при статическом изгибе на 10 – 12 % и твердость по Бринелю до 30 %.

В настоящее время таблетирование производится на автоматизированных таблеточных машинах, механических эксцентриковых и ротационных гидравлических, (вертикальных и горизонтальных).

Загрузка определенного количества таблеток, равных по массе (весу) прессуемой детали, очень проста.

Если требуется запрессовать в изделие металлическую арматуру, то ее устанавливают в пресс-форме до загрузки пресс-материала.

После прессования вследствие усадки пластмассы, происходящей при остывании, арматура обжимается и прочно удерживается в изделии.

Замыкание пресс-формы происходит при опускании плунжера главного цилиндра пресса под давлением рабочей жидкости, при этом пресс-материал сжимается и растекается по всему объему пресс-формы до момента окончательной посадки. Обычно опускание плунжера и замыкание пресс-формы происходит быстро, в течение 10 – 20 сек.

Подпрессовка производится для того, чтобы удалить из пресс-формы газы и летучие вещества, наличие которых способствует образованию вздутий и трещин на поверхности изделий.

Выдержка прессуемой детали под давлением % определяется свойствами смолы, толщиной стенки детали и ее конфигурацией.

Разъем пресс-формы происходит по окончании выдержки поднятием плунжера главного цилиндра и извлечением пуансона из матрицы. Чаще всего изделие остается в матрице и извлекается с помощью выталкивателя, приводимого в действие от той же гидравлической системы.

Пресс-форму очищают латунной шпилькой, а также продуванием сжатым воздухом. Через пять-шесть прессований оформляющие части пресс-формы смазывают олеиновой кислотой, стеаратом кальция или мыльным раствором. Тщательная очистка оформляющей поверхности пресс-формы способствует получению хорошего внешнего вида изделия.

Оборудование. Для прессования изделий применяются гидравлические прессы. В некоторых случаях при изготовлении небольших деталей могут быть использованы рычажные, винтовые и другие ручные прессы.

Гидравлические прессы обеспечивают постоянное давление на прессуемую деталь в течение всего времени прессования. Они просты и надежны в эксплуатации.

Наибольшее распространение в производствах средней мощности могут иметь полуавтоматические прессы с индивидуальным гидравлическим

приводом. Прессы с индивидуальным приводом являются совершенно самостоятельными агрегатами и для их пуска в работу достаточно только подключить электропитание. Большинство прессов с индивидуальным приводом имеет рамную конструкцию при верхнем расположении главного (прессующего) цилиндра.

Для прессования изделий на основе таких связующих, как полиэфирные, эпоксидные и другие смолы, не требуется высокого удельного давления, поэтому целесообразно применять прессы больших габаритных размеров, но небольшого усилия. В ФРГ и в Англии такие прессы выпускаются разных типоразмеров. Прессы имеют облегченную конструкцию и большую площадь стола и подвижной плиты – свыше 2 $м^2$. Усилие пресса можно регулировать в пределах 0,1 –1,5 МН (10–150 т). На таких прессах можно прессовать крупногабаритные детали кузова из стеклопластика и другие изделия.

Получение деталей из реактопластов профильным прессованием из порошка. При обычном прессовании изделий из реактопластов (термореактивных смол) в пресс-формах размеры этих изделий ограничены размерами плит и мощностью прессов. Поэтому для получения изделий большой длины (теоретически бесконечной длины) и постоянного профиля применяют специальные штранг-прессы с пресс-формой (оформляющей головкой), имеющей открытые входное и выходное отверстия.

Материалы подаются отдельными порциями к входному отверстию и продавливаются поршнем через нагретую оформляющую головку, постепенно отверждаясь в ней и выходя уже в виде готового изделия периодически точкообразно через определенные промежутки времени. Таким образом, этот процесс считаться непрерывным.

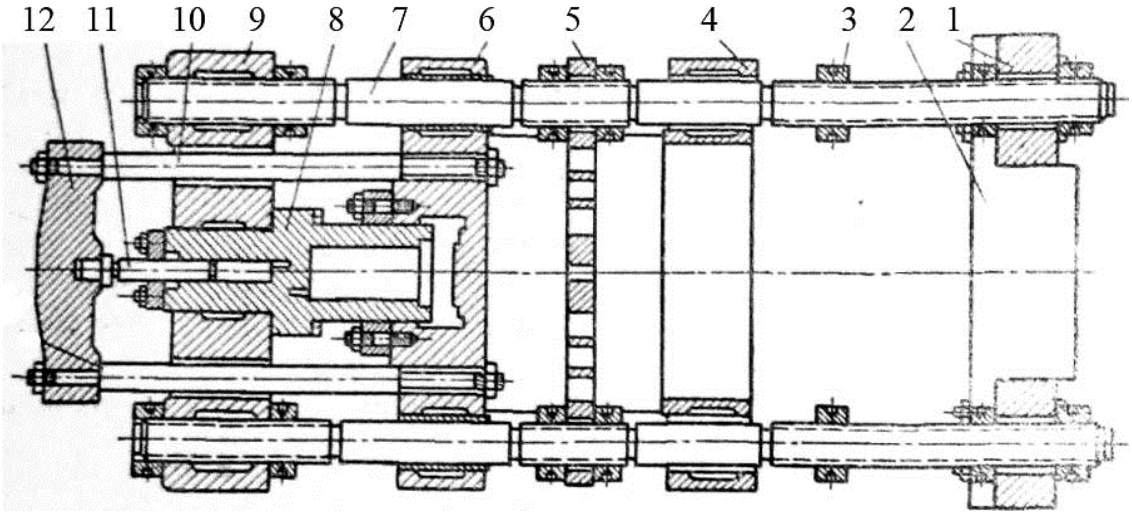
Для штранг-прессования используются пресс-порошки на связующем из фенол-формальдегидных смол К-18-2, К-20-2 и пресс-порошки на связующем из мочевинно-формальдегидных, меламино-формальдегидных смол (аминопласт). К пресс-порошкам предъявляются требования повышенной текучести.

Штранг-прессованием получают трубы, стержни, уголки, полосы и тому подобные профили.

Промышленностью выпускаются штранг-прессы. Штранг-пресс (рисунок 8.6) состоит из чугунной станины, неподвижных плит 9 и 2, подвижных плит 6 и 4, моста 5, плунжера 8, возвратного плунжера 11, тяг 10 с траверсой 12 и колонн 7. Для ограничения хода подвижной плиты 4 установлены регулируемые гайки 3. Подвижные плиты 6 и 4 соединены между собой при помощи тяг 14. Плита 6 является одновременно подвижным гидравлическим (рабочим) цилиндром.

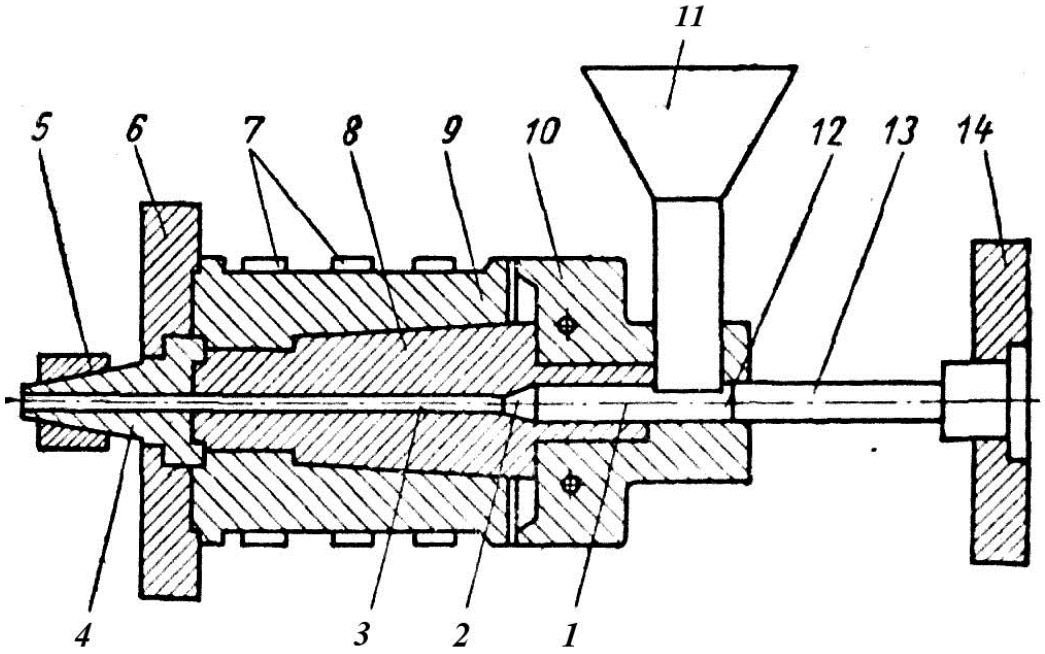
На прессе осуществляется управление только рабочим цилиндром при помощи дистрибутора и специального механического переключателя.

В зависимости от длины оформляющей головки при ее установке плита 2 может перемещаться по призмам станины. Перемещение регулируют при помощи гаек через траверсу 1. Мост 5 предназначен для крепления дорна оформляющей головки.



1 и 12 – траверсы, 2 и 9 – неподвижные плиты, 3 и 15 – регулировочные гайки, 4 и 6 подвижные плиты, 5 – мост, 7 – колонна, в – плунжер, 9 – неподвижная плита, 10 и 14– тяги, 11 – возвратный плунжер, 13 – дистрибутор, 16 – станина
Рисунок 8.6 – Штранг-пресс

Пресс-форма (оформляющая головка) штранг-пресса состоит из загрузочного бункера 11 (рисунок 8.7), поршня 13, охлаждающей обоймы 10, нагреваемой обоймы 9, матрицы 8, фланца 6 и мундштука 4 с зажимной гайкой 5.



1 – материальная зона, 2 – переходная зона, 8 – профилирующая зона, 4 – мундштук, 5–зажимная гайка, 6 – фланец, 7 – электрические элементы обогрева, 8 – матрица. 9 – нагреваемая обойма, 10– охлаждаемая обойма, 11 – загрузочный бункер, 12 – загрузочная полость, 13 – поршень, 14 – фланец поршня
Рисунок 8.7 – Пресс-форма штранг-пресса

В материальной зоне канала матрицы происходит только перемещение материала. В переходной зоне материал уплотняется, а в профилирующей зоне нагретому материалу придается профиль заготовки. Из матрицы материал

поступает в разрезной мундштук 4, где он окончательно отверждается и принимает заданный профиль. Мундштук оказывает дополнительное сопротивление прохождению материала, которое можно регулировать при помощи зажимной гайки 5.

Работа пресса осуществляется следующим образом. При рабочем ходе поршня прессовочный материал нагнетается в оформляющую головку, откуда спрессованная порция материала выдавливается через мундштук в виде небольшого участка профилированного изделия.

После достижения поршнем крайнего положения он под действием рабочей жидкости возвращается в исходное положение, и цикл повторяется. При каждом двойном ходе поршня происходит загрузка материала, подача очередной порции материала в оформляющую головку и выдавливание через открытый конец головки готового участка изделия.

Давление на материал колеблется в пределах 100 – 200 МН/м^2 в зависимости от скорости отверждения материала и от конфигурации профиля. Чем сложнее конфигурация профиля и чем меньше сечение стенок, тем выше должно быть давление.

Длина периодически выдавливаемого участка изделия равна 1,5 – 3 см в зависимости от свойств прессуемого материала. Число рабочих ходов также зависит от свойств материала и может составлять до 6 – 7 двойных ходов в минуту. Таким образом, производительность прессования может составить 10 – 12 м/ч.

При выдавливании изделий в матрице поддерживается температура 150 °С; в мундштуке температура повышается.

8.5.3 Литье под давлением

Литье под давлением является наиболее совершенным и производительным из существующих методов изготовления изделий из пластических масс. В отличие от процесса прессования изделий из термореактивных материалов, когда под действием температуры; происходит реакция поликонденсации, в результате которой материал отверждается и переходит в твердое необратимое состояние, при литье под давлением термопластических материалов используется готовый полимер, который подвергается расплавлению только для заполнения литьевой формы. После остывания в форме материал сохраняет приданную ему конфигурацию.

Литьем под давлением перерабатываются термопластичные материалы, такие как полистирол и его сополимеры, полиэтилен, полипропилен, этрол, полиамиды и т. п.

Процесс литья термопластов под давлением состоит из следующих основных операций: дозирования, нагрева и расплавления материала, вспрыска под давлением порции расплавленного материала через сопло и литниковые каналы в сомкнутую форму, охлаждения изделия в форме, размыкания ее и съема готовых изделий.

Удельное давление вспрыска (инжекции) зависит от материала и степени его пластикации. Обычно это давление составляет 60 – 210 МН/м^2 (600–2100 кг/см^2). Охлаждение формы осуществляется водой, циркулирующей по специальным каналам в корпусе формы. Продолжительность цикла литья составляет 10 – 40 сек в зависимости от массы изделия.

Вследствие кратковременности процесса литья под давлением все операции изготовления изделий необходимо строго регулировать, для чего используются специальные автоматы. Режимы литья под давлением изделий из термопластов зависят от ряда факторов, важнейшими из которых являются температура формования, свойства литьевого материала, конструктивные особенности литьевой формы и т. п.

Оборудование. Процесс литья под давлением на литьевых машинах схематически показан на рисунке 8.8.

В бункер 4 загружают гранулированный полимер. Через дозирующее устройство 3 материал попадает в отверстие цилиндра 1 на поршень 2. При движении поршня влево полимер поступает внутрь цилиндра, а при движении вправо – уплотняется и проталкивается в обогреваемую часть цилиндра к соплу 7. Полимер, находясь в цилиндре, обогреваемом электрообогревателем 5 в течение 4–10 циклов, нагревается и переходит в пластичное состояние. Процесс литья начинается с замыкания литьевой формы при помощи специального механизма, связанного с подвижной плитой 15.

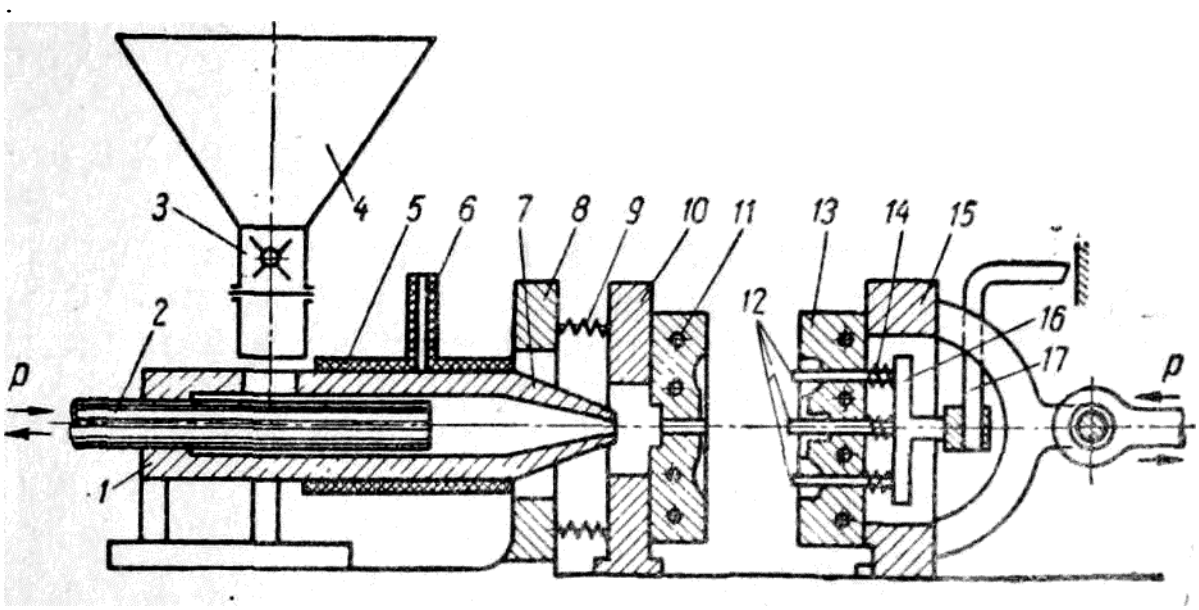


Рисунок 8.8 – Схема литья под давлением: 1 – цилиндр, 2 – поршень, 3 – дозирующее устройство, 4 – бункер для материала, 5 – электрообогреватель, 6 – гильза терморегулятора. 7 – сопло, 8 – кронштейн, 9 и 14 – пружины, 10 – подвижная плита для крепления пуансона, 11– пуансон, 12–толкатель, 13 – матрица, 15 – подвижная плита, 16 – траверса, 17 – упор

При перемещении плиты влево происходит сначала смыкание установленной на ней матрицы 13 с пуансоном 11, расположенным на подвижной плите 10. Затем сомкнутая литьевая форма, сжимая пружины 9,

прижимается к соплу 7 цилиндра 1. После этого следует очередной рабочий ход поршня 2, который выдавливает дозу пластичного материала из цилиндра через сопло 7 по литниковым каналам в оформляющую полость охлаждаемой формы.

По окончании выдержки, необходимой для охлаждения и отверждения отформованных деталей, происходит обратный ход (влево) поршня 2. В это время в цилиндр 1 поступает очередная порция полимера. Затем происходят перемещение подвижной плиты 15 вправо. При этом под действием усилия сжатых пружин 9 перемещается сомкнутая форма (матрица 13 и пуансон 11) и подвижная плита 10, и полимер отделяется у сопла 7, При дальнейшем перемещении плиты 15 вправо форма открывается (плита 10 и пуансон 11 останавливаются упором), а затем, когда выступ траверсы 16 выталкивающей системы задерживается упором 17, происходит выталкивание толкателем 12 готовых изделий. Готовые изделия под действием собственного веса падают в приемник.

Промышленностью выпускаются высокопроизводительные термопластавтоматы с автоматическим или полуавтоматическим управлением различных мощностей.

Управление большинством машин мощностью до 250 г/цикл полностью автоматизировано. На машинах мощностью 500 г/цикл и выше предусмотрено полуавтоматическое управление.

На рисунке 8.9 показана литьевая машина мощностью 30 г/цикл.

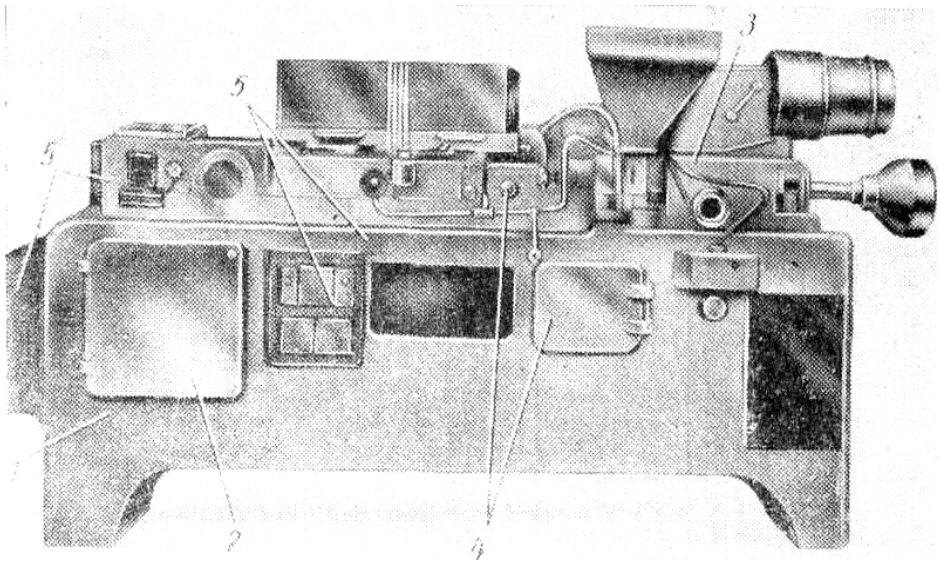


Рисунок 8.9 – Литьевая машина мощностью 30 г/цикл: 1 – станина, 2 – узел затвора формы, 3 – узел нагнетания массы, 4 – водяной насос, 5 – пусковые кнопки

Эта машина относится к горизонтальным автоматическим машинам с электромеханическим приводом.

Литьем под давлением перерабатывается наибольшее количество выпускаемых изделий из пластмасс, поэтому этот процесс непрерывно совершенствуется, увеличивается мощность литьевых машин, их производительность и качество изделий.

Большинство машин современных систем оборудуются устройствами для предварительной пластикации материала. Такое устройство позволяет предварительно нагреть и пластифицировать материал вне цилиндра машины и нагнетать в цилиндр уже готовый материал для впрыска его под давлением в форму. В данном случае этот цилиндр является только резервуаром для пластифицированного материала.

По зарубежным данным предварительная пластикация позволяет снизить температуру в цилиндре на 50°, сократить длительность цикла, улучшить качество изделий, увеличить размеры и вес отливок, следовательно, повысить производительность машины.

Из существующих конструкций предварительных пластикаторов наиболее прогрессивной является шнековая, обеспечивающая в отличие от поршневой не только нагнетание, но и дополнительную пластикацию материала. Применяемая на некоторых машинах зарубежных фирм система пластикации с инжектированием материала двумя шнеками обеспечивает высокое качество пластикации и позволяет отливать изделия массой до 2 кг.

На рисунке 8.10 показана схема инжекционного механизма со шнеком и инжекционной головкой.

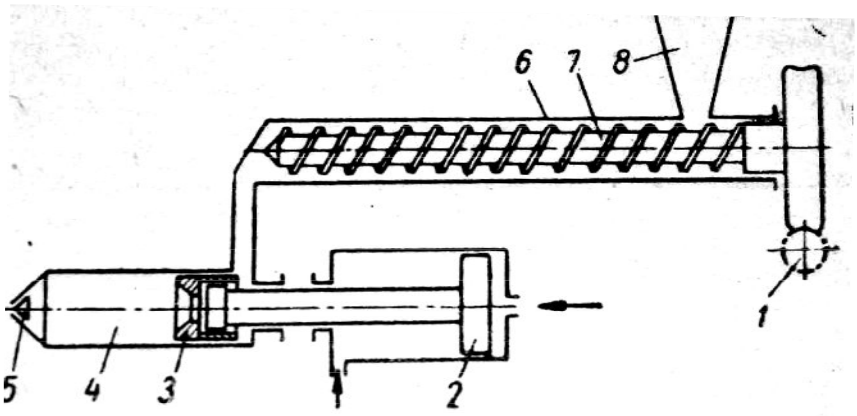


Рисунок 8.10 – Схема инжекционного механизма со шкивом и инжекционной головкой: 1 – червячный редуктор, 2 – плунжер, 3 – головка, 4 - инжекционный цилиндр, 5 – запорный кран, 6 – цилиндр, 7 – шнек, 8 – бункер

Червячный редуктор 1 вращает шнек 7, которым захватывается материал, поступающий из бункера 8. Цилиндр 6 так же, как и инжекционный цилиндр 4 оснащен электрообогревательным устройством. Платинированный материал нагнетается шнеком в цилиндр 4, проникая через зазоры между штоком плунжера 2 и инжекционной головки 3. Вытекание расплава из материального цилиндра предотвращается запорным краном 5. После заполнения цилиндра 4 необходимым количеством материала в рабочую полость главного цилиндра нагнетается жидкость под давлением, и плунжер 2 перемещается в левое положение. При этом инжекционная головка прижимается к штоку плунжера; кран 5 открывается и материал впрыскивается в форму.

Наряду с предварительной пластикацией в современных литьевых машинах применены прогрессивные конструкции механизмов инжекции и смыкания форм. На таких машинах можно получать изделия большой площади и перерабатывать наиболее чувствительные к температуре материалы – поликарбонат, поливинилхлорид, полиамиды.

8.5.4 Экструзия

Этот способ иногда называют способом выдавливания или шприцевания. Он заключается в нагревании полимера до пластичного состояния, уплотнения его и выдавливания через формообразующее отверстие в виде профиля того или иного сечения. Экструзией изготовляют из термопластов трубы разных сечений, накладки, различные профильные изделия. Этим же способом пользуются для грануляции термопластов, а также изготовляют пленку. Сочетая экструзию с последующей раздувкой пленки, изготовляют полые и выдувные изделия.

Термопласты, пригодные для литья под давлением, как правило, поддаются переработке экструзией.

Аппарат для получения изделий экструзией обычно состоит из экструзионной машины, (шнек-машины или червячного пресса, как их еще называют) формующей головки (или фильера) и приемного устройства. В экструзионной машине твердый полимер превращается в пластичную массу, которая, перемещаясь шнеком, перемешивается и выдавливается через формующую головку в виде определенной геометрической формы изделия.

Важнейшей частью экструзионной машины является шнек. Диаметр шнека, отношение длины шнека к диаметру, глубина канала, шаг винтовой линии имеют большое значение для равномерной подачи материала и производительности машины. В зависимости от экструдируемого материала применяют однозаходные и многозаходные шнеки с постоянным и переменным шагом и глубиной нарезки.

Увеличение производительности и более полное качественное перемешивание материала достигается в машинах, оборудованных двумя шнеками, вращающимися в противоположных направлениях.

Для выдавливания профилей из различных термопластов обычно в каждом конкретном случае применяют шнеки определенных характеристик. Схема шнек-машины показана на рисунок 8.11.

Перерабатываемый литьевой материал в виде гранул или порошка через загрузочное отверстие 12 подается в обогреваемый цилиндр 10, где он захватывается вращающимся со скоростью 20 – 100 оборотов в минуту червяком и проталкивается вперед к головке 6.

Вследствие того, что червяк имеет уменьшающийся шаг, происходит перемешивание и уплотнение материала по мере его перемещения вдоль червяка. При этом материал постепенно нагревается от стенок цилиндра и внутреннего трения (в некоторых случаях до 50% тепла создается именно за счет трения), становится пластичным и в таком состоянии непрерывно

выдавливаются через формообразующий мундштук 5 в виде профиля заданного сечения.

Для лучшего перемещения материала вдоль червяка цилиндр 10 нагревают до большей температуры чем червяк, который в некоторых случаях делают полым и охлаждают водой. Температура цилиндра должна быть разной: меньше у загрузочного отверстия и постепенно увеличиваться к головке 6. Для этого цилиндр имеет две и более нагревательные зоны. Головка также снабжена электронагревателем. Приемное устройство должно обеспечить равномерное вытягивание изделия без нарушения профиля. Обычно экструдируемые изделия охлаждают водой или воздухом.

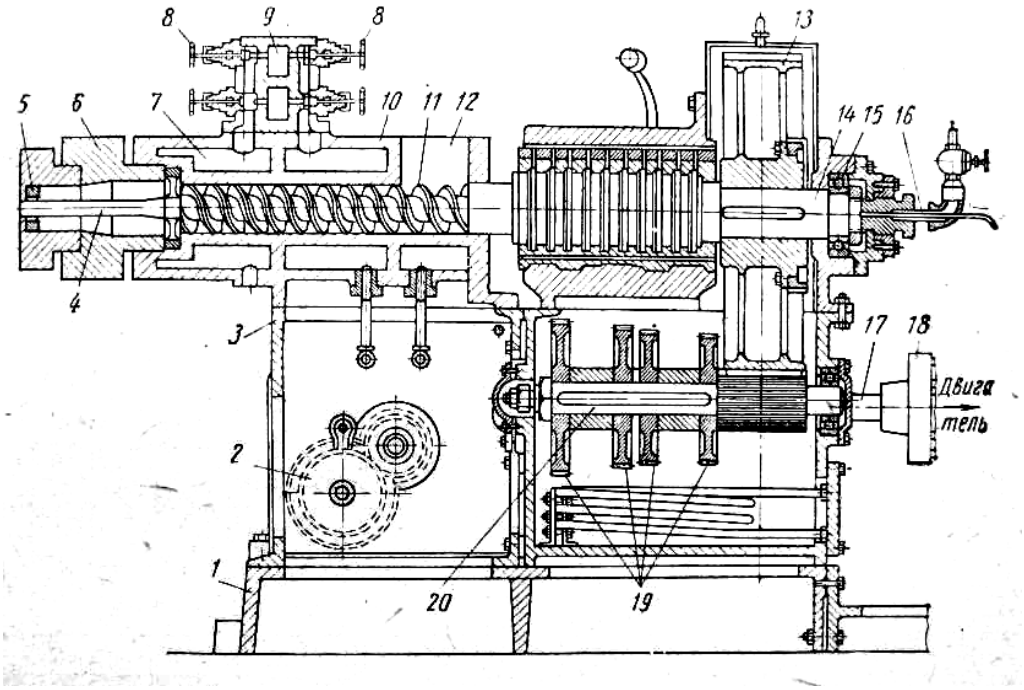


Рисунок 8.11 – Схема шнек-машины: 1 – фундаментная плита, 2 – фрикционная передача привода приемного устройства, 3 – станина, 4 – дорн, 5 – мундштук, 5 – головка цилиндра, 7 – рубашки парового обогрева цилиндра, 30–вентили, 9 – распределительная коробка обогрева, 10 – цилиндр, 11 – рабочая часть червяка, 12 – загрузочное отверстие; 13 – большое зубчатое колесо привода червяка, 14 – хвостовая упорная часть червяка, 15 – шарикоподшипник червяка, 16 – трубы для нагрева червяка, 17 и 20 – валы коробки передач, 18 – соединительная муфта, 19 – шестерня коробки

Таблица 8.1 – Режимы выдавливания профилей из термопластов

Термопласт	Температура в °С		
	Задняя часть цилиндра	Передняя часть цилиндра	Головка
Полистирол	40–100	100–155	130–140
Полиэтилен			155–170
Этрол		130–140	170–180

Примечание. Профиль постепенно охлаждают водой.

В таблице 8.1 даны режимы выдавливания профилей из разных видов термопластов. Производительность шнек-экструдера зависит от диаметра шнека, свойств материала, профиля изделия, количества оборотов и т. д.

8.5.5 Вакуумное формование

Литьем под давлением можно изготовлять изделия относительно небольших размеров, вакуумным формованием получают изделия больших размеров.

Для изготовления изделий вакуумным формованием используются листовые полимерные материалы: листовой полистирол СНП, листовой винипласт, полиметилметакрилат, полиэтилен и др. Толщина листового материала может быть в пределах 0,5 – 10 мм. Из перечисленных видов листового материала наиболее хорошими свойствами обладает полистирол, из которого можно получать изделия глубокой вытяжки. Полиметилметакрилат формуется труднее и требует постепенной вытяжки в процессе разогрева.

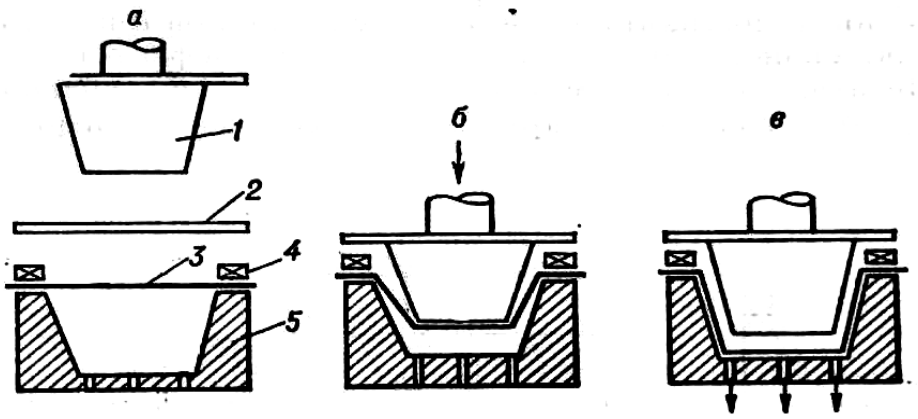
Способ вакуумного формования весьма прост. Лист термопласта, закрепленный на раме и разогретый до высокоэластичного состояния, под действием разрежения подсасывается к стенкам формы и приобретает конфигурацию оформляющей полосы формы.

При вакуумном формовании максимальное удельное давление на материал не превышает 0,1 МН/м^2 (1 кг/см^2). Различают следующие основные виды формования:

- негативное;
- позитивное;
- позитивное с предварительной вытяжкой материала сжатым воздухом.

Негативное формование наиболее просто. Изготовление оборудования и форм не встречает затруднений.

Схема негативного формования показана на рисунке 8.12. Лист термопласта закрепляют на форме с помощью зажимной рамки и прокладки из губчатой резины и нагревают до температуры формования. Воздух из формы отсасывается вакуумным насосом через специальные каналы, размягченный лист прижимается к форме и точно воспроизводит ее внутреннюю поверхность. После охлаждения готовые изделия вынимают из формы.



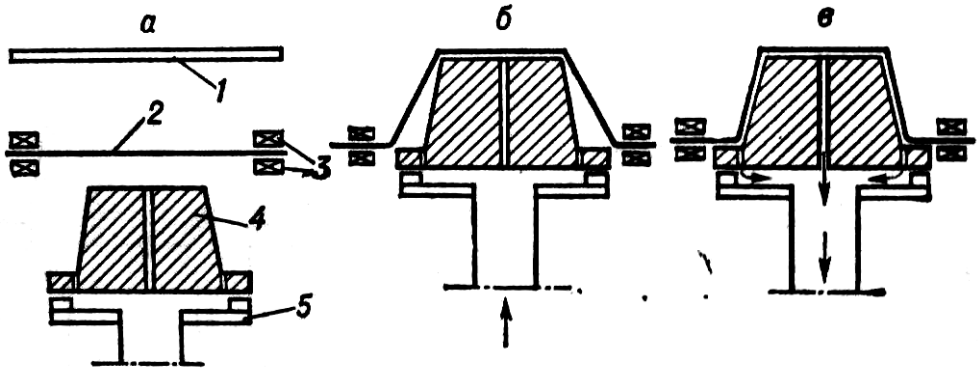
а - в – стадии процесса; а – нагревание, б – предварительная вытяжка толкателем, в – формование: 1 – толкатель, 2– нагреватель, 3 – лист термопласта, 4 – прижимная рама, 5 – форма

Рисунок 8.12 – Схема вакуумного формования с применением толкателя

При формовании мелких изделий разогретый лист соприкасается со стенками формы почти одновременно, вследствие чего в таких изделиях толщина стенок почти одинакова по всей поверхности.

Способ негативного формования обычно применяется для изготовления изделий, высота которых не больше половины наименьшего из поперечных размеров.

Способ позитивного формования предусматривает предварительную механическую вытяжку листового материала, при которой выпуклая форма вводится в нагретый листовой материал, после чего под действием разрежения производится окончательное формование изделия. На рисунке 8.13 показана схема позитивного формования.



а – нагревание, б – предварительная вытяжка листа, в – формование, 1 – нагреватель, 2 – лист, 3 – прижимная рама, 4 – пуансон, 5 – подвижной стол

Рисунок 8.13 – Схема вакуумформования с предварительной вытяжкой пуансоном

Зажимное устройство выполняется в виде отдельной рамы, высота которой соответствует высоте формы.

Форма (пуансон) вставляется во внутрь рамы и соединяется с гидроприводом вакуумной формовочной машины.

Лист материала зажимается в раме (рисунок 8.13, а) и нагревается до температуры формования. Затем пуансон поднимается вверх и механически вытягивает лист (рисунок 8.13, 6). Далее через каналы в теле пуансона отсасывается воздух из пространства, ограниченного вытянутым листом и зажимной рамой, вследствие чего атмосферное давление прижимает лист к пуансону (рисунок 8.13, в). После охлаждения изделия пуансон опускается вниз, зажимная рама открывается и готовое изделие вынимается из формы.

На рисунке 8.14 показана схема позитивного формования с предварительной вытяжкой сжатым воздухом.

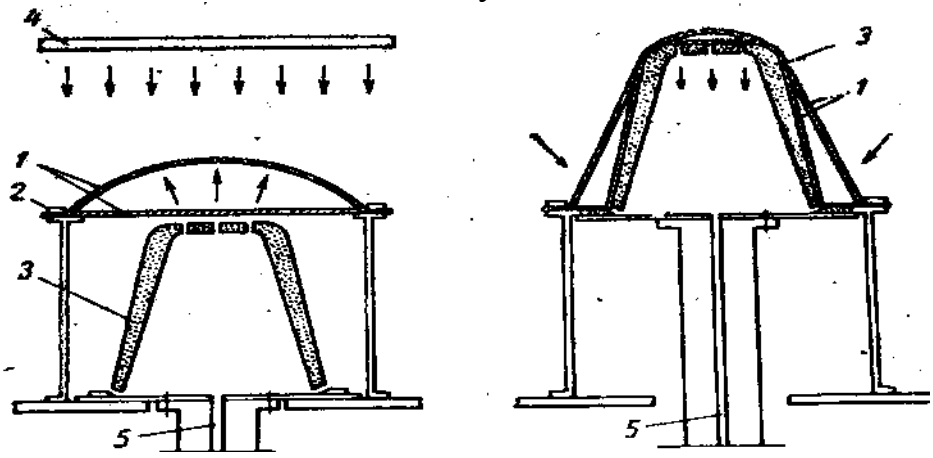


Рисунок 8.14 – Схема позитивного формования изделий с предварительной пневмовытяжкой: 1 – формуемый лист, 2 – зажимная рамка, 3 – форма, 4 - нагреватель, 5 – патрубок

После нагрева формуемого листа 1 через патрубок 5 и отверстия в форме 3 нагнетается под давлением горячий воздух, под действием которого материал равномерно растягивается. Затем форма поднимается под действием пневмоцилиндра, и осуществляется дополнительная механическая вытяжка. Окончательное формование изделия происходит под действием атмосферного давления после вакуумирования формы через патрубок 5.

При позитивном способе формования давление на материал достигает 0,2–0,3 МН/м^2, вследствие чего предоставляется возможность получать изделия глубокой вытяжки из более толстых, листов. В этом случае можно применять листовые материалы, трудно поддающиеся формовке – полиметилметакрилат, винипласт.

При позитивном способе формования внутренние размеры изделия, и самая внутренняя поверхность изделия, соприкасающаяся с формой, получаются точными и четкими. Внешние размеры не могут быть точными, так как в процессе вытяжки толщина стенок меняется.

При формовании негативным способом внешняя поверхность, изделия, соприкасающаяся с формой получается более четко оформленной. Выбор того или иного метода формования зависит от требований, предъявляемых к изделию, а также от вида перерабатываемого материала.

В формах, особенно для позитивного формования, не должно быть мертвых зон, в которых мог бы застаиваться воздух.

Разогрев листового материала до эластичного состояния обычно производится лампами инфракрасного излучения или обогревательными спиралями сопротивления. Ввиду низкой теплопроводности термопластов для сокращения времени нагрева, в особенности при формовании толстых листов, обогрев листа производят одновременно с двух сторон. Для устранения неравномерного нагрева листового материала площадь нагревателя должна превышать площадь нагреваемого листа и нагреватели должны находиться на возможно более близком расстоянии от листа.

Для вакуумного формования изготовляют специальные вакуум-формовочные машины, которые имеют сравнительно небольшие габаритные размеры и просты по конструкции.

Отечественная универсальная машина для вакуум-формования имеет следующую техническую характеристику:

Поверхность формования……..2000×1000 мм
Глубина вытяжки……..до 500 мм
Общая мощность нагревателей……...14 кВт
Максимальная температура нагревателя в ……....450 °С
Разрежение …….....400 мм рт. ст.
Габаритные размеры машины……425 × 1430×250 мм

Производительность вакуум-формовочной машины зависит от времени, затрачиваемого на обслуживание, т. е. закладку листа и съем готового изделия, которые, в свою очередь, зависят от формы и размеров изделий.

При изготовлении изделий, например размером 1310×630 мм и глубиной 41 мм выпуск их в год составляет 150 000 шт.

Фирма Гидро-Хеми выпускает ротационный вакуум-формовочный автомат типа Формпэк-7, выполняющий автоматически операции зажима листа, формования и охлаждения, обрезку кромок и удаление отформованного изделия. Скорость нагрева листа, например, благодаря двустороннему обогреву, составляет только 3 – 5 сек. Производительность машины очень большая.

Вакуумное формование за рубежом нашло широкое применение. В СНГ по мере развития производства листовых материалов, в особенности ударно-прочного полистирола, вакуумное формование будет получать все большее распространение.

Способом формования можно успешно изготовлять внутренние углы и скаты кузовов автобусов, двери и другие детали.

Центробежное литье заключается в том, что расплав термопласта заливают в нагретую цилиндрическую форму, которую приводят во вращение. Центробежная сила отбрасывает материал к стенкам формы и уплотняет его. После охлаждения и остановки формы изделие извлекают и подвергают механической обработке. Так изготовляют толстостенные трубы, втулки, шестерни и заготовки.

При ***свободном литье*** разогретый материал отверждается в форме без давления. Способ прост, однако использование его ограничено из-за возможности появления в изделии раковин и других дефектов. С целью

устранения дефектов процесс проводят на вибростоле с использованием вакуума, что позволяет уплотнить материал и удалить газы, выделяющиеся при полимеризации. Этот метод применяют для получения изделий и заготовок из органического стекла, а также капролита массой до нескольких десятков килограммов.

Метод экструзионно-раздувной используют для изготовления пустотелых изделий (канистры, бутылки) и плёнок. При этом методе термопласт выдавливается через головку экструдера в виде трубчатой заготовки. К заготовке подводят две полуформы (рисунок 3.8), затем их смыкают. Через горловину изделия подводят сжатый воздух, который раздувает заготовку до необходимой конфигурации. За один час изготовляют 600 бутылей вместимостью 500 см^3.

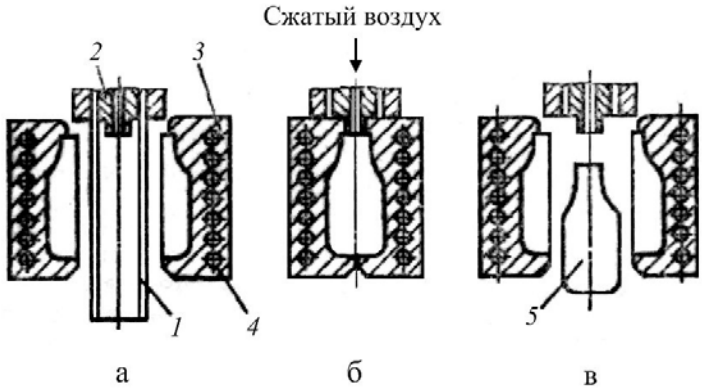


Рисунок 8.15 – Схема раздувки полых изделий: а – форма разомкнута и подача заготовки; б – форма сомкнута и подан сжатый воздух; в – форма разомкнута; 1 – трубчатая заготовка; 2 – головка экструдера; 3 – форма; 4 – каналы для охлаждения формы; 5 – изделие

Метод экструзионно-раздувной является основным для получения пленок из полиэтилена и других материалов (рисунок 8.16), которые не подвергаются термической деструкции при переходе в вязкотекучее состояние. При этом способе расплав полимера экструдируется в виде рукава, который затем растягивается сжатым воздухом. Это наиболее экономичный и производительный процесс изготовления пленок. Диаметр рукава пленки может достигать при этом способе 16 м.

Кроме способа раздувки для изготовления плёнок используют способ полива раствора полимера (целлюлоза, полиамиды, поликарбонат и др.) на полированную поверхность, каландрования – прокатку пластифицированного полимера (поливинилхлорид) через систему валиков с изменяющимся зазором между ними и снятие с заготовки широким резцом стружки с последующей калибровкой. Последний способ используют для получения пленки из фторопласта-4, способного разлагаться с выделением фтора при нагреве до момента перехода материала в вязкотекучее состояние.

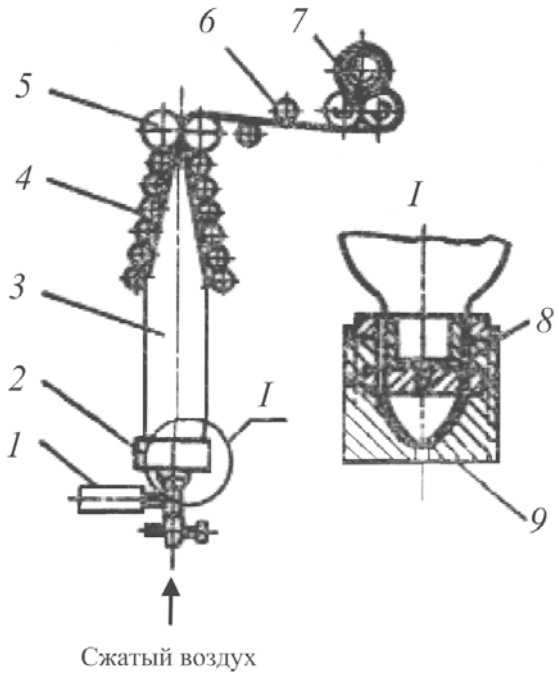


Рисунок 8.16 – Схема получения пленки методом раздувки: 1 – экструдер; 2 – формующая головка; 3 – рукав пленки; 4, 6 – направляющие ролики; 5 – тянущие ролики; 7 – барабан с пленкой; 8 – канал для подачи сжатого воздуха; 9 – канал для подачи расплавленного полимера

8.6 Обработка пластмасс резанием

В некоторых случаях, при изготовлении деталей из пластмасс, для формообразования и для отделки используют технологии обработки резанием. Пластмассы распиливают, точат, сверлят, фрезеруют, шлифуют, полируют.

Пластические массы, по сравнению с металлами, обладают повышенной упругой деформацией, вследствие чего при обработке пластмасс применяют более высокие давления, чем при обработке металлов. Применять какую-либо смазку, как правило, не рекомендуют; только в некоторых случаях при окончательной обработке допускают применение минерального масла. Охлаждать изделие и инструмент следует струей воздуха. Пластические массы более хрупки, чем металлы, поэтому при обработке пластмасс режущими инструментами надо применить высокие скорости резания и уменьшать подачу. Износ инструмента при обработке пластмасс значительно больше, чем при обработке металлов, почему необходимо применять инструмент из высокоуглеродистой или быстрорежущей стали или же из твердых сплавов. Лезвия режущих инструментов надо затачивать, по возможности, более остро, пользуясь для этого мелкозернистыми кругами.

Для распиливания слоистых пластических масс применяют ленточные пилы, дисковые пилы и карборундовые круги. Ленточными пилами можно пользоваться для распиливания по прямой линии плит толщиной до 25 мм, причем скорость пилы составляет 1200 – 2000 м/мин. Зубья пил должны быть конусными, по 3 зуба на 1 погонный см. Зубья затачивают поперек и разводят

так, чтобы ширина пропила была равна, по крайней мере, двойной толщине пилы. Дисковыми пилами можно резать пластмассы толщиной до 50 мм. Скорость вращения 2000 – 3000 об/мин при диаметре пилы 330 мм. Карборундовые круги применяют для распиливания особо твердых материалов.

При токарной обработке не рекомендуют применять подачи более 0,3–0,5 мм/об. Скорость резания при пользовании резцами из твердых сплавов может составлять 60–100 м/мин, а при пользовании резцами из быстрорежущей стали – 30–40 м/мин. Величина заднего угла резца не должна превышать 10–12°; лишь при обдирке можно его увеличивать до 15°. Вершину резца закругляют, причем радиус закругления должен быть 3 – 4 мм. Угол наклона режущей кромки 4–5°.

Для сверления пластмасс рекомендуют пользоваться перовыми сверлами из быстрорежущей стали со шлифованными режущими кромками. Угол заострения для слоистых материалов при обработке параллельно слоям 100 – 125°, а для пластмасс, обрабатываемых перпендикулярно слоям, для карболита и других – 55 – 70°. Скорость резания 30 – 40 м/мин, подача 0,2 – 0,34 мм/об. При сверлении слоистой пластмассы вдоль слоев, чтобы предупредить растрескивание материала, подача не должна превышать 0,25 мм/об, материал же надо зажимать в тисках для предупреждения выламывания; сверление отверстий диаметром более 20 мм рекомендуют заменять растачиванием на токарном станке. Сверло необходимо время от времени извлекать из отверстия, давая возможность охладиться как инструменту, так и обрабатываемому материалу. Просверленные отверстия обычно оказываются меньше диаметра сверла на 0,03–0,06 мм.

Для фрезерования плоскостей, пазов, канавок и пр. применяют фрезы с простым зубом. Скорость резания для торцовых фрез 46 – 52 м/мин, а для фасонных – 24–27 м/мин. Средняя величина подачи 0,1 мм/об.

Отверстия в слоистом материале удовлетворительно пробиваются при нормальной температуре (комнатной) обычным вырубным штампом. Зазор между пуансоном и матрицей должен быть минимальный (около 0,1 мм). Слоистые материалы толщиной 3,5 – 5 мм удовлетворительно пробиваются лишь в нагретом до 90–100° виде. Для нагревания обрабатываемого материала пользуются масляными ваннами. Расстояние между соседними отверстиями должно составлять не менее двойной толщины материалов.

Шлифовку пластических масс производят стеклянной шкуркой, прикрепляемой к деревянному кругу, причем скорость вращения должна быть около 7 м/сек. Изделия простой формы полируют фланелевым кругом, не применяя полировочных составов. Изделия сложной формы сначала полируют матерчатым кругом с применением обычной (крокусной) пасты, а затем сухим фланелевым кругом. Круг диаметром 300 мм должен делать около 1200 об/мин.

8.7 Методы соединения пластмассовых изделий

Одним из основных методов неразъемного соединения пластмасс является сварка. Сварку выполняют путем перевода соединяемых деталей в вязкотекучее состояние, при котором макромолекулы обладают повышенной подвижностью,

и последующего сдавливания места соединения определенным усилием. При этом происходит взаимная диффузия макромолекул или их частей, за счет чего после охлаждения осуществляется соединение деталей. Прочность соединения определяется силами межатомного и межмолекулярного взаимодействия.

При сварке достигаются одинаковый состав и свойства в месте соединения, герметичность шва. Процесс сварки может быть механизирован и автоматизирован.

К недостаткам сварочных соединений следует отнести сравнительно низкую прочность швов при расслаивающих нагрузках, трудности соединения разнородных материалов и неразъемность соединения.

Основными параметрами диффузионной сварки являются температура, продолжительность нагрева материала и давление на свариваемые детали. Длительность нагрева пластмасс во всех случаях должна быть минимальной во избежание деструкции материала. По той же причине не рекомендуется многократное повторение сварки. Вследствие низкого коэффициента теплопроводности в сварном шве возникают остаточные напряжения, для удаления которых необходимо применять медленное охлаждение.

Существуют следующие основные методы сварки термопластов: газовая, нагретым инструментом, нагретым присадочным материалом, током высокой частоты, ультразвуковая, трением, с применением инфракрасного излучения, лазерная. Перечисленные методы отличаются друг от друга способом разогрева соединяемых поверхностей.

При газовой сварке основным инструментом является газовая горелка. В газовой горелке с электрическим подогревом газ проходит через электрический нагревательный элемент, в горелке с газовым подогревом теплоноситель проходит по змеевику, который нагревается при сгорании горючего газа. Кроме того, существуют газовые горелки прямого нагрева, у которых теплоноситель поступает в камеру сгорания и там нагревается.

В качестве теплоносителя чаще всего используют воздух, для материалов, подверженных термоокислительной деструкции, – инертные газы (азот, аргон). С помощью теплоносителя осуществляется разогрев соединяемых поверхностей. Температура теплоносителя на выходе из горелки должна быть на 50 – 100 °С выше, чем температура текучести термопласта. Сварку можно осуществлять с присадочным материалом (рисунок 8.17) и без него. Наиболее часто используют сварку с присадочным материалом. Присадочный материал в виде прутков диаметром 1,5 – 4 мм

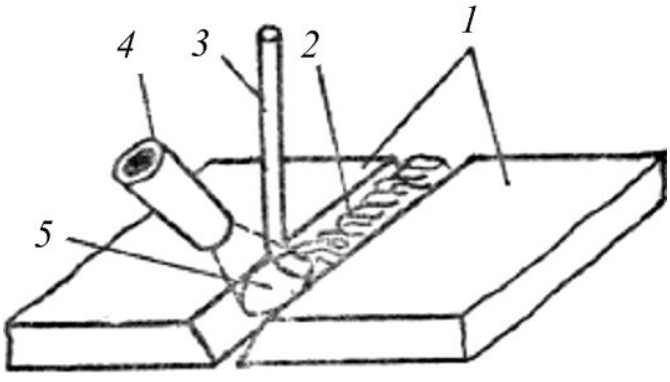


Рисунок 8.17 – Газовая сварка с присадочным материалом: 1 – свариваемые детали; 2 – сварной шов; 3 – пруток присадочного материала; 4 – наконечник газовой горелки; 5 – зола нагрева

изготовляют из того же материала, что и свариваемое изделие, но для повышения пластичности в его состав вводят пластификатор. Усилие, оказываемое рукой на присадочный материал, составляет 10–40 Н.

Газовой сваркой с присадочным материалом соединяют толстостенные детали из поливинилхлорида, полиэтилена, органического стекла, полистирола, капрона, полиформальдегида.

Сварку нагретым газом с присадочным материалом используют при футеровке травильных ванн, стыковке труб, листов линолеума, при изготовлении баков аккумуляторов и др. Недостатками этого метода являются низкая производительность и трудность поддержания основных параметров технологического процесса сварки.

При сварке нагретым инструментом соединяемые детали нагреваются при контакте с горячими металлическими лентами, дисками, пластинками, зажимами пресса и др. Способ применим для сварки толстостенных изделий (трубы, плиты, профили и др.) и для плёнок.

При сварке толстостенных изделий инструмент после прогрева детали удаляют, соединяемые поверхности приводят в контакт и шов охлаждают под давлением. Для изделия из полиэтилена высокого давления температура на поверхности нагревателя составляет 180±10 °С, время нагрева 45±15 с, давление при нагреве 0,05 МПа, давление при соединении поверхностей 0,1 МПа.

Сварку нагретым инструментом широко используют для соединения пленок полиолефинов толщиной 20 – 250 мкм. При этом используют малоинерционный нагреватель (ленту или проволоку), через который периодически пропускают электрический ток. При отключении тока сварной шов быстро охлаждается. Пленку при этом зажимают между губками специального устройства.

Сварка нагретым присадочным материалом заключается в том, что присадочный материал в пластичном состоянии подается из нагревательного устройства, например экструдера, на соединяемые поверхности и сплавляется с ними. После охлаждения получается однородная структура, обеспечивающая высокую прочность шва. Способ обеспечивает высокую производительность, его используют главным образом для соединения пленок и тонколистовых материалов. В отдельных случаях, когда нужно получить короткие стыковые швы, например при футеровке резервуаров, применяют экструзионный пистолет.

Сварка током высокой частоты основана на разогреве полимеров при прохождении через них переменного электрического тока. Этот способ используют главным образом для полярных полимерных материалов (поливинилхлорида, капрона и др.), которые обладают дипольной поляризацией при помещении их в электрическое поле. В переменном электрическом поле происходит переполяризация в соответствии с изменяющимся знаком заряда на электроде.

Энергия, затраченная на переполяризацию, преобразуется в теплоту, за счет чего осуществляется разогрев соединяемых изделий. Через электроды

одновременно передается давление, они же охлаждают свариваемые поверхности. Такой способ обеспечивает высокую скорость и равномерность нагрева.

При сварке токами высокой частоты можно точно отрегулировать основные параметры технологического процесса, что гарантирует высокое качество сварного шва. При необходимости сварки таким способом неполярных материалов между электродами и свариваемыми поверхностями необходимо поместить полярный материал, за счет нагрева которого и произойдет разогрев свариваемого неполярного материала. Высокочастотные сварочные установки обеспечивают работу при частоте электрического тока 27 и 41 МГц, Ввиду дорогостоящего оборудования сварку ТВЧ целесообразно применять при серийном производстве деталей.

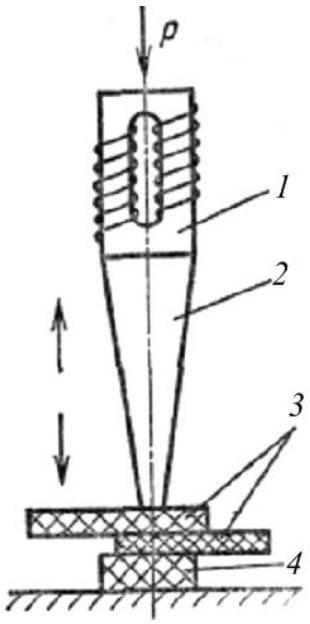


Рисунок 8.18 – Схема ультразвуковой сварки пластмасс: 1 – вибратор; 2 – волновод: 3 – свариваемые детали; 4 – отражатель

При ультразвуковой сварке разогрев соединяемых поверхностей происходит в результате пластических деформаций материала под влиянием ультразвуковых колебаний инструмента. Схема установки для сварки ультразвуком показана на рисунке 8.18.

Токи высокой частоты подаются на обмотку вибратора 1, сердечник которого выполнен из магнитострикционного материала. Линейные размеры магнитострикционного материала изменяются в зависимости от изменения магнитного поля, возникающего при прохождении тока по обмотке. Сердечник соединен с волноводом 2, который воздействует на свариваемые детали. Процесс сварки занимает 1 – 8 с. Качество сварочного шва высокое. Этим способом можно сваривать разнородные материалы, изделия различной толщины за счет локального разогрева соединяемых поверхностей, а также загрязненные материалы, так как все инородные частицы удаляются из зоны шва за счет колебаний. Возможно осуществление сварки ультразвуком в труднодоступных местах.

Ультразвуковой метод нашел широкое применение для сварки полиэтилентерефталатных пленок толщиной 20–40 мкм при режиме: амплитуда смещения рабочего конца инструмента 25–30 мкм, усилие прижима 12 Н, частота 50 кГц. Сварку ультразвуком можно применять для полиэтилена, винипласта, полистирола, органического стекла, полиамидов.

Сварка трением основана на преобразовании механической энергии в тепловую при трении вращающейся и неподвижной деталей. Так как термопласты

имеют низкую теплопроводность, теплота концентрируется около места контакта деталей. Для осуществления сварки трением используют токарные или сверлильные станки. Прочность соединения, полученного при оптимальных режимах, близка к прочности свариваемого материала. Для полиэтилена высокого давления рекомендуется скорость вращения 90–120 м/мин, давление 0,2–0,5 МПа. Однако нередко шов имеет пористую структуру и нежелательные утолщения от сжатия свариваемых деталей.

Сварка с применением инфракрасного излучения (ИК) основана на нагреве соединяемых поверхностей за счет поглощения ИК-излучения. Большинство полимеров поглощает ИК-излучение при длине волны более 2,5 мкм. В качестве источника ИК-излучения используют кварцевые лампы, силитовые стержни, нихромовые нагреватели.

При лазерной сварке разогрев соединяемых поверхностей осуществляется лучом лазера, сфокусированным в пятно диаметром около 1 мм, который направлен перпендикулярно к свариваемому пакету. Лазерная сварка нашла применение для соединения пленки толщиной 12–500 мкм. Мощные лазеры позволяют сваривать листы толщиной до 250 мм.

Другим методом получения неразъемного соединения материалов на основе полимеров является склеивание. Склеивание позволяет получать соединения разнородных материалов, например металл–пластмасса, пластмасса–керамика и др.

Склеивание эффективно используют в промышленности, например, для соединения фрикционных накладок к тормозным колодкам автомобилей.

Для склейки отвержденных реактопластов рекомендуются термореактивные клеи. Термопласты по отношению к склеиванию можно разделить на легко склеиваемые (органическое стекло, полистирол, поликарбонат, непластифицированный поливинилхлорид), условно легко склеиваемые (пластифицированный поливинилхлорид, полиэтилентерефталат) и трудно склеиваемые (полиэтилен, полипропилен, фторопласт, полиамиды, полиформальдегид). Для легко склеиваемых пластмасс требуется несложная подготовка поверхностей, для трудно склеиваемых – специальная подготовка поверхности, например фторопласт-4 обрабатывают раствором натрия в жидком аммиаке.

Вопросы для повторения материала по главе 8

1. Какие материалы называют полимерными. Назовите состав, методы получения, основные области применения.
2. Какие материалы называют пластическими массами. Назовите состав, методы получения, основные области применения.
3. Назовите самые известные виды материалов «пластмасс».
4. Перечислите и поясните основные методы изготовления деталей из пластмасс.
5. Поясните схему устройства и особенности изготовления деталей из пластических масс методом прессования.

6. Поясните схему устройства и особенности изготовления деталей из пластических масс методом вакуумпрессования.
7. Поясните схему устройства и особенности изготовления деталей из пластических масс методом литья под давлением.
8. Поясните схему устройства и особенности изготовления деталей из пластических масс методом экструзии.
9. Поясните схему устройств и методы получения листовых материалов из пластических масс. Разъясните схему работы механизмов «вальцы» и «каландр».

ГЛАВА 9. РЕЗИНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Резиной называется продукт специальной обработки (вулканизации) смеси каучука и серы с различными добавками. Резины - пластмассы с редкосетчатой структурой, в которых связующим выступает полимер, находящийся в высокопластическом состоянии. В резинах связующим являются каучуки натуральные **(НК)** или синтетические **(СК**). Каучукам присуща высокая пластичность, обусловленная особенностями строения их молекул. Линейные и слаборазветвленные молекулы каучуков имеют зигзагообразную или спиралевидную конфигурацию и отличаются большой гибкостью. Чистый каучук характеризуется ползучестью при комнатной температуре и особенно при повышенной, хорошо растворяется в органических растворителях. Такой каучук не может использоваться в готовых изделиях. Для повышения упругих и других физико-механических свойств в каучуке формируют сетчатую молекулярную структуру. Это осуществляют вулканизацией – путем введения в каучуки химических веществ – вулканизаторов, образующих поперечные химические связи между звеньями макромолекул каучука. В зависимости от числа возникших при вулканизации поперечных связей получают резины различной твердости – мягкие, средней твердости, твердые.

Резина способна к очень большим деформациям, которые почти полностью обратимы. При нормальной температуре резина находится в высокоэластическом состоянии, и ее эластические свойства сохраняются в широком диапазоне температур (от -50 до +150 °С). Резина хорошо растягивается и сжимается в линейном направлении, но очень плохо или почти совсем не поддается объемному сжатию, что также является важной особенностью резины как конструкционного материала. Резина способна выдерживать без разрушения миллионы циклов многократных деформаций растяжения, сжатия, сдвига.

9.1 Натуральный каучук

Решающая роль в формировании основных свойств резин принадлежит каучукам.

По химическому составу и строению натуральный каучук представляет собой углеводородный полимер - полиизопрен $(C_5H_8)_n$.

$$[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]_n, \quad \text{где } n = 1000 - 4000$$

Натуральный каучук - мягкий эластичный материал. Хорошо растворяется в органических растворителях (бензине, бензоле, хлороформе и др.), образуя вязкие растворы, применяемые в качестве клеев. Натуральный каучук обычно

находится в аморфном состоянии. При длительном хранении возможна его кристаллизация. При t= -70^0 С НК утрачивает эластичность и становится хрупким. При нагреве выше 80-100 °С НК становится пластичным, а при t выше 200^0 С он разлагается. Резины на основе НК отличаются высокой прочностью, эластичностью, водо- и газонепроницаемостью, высокими электроизоляционными свойствами.

Натуральный каучук получают из млечного сока (латекса) каучконосных растений, представляющего собой водную дисперсию каучука, содержащую 40 % каучука и 60 % воды (pH=7,2). Он остается стабильным непродолжительное время. Затем начинается понижение pH до 6,9 – 6,6. После чего происходит коагуляция - выделение каучуковой фазы из латекса с помощью органических кислот (муравьиной или уксусной), которые образуются под действием ферментов, постоянно присутствующих в латексе. Затем рыхлый сгусток промывают водой, раскатывают в листы и сушат. (наибольшее распространение получили сорта НК янтарного цвета) Основным мировым промышленным каучуконосом является дерево гевея, выращиваемое на плантациях в тропических странах. Гевея – мощное растение, достигающее 45 м высоты и 0,8 – 1,5 м в диаметре. Плантации гевеи произрастают главным образом в странах Юго-Восточной Азии, на Малайском архипелаге, на острове Цейлон, в Индонезии, а также в Африке. Натуральный каучук имеют немногие страны, поэтому более широкое применение в производстве резин получили синтетические каучуки (СК), отличающиеся разнообразием свойств. СК получают из спирта, нефти, попутных газов нефтедобычи природного газа. По объему мирового потребления **НК** составляет 30 %, остальное - **СК**.

9.2 Состав резиновых смесей

Для придания резинам требуемых свойств каучуки смешивают с сыпучими или жидкими органическими и неорганическими веществами. Все эти вещества объединяют общим названием “ингредиенты” что в переводе с латинского означает “входящие в состав“. Резиновая смесь – многокомпонентная однородная система, включающая каучук и другие компоненты, предназначенная для получения резин (резиновых изделий) в результате вулканизации. Состав резиновой смеси с указанием содержания каждого компонента называется рецептом. Таким образом резина представляет собой сложную смесь ,состоящую из каучука и различных ингредиентов:

а) ***вулканизирующие вещества*** (сера, селен, оксиды цинка или магния, пероксиды и нитросоединения) непосредственно участвуют в образовании поперечных связей между макромолекулами. Их содержание в резинах составляет 5 – 7 %, а в твердых резинах, например, эбоните – до 30 %.

б) ***наполнители*** – высокодисперсные неорганические или органические вещества, которые добавляют в резиновую смесь или в латекс для улучшения технологических свойств и снижения стоимости. Характеризуются размером частиц и их распределением по размерам (полидисперсностью), площадью

поверхности частиц (связана с их размером), формой, пористостью и структурностью частиц, химическим составом их поверхности. По воздействию на физико-механические свойства резин различают активные (усиливающие) и неактивные (инертные) наполнители. Активные наполнители (технический углерод, сажа, диоксид кремния, силикаты металлов, органические и минеральные наполнители) увеличивают прочность и износостойкость, твердость резины. Инертные наполнители (тальк, мел) вводят в состав резин с целью их удешевления, улучшения технологических свойств резиновых смесей. Часто в состав резиновой смеси вводят регенерат - продукт переработки старых резиновых изделий и отходов резинового производства. Кроме снижения стоимости регенерат улучшает качество резины.

в) ***пластификаторы (смягчители)*** – ингредиенты резиновой смеси, изменяющие технологические свойства смесей и технические свойства резин вследствие повышения подвижности (гибкости) макромолекул каучука. В результате добавления пластификаторов снижается вязкость и возрастает пластичность, уменьшаются теплообразование и затраты энергии на изготовление и переработку резиновых смесей, повышается их сопротивление преждевременной вулканизации и снижается стоимость. Пластифицированные резины обычно имеют пониженную температуру стеклования, повышенные морозостойкость и эластичность, более низкие прочностные характеристики и твердость. Содержание пластификаторов в смесях обычно не превышает 30 (чаще 5 – 15) масс. частей. Требования к пластификаторам: совместимость с каучуком, низкие летучесть и вымываемость, отсутствие токсичности и нежелательных побочных эффектов, приемлимая стоимость. В качестве пластификаторов применяют продукты нефтепереработки (нефтяные масла, битумы нефтяные, хлорпарафины, нефтеполимерные смолы, мазуты); синтетические эфирные пластификаторы, жирные кислоты и их эфиры, продукты растительного происхождения (канифоль, сосновая смола), вазелин технический.

г) ***противостарители (антиоксиданты*****)** замедляют процесс старения резины, который ведет к ухудшению ее эксплуатационных свойств. Существуют противостарители химического действия (альдоль, неозон) и физического (парафин, воск). Действие первых заключается в том, что они задерживают окисление каучука в результате окисления их самих или за счет разрушения образующихся перекисей каучука. Физические противостарители образуют поверхностные пленки, тем самым затрудняют диффузию кислорода (присоединение кислорода по месту двойных связей в каучуке).

д) ***красящие вещества (красители)*** применяются для придания цвета изделию или материалу. Необходимое условие окрашивания - равномерное диспергирование красящего вещества в резиновой смеси. Основные свойства красителей: цвет и белизна (для белых пигментов); плотность и насыпной объем; удельная поверхность, дисперсный состав, химическая стойкость, атмосферо- и светостойкость, термостойкость. Красители могут изменять вулканизационные характеристики резиновых смесей и сопротивление старению резины. Различают неорганические (минеральные) и органические

пигменты. Неорганические пигменты могут быть белыми и цветными, к ним относится также технический углерод. Органические пигменты обычно относятся к соединениям органического ряда, имеют высокую красящую способность и яркость.

Разработка резиновой смеси включает: определение основных и дополнительных свойств резины, ответственных за работоспособность изделия, и допустимых значений показателей этих свойств; выбор типа каучука, определение необходимых технологических свойств смеси и допустимых пределов значений показателей этих свойств применительно к процессу изготовления изделия; выбор ингредиентов, обеспечивающих заданные свойства резиновой смеси и резины.

9.3 Вулканизация резины

Натуральные, синтетические каучуки в чистом виде или в виде невулканизированных смесей не находят большого применения. Расход невулканизированного натурального каучука не превышает 3% от общего потребления, причем это количество почти полностью используется для изготовления клеев, изоляционной ленты и медицинского пластыря. Очень широко применяются вулканизированные резиновые смеси (резины).

Вулканизация - операция технологического процесса, в результате которой формируются физико-механические свойства резины. Вулканизация является многостадийным процессом.

В результате вулканизации, которая является заключительной стадией переработки резиновой смеси в изделие, материал мняет состояние, утрачивает пластичность и растворимость, приобретает высокую эластичность в широком интервале температур, прочностные и динамические свойства, твердость.

Вулканизацию проводят с использованием серосодержащих, смоляных, аминных и других вулканизующих систем. Применяется пероксидная и радиационная вулканизация. Наряду с вулканизацией в интервале температур от 140 до 160 °С широко применяют высокотемпературную и низкотемпературную вулканизацию.

По технологическим признакам различают непрерывную и двухстадийную вулканизацию, вулканизацию в расплаве солей, в поле токов СВЧ (сверхвысоких частот), в котле, горячим воздухом.

Вулканизационные пресскотлы (автоклав-прессы) имеют конструктивные элементы котла (цилиндрический корпус с крышкой) и гидравлического пресса (гидроцилиндр с плунжером). Плунжер имеет площадку (стол), на которую укладывают прессформы с изделиями. Предварительное прессование, вулканизацию и опускание стола осуществляют так же, как в вулканизационных прессах. Теплоноситель подается в котел для наружного обогрева преесформ, а в случае вулканизации автопокрышек – и в варочную камеру (с помощью специального уплотнительного устройства) для создания необходимого формующего давления и поддержания заданной

температуры. Наибольшее распространение получили прессктолы со съемной крышкой и неподвижным корпусом. Достоинства прессктолов – несложная конструкция и большая производительность, недостатки – необходимость применения тяжелого физического труда, например, при выгрузке и закладке покрышек в аппарат, а также большой расход теплоносителей из-за низкого коэффициента использования. Вулканизационные прессктолы применяют для вулканизации автопокрышек, камер, обрезиненных катков и других изделий. В производстве шин эти аппараты вытесняются индивидуальными вулканизаторами и форматорами-вулканизаторами.

Индивидуальные вулканизаторы (рисунок 9.1) – более совершенное оборудование по сравнению с пресс котлами. Они бывают одинарные (для вулканизации одного изделия) и сдвоенные (для одновременной вулканизации двух изделий). Индивидуальные вулканизаторы снабжают гидравлическими или рычажно-механическими приводами.

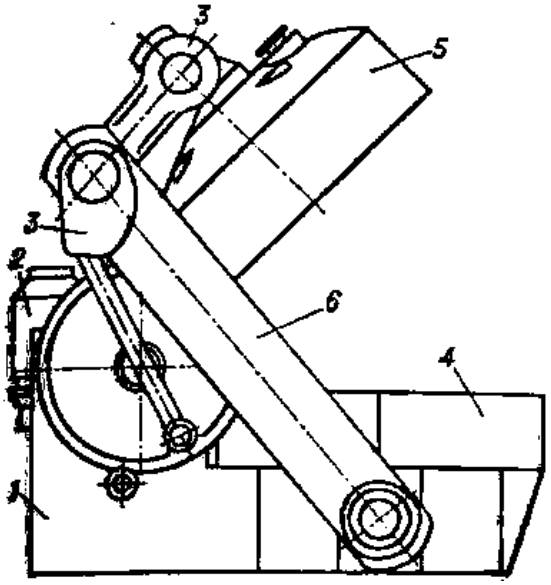


Рисунок 9.1 – Индивидуальный вулканизатор в открытом состоянии: 1 – станина; 2 – электродвигатель; 3 – кулачковый механизм; 4 – нижняя часть паровой камеры; 5 – верхняя часть паровой камеры; 6 – тяга

Специальная кинематика привода обеспечивает сложную траекторию движения верхней половины пресс-формы при ее открывании – вверх и назад (при этом вулканизованная покрышка отрывается от поверхности пресс-формы благодаря боковому смещению) и плавную траекторию (без бокового смещения) при закрывании. Вручную или с помощью загрузочных механизмов сырую покрышку с вложенной в нее варочной камерой помещают в нижнюю полуформу индивидуального вулканизатора, после чего в варочную камеру подают теплоноситель. Последующая работа аппарата осуществляется автоматически. Пресс-формы вулканизаторов обогревают через паровые рубашки с помощью обогревательных плит или паровых камер.

Вулканизацию ездовых камер в индивидуальных вулканизаторах производят без варочных камер и при более низком внутреннем давлении. Индивидуальные вулканизаторы применяют для вулканизации автомобильных покрышек, автокамер, ободных лент и различных резино-технических изделий. Вулканизация автокамер может осуществляться на установке, состоящей из ряда установленных вертикально вулканизационных элементов (полуформ), соединенных в общую секцию.

Барабанные вулканизаторы. В этих аппаратах (рисунок 9.2) вулканизуемое изделие проходят по поверхности нагреваемого паром барабана. Прижимается к нему замкнутой лентой. Лента может быть тканевой,

обрезиненной, обрезиненной со стальной сеткой или стальной. Шейки натяжного вала вращаются в подшипниках, корпуса которых с помощью гидравлических механизмов могут перемещаться в горизонтальном направлении.

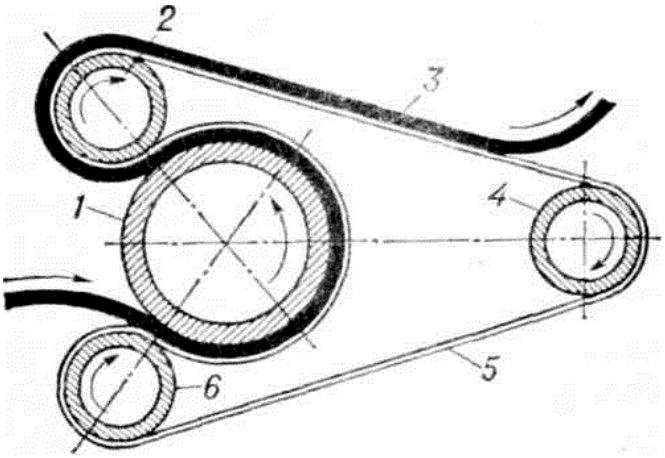


Рисунок 9.2 – Барабанный вулканизатор: 1 – барабан; 2, 6 – приводные валы; 3 – изделие; 4 – натяжной вал; 5 – стальная лента

Барабанные вулканизаторы применяют для вулканизации ремней, лент, прорезиненных тканей и др.

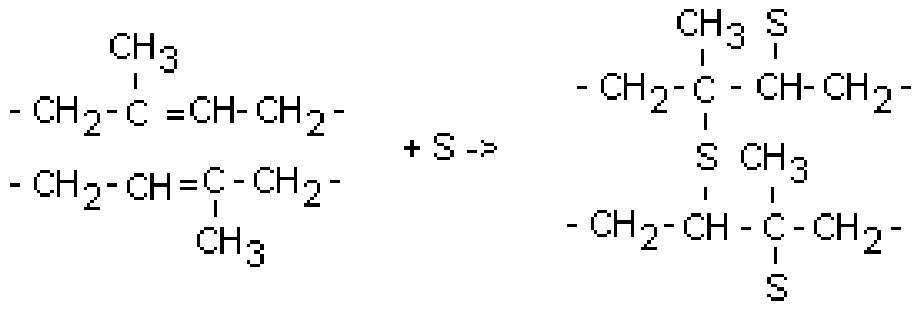
Тоннельные вулканизаторы состоят из двух тоннелей, внутри которых проходит замкнутый цепной конвейер с закрепленными па нем формами с заготовками. Форму после выхода из тоннеля перезаряжают. Тоннельные вулканизаторы применяют для производства массовых изделий - мячей, игрушек и др.

Камерные вулканизаторы по конструкции напоминают камерные сушилки. Основная чисть такого вулканизатора камера из одной или нескольких секций, внутри которых перемещаются вулканизируемые изделия массового производства: различные ткани, обувь и др.

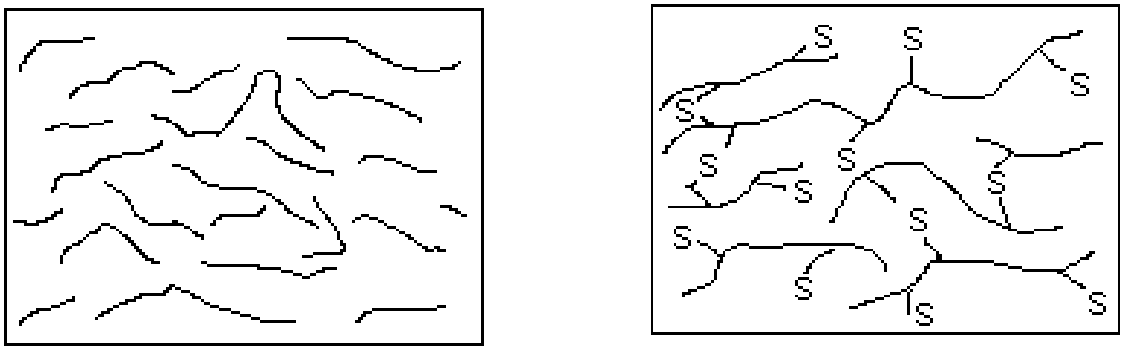
Существуют также и многие другие конструкции вулканизаторов, приспособленных под производство конкретных изделий.

Производительность процесса вулканизации зависит от вулканизационных и пластоэластических свойств, которые не должны приводить к преждевременной вулканизации и реверсии вулканизации резин.

При вулканизации имеет место химическое взаимодействие каучука с вулканизирующим веществом (серой, пероксидными или гидропероксидными соединениями) по месту двойной связи:



Линейная молекулярная структура каучука преобразуется в пространственную сетчатую (см. схему ниже):



а б

Рисунок 9.3 – Схема строения молекул сырой (а) и вулканизированной (б) резины

Между цепями каучука в присутствии серы возникают моносульфидные **-C-S-C-** , дисульфидные **-C-S-S-C-** , полисульфидные **-C-S-S-,**... **-S-C-** химические связи.

Реверсия вулканизации. Характеристика механических свойств резин. Механические свойства в значительной степени зависят от количества введенной серы. При увеличении содержания связанной серы до 15% прочность резины возрастает; при дальнейшем увеличении содержания серы от 15 % до 25 % (что соответствует полуэластичным и жестким резинам) прочность снижается; далее, если количество связанной серы еще более возрастает, прочность вулканизатов вновь увеличивается и резина постепенно становится твердым **эбонитом**.

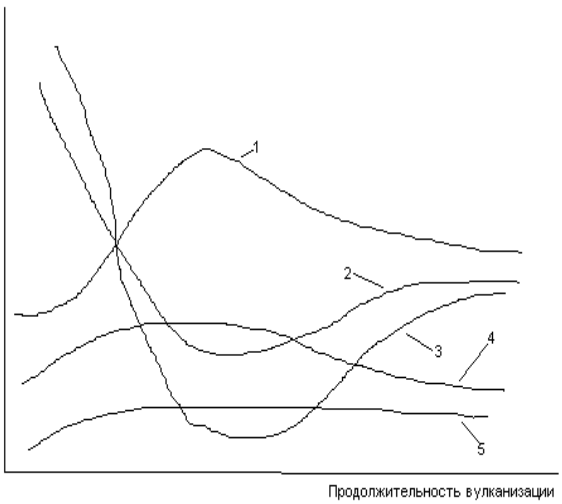


Рисунок 9.4 – Изменение свойств натурального каучука в процессе вулканизации (при 135 °С). 1 – предел прочности при растяжении, 2 – относительное удлинение, 3 – набухание, 4 – эластичность, 5 – твердость

Механические и химические свойства вулканизатов зависят от типа каучука и продолжительности вулканизации. Свойства эластомеров при вулканизации изменяются не монотонно, а по кинетическим кривым, имеющим максимум или минимум (рисунок 9.4). ***Предел прочности при растяжении*** (кривая 1) вулканизатов на основе НК по мере вулканизации достигает максимума. После достижения максимума предел прочности может сравнительно медленно снижаться или некоторое время сохраняться на том же уровне. При большой продолжительности вулканизации предел прочности всех смесей из НК уменьшается.

Предел прочности при растяжении вулканизатов большинства синтетических каучуков после достижения максимума остается неизменным при довольно длительной вулканизации.

Относительное удлинение резин (кривая 2) из НК по мере вулканизации уменьшается, достигая некоторого минимального значения; при дальнейшей вулканизации относительное удлинение снова начинает возрастать. Относительное удлинение резин на основе бутадиенового и бутадиен-стирольного каучуков при вулканизации непрерывно снижается.

Остаточное удлинение вулканизатов **НК** при увеличении продолжительности вулканизации постепенно уменьшается, достигая минимума; затем оно начинает медленно возрастать. Остаточное удлинение вулканизатов синтетического бутадиенового и бутадиен- стирольного каучуков по мере вулканизации непрерывно снижается.

Твердость вулканизатов (кривая 5) в начале вулканизации быстро возрастает, достигая максимального значения, после чего остается почти постоянной.

Наименьшая продолжительность вулканизации, при которой достигаются оптимальные показатели механических свойств резин, называется оптимумом вулканизации. Время, в течение которого сохраняются оптимальные или близкие к ним показатели, носит название плато вулканизации. После перехода через оптимум вулканизации наблюдается более или менее быстрое обратное течение вулканизации, обозначаемое как “реверсия”, которая выражается в ухудшении физико-механических свойств, снижении плотности пространственной сетки. Она характерна для резин на основе **НК** и **ИК** (изопреновый синтетический каучук) при повышении температуры вулканизации выше 150 °С или увеличении продолжительности вулканизации. ”Реверсия” обусловлена разрушением образовавшихся поперечных связей, неэффективным расходованием серы и ускорителей в результате их присоединения к каучуку. При повышении температуры скорость распада поперечных связей возрастает быстрее, чем их образование, вызывая снижение густоты вулканизационной сетки.

Механические свойства резины определяют по результатам испытаний на твердость и на растяжение. При вдавливании тупой иглы по величине измеренной деформации оценивают твердость. При испытании на растяжение определяют прочность σ_z (МПа), относительное удлинение в момент разрыва ε_z (%) и остаточное относительное удлинение θ_z (%).

Величина $Z = \frac{\sigma_z \cdot \varepsilon_z}{100}$ – произведение упругости, характеризует прочность и эластичность.

В процессе эксплуатации под воздействием внешних факторов (свет, температура, озон, кислород, радиация) резины изменяют свои свойства - стареют. Старение резин оценивают коэффициентом старения $К_{стар.}$, который определяют, выдерживая образцы в термостате при температуре -70^{o}С в течение 144 часов, что соответствует естественному старению резины в течение

3 лет: $\mathbf{K_{стар}=Z_1/Z_2}$, где Z_1 и Z_2 – произведение упругости резины до и после старения. Морозостойкость резины определяется температурой хрупкости, при которой резина теряет эластичность и при ударной нагрузке разрушается хрупко.

9.4 Резины общего назначения, области применения

Важнейшими мономерами в производстве синтетического каучука являются бутадиен и изопрен. К группе резин общего назначения относят вулканизаты неполярных каучуков **- НК, СКБ, СКС, СКИ**:

а) ***СКБ - синтетический каучук бутадиеновый*** (дивинильный) получают полимеризацией газообразного углеводорода бутадиена

$\mathbf{CH_2=CH-CH=CH_2}$ (дивинила) в присутствии металлического натрия. Цепочка макромолекул СКБ имеет вид **...–CH_2–CH= CH–CH_2–...** Это некристаллизующийся каучук, отличающийся пониженной прочностью при растяжении, растворимый в неорганических растворителях. Морозостойкость бутадиенового каучука невысокая и находится в пределах от -40 до -50 °С. СКБ каучук чаще идет на изготовление специальных резин.

б) ***СКС - бутадиенстирольный каучук*** получают совместной полимеризацией бутадиена **(C_4H_6)** со стиролом **($CH_2=CH_6CH_5$)**. Свойства каучука зависят от содержания стирольных звеньев. Увеличение стирола повышает прочность, но понижает морозостойкость каучука. В зависимости от процентного содержания стирола каучук выпускают нескольких марок : **СКС-10, СКС - 30, СКС - 50.**

Каучук **СКС-30** (содержит 30 % стирола) наиболее универсальный и распространенный, идет на изготовление автомобильных шин, резиновых рукавов и других резиновых изделий. Каучук **СКС-10** (содержит 10 % стирола) отличается повышенной морозостойкостью до –77 °С. Каучуки **СКС** отличаются малой стойкостью к действию органических растворителей (масел и топлива). По диэлектрическим свойствам резины на основе **СКС** каучуков близки к резинам на основе **НК**.

в) ***СКИ - синтетический каучук изопреновый*** получают полимеризацией изопрена **(C_5H_8)** в присутствии щелочных металлов (литий) или комплексных катализаторов. Этот каучук по строению, химическим и физико-механическим свойствам близок к натуральному каучуку. Промышленностью выпускаются каучуки **СКИ-3** – для изготовления шин, амортизаторов; **СКИ-3Д** – для производства электроизоляционных резин; **СКИ-3В** – для вакуумной техники.

Резины общего назначения могут работать в среде воды, воздуха, слабых растворов кислот и щелочей. Интервал рабочих температур составляет от –30 до 130 °С.

9.5 Резины специального назначения

Специальные резины подразделяют на несколько видов: маслобензостойкие, теплостойкие, светоозоностойкие, износостойкие, электротехнические, стойкие к гидравлическим жидкостям.

Маслобензостойкие резины - получают на основе каучуков хлоропренового (наирит), **СКН** (бутадиеннитрильный каучук) и тиокола.

1. ***Хлоропреновый каучук (наирит)*** представляет собой продукт эмульсионной полимеризации хлоропрена:

$$-CH_2-CH-CH=CH_2-$$
$$\quad\quad\quad

СКТ - синтетический каучук теплостойкий представляет собой кремнийорганическое (полисилоксановое) соединение с химической формулой ...-$Si(CH_3)_2$-O- $Si(CH_3)_2$-.... Макромолекула такого каучука имеет линейное строение и содержит в основной цепи чередующиеся атомы кремния и кислорода. Значительная прочность силоксановой связи **(Si - O)** придает этим каучукам повышенную термостойкость. Радикалами могут быть соединения **CH_3 и C_6H_5.** Силоксановый каучук, содержащий только метильную группу CH_3 , имеет рабочую температуру от -60 °С до + 250 °С. Замена радикала CH_3 на C_6H_5 повышает его эластичность и морозостойкость до – 80 °С.

Каучуки стойки к действию озона и кислорода, растворяются в ароматических углеводородах и набухают в бензине и маслах, отличаются низкой прочностью. На основе силоксановых каучуков производят резины, предназначенные для изоляции электрических кабелей и для герметизирующих и уплотняющих прокладок.

Светоозоностойкие резины вырабатывают на основе насыщенных каучуков – фторсодержащих **(СКФ),** этиленпропиленовых **(СКЭП),** бутилкаучука.

1.Фторсодержащие каучуки (СКФ) получают совместной полимеризацией ненасыщенных фторированных углеводородов **(CF_2=CFCl, CH_2=CF_2** и др.). Фторсодержащий каучук - полностью насыщенный полимер. Промышленность выпускает фторкаучуки марок **СКФ-32** и СКФ-26, химические формулы которых имеют вид:

$[-CF_2-CFCl-CH_2-CF_2-]_n$ СКФ-32

$[-CH_2-CF_2-CF_2-CF(CF_3)-]_n$ СКФ-26

Каучуки отличаются повышенной стойкостью к тепловому старению, атмосферному воздействию, сильным окислителям, маслам, растворителям, высоким температурам (до 300^0 С). Они не горят и устойчивы к действиям микроорганизмов. Вместе с тем эти каучуки обнаруживают низкую морозостойкость (-25^0 С), низкую эластичность и малую стойкость в большинстве тормозных жидкостей.

2. *СКЭП* - сополимер этилена с пропиленом - представляет собой белую каучукообразную массу, которая обладает высокой прочностью и эластичностью, очень устойчива к тепловому старению, имеет хорошие диэлектрические свойства. Кроме СКЭП выпускают тройные сополимеры СКЭПТ.

Резины на основе фторкаучуков и этиленпропилена стойки к действию сильных окислителей (HNO_3, H_2O_2 и др.), применяются для уплотнительных изделий, диафрагм, гибких шлангов и т.д., не разрушаются при работе в атмосферных условиях в течение нескольких лет.

3. *Бутилкаучук (БК)* получают совместной полимеризацией изобутилена с небольшим количеством изопрена (2 – 3 %). В бутилкаучуке мало

ненасыщенных связей, вследствие чего он обладает стойкостью к кислороду, озону и другим химическим реагентам. Каучук обладает высоким сопротивлением истиранию и высокими диэлектрическими свойствами. Бутилкаучук – химически стойкий материал. В связи с этим он в основном предназначен для работы в контакте с концентрированными кислотами и другими химикатами; кроме того, его применяют в шинном производстве (срок службы покрышек в 2 раза выше, чем покрышек из НК).

Износостойкие резины получают на основе полиуретановых каучуков СКУ. Полиуретановые каучуки обладают высокой прочностью, эластичностью, маслобензостойкостью, сопротивлением истиранию. В структуре каучука нет ненасыщенных связей, поэтому он стоек к кислороду и озону, его газонепроницаемость в 10-20 раз выше, чем у НК. Рабочие температуры резин на его основе составляют от –30 до +130 °С. На основе сложных полиэфиров вырабатывают каучуки **СКУ-7, СКУ-8, СКУ-50**; на основе простых полиэфиров - **СКЭ-ПФ, СКУ-ПФЛ**. Уретановые резины стойки к воздействию радиации. Резины на основе СКУ применяют для автомобильных шин, конвейерных лент, обкладки труб и желобов для транспортирования абразивных материалов, обуви и др.

Электротехнические резины включают электроизоляционные и электропроводящие резины.

Электроизоляционные резины, применяемые для изоляции токопроводящей жилы проводов и кабелей, для специальных перчаток и обуви, изготовляют только на основе неполярных каучуков **НК, СКБ, СКС, СКТ** и бутилкаучука.

Электропроводящие резины для экранированных кабелей получают из каучуков НК, СКН, наирита.

Вопросы для повторения материала по главе 9

1. Какой материал называют резиной? Назовите основные компоненты состава и их назначение
2. Назовите основные этапы получения резины.
3. Какие материалы применяют в качестве наполнителей резины? назовите их свойства и назначение.
4. Назовите химический состав и свойства натурального и синтетического каучука, методы получения.
5. Разъясните особенности технологии и устройства оборудования для вулканизации резиновых изделий, Типы оборудования для различных изделий.
6. Какое явление называют «реверсия резины»?
7. Назовите основные виды резины по назначению. В чем отличается их состав и технология производства?
8. Назовите основные виду резины класса «специальные». В чем отличия их свойств и технологии производства.

ГЛАВА 10. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Лакокрасочные покрытия являются наиболее доступным и эффективным способом защиты металлических изделий и изделий из древесины от коррозии и разрушений. Выгодно отличаясь от других видов защитных покрытий своей дешевизной, простотой получения и надежностью защитного действия, лакокрасочные покрытия нашли широкое применение в промышленности и других отраслях народного хозяйства. На долю лакокрасочных покрытий приходится более 85 % защиты изделий машиностроения; свыше 90% поверхности зданий и строительных конструкций подвергаются окраске. Лакокрасочные покрытия выполняют три основные функции: декоративную, защитную, специальную.

Лакокрасочные материалы – многокомпонентные составы, способные при нанесении тонким слоем на поверхность изделий высыхать с образованием пленки, удерживаемой силами адгезии. Пленка может быть бесцветной или окрашенной, прозрачной или непрозачной.

В машиностроении лакокрасочные материалы применяют для получения защитных, декоративных и электроизоляционных покрытий на изделиях, изготовленных из металлов и неметаллических материалов (дерево, пластмассы и др.).

Адгезия (прилипаемость) - связь пленки с покрываемой поверхностью. Прочность покрытий лаками и красками находится в тесной зависимости от силы сцепления пленки с поверхностью объекта, на который пленка нанесена, т. е. от прилипания пленки. Адгезия - слипание разнородных тел, приведенных в контакт. Адгезия обусловлена межмолекулярным взаимодействием.

10.1 Состав лакокрасочных материалов

Важнейшими компонентами лакокрасочных материалов являются пленкообразователи, растворители и пигменты. кроме того, в состав лакокрасочных материалов могут входить пластификаторы, наполнители, сиккативы, катализаторы, отвердители, инициаторы и ускорители полимеризации, эмульгаторы, добавки для улучшения смачивания и растекания по поверхности и др.

10.1.1 Пленкообразователи

Пленкообразователи (пленкообразующее вещество) при нанесении на твердую поверхность образуют пленку (покрытие)

К пленкообразующим веществам принадлежат растительные масла, жирные кислоты растительных масел и синтетические, битумы, природные и синтетические смолы, эфиры целлюлозы.

Пленкообразователи сообщают лакокрасочному материалу способность к образованию пленки и в значительной мере определяют ее основные свойства

(адгезию, механическую прочность и стойкость к физическим и химическим воздействиям внешней среды, таким как перепады температур, кислород воздуха, вода и водяные пары, растворители и химические реагенты и др.). Образующиеся пленки прозрачны и бесцветны или окрашены в желтый или коричневый цвет. Исключение составляют пленки битумов, отличающиеся непрозрачностью и черным цветом.

Большинство пленкообразующих веществ (природных и синтетических) представляют собой высокомолекулярные полимерные соединения или же превращаются в них в процессе пленкообразования. Свойства таких соединений определяются их молекулярной массой, химическим составом и строением молекул, а также типом функциональных групп.

Пленкообразующие вещества, применяемые в производстве лаков и красок, должны обладать следующими свойствами: хорошей растворимостью в органических растворителях (и в воде для водоразбавляемых красок), совместимостью с пластификаторами, наполнителями и др. добавками, способностью к образованию покрытий с заданными защитными и декоративными свойствами. В состав некоторых лакокрасочных материалов может входить два и более пленкообразователей.

При введении в лакокрасочный материал нерастворимых порошкообразных компонентов – пигментов и наполнителей – пленкообразователи смачивают частицы и служат дисперсионной средой (связующим), а в процессе пленкообразования скрепляют эти частицы в пленке.

10.1.2 Пигменты

Пигменты – сухие, как правило, нерастворимые красящие вещества, неорганические или органические, природные или искусственные, диспергируемые в пленкообразующих веществах для придания краскам, эмалям, грунтовкам и шпатлевкам цвета и непрозрачности. Пигмент сообщает лакокрасочному покрытию определенные механические свойства, устойчивость к действию воды, света и атмосферных влияний.

Наиболее широко применяются в лакокрасочной промышленности неорганические пигменты - синтетические (искусственные), получаемые химической обработкой руд, металлов и минералов, и природные, к которым относятся так называемые земляные пигменты (сурик железный, охра, цинковые и титановые белила, ультрамарин и др.). Возрастающее значение приобретают органические пигменты (пигмент алый), сообщающие красивые яркие тона покрытиям.

10.1.3 Наполнители

Наполнители - сухие, нерастворимые неорганические продукты со слабой укрывистостью, добавляемые к пигментам при изготовлении непрозрачных лакокрасочных материалов для их удешевления, а также для придания покрытиям требуемых свойств: термостойкости, матовости и

противокоррозионных свойств. Наполнители являются природными продуктами: барит **$BaSO_4$** , каолин **Al_2O_3 $2SiO_2$ $2H_2O$,** тальк, мел **$CaCO_3$,** доломит и др. Особое место занимает аэросил (искусственный кремнезем - **SiO_2),** применяющийся как загуститель лаков и красок.

10.1.4 Пластификаторы

Это органические продукты, придающие лакокрасочным пленкам (покрытиям) необходимую эластичность, повышенную стойкость к действию света, тепла или холода. К пластификаторам предъявляют следующие требования: низкая летучесть, бесцветность, отсутствие запаха, хорошая совместимость со смолами и растворителями, нейтральность. В производстве лаков и эмалей чаще всего применяются дибутилфталат, диоктилфталат, трикрезилфосфат, касторовое масло.

10.1.5 Растворители и разбавители

Растворители и разбавители - летучие органические жидкости, применяемые для растворения пленкообразующих веществ, а также для разбавления лакокрасочных материалов до рабочей вязкости перед нанесением на окрашиваемую поверхность (уайт-спирит, бензин, бензол, толуол, ксилол, сольвент, ацетон, этиловый и бутиловый спирты).

10.1.6 Сиккативы

Сиккативы **-** соединения некоторых металлов в виде сухих окислов или органических солей - мыл и растворов мыл в органических растворителях. Сиккативы служат катализаторами, ускоряющими процесс высыхания олиф, лаков, эмалей, красок, грунтовок и шпатлевок.

10.2 Классификация лакокрасочных материалов

В зависимости от входящих в их состав основных пленкообразователей лакокрасочные материалы разделяют на группы, условные обозначение которых приведено в таблице 10.1.

Марка лакокрасочного материала слагается из буквенных обозначений группы (таблица 10.1) и нескольких цифр, из которых первая указывает назначение материала (таблица 10.2), а остальные составляют порядковый номер регистрации материала По назначению лакокрасочные материалы разделяют на группы, условное обозначение которых приведено в таблице 10.2.:

Например:

а) Эмаль **МЛ-12** – меламинная **(МЛ),** атмосферостойкая (1), 2 – регистрационный номер;

б) Грунт ГФ-0119 – глифталевый **(ГФ),** грунт (0), атмосферостойкий(1), 19 – порядковый номер;

в) Шпатлевка – 0010 – эпоксидная – шпатлевка (00), 10 – регистрационный номер.

Таблица 10.1 – Деление лакокрасочных материалов на группы в зависимости от пленкообразователей, входящих в состав

Группа пленкообразователей	Условное обозначение	Группа пленкообразователей	Условное обозначение
Глифталевые	ГФ	Алкидно- и масляностирольные	МС
Пентафталевые	ПФ	Нитроцеллюлозные	НЦ
Меламинные	МЛ	Перхлорвиниловые	ХВ
Мочевинные	МЧ	Масляные	МА
Фенольные	ФЛ	Кремнийорганические	КО
Эпоксидные	ЭП	Полиакриловые	АК

Таблица 10.2 – Деление лакокрасочных материалов на группы по назначению

Группа	Условное обозначение
Атмосферостойкие	1
Ограниченно атмосферостойкие (под навесом и внутри помещения)	2
Водостойкие	4
Специальные (покрытия, обладающие специфическими свойствами)	5
Маслобензостойкие	6
Химически стойкие	7
Термостойкие	8
Электроизоляционные	9
Грунтовки	0
Шпатлевки	00

10.3 Характеристика свойств материалов

1. ***Алкидные (глифталевые и пентафталевые) материалы*** готовят на основе глифталевых и пентафталевых смол, модифицированных высыхающими или полувысыхающими растительными маслами. Такие материалы наносят на поверхность различными способами: кистью, окунанием, обливанием, распылением и др. Сушку алкидных материалов производят в естественных условиях в течение 24 – 72 ч. или при 80 – 150 °С в течение 0,5 – 3 ч. В процессе сушки покрытие переходит в необратимое состояние.

Алкидные покрытия обладают хорошей адгезией к металлу, блеском, прочностью на изгиб, стойкостью при эксплуатации на воздухе, внутри и вне помещения.

Глифталевые покрытия по атмосферостойкости уступают пентафталевым, поэтому их используют преимущественно в качестве грунтовок, а также эмалей для окраски изделий (приборов, аппаратуры, электрических и др. машин), эксплуатируемых внутри помещения.

Пентафталевые лакокрасочные материалы применяют для окраски изделий, эксплуатируемых как внутри, так и вне помещения.

2. ***Меламинные (меламиноалкидные) материалы*** готовят на основе смеси алкидной смолы с меламиноформальдегидной. Меламиноформальдегидные смолы образуют бесцветные твердые, но хрупкие пленки, поэтому их пластифицируют невысыхающими алкидными смолами. По адгезии к металлу получаемые покрытия уступают **ГФ и ПФ**, поэтому эти материалы чаще используют как эмали, которые наносят на грунтовки. После выдержки на воздухе в течение 10 – 20 минут изделия подвергают горячей сушке при 100 – 130 °С в течение 0,5 – 1 часа.

Получаемые покрытия обладают хорошим блеском, стабильностью блеска и цвета при воздействии моющих средств и световых лучей. **(МЛ-12, МЛ-158**, **МЛ-1111).**

3. ***Мочевинные материалы*** готовят на основе мочевиноформальдегидных смол, которые образуют бесцветные, твердые, но хрупкие пленки. Для увеличения пластичности получаемых покрытий мочевиноформальдегидные смолы модифицируют алкидными смолами.

Мочевиноалкидные покрытия превосходят **ГФ и ПФ** по твердости, блеску, стойкости, к бензину, маслам, моющим средствам и стабильности цвета при горячей сушке, но уступают им по адгезии к металлу. Поэтому алкидномочевинные грунтовки применяют редко; обычно используют алкидномочевинные эмали различных цветов, которые наносят на грунтовки.

4. ***Фенольные материалы*** на основе термореактивных фенолформальдегидных смол образуют необратимые покрытия без нагревания в присутствии кислотного катализатора или в процессе горячей сушки без катализатора. Получающиеся пленки окрашены в темный цвет и отличаются хрупкостью.

К числу таких материалов относятся фенолмасляные грунтовки высокого качества (лучше ГФ). Сушка при 20°С – 24 часа, при t=110°С – 35 мин. Обладают высокими электроизоляционными свойствами, устойчивостью к бензинам, кислотам, маслам. **(ФЛ-03К)**

5. ***Эпоксидные материалы*** образуют необратимые покрытия с превосходной адгезией к металлам и неметаллическим материалам, хорошей стойкостью к воде, щелочам и слабым кислотам, электроизоляционными свойствами. Перевод эпоксидных покрытий в необратимое состояние осуществляется с помощью отвердителей или модификаторов. Отвердители (амины, низкомолекулярные полиамиды) способны образовать необратимую систему как при горячей сушке, так и без нагрева. Модификаторы (феноло-, мочевино-, меламиноформальдегидные смолы и др.) образуют необратимую пленку только в процессе горячей сушки.

6. ***Кремнийорганические материалы*** готовят на основе кремнийорганических смол, образующих при горячей сушке необратимые пленки, отличающиеся бесцветностью, термостойкостью, высокими электроизоляционными свойствами, сохраняющимися при высокой влажности, стойкостью к действию воды, масла, бензина, плесени, низких температур. Пленки обладают слабой адгезией к металлу. Для повышения адгезии добавляют алкидные смолы или алюминиевую пудру.

10.4 Основные виды лакокрасочных материалов, применяемых в машиностроении

В зависимости от состава и назначения лакокрасочные материалы, применяемые в машиностроении, подразделяют на лаки, грунтовки, шпатлевки, краски (в т.ч. эмали).

10.4.1 Грунтовки

Грунтовка - суспензия пигментов или их смеси с наполнителями в пленкообразующем веществе, образующая после отверждения твердую однородную пленку. Грунтовка предназначена для нанесения на поверхность изделия в качестве первого (нижнего) слоя покрытия. Грунтовка должна обеспечивать высокую адгезию покрытия к защищаемой поверхности изделия и иметь высокую коррозионную стойкость.

Для придания грунтовкам коррозионной стойкости в них вводят специальные добавки, различные поверхностно-активные вещества. Существуют 5 типов грунтовок:

1) ***пассивирующие грунтовки*** содержат в своем составе пигменты, способные пассивировать металл. К таким пигментам относят хроматы и фосфаты, при введении которых в грунтовку даже в небольших количествах на поверхности металла образуется защитная пленка **(ФЛ-03Ж, ГФ-031**).

2) ***изолирующие грунтовки*** содержат пленкообразователи, обеспечивающие низкую проницаемость пленки, препятствующую проникновению влаги и других агрессивных сред к поверхности металла. Обычно в такие грунтовки добавляют желтый сурик, оксид цинка.

3) ***протекторные грунтовки*** содержат в своем составе до 90 % масс. металлических пигментов (порошки цинка, алюминия, сплав цинка с магнием, свинец).

4) ***фосфатирующие грунтовки*** фосфатируют металл, значительно повышают адгезию пленки, как к черным, так и к цветным металлам. Применение этих грунтовок может исключить трудоемкую операцию фосфатирования изделий, что особенно важно для крупногабаритных изделий.

5) ***грунтовки-преобразователи ржавчины*** наносят на изделия, с которого не удалены продукты коррозии (окалина, ржавчина). Эти грунтовки содержат в

своем составе ортофосфорную кислоту, которая превращает продукты коррозии в нерастворимые фосфаты железа.

Например, грунтовка **ГФ-0119** представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в алкидном лаке с добавлением растворителей, сиккатива и стабилизирующих веществ. Предназначена для грунтования металлических и деревянных поверхностей под покрытия различными эмалями, а также для временной защиты от коррозии в однослойном покрытии крупногабаритных металлических конструкций на период монтажа и хранения.

Грунтовка **ЭП-0228** представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в растворе алкидно - меламиноформальдегидного лака с добавлением низкомолекулярной эпоксидной смолы. Предназначена для окраски поверхности кузова и деталей автомобиля с целью защиты от коррозии.

Грунтовка водно-дисперсионная **“Вега”** предназначена для окрашивания внутренних и наружных поверхностей зданий сооружений из дерева, бетона, кирпича, изделий из **ДВП, ДСП,** черепицы и защиты металлических поверхностей. Представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в водных дисперсиях акриловых, стирол-акриловых, стирол-бутадиеновых полимеров с добавлением вспомогательных веществ (диспергаторы, стабилизаторы).

Грунтовка **ЭП-0228:** ЭП - эпоксидная, 0 - грунтовка, 2 - ограниченно атмосферостойкая (под навесом и внутри помещения), 28 - регистрационный номер.

10.4.2 Лак

Лак представляет собой раствор пленкообразующих веществ в органических растворителях или в воде, образующий после отверждения твердую прозрачную однородную пленку. Лаки используют для получения прозрачных покрытий . В этом случае лак наносят непосредственно на поверхность изделия. Часто лаки наносят последним слоем в системе покрытия для придания ему хорошего внешнего вида.

В настоящее время выпускают лаки по металлу, по древесине, химически стойкие, термостойкие и др.

Пример. Лаки бакелитовые представляют собой растворы фенолформальдегидных смол резольного или новолачного типа в этиловом спирте. Выпускаются разных марок (**ЛБС-1, ЛБС-2, ЛБС-3** и др.) и применяются для склеивания, пропитки, покрытия различных материалов, а также в качестве связующего для изготовления пластмасс с минеральным и органическим наполнителями.

10.4.3 Краски

Краски представляют собой суспензии пигментов в пленкообразующих веществах типа масел и олиф. Это так называемые масляные краски. Если в

качестве растворителя или разбавителя используется вода, то получают соответственно водорастворимые и водноэмульсионные краски. Существуют также порошковые краски - сухие мелкодисперсные композиции, состоящие из смеси твердых пленкообразователей, пигментов, наполнителей. В отличие от обычных красок они не содержат растворителей.

Обычно краски наносят на предварительно загрунтованную или зашпатлеванную поверхность за исключением порошковых красок, которые наносятся непосредственно на поверхность изделия.

Краски порошковые - это сухие композиции полимерных соединений (синтетических смол и др.) с пигментами, наполнителями, отвердителями и другими добавками, но без растворителей, образующие после расплавления и охлаждения твердое окрашенное покрытие (пленку). Эти новые и перспективные краски на основе эпоксидных и других смол наносят на окрашиваемую поверхность специальными методами: струйным, вихревым, плазменным, окраской в электрическом поле высокого напряжения. Применение порошковых красок позволяет :

1) исключить применение органических растворителей (и жидкостей вообще) и благодаря этому улучшить санитарно- гигиенические условия труда;

2) использовать в качестве пленкообразующих нерастворимые и малорастворимые полимеры и получать покрытия с повышенной химической стойкостью и улучшенными физико-механическими свойствами;

3) сократить технологический цикл окрашивания путем замены многослойных покрытий однослойными необходимой толщины;

4) устранить невозвратимые потери лакокрасочных материалов в процессе нанесения.

Пример. Краска воднодисперсионная **ВД-АК 1035у** (по дереву) предназначена для покраски кузовов. Представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в водных дисперсиях акриловых сополимеров с добавлением различных вспомогательных веществ (эмульгаторы, стабилизаторы).

10.4.4 Эмали

Эмаль - суспензия пигментов или их смеси с наполнителями в лаке, образующая после отверждения твердую однородную пленку с различным блеском. Эмали предназначены для нанесения последних (верхних) слоев системы покрытия. Эмали придают покрытию необходимый цвет, обеспечивают декоративные и защитные свойства.

По назначению покрытия на основе эмалей бывают атмосферостойкие, водостойкие, масло- и бензостойкие, термостойкие и др.

Пример. Эмаль **МЛ-12** представляет собой суспензию пигментов в растворах алкидных смол и органических растворителях. Предназначена для окраски предварительно загрунтованных и зашпатлеванных металлических поверхностей изделий, эксплуатируемых как в атмосферных условиях, так и внутри помещений.

Эмаль **МЧ-145** представляет собой суспензию пигментов в растворах алкиднокарбамидных смол с добавлением перед применением органических растворителей и сиккатива. Предназначена для окрашивания деревянных и металлических платформ грузовых автомашин и др. изделий из металла и древесины, эксплуатируемых в атмосферных условиях различных климатических зон.

Эмаль **МЧ-145** - мочевинная (смола) **МЧ,** атмосферостойкая, 45 - регистрационный номер.

Эмаль термостойкая **КО-8101** представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в растворе полифенилосилоксановой смолы, модифицированной сополимером бутилметакрилата и метакриловой кислоты и др. добавками. Предназначена для защитной окраски выхлопных систем автомобилей, деталей двигателей, а также для защиты металлических поверхностей , подвергающихся в процессе эксплуатации воздействию температур до 600 °С. Эмаль имеет повышенную масло-, бензо- и солестойкость. Выпускаются следующих расцветок: серебристо-, серая и черная.

10.4.5 Шпатлевки

Шпатлевка - густая, вязкая масса, состоящая из смеси пигментов с наполнителями, диспергированных в пленкообразующем веществе; предназначена для заполнения неровностей и сглаживания поверхности. Поскольку адгезия шпатлевок хуже адгезии грунтовок, шпатлевку, как правило, наносят на предварительно загрунтованную поверхность (реже на металл) для выравнивания поверхности изделий.

Пример. Шпатлевка **ПЭ-0089** представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из полуфабриката шпатлевки и отвердителя. Полуфабрикат шпатлевки представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в полиэфирном лаке **ПЭ-0107**. Предназначена для выравнивания металлических и неметаллических поверхностей.

10.5 Основные свойства лакокрасочных материалов

Свойства каждого лакокрасочного материала и покрытия зависят от индивидуальных свойств составляющих компонентов и от их химического взаимодействия. Лакокрасочные материалы и их сырье должны обладать рядом специфических свойств, необходимых для обеспечения надежной защиты поверхности от действия окружающей среды, для сообщения покрытиям долговечности и красивого внешнего вида.

1) ***Цвет*** лакокрасочного материала в основном определяется цветом входящего в него пигмента. Кроме того, большое влияние на цвет покрытия оказывает цвет связующего.

2) ***Вязкость*** лакокрасочного материала позволяет судить о его пригодности к нанесению на поверхность. Каждому лакокрасочному материалу

, в зависимости от метода нанесения, должна соответствовать определенная рабочая вязкость, обеспечивающая возможность получения наиболее качественного лакокрасочного покрытия. материалы, вязкость которых превышает принятую для данного вида лакокрасочного материала и данного способа нанесения, трудно наносить на поверхность тонким слоем. Материалы с пониженной вязкостью, наоборот, дают очень тонкие пленки и в период высыхания стекают с вертикальных поверхностей. Для доведения лакокрасочных материалов до рабочей вязкости к ним прибавляют растворители и разбавители. При контроле лакокрасочных материалов определяют их условную или относительную вязкость. Для этой цели используют приборы, называемые вискозиметрами.

3) ***Время высыхания*** Быстрое высыхание - одно из важнейших свойств лакокрасочных материалов. Высыханием называют процесс перехода жидкого лакокрасочного материала в твердую пленку. Скорость процесса высыхания для разных лакокрасочных материалов различна и колеблется в широких пределах: от нескольких минут до нескольких суток; она зависит от состава пленкообразователя, толщины пленки, температуры сушки и ряда других причин.

4) ***Укрывистость (кроющая способность)*** характеризует способность лакокрасочного материала закрывать поверхность изделия. Она выражается в количестве граммов материала, необходимых для укрытия площади в $1м^2$. Укрывистость зависит от свойств пигментов и от разности коэффициентов преломления света пигмента и связующего.

5) ***Степень перетира*** пигментов влияет на качество лакокрасочной пленки и определяет склонность к желатинированию. В высококачественной пленке размер частиц пигмента не должен превышать толщины высохшей пленки. При достаточно тонком перетире пигмента его частицы полностью погружаются в красочную пленку, благодаря чему пленка имеет ровную гладкую поверхность и лучше противостоит воздействиям окружающей среды.

Основные свойства лакокрасочных покрытий.

1) ***Твердость пленки*** характеризует механическую прочность лакокрасочного покрытия. В практике принято понятие условной твердости, которая определяется с помощью маятникового прибора.

2) ***Прочность на удар*** является важной характеристикой лакокрасочных покрытий и зависит от пластичности покрытия и силы сцепления его с металлом или же с другим лакокрасочным слоем покрытия. Неэластичные хрупкие пленки, как правило, плохо сопротивляются удару.

3) ***Прилипаемость*** (адгезия) лакокрасочных покрытий к подложке (металлу) - наиболее важное свойство покрытия. Адгезия зависит от силы взаимодействия между лакокрасочной пленкой и поверхностью.

4) ***Блеск*** зависит от качества поверхностного слоя пленки. При гладкой поверхности световые лучи, попадающие на лакокрасочное покрытие, отражаются от него под одним углом (блестящее покрытие); при шероховатой (неровной) поверхности световые лучи отражаются под разными углами, в результате чего покрытие кажется матовым. Блеск (глянец) влияет на

устойчивость лакокрасочного покрытия. Глянцевые покрытия лучше сохраняются в атмосферных условиях, чем матовые.

Вопросы для повторения материалов по главе 10

1. Дайте краткую характеристику материалам, называемым «лакокрасочные».
2. Назовите основные компоненты лакокрасочных материалов их, состав, назначение, свойства.
3. Какие материалы и с какой целью добавляют в лаки и краски в качестве наполнителей?
4. Назовите основные группы материалов, служащих пленкообразователями для лакокрасочных покрытий.
5. Какие вещества относятся к группе «сиккативы»? их назначение и состав.
6. Назовите основные группы лакокрасочных материалов по назначению.
7. Назовите основное назначение и свойства грунтовок.
8. В чем различия материалов: «лаки», «краски», «эмали»?
9. Назовите основные группы лакокрасочных материалов в зависимости от состава.
10. Назовите основные эксплуатационные свойства лакокрасочных покрытий.

ГЛАВА 11. КЛЕЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Клеи и герметики относятся к пленкообразующим материалам и имеют много общего с ними. Клеи и герметики представляют собой растворы или расплавы полимеров, а также неорганические вещества (например, жидкое стекло Na_2SiO_3), которые наносятся на склеиваемую поверхность и после высыхания (затвердевания) образуют прочные пленки, хорошо прилипающие к различным материалам. Клеи применяют для склейки различных материалов, а герметики обеспечивают уплотнение и герметизацию швов, стыков, емкостей.

В настоящее время все больше начинают применяться в автомобильной промышленности клеи для неразъемного соединения деталей в узел. При этом склеивают как металлические, так и неметаллические детали в различных комбинациях.

11.1 Классификация клеев

Клеи и герметики могут быть в виде жидкостей, паст, замазок, пленок. В состав этих материалов входят следующие компоненты:

1) пленкообразующее вещество (в основном термореактивные смолы, каучуки), которое определяет адгезионные свойства и основные физико-механические характеристики;
2) растворители (спирты, бензин), создающие определенную вязкость;
3) пластификаторы для устранения усадочных явлений в пленке и повышения ее эластичности;
4) отвердители и катализаторы для перевода пленкообразующего вещества в термостабильное состояние;
5) наполнители в виде минеральных порошков, повышающих прочность соединения, уменьшающих усадку пленки. Для повышения термостойкости вводят порошки **Al, Al_2O_3, SiO_2,** для повышения токопроводимости - серебро, медь, никель, графит.

Клеевые соединения по сравнению с другими видами неразъемных соединений (заклепочными, сварными и др.) имеют ряд преимуществ: возможность соединения различных материалов (металлов и сплавов, пластмасс, стекол, керамики и др.) как между собой, так и в различных сочетаниях; атмосферостойкость и стойкость к коррозии клеевого шва; герметичность соединения; возможность соединения тонких материалов; снижение стоимости производства, значительное упрощение технологии изготовления изделий.

Недостатками клеевых соединений являются относительно низкая длительная теплостойкость (до 350 °С), обусловленная органической природой пленкообразующего вещества; невысокая прочность склеивания при неравномерном отрыве; часто необходимость проведения склеивания с подогревом; склонность к старению. Однако новые клеи на основе кремнийорганических и неорганических полимеров обеспечивают работу

клеевого шва при температурах до 1000 °С и выше, однако большинство из них не обладают достаточной эластичностью пленки.

Прочность склеивания зависит от явления адгезии, механического сцепления пленки с поверхностью склеиваемых материалов. Прочность склеивания можно повысить путем механического сцепления пленки клея с шероховатой поверхностью материала. Для этого перед склеиванием часто поверхности деталей фрезеруют или зачищают шлифовальной шкуркой.

На процесс склеивания влияет природа склеиваемых материалов. Так, полярные материалы требуют применения полярных клеев. Адгезионные свойства металлов различны. По мере убывания этих свойств металлы можно расположить: сталь, бронза, алюминиевые сплавы, медь, железо, латунь. При склеивании пластиков лучшим клеем является раствор или расплав этого же пластика. Если пластики неполярны и не растворяются в растворителях (полиэтилен, фторопласт-4, полипропилен), то характер их поверхности изменяют механическим или химическим путем.

Клеи классифицируют по ряду признаков. Различают следующие клеи:

1) ***по пленкообразующему веществу*** - смоляные и резиновые;

2) ***по адгезионным свойствам*** - универсальные, склеивающие различные материалы, и с избирательной адгезией (белковые, резиновые клеи);

3) ***по отношению к нагреву*** - обратимые (термопластичные) и необратимые (термостабильные) пленки;

4) ***по условиям отверждения*** - холодного склеивания и горячего склеивания;

5) ***по внешнему виду*** – жидкие, пастообразные и пленочные.

Чаще используют классификацию по пленкообразующему веществу. Смоляные клеи могут быть термореактивными и термопластичными. Термореактивные смолы дают прочные, теплостойкие пленки, применяемые для склеивания силовых конструкций из металлов и неметаллических материалов. Клеи на основе термопластичных смол (поливинилацетата, акрилатов и др.) имеют невысокие прочностные характеристики, особенно при нагреве, и применяются для несиловых соединений неметаллических материалов.

Резиновые клеи, в которых основным пленкообразующим веществом является каучук, отличаются высокой эластичностью и применяются для склеивания резины с резиной или резины с металлами. Высокотемпературными являются неорганические клеи.

11.2 Природные клеи животного и растительного происхождениия

Клеи природные – клеи на основе клеящих природных полимеров. Могут содержать модифицирующие добавки: растворители (вода), антисептики (фенол, салициловая или борная кислота), стабилизаторы (щелочи, жидкое стекло), смолы, повышающие липкость, например канифоль.

Животные клеи. Глютиновые (протеиновые) клеи получают из материалов, богатых коллагеном, - костей, сухожилий, обрезков кож и сырых шкур животных, а также их нижнего слоя (мездры), чешуи и плавательных пузырей рыб и др. Выпускают: сухие клеи - брикеты различной формы, плитки площадью до 400 $см^2$ и толщиной до 1,5 см, чечевицеподобные гранулы размером 3-5 мм, чешуйки, порошки; галерту - студень с 40 – 50 % сухого остатка; жидкие клеи-растворы в воде. Перед применением сухие клеи и галерту заливают водой для набухания, а затем подогревают до 65 – 70 °С (обычно на водяной бане). Нагретый раствор наносят на соединяемые поверхности и соединения выдерживают под давлением 0,3 – 1,0 МПа при 20 °С не менее двух суток. В отечественной промышленности распространенные клеи – мездровый, костный и рыбий технический. Применяют для соединения древесины, кожи, бумаги, для приготовления клеевых красок, рыбьи клеи (из-за неприятного запаха) – для склеивания этих же материалов в технике. Прочность клеевых соединений при скалывании не менее 6 МПа, теплостойкость 50 °С. Клеи отличаются низкой водостойкостью и загнивают под действием микроорганизмов. Казеиновые клеи получают из казеина или продуктов его переработки (напр., галалита). Выпускают в виде порошков и р-ров в щелочных или нейтральных средах. Порошки перед применением разводят водой. Примерная рецептура жидкого клея (в масс. частях): казеин 100, канифоль 36, жидкое стекло 40, фенол 2,5, вода 600. Растворы хранятся не менее 6 мес., порошки – до 5 мес., после чего их подвергают повторному испытанию на клеящую способность. Продолжительность склеивания при 20 °С от нескольких мин (для бумаги) до 24 ч (для древесины). Наиболее распространен казеиновый канцелярский клей, применяемый для соединения древесины, фанеры, бумаги, картона, бумаги со стеклом, древесины с тканью и др. Прочность при скалывании клеевых соединений древесины 10 МПа (после 24 ч пребывания в воде 7 МПа). Жидкие клеи нетоксичны и неогнеопасны. Альбуминовые клеи. Примерный состав (масс. частей): альбумин 100, вода 900, известковое молоко 7,5. Сохраняет клеящие свойства в течение 6 – 9 ч. Клеи утверждаются при 100 – 120 °С, а при введении в их состав аммиаки и пара формальдегида – при комнатной температуре. Применяются для склеивания тех же материалов, что и казеиновые клеи, но образуют более водостойкие клеевые соединения.

Растительные клеи. Наиболее распространенные клеи. Клеи на основе крахмала - порошки, содержащие технический крахмал с добавлением муки и антисептика. Перед применением их заливают холодной водой, а затем при добавлении горячей воды заваривают и охлаждают. Используют главным образом для приклеивания обоев и склеивания бумаги. Декстриновые клеи – водные растворы продуктов частичного расщепления гомо полисахаридов; используют главным образом декстрин, получаемый из крахмала. Хранятся не менее 6 мес. Склеивают ими при комнатной температуре в течение 3 – 6 мин бумагу, фотобумагу, картон, наклеивают бумагу на стекло, древесину. Клеи на основе НК – растворы каучука натурального в бензине или его водные суспензии; сухой остаток 35 % (см. резиновые клеи). Бальзам - продукт очистки

пихтовой живицы. Склеивают ими по технологии переработки клеев-расплавов, нагревая детали до 55 – 60 °С и охлаждая до комнатной температуры. Применяют для склеивания линз, призм и других оптических деталей из силикатного стекла. Не деформирует оптические детали; недостаток - низкая прочность (при отрыве 4 – 6 МПа).

11.3 Синтетические клеи

Клеи синтетические получили наиболее широкое распространение по сравнению с другими клеями.

Чаще всего клеи синтетические классифицируют по химической природе основы на термореактивные (реактивные) и термопластичные. У первых при склеивании изменяется химическая структура, и они из пластичного состояния необратимо переходят в стеклообразное или эластичное (см. Резиновые клеи) в результате протекания хим. реакции - поликонденсации, полимеризации или полиприсоединения (процесс наз. отверждением). У вторых химическая структура при склеивании не изменяется; они затвердевают в результате удаления растворителя (клеи-растворы) или застывания расплава (клеи-расплавы, или термоплавкие клеи). Ниже рассмотрены наиболее важные клеи синтетические этих двух групп.

В составе синтетических клеев содержится в качестве основного связующего та или иная смола или группа смол, поэтому синтетические клеи относят к пластмассам.

Ко всем клеям предъявляются два основных требования: хорошая адгезия к другим материалам и хорошая когезия.

Под адгезией понимают прилипание одного материала, в данном случае клея, к другому. Таким образом, если между двумя деталями (например металлическими) положена пленка клея, то детали будут скреплены силами адгезии клеевой пленки к металлу.

Прочность самой пленки определяется когезией, т. е. сцеплением молекул клея. Следовательно, разрыв склеенных деталей может происходить по направлению действия сил адгезии или когезии.

В промышленности для склеивания как металлических, так и неметаллических деталей наибольшее распространение получили следующие синтетические клеи: БФ-2, БФ-4, БФ-6, ПУ-2, ПК-5, карбинольный клей, метилолполиамидный клей ПФЭ-2/10, клеи на основе эпоксидных смол ЭД-5 и ЭД-6, клеи ВС-10-Т, ВС-10-М, ВК-32-200, ВК-32-ЭМ, ЭПЦ-1 и ЭПЦ-2.

Все эти клеи обладают хорошей адгезией со многими металлами и неметаллическими поверхностями, стойки к воздействиям бензина, масел и не вызывают коррозии металлов.

Соединение фрикционных накладок при помощи синтетического клея ВС-I0-Т при испытании на 20-тонном прессе дает в 2 – 3 раза большую прочность по сравнению с заклепками (таблица 11.1).

Таблица 11.1 – Сравнительная прочность клеевого и заклепочного соединений при испытаниях на 20-тонном прессе

Автомобиль	Фрикционные накладки	Напряжение сдвига			
		при клепке		при склеивании	
		в МН/м^2	в кГ/см^2	в МН/м^2	в кГ/см^2
М-20 «Победа»	Передние	1,5	15	4,5	45
М-21 «Волга»	Задние	2,0	20	5-6	50–60
ГАЗ-51А	Передние	1,5	15	5	50
ГАЗ-51А	Задние	2,0	20	6-7	60–70
ЗИЛ-164	Передние	4,0	40	6-9	60–90
ЗИЛ-164	Задние	5,0	50	6–12	60–120

Процесс приклеивания тормозных накладок несложен и состоит из таких операций:

- подготовка склеиваемых поверхностей;
- обезжиривание поверхностей и выдержка;
- нанесение клеевого состава и выдержка;
- прессование склеиваемых деталей при удельном давлении 0,1– 0,3 МН/м^2 (1–3 кг/см^2);
- термическая обработка клеевого шва (полимеризация, поликонденсация);
- контроль качества.

В автомобильной промышленности большее распространение получил клей на основе эпоксидных смол, в особенности для склеивания металлических деталей, металла и стекла, металла и керамики и т.п.

В настоящее время для склеивания применяют эпоксидные смолы ЭД-5 и ЭД-6. Клеевые составы на основе смол ЭД-5 и ЭД-6 приготовляют двух видов: холодного отверждения и горячего отверждения.

Композиция первого вида состоит из смолы ЭД-5 или ЭД-6 100 весовых частей), дибутилфталата (10 весовых частей), наполнителя и отвердителя – полиэтиленополиамин или др.

По физическому состоянию клеи могут быть жидкими (растворы, эмульсии, суспензии) или твёрдыми (пленки, прутки, гранулы, порошки) - используются в виде расплава или наносят на нагретые поверхности.

По назначению:

- токопроводящие высокоомные с порошком графита;
- для бытовых нужд;
- для кожи;
- для древесины;
- канцелярские;
- универсальные;
- клеи для бытовых нужд;
- клеи в медицине.

Создана синтетическая версия суперклея, который используют океанские черви Phragmatopoma californica. Ожидается, что уже через 5-10 лет этот клей можно будет использовать для соединения сломанных человеческих костей.

Реактивные клеи – композиции на основе мономеров, реакционноспособных синтетических олигомеров и полимеров. Феноло-формальдегидные клеи получают на основе главным образом резольных феноло-формальдегидных смол (ф.-ф.с.). Клеями служат ацетоновые, спиртовые или водные растворы немодифицированных ф.-ф. с. и пленки, изготовленные пропиткой волокнистых материалов (например, бумаги из сульфатной целлюлозы) спиртовым раствором ф.-ф. с. Сохранность от 30 мин до 4 ч (жидкие клеи) и 1-5 суток (пленочные). Отверждаются при комнатной температуре под действием сульфокислот или при 140 – 150 °С в нейтральной среде. Клеевая прослойка работоспособна до 70 – 150 °С (обычно до 100 °С) в зависимости от природы смолы и отвердителя, а также температуры отверждения; водо-, масло-, бензостойка, обладает высокой адгезией к полярным поверхностям, но очень хрупка и не выдерживает напряжения, возникающего при тепловом расширении соединяемых материалов. Применяют для склеивания древесины, фанеры, пенопластов и др. материалов, при изготовлении слоистых конструкций, тары, в авиации, мебельной и других отраслях промышленности. Для повышения эластичности клеевых прослоек смолы модифицируют поливинилацеталями (фенолоацетальные клеи), а также другими термопластами и каучуками (феноло-каучуковые клеи), а для придания повышенных тепло- и термостойкости (до 300 – 500 °С) – кремнийорганическими или карборансодержащими соединениями. Феноло-ацетальные клеи выпускают в виде растворов в спиртах, кетонах, смесях спиртов с ароматическими углеводородами или в виде пленок. Сохранность не менее 6 мес. Отверждаются при 140 – 150 °С в течение 0,5 – 2 ч. Обладают высокой адгезией к металлам, керамике, некоторым отвержденным реактопластам и к термопластам. Отвержденные клеи высокопрочны при различных видах нагружения, бензо- и маслостойки, в отсутствие добавок, повышающих теплостойкость, работоспособны до 60 °С. Клеевые прослойки термо- и атмосферостойки. Применяют для сборки силовых конструкций из металлов, стеклопластиков, керамики и др. материалов в промышленности и быту. Феноло-каучуковые клеи могут содержать вулканизующие системы, наполнители (например, асбест), термостабилизаторы. Одноупаковочные клеи выпускают в виде пленок, в т.ч. армированных стеклянными или полиамидными тканями; их сохранность не менее 4 мес. Двухупаковочные клеи готовят смешением раствора фенол-формальдегидной смолы с резиновой смесью; их сохранность 6-24 ч. Отверждаются при 120 – 200 °С и давлении 0,35 – 2 МПа в течение 1 – 4 ч. Отвержденные клеи высокопрочны до 150 – 200 °С. Применяют при изготовлении сотопластов, сборке конструкций из металлов, стекло- и углеродопластов, для приклеивания теплозащиты и теплоизоляции главным образом в авиации и ракетной технике. Недостатки: выделение летучих веществ при склеивании и необходимость высоких давлений (до 2 МПа), непригодность для соединения соосных деталей по цилиндрическим поверхностям. Эпоксидные клеи получают на основе эпоксидных смол и продуктов их модификации. Могут содержать отвердитель, наполнитель (порошки металлов, SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 и др., волокна, ткани, сетки),

эластификаторы (каучуки, термопласты, олигоэфиракрилаты), пластификаторы (фталаты, себацинаты), растворители (спирты, кетоны, ксилол), реакционноспособные растворители (глицидиловые эфиры) и др. Порообразователи вводят во вспенивающиеся клеи. Выпускают в виде пленок, порошков, прутков, паст, вязких жидкостей. Обладают высокой адгезией к полярным поверхностям, высокими физико-механическими характеристиками в отвержденном состоянии, не выделяют летучих продуктов и незначительно усаживаются при отверждении. Двухупаковочные эпоксидные клеи начинают отверждаться после смешения компонентов, одноупаковочные, содержащие латентный (скрытый) отвердитель, для отверждения требуется нагреть.

Ниже комнатной температуры отверждаются комплексами BF_3 с гликолями, алифатическими аминами или эфирами, смесью аминов с трифенилфосфитом (сохранность несколько мин), при комнатной температуре - алифатическими аминами за 4 – 12 ч до степени, при которой изделие можно подвергать дальнейшей обработке; отверждение ускоряют введением фенолов, спиртов, третичных аминов (сохранность 1 – 2 ч). Максимальная прочность при сдвиге (15 – 20 МПа) клеевых соединений достигается через несколько суток работоспособны при температурах не выше 80 °С. Эпоксидные клеи универсальны; их применяют практически во всех областях народного хозяйства. Полиуретановые клеи получают на основе изоцианатов (в т. ч. и блокированных) и гидроксилсодсржащих соединений (главным образом олигоэфиров), реагирующих с образованием полиуретанов. Могут содержать инициаторы отверждения (вода, спирты, водные растворы солей щелочных металлов и карбоновых кислот), порошкообразные наполнители (TiO_2, ZnO, цемент), растворители (ацетон, спирты, хлорзамещенные углеводороды), добавки полимеров (например, хлорированный ПВХ). Выпускают в виде жидкостей различной вязкости. Сохранность двухупаковочных клеев 1 – 3 ч. Они отверждаются при комнатной т-ре в течение не менее 24 ч или при 100 – 150 °С и давлении до 0,3 МПа в течение 3 – 6 ч. По сравнению с другими клеи синтетические обладают наиболее высокой адгезией к различным материалам. Отвержденные клеи водо-, масло- и атмосферостойки, устойчивы к действию топлив, ароматических углеводородов; работоспособны главным образом от –200 до 120°С, клеи на основе полиэфиркарборанов и изоцианатов – до 500 °С и выше. Применяют при сборке конструкций из металлов, пластмасс, стекла, керамики в авиационной и космической технике, строительстве, машино- и автомобилестроении и др.

Одноупаковочные композиции на основе олигоэфир- или олигокарбонатакрилатов со строго определенным соотношением инициатора, ускорителя и ингибитора называют анаэробными клеями. Их можно хранить на воздухе, обычно в полиэтиленовой упаковке не менее 1 года. Отверждаются без доступа воздуха при 15 – 35 °С в течение 6 ч после обработки соединяемых поверхностей активаторами (напр., солями переходных металлов- $FeCl_3$, $CuCl_2$, или Ni-солями жирных кислот) или в течение 24 ч без такой обработки, а при 100 °С – в течение 15 – 30 мин. Применяют для контровки винтовых и

болтовых соединений, фиксации подшипников, зубчатых колес на валу, втулок, уплотнения резьбовых и фланцевых соединений и др.

Полиамидные клеи получают на основе полиамидов. Выпускают в виде жидкостей или твердых материалов (порошки, прутки, пленки и др.). Могут содержать растворители (спирты, вода, фенолы), пластификаторы (глицерин, касторовое масло), наполнители (порошки оксидов металлов, волокна), а также др. полимеры. Твердые полиамидные клеи - типичные клеи-расплавы. Интервал температур текучести в зависимости от типа полиамида 150 – 275 °С. Обладают хорошей адгезией к материалам, в отвержденном состоянии – высокой эластичностью, топливо-, масло- и плесенестойкостью, работоспособны от – 60 до 60 – 80 °С. Применяют в машино- и приборостроении для соединения металлов между собой, а также с неметаллами, в производстве бумажной и картонной упаковки, изделий ширпотреба из кожи и тканей, для переплета книг, альбомов и др. полиграфических изделий.

Поливинилацетальные клеи получают на основе поливинилацеталей в виде пленок, сохранность которых не менее 1 года. Характеризуются высокой адгезией в т. ч. к металлам и стеклу, являются также бесцветными, прозрачными, свето- и морозостойкими, но недостаточно водостойки. Применяют для изготовления многослойных стекол, в производстве одежды и быту.

Поливинилхлоридные клеи получают на основе ПВХ, хлорированного ПВХ или сополимеров винилхлорида с винилацетатом и др. мономерами. Могут содержать др. полимеры (эпоксидная либо кумароинденовая смола, каучуки), наполнители (TiO_2, SiO_2, мел), пластификаторы. пигменты. Выпускают в виде растворов в органических растворителях. Концентрация клеев-растворов составляет 10 – 30 %. Применяют для склеивания натуральных и искусств, кож, замши (в производстве обуви), тканей, древесины, пенопластов, для приклеивания материалов на основе поливинилхлорида к различным материалам.

Полиэтиленовыми клеями соединяют по технологии склеивания клеями-расплавами при 200 – 210 °С, полиизобутиленовыми – по технологии склеивания контактными клеями. Наибольшее распространение получили клеи на основе сополимеров этилена с винилацетатом (склеивают при 110 – 140 °С в течение 1 – 15 с). Применяют для соединения текстильных материалов в швейном производстве, при изготовлении упаковочных материалов, обуви, липких лент и др.

Основа одноупаковочных активируемых влагой полиуретановых клеев – уретановый форполимер, содержащий изоцианатные группы. В отсутствие влаги (напр., в герметично закрытой емкости) сохранность этих клеев до 1 года. Однако они сравнительно быстро отверждаются при комнатной температуре после нанесения на склеиваемые поверхности; сохранность клея слоем 0,25 мм на воздухе при 23 °С и влажности 50 % составляет от 15 мин до 5 ч, время отверждения в этих условиях и давлении 0,02 – 0,2 МПа - от 1 до 18 ч (при 35 – 100 °С – до 5 мин). Отверждаются при 80 – 120 °С в течение 20 – 4 ч. Отвержденные клеи работоспособны от –60 до 120°С. Применяют для

склеивания металлов и неметаллов в различных отраслях промышленности. Могут содержать отвердители (карбоновые или минер, кислоты – преимущественно щавелевая, молочная, соляная, фосфорная и их аммониевые соли), наполнители (активные - мука злаков, крахмал, производные целлюлозы; инертные - древесная мука, гипс), пластификаторы (диэтиленгликоль, резорцин), хлоропреновые латексы, термопласты, напр. поливинилацетат, полиметилметакрилат (главным образом в виде дисперсий), вспенивающие агенты, ПАВ. Срок хранения смол при 18 – 23 °С составляет 2 – 6 мес. Готовят клеи растворением порошкообразных смол в воде с последующим смешением их водных растворов с другими ингредиентами. Характеризуются хорошей адгезией к древесине, пожаро- и взрывобезопасностью. Менее токсичны (благодаря меньшему содержанию формальдегида) и в отвержденном состоянии более водостойки. Благодаря дешевизне эти клеи самые крупнотоннажные. Применяют их в столярных работах, производстве мебели, фанеры, макетов и других изделий из древесины.

Кремнийорганические клеи получают на основе кремнийорганических полимеров. Выпускают в виде вязких жидкостей или паст. Отверждаются в течение 2 – 3 ч при 150 – 270 °С, с помощью силазанов – при комнатной температуре. Применяют для склеивания металлов, теплостойких неметаллических материалов (например, стеклотекстолитов, графита, асбоцемента, теплостойких резин), приклеивания к металлам теплоизоляции и теплозащитных покрытий в авиационной, ракетной и др. отраслях.

Полиэфирные клеи получают на основе ненасыщенных сложных полиэфиров, например олигоэфиракрилатов и (или) полиэтиленгликольмалеинатов, олигокарбонатакрилатов. Могут содержать наполнитель (стекловолокно, SiO_2, тальк, цемент), мономеры (стирол, винилацетат, метилметакрилат, акриловая кислота, амиды ненасыщенных карбоновых кислот), эпоксидные смолы, полиизоцианаты, загуститель. Сохранность многоупаковочных клеев от нескольких мин до нескольких часов. Применяют для склеивания полиэфирных стеклопластиков, термопластов, металлов, древесины, в производстве оптических изделий, мебели, в строительстве, машиностроении.

Соединяемые поверхности: сталь, анодированный алюминий, дерево, стекло, окрашенные поверхности, кожи, ткани, керамика, все виды пластиков: ПВХ, полистирол, полиамид, АБС, поликарбонат, углепластик.

Ниже приведен список распространенных торговых марок, их область применения и характеристика:

11.4 Герметики

Герметики – это композиции на основе полимеров, предназначенные для уплотнения и герметизации клепаных, сварных и болтовых соединений, топливных отсеков и баков, различных металлических конструкций, приборов и агрегатов, уплотнения стекла с металлической рамой (кабина).

Герметики по консистенции могут быть в виде паст, замазок, растворов. Рабочие качества герметика, т.е. герметизация, обеспечиваются при отверждении (вулканизации) полимера, испарением растворителя с образованием резиноподобной пленки**.**

Герметики наносят на болтовые, заклепочные и др. соединения с целью предотвращения утечки рабочей среды через зазоры конструкции. Герметизирующий слой образуется непосредственно на соединительном шве в результате отверждения (вулканизации) полимерной основы или испарения растворителя; существуют также герметики, которые после нанесения на герметизируемую поверхность никаких изменений не претерпевают (невысыхающие замазки).

Основные требования к герметикам: высокие эластичность, прочность, адгезия к материалам конструкции, тепло- и морозостойкость, устойчивость к действию рабочих сред, влаги, света, озона, коррозионная инертность по отношению к поверхностям, контактирующим с герметиками, а в некоторых случаях, кроме того, хорошие электроизоляционные свойства, стойкость к действию ионизирующих излучений и др. Желательно также, чтобы герметики были способны вулканизоваться при комнатной т-ре, не требовали длительной сушки и не содержали токсичных компонентов.

Технология герметизации. В зависимости от консистенции герметизирующие составы наносят на предварительно очищенные и обезжиренные поверхности и герметизируемые швы с помощью шприца, шпателя, кисти или пульверизатора, а стык дополнительно герметизируют замазкой, наносимой с помощью шприца. Различные схемы герметизации соединительных швов изделий показаны на рисунке11.1. При поверхностной местной герметизации герметизирующий состав наносят на стык деталей после их сборки.

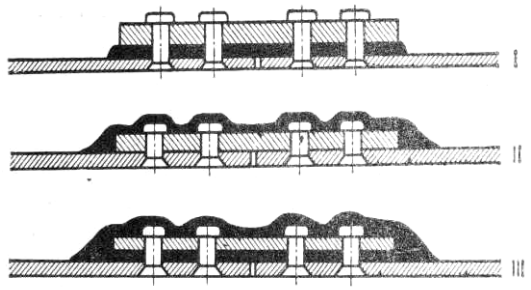


Рисунок 11.1 – Схема герметизации соединительных швов (слой герметика затемнен): I – внутришовная герметизация, II – поверхностная герметизация, III – комбинированная

В этом случае применяют самовулканизующиеся пасты, высыхающие замазки или растворы герметиков в органических растворителях; последние наносят главным образом с помощью кисти.

При необходимости повышения адгезии герметика на поверхность детали может быть нанесен специальный подслой. Для внутришовной герметизации (см. рисунок 11.1) применяют обычно уплотнительную ленту (ткань, покрытую слоем невысыхающей замазки) или самовулканизующуюся пасту, которую закладывают между соединяемыми деталями. Стык дополнительно герметизируют замазкой или самовулканизующейся пастой, которую наносят на герметизируемые поверхности перед сборкой конструкции.

Выбор схемы герметизации определяется типом конструкций и условиями их эксплуатации. Например, для емкостей с агрессивными жидкостями, находящимися под избыточным давлением, используют комбинированную герметизацию, для жестких конструкций с небольшими зазорами - поверхностную. Малогабаритные изделия, например элекроприборы, герметизируют погружая их в герметик («метод обволакивания»), заливкой и т.д. В зависимости от характера отверждения конструкцию с нанесенным на нее герметизирующим составом выдерживавают при комнатной или при повышенной температуре.

Поверхностную герметизацию осуществляют после сборки при помощи низковязких герметиков, в состав которых могут входить растворители. Выбор способа определяется типом конструкции и условиями ее эксплуатации. Так, для емкостей с агрессивными жидкостями, находящимися под избыточным давлением, используют комбинированную герметизацию, для жестких конструкций с небольшими зазорами – поверхностную. Малогабаритные изделия (например приборы) герметизируют, погружая их в герметики ("обволакивание"), или заливкой.

Состав герметиков. Основа герметиков – каучуки (главным образом полисульфидные и кремний-органические, а также бутадиеновые, уретановые, бутадиеннитрильные, фторкаучуки, бутилкаучук, полиизобутилен) и синтетические смолы, например феноло-формальдегидные, эпоксидные.

Области применения герметиков разнообразны. Замазки широко используют в строительстве для уплотнения стыков панелей, стеклопакетов, швов бетонных покрытий и др. Самовулканизующимися пастами герметизируют клепаные, болтовые и др. соединения в кабинах, топливных баках, приборных отсеках самолетов и ракет, кузовах и бензобаках автомобилей и тракторов, водонепроницаемых переборках и отсеках судов. В химической промышленности герметики используют для уплотнения трубопроводов и др. аппаратуры, герметизации нефтехранилищ, в радиоэлектронной промышленности и электротехнике – для защиты деталей приборов и блоков от влаги и мех. воздействий. Благодаря простоте применения герметиков, особенно кремнийорганические, служат материалом для получения теплозащитных, антикоррозионных, эрозионностойких, демпфирующих и гидроизолирующих покрытий. Их используют как эластичные клеи, а также в производстве эластичных форм для создания отливок и слепков в медицине, напр. стоматологии и криминалистике.

Основные требования к герметикам: высокая адгезия к металлам и другим материалам, эластичность и непроницаемость для различных сред, тепломорозостойкость, высокая химическая устойчивость. Герметики классифицируют по составу: каучуковые, каучуково-смоляные и смоляные.

Большинство полисульфидных герметиков-самовулканизующиеся пасты на основе жидких линейных полисульфидных олигомеров (молярная масса 1500 – 4000). В состав этих герметиков входят наполнители (мел, TiO_2, литопон, технический углерод), компоненты, улучшающие адгезию (феноло-формальдные или эпоксидные смолы), вулканизующие агенты (PbO_2, MnO_2,

$Na_2Cr_2O_7$, и др.), пластификаторы. Поставляют герметики не менее чем в двух упаковках, одна из которых содержит герметизирующую пасту, другая- вулканизующую систему. Компоненты состава смешивают непосредственно перед применением. Жизнеспособность готовых к употреблению герметиков, зависящая от соотношения компонентов, температуры и влажности среды, от 0,5 до 12 ч. Вулканизация герметиков (24 – 72 ч при комнатной температуре) происходит в результате окисления концевых и боковых SH-групп, сопровождающегося ростом молекулярных цепей и их сшиванием. Вулканизованные поли сульфидные герметики - достаточно прочные и эластичные материалы с хорошей адгезией к металлическим и неметаллическим поверхностям, обладающие высокой атмосферо- и влагостойкостью, а также устойчивостью к действию мн. агрессивных сред, напр. керосина, бензина, минер. масел, кислот и оснований. Эти герметики не корродируют металл (кроме Ag), температурный интервал их эксплуатации от – 60 до 150 °С.

Существуют также однокомпонентные полисульфидные герметики, поставляемые в готовом к употреблению виде и способные медленно вулканизоваться под действием влаги воздуха, и невысыхающие замазки на основе высокомолярного каучука, наполненного мелом, техническим углеродом или асбестом, пригодные для эксплуатации от – 50 до 50 °С

Свойства вулканизованных герметиков. Кремнийорганические герметики - трех-, двух- ли однокомпонентные самовулканизующиеся пасты на основе линейных полиорганосилоксандиолов (молярная масса 20 – 100 тыс.) с алкильными или арильными радикалами. Составы содержат минеральные наполнители (например, SiO_2, TiO_2, ZnO) и вулканизующие агенты (эфиры орто-кремниевой к-ты, алкилтриацетоксисиланы и др.), функциональные группы которых взаимодействуют с концевыми ОН-группами олигомера при комнатной температуре в присутствии катализаторов или под действием влаги воздуха. Компоненты герметиков смешивают перед применением; жизнеспособность составов 0,5 – 10 ч, продолжительность вулканизации 12 – 72 ч.

Однокомпонентные кремнийорганические герметики хранят в герметичных тубах; продолжительность их вулканизации зависит от влажности среды и толщины герметизирующего слоя (для слоя 2 – 3 мм около 24 ч).

Вулканизованные герметики на основе полиорганосилоксанов характеризуются удовлетворительными мех. и высокими диэлектрическими свойствами, атмосфере- и влагостойкостью, малой коррозионной активностью, биол. инертностью. Эти герметики не стойки к действию нефтяных топлив и предназначаются для работы в воздушной среде. Для крепления герметиков такого типа к поверхностям используют специальные подслои. Интервал рабочих температур наиболее распространенных герметиков на основе полидиметилсилоксанов от – 60 до 300 °С.

Особая группа кремнийорганических составов – пеногерметики, которые после смешивания компонентов превращаются при комнатной температуре в резиноподобный пористый материал (плотность 0,4 – 0,7 г/см^3) в результате

идущих одновременно процессов вспенивания и вулканизации. Достоинства этих герметиков - высокие диэлектрические свойства и малое водопоглощение.

Герметики на основе фторкаучуков (сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом) содержат наполнители, вулканизующие агенты и органические растворители. Нанесенный состав сушат и вулканизуют, ступенчато нагревая его до 60 – 70 °С, с последующей выдержкой при этой т-ре в течение 12 – 24 ч. Некоторые герметики этого типа можно вулканизовать при комнатной температуре.

В состав герметиков на основе бутадиен-нитрильных каучуков входят наполнители, феноло-формальдегидные смолы, органические растворители и др. Их термостойкость не превышает 100 °С. Прочные и топливостойкие вулканизованные бутадиен-нитрильные герметики работоспособны до 150 °С

В зарубежной практике получили распространение герметики на основе неполярных полимеров и олигомеров, напр. жидких полибутадиендиолов, полиуретанов, способные вулканизоваться при умеренной и даже комнатной температуре. Двухкомпонентные герметики такого типа используют как электроизоляционные компаунды. Они просты в применении, обладают хорошей адгезией к металлам и сохраняют свои свойства от –40 до 90 °С. Разработаны высыхающие замазки на основе термоэластопластов (бутадиен-стирольных и др.), образующие после испарения растворителя прочный эластичный герметизирующий слой (7 – 10 МПа, относитительное удлинение 600 – 800 %), работоспособный от –70 до 80 °С. Все герметики на основе неполярных полимеров неустойчивы к действию топлив и масел и предназначены для работы только в воздушной среде.

Герметики на основе синтетических смол (феноло-формальдных, эпоксидных) представляют собой, как правило, растворы или дисперсии в органических растворителях (например, этаноле) или воде. После их высыхания или отверждения образуются твердые прочные слои, стойкие к бензину, керосину и маслам, обладающие хорошей адгезией к металлу. Невысокие относительные удлинения отвержденных герметиков исключают возможность их применения для герметизации соединений, подвергающихся при эксплуатации значительному деформированию и (или) тепловым ударам.

Силиконовые герметики – вязкотекучие составы на основе низкомолекулярных силиконовых каучуков, отверждающиеся при комнатной температуре. Используются для заполнения щелей и полостей с целью герметизации и защиты от разных факторов среды, а также для склеивания различных поверхностей между собой. Впервые появились в 60-х годах XX века.

Силиконовые герметики делятся на:

– однокомпонентные. Это привычные магазинные герметики в «файл-пакетах» (фолиевых тубах) и в более крупной фасовке. Отверждаются за счет влаги воздуха. Наиболее распространены (вообще, это самая крупная область применения силиконов в мире). Но полностью отверждаться в приемлемые сроки способны только в тонком слое – до 10–12 мм (некоторые производители дают величину диаметра стренги до 15 мм).

– двухкомпонентные – «силиконовые компаунды» типа ТФ-1, Виксинт, Пентэласт, Эластосил. «Основа» отверждается, реагируя с «катализатором» при их смешении. Могут отверждаться в любых объёмах. Распространены значительно меньше однокомпонентных герметиков – в основном для промышленных применений.

Как правило, под термином «силиконовый герметик» понимаются именно однокомпонентные составы. Поэтому дальше будем рассматривать только их. Однокомпонентные силиконовые герметики по химическому составу делятся на 2 группы:

– кислотные – пахнут уксусом. Заметно дешевле нейтральных. Могут вызывать коррозию металлов, цементосодержащих материалов и др. Большинство некачественных герметиков делаются именно кислотными из-за дешевизны. Но зачастую оптимальное решение задачи – качественный кислотный силиконовый герметик.

– нейтральные – пахнут слабо. Дороже кислотных.

По назначению силиконовые герметики делятся на строительные, специальные и автомобильные. Но это деление не четкое.

Чаще всего на упаковке написано основное назначение герметика:

– «Автомобильный». «Автомобильный черный», «Автомобильный красный» и тд.

– «Санитарный». Для ванных, душевых, санузлов. Чаще всего содержит биоцид, препятствующий развитию плесени и грибков.

– «Аквариумный» – специально для аквариумов, террариумов и т. д.

– «Универсальный»

– «Электроизоляционный» – для электротехники.

– «Низкомодульный» – для межпанельных швов. Выдерживает высокую деформацию.

– «Высокотемпературный» или «Термостойкий» и др.

Для более детального подбора оптимального герметика лучше пользоваться не текстом на упаковке, так как там обычно написаны все варианты применения герметика, а консультацией специалиста или таблицами применения силиконовых герметиков, встречающимися в местах продаж и на сайтах производителей.

После того, как на индустриальный рынок вышли полиуретаны с особыми прочностными свойствами, технология сборки автотехники резко изменилась. Полиуретановые клеи-герметики во многом вытеснили традиционный крепеж благодаря удобству применения с одновременным повышением надежности и безопасности соединения.

Например, клей-герметик Эмфимастика РВ-рапид для вклеивания лобового стекла имеет следующие характеристики: прочность на разрыв: 6 – 8 МПа (60 – 80 кгс/см^2), эластичность более 300 %.

Это повышает безопасность в случае аварии: осколки разбитого стекла остаются приклеенными и значительно меньше повреждают водителя и пассажиров. Автомобиль на скорости 35 миль/ч (около 56 км/ч) врезается в

угол бетонного блока. 100 % осколков стекла должны удержаться на периметре оконного проема.

При вклеивании судовых окон и иллюминаторов гарантируется практически вечная эксплуатация. Герметики абсолютно водостойки.

Полиуретановые высокомодульные герметики предназначены именно для этого. Они выдерживают бесконечные циклические деформации и при этом сохраняют высокую разрывную прочность -– более 2 МПа (20 кгс/см^2). Диапазон рабочих температур: от –40 °С до +90 °С.

Полиуретановыми герметиками проводят:

- приклеивание стен термофургона к полу и друг к другу;
- приклеивание деталей внутренней обшивки салонов автомобилей;
- монтаж панелей и молдингов, ручек;
- склеивание в стык кузовных элементов в яхтах, катерах, авто – кабинах.

Макрофлекс – монтажная пена (герметик), представляет собой полиуретановую швозаделочную пену с закрытыми порами, затвердевающую до полуэластичного состояния под воздействием влажности воздуха. Применяется для уплотнения швов и зазоров, имеет хорошую адгезию к дереву, бетону, камню, металлу и т.д. Поверхности могут быть влажными, но не покрытыми льдом или инеем. Применять при температуре от –100 до +300 °С. При отрицательной температуре пена расширяется меньше и затвердевает медленнее. Термостойкость затвердевшей пены от –700 до +1000 °С.

Недостатки герметиков. Может показаться, что силиконовые герметики – это универсальное средство с неограниченными возможностями. Однако они обладают определёнными недостатками: Большинство герметиков нельзя наносить на влажные поверхности.

Качественные (не разбавленные большим количеством органики) силиконовые герметики нельзя окрасить обычными красителями.

Узким местом для силиконовых герметиков являются пластики (полиэтилен, полипропилен, ПВХ, поликарбонат, не говоря уже о фторопласте), адгезия к которым бывает недостаточна. Часто проблема решается выбором дорогого профессионального силиконового герметика или использованием специальных «подслоёв» («праймеров»), усиливающих адгезию перед нанесением герметика.

На рынке очень много некачественных силиконовых герметиков. Безусловно, у всех производителей качественных силиконовых герметиков иногда случаются бракованные партии, но в общем количестве производимого их доля мала.

В большинстве же случаев низкое качество заложено в герметик изначально – как правило, это следствие удешевления состава путем разбавления его какой-либо дешевой органикой (маслом, керосином и т. п.). При этом фраза «100 % силиконовый» вполне может фигурировать на упаковке. С разбавлением и уменьшением доли силиконового каучука, герметик теряет присущие силикону свойства. Падает эластичность и механическая прочность, ухудшается стойкость к высоким и низким

температурам, ультрафиолету, воде, со временем появляются усадка, изменения формы и цвета (желтеет, темнеет), снижается долговечность.

Встречается отсутствие отверждаемости, когда по прошествии любого промежутка времени, герметик “мажется”. Это является нормой для стекольных герметиков, так как стекло неизбежно “гуляет” в раме или в автомобиле, но неприемлемо для остальных применений.

Вопросы для повторения материала по главе 11

1. Дайте краткую характеристику материалам, относимым к классуклееев. Их состав и назначение.
2. Назовите основные виды клеев по их составу, назначению и происхождению
3. Назовите основные свойства и виды синтетических клеев.
4. Какие клеи называют реактивными?
5. Дайте краткую характеристику одноупаковочным реактивным клеям.
6. В чем заключатся особенность состава и технологии склеивания многокомпонентным клеем?
7. Дайте определение материалу «герметик».
8. Опишите особенности основных способов герметизации изделий.
9. Назовите основные широкоприменяемые виды герметиков.

ГЛАВА 12. ДРЕВЕСИНА

Состояние и перспективы развития лесохимической промышленности в РБ и странах СНГ. Рост мирового потребления продуктов питания и энергии вызвал повышенный интерес к растительному сырью, ежегодно возобновляющемуся в процессе фотосинтеза.

Растительное сырье практически неисчерпаемый источник энергии, перспективное сырье для получения продуктов кормового назначения и других ценных продуктов.

Перспективными источниками сырья являются те, которые удовлетворяют трем основным требованиям:

1. должны быть, по возможности, общерегиональными, т.е. не сосредоточенным на каких-либо отдельных участках;
2. их превращение в полезные продукты для пищевой промышленности, энергетики, химической, медицинской промышленности и др. не должно сопровождаться химическим или тепловым загрязнением окружающей среды;
3. для продолжительной эксплуатации этих ресурсов без заметного нарушения, экологического или геотермального баланса планеты, они должны быть возобновляемыми.

Всем этим требованиям отвечает целлюлозосодержащее растительное сырье.

На международной конференции «Будущие источники органического сырья» 1980 года отмечено, что в XXI столетии основными источниками органического сырья будут древесина, растительные сельскохозяйственные культуры и каменный уголь.

В настоящее время около 1/3 части поверхности земной суши покрыта лесами с общим запасом древесины около 300 тыс. млн. $м^3$. Ежегодно в мире добывается около 3 млрд. $м^3$ в год. В США – 350 млн., в странах СНГ – 400 млн., в РБ – 8 – 10 млн. На химическую переработку в капиталистических странах направляется 50 – 60 % древесины от общезаготовительной. В странах СНГ – около 20 %.

Древесина является возобновляемым сырьем. По сведениям из различных источников предполагается, что запасы газов будут исчерпаны в 2050 году, нефти – в 2100, и угля – 2500 году. Запасы же древесины при бережном отношении с учетов возобновляемости – неисчерпаемы.

Ежегодный прирост древесины составляет 7 – 9 тыс. млн. $м^3$. В умеренной климатической зоне годовой прирост составляет около 3 – 5 $м^3$ на 1 га. На тропических плантациях эвкалипта и сосны – 15 – 20 $м^3$ на 1 га.

При деревообработке получают 60 – 65% пиломатериалов, 10 – 12 % мелких отходов (опилки), около 20 % – твердых отходов. В качестве резервных источников сырья может являться древесно-кустарниковая растительность.

Важной является возрастная структура лесов. Для РБ она является асимметричной. Основу составляет молодняки – 37 %, средневозрастные – 43 %, приспевающие – 16 % и спелые – 4 %.

Одной из крупнейших отраслей в СНГ является целлюлозная промышленность. Там ежегодно перерабатывается более 40 млн. $м^3$ древесины. Ранее функционировало 24 целлюлозно – бумажных комбината (ЦБК) и работало 153 бумажных фабрик. В Беларуси в настоящее время существует один ЦБК и 12 бумажных фабрик.

Вторым крупным потребителем является гидролизная промышленность. Ранее потреблялось около 20 млн. т. (СССР). В СНГ в настоящее время существует 43 завода. В РБ – 2 гидролизных завода: в Бобруйске и Речице – Бобруйский (БГЗ) и Речицкий (РГЗ) гидролизные заводы. На них получают около 6 млн. л. этилового спирта, 33 тыс. кормовых дрожжей, более 2000 т. углекислоты (CO_2).

Третье направление – лесохимическая промышленность – сухоперегонные и канифольно-экстрационные заводы.

На сухоперегонном заводе получают древесный уголь, уксусную кислоту, ацетатные растворитель, пирогенные смолы и т.д. В РБ довольно хорошо развита промышленность по пиролизу – «минская реторта». Канифольно-трепентивное производство связано с переработкой живицы на канифоль, скипидар и их другие производные. Канифольно-экстрационная промышленность в Беларуси не развита.

Путем химической переработки древесной зелени можно получить экстракты для ванны, зубную пасту, бальзамическую пасту (крем), провитаминный концентрат, хвойный воск, гормональные препараты, хвойную муку.

Четвертое направление – получение ДВП и ДСП. В РБ есть 12 цехов в системе деревообработки. Основной задачей является организация производства ДВП и ДСП марки МДФ.

Наиболее перспективной является комплексная химическая переработка древесины.

12.1 Химический состав древесины

Химический состав древесины зависит от анатомического строения древесины, а также от породы древесины деревьев. В составе древесины найдены различные классы органических соединений:

– ***углеводы*** представляют собой обширный класс органических соединений. К ним относятся: целлюлоза и гемицеллюлоза. Сюда входит крахмал, пектиновые вещества и холоцеллюлоза.

– ***фенольные вещества*** в виде фенолов и их метиловых производных, содержащихся в лигнине, содержание которого в древесной ткани достигает 30 %. Кроме того, фенольные соединения содержаться в дубильных веществах.

– ***высшие жирные кислоты*** в древесине встречаются в виде сложных глицериновых эфиров жирных кислот. Их количество составляет ≈ 1 – 1,5 %.

– ***белки.*** Их содержание составляет около 1 % – протеины, проламины, глютелины и другие.

– ***минеральные вещества.*** В древесине большинство пород, произрастающих в средней полосе, содержание минеральных веществ (золы) составляет ≈ 0,5 %.

Зольность некоторых тропических пород деревьев – до 5%. Причем содержание золы зависит от породы древесины, вида почвы, климатических условий, возраста древесины, времени года. Кора, корни и листья содержат больше золы: до 7 %. Это объясняется тем, что в листья для процесса фотосинтеза органических веществ поступает из почвы большое количество воды, в которой растворены минеральные вещества.

Химический состав древесины различных пород (таблица 12.1): хвойная древесина содержит больше лигнина (30 %) и гемицеллюлоз (20 – 25 %). В лиственных породах лигнина меньше (18 – 20 %), а гемицеллюлоз – 25 – 40 %. Хвойные породы в составе геммицеллюлоз содержат гексазаны – 13 – 18 % и меньше пентазанов: 8 – 12 %. В лиственных – гексазанов содержится 2 – 5 %, а пентазанов – 20 – 30 %.

Таблица 12.1 – Химический состав древесины различных пород

Порода	**Зола,%**	**Целлюлоза,%**	**Лигнин,%**	**Пентозаны,%**
Ель	0,2	52,5	28,0	10,0
Сосна	0,2	52,0	28,0	11,2
Кедр	0,11	52,5	30,0	5,3
Пихта	0,7	51,0	30,0	5,3
Лиственница	1,0	45,8	29,5	9,3
Береза	0,35	45,8	21,0	22,0
Осина	0,26	47,2	21,3	22,8
Дуб	0,27	37,1	22,5	22,8

Видно, что хвойные породы содержат больше целлюлозы и лигнина, а лиственные – больше пентозанов.

Наблюдается разное содержание веществ в различных местах древесины. Например, ветви содержат меньше целлюлозы, больше пентозанов и лигнина, а также веществ, растворимых в горячей воде. Ранняя древесина содержит больше целлюлозы и лигнина. Поздняя – пентозанов. Химический состав также зависит от возраста. Так, например, у ольхи происходят следующие изменения по возрасту (таблица 12.2):

Таблица 12.2 – Изменение химического состава ольхи от возроста

Возраст, лет	**Целлюлоза,%**	**Лигнин,%**
9	30,5	22,7
14	43,3	23,3
70	45,5	25,7

12.2 Строение древесины

Растущее дерево состоит из трех частей, имеющих определенное функциональное и промышленное значение: корни, ствол, корни.

Корни служат для удержания и питания дерева. Древесина крупных корней может использоваться для получения второсортного топлива и получения технологической щепы.

Ствол служит для проведения воды от корней к листьям (фотосинтез), для удержания кроны и хранения запасных питательных веществ. Все эти функции выполняет древесина ствола. По лубяной части коры осуществляется нисходящий ток органических веществ в корни на период хранения. Ствол дает основное количество древесины: 60 – 80 % всей древесной массы дерева.

Крона служит для фотосинтеза. Крупные сучья служат для получения топлива и технологической щепы.

Части древесного ствола. Он делится на несколько частей: кора, древесина, сердцевина.

Кора состоит из двух частей:

- наружной корки;
- внутренней – луб;

Наружный слой выполняет защитные функции: резкий перепад температур, засуха и др. По внутренней - лубяной осуществляется нисходящий ток органических веществ. Между корой и древесиной находится тонкий микроскопический слой – ***камбий,*** состоящий из живых клеток, постоянно делящихся в вегетационный период и обеспечивающий их прирост в древесине и коре.

Основная часть – древесина – проводит воздух. В центре ствола находится сердцевина – анатомическая ость ствола: выглядит в виде темного пятнышка. Так как древесина – материал анизотропный, т.е. с различными свойствами по различным структурным направлениям, то ее изучение, а также характеристику ее свойств производится с учетом главных разрезов или главных структурных направлений.

Главные разрезы следующие:

- поперечный;
- радиальный;
- тангенциальный.

Выделяют три главных направления в древесине:

- продольное или вдоль волокна;
- два поперечных: радиальное и тангенциальное.

Различают три вида строения древесины:

- микроскопическое;
- макроскопическое;
- субмикроскопическое (ультротонкое).

Макроскопическое – строение древесины видимое невооруженным глазом. К основным элементам относятся годичные слои, ядро, заболонь,

сердцевинные лучи, крупные сосуды у лиственных, у хвойных – смоляные ходы.

По особенностям строения годичного слоя древесную массу делят на три класса:

- кольцесосудистые породы (ясень, дуб, вяз, белая акация и др.);
- рассеяннососудистые породы (береза, осина, ольха, каштан и др.);
- хвойные породы (сосна, ель, кедр, пихта и др.).

У многих пород в центральной части ствола имеется более темноокрашенная внутренняя зона (***ядро***) по сравнению с периферийной более светлой (***заболонь)***

Породы, имеющие ядро называются ***ядровые. Безъядровые*** породы, в свою очередь, в зависимости от распределения влаги по поперечному сечению ствола в растущем дереве подразделяются на спелодревесные и заболонные.

Спелодревесные – те, у которых цвет древесины по всему поперечному сечению одинаковый, но влажность в центральной части ствола меньше чем в заболони.

В ***заболонневой*** породе цвет и влажность примерно одинаковы по всей поверхности древесины. Таким образом, по наличию ядра и характеру распределения влаги в древесной породе можно разделить на:

- ядровые (сосна, лиственница, кедр, дуб, ясень, вяз и др.);
- спелодревесные (ель, пихта, осина, бук и др.);
- заболонные (береза, ольха, клен, груша и др.).

У безъядровых пород часто встречается ложное ядро – начало загнивания древесины без потери твердости и прочности. Ложное ядро характеризуется не правильной формой неоднородным цветом.

На перечном разрезе многих пород заметны радиально-расходящиеся тонкие линии – так называемые **сердцевинные лучи.** Они имеются у всех пород и могут быть толщиной от 5×10^{-3} до 1 мм. В связи, с чем они подразделяются на:

- очень узкие;
- узкие;
- широкие;

Эти элементы могут создавать разнообразную текстуру.

Микроскопическое строение – строение древесины, рассматриваемое под микроскопом. Видно, что древесина состоит из растительных клеток. Клетки древесины по своей форме делятся на два вида:

- ***прозенхимные*** – те, у которых длина значительно (в 10 раз) больше, т.е. клетки значительно вытянуты в виде волокна. Таких клеток в древесине большинство. Древесине характерно волокнистая структура, обуславливающая анизотропный характер свойств древесины;
- ***паренхимные*** – те, у которых клетки округлые, длина в 2 – 3 раза больше поперечных, слегка вытянутые;

Группа клеток одинаковых по форме и выполняющих одинаковые функции называется ***тканью***. В древесине три вида тканей:

1. водопроводящая;
2. механическая;
3. запасающая.

Иногда можно найти и дополнительные ткани: образовательная, защитная, ассимиляционная (в листьях) и другие.

Клетки древесины по своему состоянию делятся на ***живые*** и ***мертвые.***

Живые **–** те, которые содержат живое содержимое – протопласт, а в нем содержится, вода или воздух. Клетки древесины растущего дерева в основном ***мертвые.***

12.3 Свойства древесины

Для древесины основными и наиболее важными являются следующие свойства:

– механические: прочность, твёрдость, деформативность, удельная вязкость, эксплуатационные характеристики, технологические характеристики, износостойкость, способность удерживать крепления, упругость;

– физические: внешний вид (текстура, блеск, окраска), влажность (усушка, коробление, водопоглощение, гигроскопичность, плотность), тепловые (теплопроводность), звуковые (акустическое сопротивление, звукопроводность), электрические (диэлектрические свойства, электропроводность, электрическая прочность).

Древесина является анизотропным материалом, то есть материалом с неодинаковыми свойствами по направлениям относительно волокон (например, усушка вдоль волокон меньше, чем поперёк волокон, а усушка в радиальном направлении меньше, чем в тангентальном. Различны также, в зависимости от направления волокон, влагопроводность, паропроницаемость, звукопроводность и некоторые другие характеристики).

Прочность древесины – способность сопротивляться разрушению под действием механических нагрузок. Различают прочность на сжатие и растяжение по направлениям приложения нагрузки – продольной и поперечной; статический изгиб.

Твёрдость древесины – способность древесины сопротивляться внедрению в нее более твёрдого тела. Износостойкость – способность древесины сопротивляться износу, то есть постепенному разрушению её поверхностных зон при трении. Износ боковых поверхностей больше, чем торцовых; износ влажной древесины больше, чем сухой.

Влажность древесины. Различают абсолютную и относительную влажность древесины.

Абсолютная влажность древесины – это отношение веса содержащейся в древесине влаги по отношению к массе абсолютно сухой древесины, выраженная в процентах. (Если образец 300 г после сушки стал весить 200 г, то его абсолютная влажность (300–200)/200×100 % = 50 %)

Относительная влажность древесины – это отношение веса содержащейся в древесине влаги к весу сырой древесины, выраженное в процентах. (Если образец 300 г после сушки стал весить 200 г, то его относительная влажность (300–200)/300×100 % = 33 %)

Влажность древесины определяется следующим образом: измеряется масса пробы влажного материала, затем измеренная проба высушивается в сушилке при температуре 100 – 105 °С, затем происходит повторное взвешивание, но уже сухого материала. Разница между массой влажного и сухого материала как раз и определяет количество воды, содержащееся в образце.

Для практических целей наибольшую важность имеет относительная влажность древесины, так как именно она показывает степень пригодности древесины к той или иной технологической операции (например, для склеивания оптимальна древесина с относительной влажностью 4 – 6 %, усушка древесины начинается при относительной влажности менее 30 %, развитие грибковых поражений древесины происходит при относительной влажности от 22 % до 80 % и т. п.)

Древесину по влажности делят на следующие категории:

1) сырая – 23 % и более;
2) полусухая – 18 – 23 %;
3) воздушно-сухая – 12 – 18 %;
4) сухая – 8 – 12 %.

Чем больше влажность древесины, тем сложнее её использовать в производстве. Сырая древесина хуже клеится; если при производстве каких-либо изделий использовалась влажная древесина, то по мере её высыхания в предмете могут появляться трещины и щели между досками. Для предотвращения этого необходимо произвести предварительную сушку древесины.

Гигроскопичность – свойство материала поглощать влагу из окружающей среды. Данное свойство зависит от влажности древесины. Сухая древесина обладает большей гигроскопичностью, чем влажная. Для уменьшения гигроскопичности материал покрывают масляными красками, эмалями или лаками. Гигроскопичность напрямую зависит от другого свойства древесины – пористости.

Пористость – отношение объёма пор к общему объёму древесины. Для древесины различных видов пористость имеет разное значение, но в среднем разбег её значения составляет 30 – 80 %.

Разбухание древесины проявляется при нахождении материалов при повышенной влажности воздуха длительное время.

Усушка – изменение размеров при потере влаги древесиной в результате сушки. Усушка происходит естественным образом. Прямым следствием усушки является образование трещин.

Коробление происходит в результате неравномерной сушки древесины. Высыхание древесины происходит быстрее в слоях более удалённых от сердцевины, поэтому если сушка производилась с нарушением технологии, происходит изменение формы древесины, она коробится. Коробление под

действием усушки различно по разным направлениям. Вдоль волокон оно незначительно и составляет примерно 0,1 %. Изменения размеров поперёк волокон более значительны и могут составлять 5 – 8 % от начального. Кроме того, коробление часто сопровождается появлением трещин в древесине, что сильно сказывается на качестве конечного продукта.

Коробления и образования трещин можно избежать при соблюдении технологии сушки и при использовании определённых техник во время сборки изделий. Так, например, в брёвнах на всю длину материала делаются продольные разгрузочные пропилы, которые снимают внутренние напряжения, образующиеся при усушке.

Растрескивание – результат неравномерного высыхания наружных и внутренних слоёв древесины. Процесс испарения влаги продолжается до тех пор, пока количество влаги в древесине не достигнет определённого предела (равновесного), зависящего напрямую от температуры и влажности окружающего воздуха.

Теплопроводность. В отличие от других строительных материалов, древесина является менее теплопроводной. Это позволяет использовать её для теплоизоляции помещения.

Звукопроницаемость – способность материала проводить звуковые волны. Если по теплопроводности древесина – более предпочтительный материал, то по звукопроницаемости древесина проигрывает другим строительным материалам. В связи с этим при строительстве стен и деревянных перекрытий необходимо использовать дополнительные материалы (засыпки), снижающие показатель звукопроницаемости.

Электропроводность – способность материала проводить электрический ток. Данное свойство у древесины напрямую зависит от влажности.

Цвет – своеобразный индикатор, показывающий качество, возраст и состояние древесины. Качественная и здоровая древесина имеет равномерный цвет без пятен и прочих вкраплений. Если в древесине присутствуют вкрапления и пятна, это свидетельство её загнивания. Цвет древесины может изменяться также под влиянием атмосферных условий.

Запах зависит от содержания в древесине смол и дубильных веществ. Свежесрубленное дерево имеет более сильный запах, а по мере высыхания дерева и испарения влаги и эфирных смол запах ослабевает.

Текстура – рисунок, образующийся при распиливании дерева. Плоскость распила пересекает годичные кольца и слои древесины, образовавшиеся в разное время, в результате образуется характерный узор годичных линий, по которому и отличают древесину от других материалов.

Вес древесины – различают удельный и объёмный вес древесины. Удельный вес – масса единицы объёма древесины без учёта пустот и влаги. Данный вес не зависит от породы древесины и составляет 1,54 г/см^3. Объёмный вес – это масса единицы объёма древесины в естественном состоянии, то есть с учётом влаги и пустот.

Наличие пороков – особенностей и недостатков строения древесины и ствола дерева, возникающих во время его роста или после спиливания.

Отдельные группы пороков могут возникать в древесине при обработке её человеком (дефекты обработки древесины) или при поражении её грибами (грибные поражения древесины).

12.4 Использование древесины

Древесина служит исходным сырьем для выработки более двадцати тысяч продуктов и изделий. Способы переработки древесного сырья делят на три группы: механические, химико-механические и химические.

Механическая переработка древесины заключается в изменении ее формы пилением, строганием, фрезерованием, лущением, сверлением, раскалыванием. В результате механической обработки получают разнообразные товары народного потребления и промышленного назначения, продукцию и сырье для смежных перерабатывающих отраслей промышленности. Механическим истиранием древесины получают волокнистые полуфабрикаты.

При химико-механической переработке получают промежуточный продукт из древесины, однородный по составу и размерам, – специально резаную стружку, дробленый шпон. Промежуточный продукт, получаемый механическим способом, покрывают связующим веществом. Под действием температуры и давления происходит реакция полимеризации связующего, в результате чего промежуточный древесный продукт прочно склеивается. При химико-механической переработке получают фанеру, столярные, древесностружечные и цементно-стружечные плиты, арболит и фибролит. Химико-механический способ используют при получении волокнистых полуфабрикатов в целлюлозно-бумажной промышленности.

Химическая переработка древесины осуществляется термическим разложением, воздействием на неё растворителей щелочей, кислот, кислых солей сернистой кислоты.

Термическое разложение или пиролиз древесины, осуществляется нагреванием древесины при высокой температуре без доступа воздуха. При пиролизе получают твердые, жидкие и газообразные продукты. Из них наибольшее практическое значение имеет древесный уголь.

При помощи растворителей из древесины, предварительно измельченной в щепу, извлекают различные экстрактивные вещества. При экстракции водой получают дубители. Клеящие свойства камеди, извлекаемой водой из древесины лиственниц используются в полиграфической, текстильной и спичечной промышленности. При экстракции бензином пневого осмола, измельченного в щепу, из древесины извлекают канифоль. Ее широко используют для получения высококачественной бумаги, как заменитель жиров в мыловарении, для производства лаков, линолеума, резины, электротехнических и других изделий.

Переработка древесины в целлюлозно-бумажном производстве. Для производства бумаги и картона широко применяются волокнистые

полуфабрикаты в виде древесной массы и целлюлозы. Для нужд бумажного и картонного производства используется около 93 % целлюлозы. Остальная часть служит сырьем для химической переработки на искусственное вискозное или ацетатное волокно, кинопленку, пластмассу, бездымный порох, целлофан и другие продукты.

Использование древесины в строительстве. В строительстве используют следующие изделия из древесины:

Бревно́ - круглый лесоматериал для использования либо в круглом виде (за исключением тонкомерной рудничной стойки, жердей и кольев), либо в качестве сырья для получения пиломатериалов.

Строительное бревно – бревно для использования в строительстве без продольной распиловки. В настоящее время кроме традиционных натуральных бревен, показанных на рисунке12.1, а, для строительства жилых зданий все чаще используют оцилиндрованные бревна (рисунок 12.1, б), обработанные на специальных станках.

а

б

в

Рисунок 12.1 – Строительные бревна: традиционные – а, оцилиндрованные – б, брус – в

Пиломатериалы. Пи́ломатериа́лы – пилопродукция из древесины установленных размеров и качества, имеющая, как минимум, две плоско-параллельные пласти. Пиломатериалы получают в результате деления круглых лесоматериалов (брёвен) на части, а также продольного и поперечного деления полученных частей. Пиломатериалы обычно производят на лесопильных предприятиях (лесопилках), где для этого применяются специальные станки и оборудование: ленточнопильные, круглопильные или лесопильные рамы и др.

Наиболее распространенным строительным материалом является "пиленый" брус естественной влажности (рисунок 12.1, в). Сырьем для изготовления такого бруса, обычно служат хвойные породы дерева. Стандартным размером бруса считается размер 100 на 150 миллиметров или 150 на 150 миллиметров, однако сейчас многие производители с современным оборудованием предлагают более широкий модельный ряд. Для наружных стен необходимое сечение бруса зависит от температуры воздуха снаружи. При температурах от 0 до 30 градусов Цельсия достаточно 150 на 150 миллиметров бруса, при более низких температурах применяется брус сечения 180 на 180

миллиметров. На внутренние стены, как правило, идет брус сечением не более 100 на 150 миллиметров или 100 на 180 миллиметров.

Цельный стандартный брус это обычное бревно, обработанное при помощи фрез по всем четырем кантам. При такой обработке получают брус строгой геометрической формы с четырьмя ровными плоскими поверхностями. Полученный брус легко монтируется. В процессе постройки деревянного брусового дома, брусья очень плотно укладываются по отношению друг к другу, что не дает, впоследствии, воде просачиваться между брусьями. Такие особенности брусовой конструкции исключают возможность возникновения очагов загнивания древесины. Необходимо также отметить, что грамотно смонтированная из бруса конструкция не требует особого утепления и уплотнения ее специальными материалами.

Доска обрезная – пиломатериал, изготовленный из бревна с очищенными от коры краями. У обрезной доски (рисунок 12.2, а по центу стержня) отсутствует обзол – это край доски, выпиленный из круглого бревна и не обрезанный по краям. Доска обрезная – один из самых популярных и востребованных в строительстве пиломатериалов. Различные сорта могут применяться как в черновых работах, так и в работах по внутренней или внешней отделке помещений материал используют для изготовления корпусной мебели, например, стенки для спален и прихожих, устройства крыш и полов в деревянных домах, для строительства перегородок, каркасов, различных дворовых построек, гаражей, бань, сараев и так далее. Какой именно сорт дерева использовать в каждом конкретном случае решается индивидуально. Как правило, наиболее прочные, соответственно, дорогие сорта дерева идут, в основном, на производство элементов интерьера, мебели. В свою очередь, более недорогие и доступные материалы используются в строительных целях. Особенно популярные материалы – это сосна и ель.

В строительстве, при выборе материала, играет очень важную роль сорт дерева, так как разные сорта дерева имеют свои характеристики влагостойкости, прочности, устойчивости при сушке и так далее. Для изготовления хвойных видов используют древесину хвои, обычно это сосна или ель. Но так же встречается данный пиломатериал из других видов древесины. Можно встретить доску из лиственницы, так как этот материал почти не подвержен гниению. При соблюдении условий эксплуатации, срок службы такого пиломатериала практически неограничен. Так, например, используемая в канализационных септиках и коллекторах доска из лиственницы не теряет своих свойств и может прослужить, не выходя из строя, достаточно большой срок – более ста лет! Также существуют достаточно экзотические сорта из липы, дуба, тика и бука. Изготавливаются обрезные доски обычно стандартных размеров, но могут быть изготовлены и по индивидуальным размерам заказчика. Стандартные размеры составляют по ширине – 100, 150, 200 мм, по толщине – 25, 40, 50 мм, длина – 6 метров.

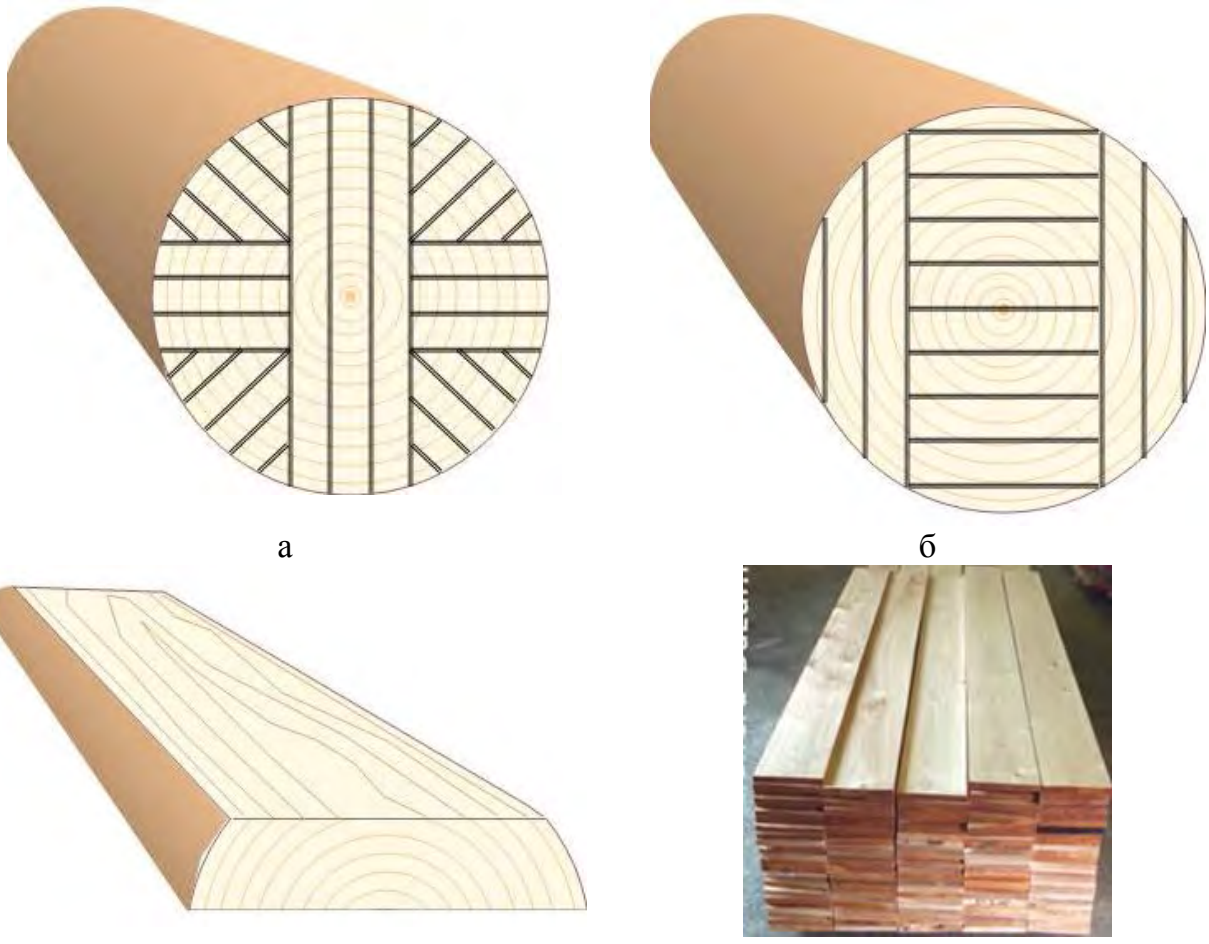
Особенно часто обрезные виды досок используются при укладке полов, так как это экологически безопасный, красивый и в то же время относительно недорогой природный материал.

В зависимости от ориентации в бревне различают два вида распиловки, показанных на рисунке 12.2.

Виды распиловки:

Распил радиальный (рисунок 12.2, а). Линия разреза при радиальном распиле будет проходить через середину ствола. Угол наклона годовых колец древесины у изготовляемого изделия будет равен от 90 до 60 градусов. Материал, распиленный данным способом, наименее подвержен каким-либо деформациям при сушке, а так же действию влаги. Однако, при изготовлении таким способом, стоимость досок будет значительно выше из-за большого расхода сырья.

Распил тангенциальный (рисунок 12.2, б). При тангенциальном способе распила бревна, плоскость разреза будет проходить на некотором расстоянии от сердцевины бревна. В результате, материал приобретает более насыщенную текстуру, но с другой стороны, они будут более подвержены усушке и разбуханию. Основной особенностью данного способа распила является наибольший показатель количества выпускаемой продукции, это позволяет небольшим предприятиям производить пиломатериалы методом тангенциального распила. Радиальный способ распила, в основном используют крупные производители.



а б в г

Рисунок 12.2 – Виды пиломатериалов: схема радиальной – а) и тангентальной – б) распиловки круглых лесоматериалов, в – необрезная доска, г – обрезные доски

Виды пиломатериалов в зависимости от опиленности кромок, обработки строганием и калибрования:

1. Обрезной пиломатериал – пиломатериал с кромками, опиленными перпендикулярно пластям и с обзолом не более допустимого по соответствующей нормативно-технической документации (рисунок 12.2, в).
2. Односторонне-обрезной пиломатериал – пиломатериал с одной кромкой, опиленной перпендикулярно пластям, и с обзолом на этой кромке не более допустимого в обрезном пиломатериале.
3. Необрезной пиломатериал – пиломатериал с неопиленными или частично опиленными кромками, с обзолом более допустимого в обрезном пиломатериале (рисунок 12.2, в).
4. Строганый пиломатериал – пиломатериал, у которого обработаны строганием хотя бы одна пласть или обе кромки.
5. Калиброванный пиломатериал – пиломатериал, высушенный и обработанный до заданного размера.

В зависимости от гарантированности прочностных показателей:

Конструкционные пиломатериалы – пиломатериалы с гарантированными показателями прочности для изготовления деталей несущих конструкций.

В зависимости от вида сортировки:

Пиломатериалы машинной сортировки — конструкционные пиломатериалы, рассортированные с помощью механического устройства, действие которого основано на зависимости между модулем упругости и пределом прочности при изгибе, растяжении, сжатии.

Пиломатериалы визуальной сортировки — пиломатериалы, рассортированные путем внешнего осмотра, основанного на учете размеров, количества, характера и местоположения пороков древесины.

В зависимости от обработки торцов:

Торцованные – пиломатериалы обрезаные в размер по длине.

Неторцованные – пиломатериалы не обрезаные в размер по длине.

По сортаменту: брус, брусок, доска, обапол, горбыль.

Породы древесины. Ценность различных пород древесины заключается в их прочности, долговечности и неповторимости рисунка. Такая древесина используется для изготовления красивой мебели, паркета, дверей, различных предметов интерьера, считающимися элитными, учитывая исходно высокую стоимость и размер усилий, затрачиваемые на ее обработку. В России наиболее распространены следующие породы: дуб, вишня, бук, груша, розовое дерево, махагони, грецкий орех, клён (белый, сахарный, остролистный).

Основные эксплуатационные показатели:

1. Твёрдость – показатель срока службы верхнего слоя древесины. Чем выше твёрдость, тем медленнее идёт износ. Одним из показателей твёрдости является шкала Янка.
2. Стабильность и уровень усадки – показывает совместимость различных пород древесины при совместном использовании (в паркете, инкрустациях и т. п.). Также показывает пригодность их использования в различных климатических условиях.

3. Степень окисления – показывает изменение цвета древесины под воздействием света. Чем выше степень, тем больше темнеет древесина.

4. Выразительность текстуры – влияет на зрительное восприятие человеком. При большей контрастности создаётся больший возбуждающий эффект.

5. Стойкость к нагрузкам – способность древесины выдерживать те или иные нагрузки.

Для каждой породы (иногда даже для различных частей дерева) все его свойства могут быть различны, это зависит от различных условий, в которых росло то или иное дерево.

Древесина как поделочный материал. Для резьбы по дереву чаще всего используется древесина липы. Древесина липы мягкая и легко режется острым инструментом.

12.5 Древесно-волокнистые плиты и пластики

Плиты находят широкое применение в строительстве, малоэтажном стандартном домостроении, автомобиле и судостроении, производстве мебели, контейнеров и ящиков. Для производства древесно-волокнистых плит используют древесное сырье предварительно измельченное в щепу. Потребление 1 млн. плит, изготовленных из отходов, сберегает 54 тыс. м³ круглых деловых лесоматериалов.

Древесина содержит целлюлозу и гемицеллюлозы – естественные высокомолекулярные полимеры – полисахариды, которые путем реакции присоединения воды можно опять превратить в простые сахара. Эта реакция, называемая гидролизом, позволяет перерабатывать древесину в пищевые и кормовые продукты.

12.5.1 Древесно-слоистый пластик (ДСП)

Не путать с древесно-стружечной плитой, которую также иногда упрощённо обозначают аббревиатурой ДСП, хотя для древесно-стружечных плит имеется своя аббревиатура ДСтП

Древе́сно-слои́стый пла́стик (ДСП) – материал, представляющий собой древесно-полимерный композит, изготавливаемый из листов лущеного шпона (берёзы и других пород, толщиной 0,35 – 0,65 мм, влажностью 6 – 10 %), склеенных синтетическими смолами резольного типа под давлением и температурой. Внешний вид древесно-слоистого пластика для отделки мебели показан на рисунке 12.3.

Рисунок 12.3 – Внешний вид древесно-слоистого пластика для отделки мебели

Области применения. Антифрикционные свойства, стойкость к воздействию агрессивных сред, абразивов; стабильность при сверхнизких температурах (-270 С°), механическая прочность, водостойкость, диэлектрические свойства позволяют применять ДСП в различных областях техники, таких как:

- узлы трения;
- зубчатые колеса;
- закрытые и открытые металло-полимерные зубчатые передачи;
- вкладыши подшипников скольжения;
- для изготовления пуленепробиваемых дверей, банковского оборудования;
- криогенная и космическая техника;
- в судостроительной промышленности для изготовления подшипников гребных валов;
- для изготовления затворов гидротехнических сооружений;
- в авиационной технике лопасти и винты вертолетов;
- в транспортном машиностроении – настил полов в автобусах, троллейбусах, трамваях, направляющие эскалаторов метрополитена;
- в строительстве;
- в электротехнической промышленности для изготовления изоляторов, деталей трансформаторов высокого напряжения, выпрямителей (заменяет стеклопластик, текстолит и гетинакс);
- для изготовления деталей машин текстильной промышленности;
- как самосмазывающийся антифрикционный материал, материал в качестве ползунов лесопильных рам и других аналогичных деталей;
- в металлургическом оборудовании;
- в горнодобывающем оборудовании.

Марки ДСП. В зависимости от расположения волокон древесины шпона в смежных слоях и назначения древесные слоистые пластики изготовляют следующих марок:

ДСП-А; ДСП-Б; ДСП-Б-э; ДСП-Б-м; ДСП-Б-т; ДСП-Б-о; ДСП-В; ДСП-В-э; ДСП-В-м; ДСП-Г; ДСП-Г-м.

Буквы А, Б, В, Г указывают порядок укладки шпона в пластике.

А – волокна древесины шпона во всех слоях имеют параллельное направление или каждые 4 слоя с параллельным направлением волокон древесины шпона чередуются с одним слоем, имеющим направление волокон под углом 20-25° к смежным слоям.

Б – каждые 8-12 слоев шпона с параллельным направлением волокон древесины чередуются с одним слоем, имеющим перпендикулярное направление волокон древесины к смежным слоям.

В – волокна древесины шпона в смежных слоях взаимно перпендикулярны.

Г – волокна древесины шпона в смежных слоях последовательно смещены на угол 45°.

Буквы э, м, т, о определяют назначение материала.

э – для изготовления конструкционных и электроизоляционных деталей аппаратуры высокого напряжения, электрических машин, трансформаторов, ртутных выпрямителей и т. п.

м – как самосмазывающий антифрикционный материал, материал в качестве ползунов лесопильных рам и других аналогичных деталей

т – для изготовления деталей машин текстильной промышленности

о – как конструкционный и антифрикционный материал.

Размеры. Древесные слоистые пластики изготовляют прямоугольной формы в виде листов толщиной менее 15 мм и плит толщиной от 15 до 60 мм. Длиной от 700 до 5600 мм, шириной от 950 до 1500 мм.

Свойства

- плотность 1,3 г/см^3;
- предел прочности при сжатии 100–180 МПа;
- предел прочности при растяжении 140–280 МПа;
- предел прочности при изгибе 150–280 МПа;
- прочность при скалывании по шву 11–15 МПа;
- ударная вязкость 25–80 кДж/м^2;
- твердость по Бринеллю 250 МПа;
- водопоглощение за 24 ч 5–15 %;
- электрическая прочность поперек слоев 26–32 МВ/м;
- электрическая прочность вдоль слоев 3–13 МВ/м.

Древесно-слоистые пластики стойки в трансформаторном масле, уксусном альдегиде, моторном топливе, бутаноле, стироле; нестойки в окислителях, сильных кислотах и щелочах. Перерабатывают в изделия механической обработкой на обычных станках со специальными инструментами.

Технологический процесс изготовления. Получают последовательно пропиткой шпона толщиной 0,3 – 0,8 мм лиственных пород древесины (обычно березы) фенолоформальдегидной смолой или крезолоформальдегидной смолой в открытых ваннах или автоклавах (0,4 – 0,8 МПа), сушкой при ступенчатом нагревании до 90 °С, сборкой полученных препрегов в пакеты и прессованием их на этажных прессах (до 20 МПа, 150 °С) и обрезкой в размер.

12.6 Бумага

Бума́га – (Papier) – тонколистовой волокнистый материал в виде листов для письма, рисования, упаковки и т. п., получаемый из целлюлозы: из растений, а также из вторсырья (тряпья и макулатуры).

Китайские летописи сообщают, что бумага была изобретена в 105 году н. э. Цай Лунем (см. четыре великих изобретения). Однако в 1957 году в пещере Баоця северной провинции Китая Шаньси обнаружена гробница, где были найдены обрывки листов бумаги. Бумагу исследовали и установили, что она была изготовлена во II веке до нашей эры.

Цай Лунь растолок волокна шелковицы, древесную золу, тряпки и пеньку. Всё это он смешал с водой и получившуюся массу выложил на форму (деревянная рама и сито из бамбука). После сушки на Солнце, он эту массу разгладил с помощью камней. В результате получились прочные листы бумаги.

После изобретения Цай Луня, процесс производства бумаги стал быстро совершенствоваться. Стали добавлять для повышения прочности крахмал, клей, естественные красители и т. д.

В начале VII века способ изготовления бумаги становится известным в Корее и Японии. А еще через 150 лет, через военнопленных попадает к арабам.

В VI–VIII веках производство бумаги осуществлялось в Средней Азии, Корее, Японии и других странах Азии. В XI–XII веках бумага появилась в Европе, где вскоре заменила животный пергамент. С XV–XVI веков, в связи с введением книгопечатания, производство бумаги быстро растёт. Бумага изготовлялась весьма примитивно – ручным размолом массы деревянными молотками в ступе и вычерпкой её формами с сетчатым дном.

Большое значение для развития производства бумаги имело изобретение во второй половине XVII века размалывающего аппарата – ролла. В конце XVIII века роллы уже позволяли изготавливать большое количество бумажной массы, но ручной отлив (вычерпывание) бумаги задерживал рост производства. В 1799 Н. Л. Робер (Франция) изобрёл бумагоделательную машину, механизировав отлив бумаги путём применения бесконечно движущейся сетки. В Англии братья Г. и С. Фурдринье, купив патент Робера, продолжали работать над механизацией отлива и в 1806 запатентовали бумагоделательную машину. К середине XIX века бумагоделательная машина превратилась в сложный агрегат, работающий непрерывно и в значительной мере автоматически. В XX веке производство бумаги становится крупной высокомеханизированной отраслью промышленности с непрерывно-поточной технологической схемой, мощными

теплоэлектрическими станциями и сложными химическими цехами по производству волокнистых полуфабрикатов.

В 1857 году разработана технология получения бумаги из древесины.

Картон. Бумага, масса 1 $м^2$ которой превышает 250 г, наз. картоном. Основными полуфабрикатами для изготовления обычных видов бумаги и картона служат: 1) целлюлоза – продукт химической переработки древесины, соломы или другого волокнистого сырья; 2) древесная масса – продукт механического истирания древесины; 3) бумажная макулатура; 4) волокна хлопка, льна, пеньки, джута в виде химически обработанных отходов текстильного, швейного и канатно-веревочного производств. Для изготовления специальных видов бумаги и картона применяют волокна животного происхождения (шерсть), минеральные (стеклянные волокна, асбест) и синтетические.

В течение длительного времени считали, что волокна в листе связаны между собой исключительно силами трения, возникающими между сопряженными поверхностями волокон. Однако в последнее время установлено, что между цепями целлюлозы возникают водородные связи.

Подавляющее количество бумаги изготовляют на бумагоделательных машинах. При этом волокна бумажной массы ориентируются преимущественно по направлению ее движения в машине, причем в большей степени на нижней (сеточной) стороне листа и в меньшей – на верхней (лицевой). Поэтому бумага анизотропна в продольном и поперечном направлениях, а также по толщине листа. Анизотропность усиливается тем, что проклеивающих веществ, наполнителей и волокон малого размера на сеточной стороне Б. меньше, чем на лицевой. Вследствие односторонней ориентации волокон прочность Б. (сопротивление разрыву, взлому и др.) в продольном направлении больше, а удлинение при разрыве меньше.

Бумага ручного изготовления (высший сорт чертежной) имеет равномерное расположение волокон вдоль и поперек листа и одинаковые свойства в этих направлениях.

Производство бумаги складывается из нескольких последовательных операций: приготовление бумажной массы и ее очистка, изготовление на бумагоделательной машине; отделка и упаковка.

Приготовление бумажной массы начинается с размола полуфабрикатов в воде. При этом происходит размол волокон с изменением их формы и размера, а также гидратация волокон, приводящая к их набуханию, разрушению первичной стенки, раскрытию внутренней поверхности волокон. В результате на поверхности волокон оказываются адсорбирующие воду гидроксильные группы, находившиеся до размола в толще волокна.

Размол проводят в аппаратах периодического (роллы) и непрерывного (конические и дисковые мельницы) действия. В размолотую массу в нужном соотношении вводят различные добавки, повышающие влагопрочность бумаги, ее белизну и непрозрачность, изменяющие цвет и т. п.

После размола и введения различных добавок массу тщательно перемешивают и очищают от примесей и узелков.

Изготовление бумаги на бумагоделательной машине. Поток очищенной массы поступает в бумагоделательную машину, на бесконечной сетке которой путем фильтрации удаляется большая часть воды, а на самой сетке формуется бумажное полотно. Затем полотно уплотняется в прессовой части машины и высушивается с одновременным разглаживанием поверхности на обогреваемых паром сушильных цилиндрах. Бумага охлаждается и несколько увлажняется на холодильных цилиндрах, затем дополнительно уплотняется и выглаживается, проходя между валами машинного каландра, и наматывается в рулон на накате машины. Все операции на бумагоделательной машине осуществляются автоматизировано со скоростью до 17 м/сек при ширине рулона до 9 м.

Отделка и упаковка. Бумагу перематывают и разрезают на рулоны нужной ширины на перемотно-резательном станке. Если необходимо повысить гладкость или прозрачность бумаги, ее дополнительно равномерно увлажняют для повышения эластичности волокон и пропускают между расположенными друг над другом валами суперкаландра. Окончательно приготовленную бумагу в рулонах или разрезанную на листы упаковывают и отправляют потребителям.

Бумага из растительных волокон гигроскопична, вследствие чего ее влагосодержание, а следовательно и прочность зависят от влажности окружающего воздуха. Для выработки влагопрочных видов бумаги (например, упаковочной, мешочной и др.) в бумажную массу вводят синтетические смолы, которые обеспечивают прочные связи между волокнами при повышенной влажности.

Для повышения белизны, гладкости и придания большей непрозрачности в композицию вводят минеральные наполнители (каолин, мел, тальк, гипс, двуокись титана, сульфат бария и др.); наполнение бумаги приводит также к ее удешевлению. Для повышения белизны бумаги на ее поверхность или в бумажную массу вводят оптически отбеливающие вещества. Минеральные наполнители несколько снижают прочность бумаги, увеличивают деформацию при намокании и склонность к скручиванию, повышая впитывающую способность и воздухопроницаемость. Для «удержании» наполнителя в бумажную массу непосредственно перед бумагоделательной машиной вводят различные вещества, вызывающие образование хлопьев (животный клей, активированный силикат).

Сопротивление бумаги растекаемости чернил и туши по поверхности, а также проникновению их на противоположную сторону листа достигается с помощью проклеивающих веществ, которые вводят в бумажную массу или наносят на поверхность**.** Обычно для введения в массу применяют так называемый. канифольный клей с содержанием смолы. Иногда в клей вводят парафин. Необходимо отметить, что никакого склеивания волокон и повышения прочности бумаги при использовании канифольного клея не происходит. Для поверхностной проклейки обычно применяют крахмал и его модификации, животный клей, карбоксиметилцеллюлозу и синтетические латексы. Все эти вещества одновременно способствуют увеличению прочности и повышению сопротивления истиранию. При выработке цветных бумаг**,** а

также для подцветки белых бумаг применяют красители органического происхождения.

Свойства. Придание бумаге различных свойств достигается: 1) выбором полуфабрикатов; 2) изменением технология, режима основных процессов бумажного производства; 3) различными видами добавок, вводимых в бумажную массу; 4) характером отделки и облагораживания поверхности бумаги – каландрированием, крепированием, гофрированием, тиснением, армированием нитями или тканью; 5) поверхностной обработкой с использованием химикатов (проклейкой и пропиткой, окраской, мелованием, пластификацией, лакированием и другим).

Объемная масса различных видов бумаги колеблется в пределах 0,4–1,35 г/см^3, сопротивление излому – от 1 до десятков тысяч двойных перегибов.

Мировая бумажная промышленность выпускает свыше 600 различных видов (наименований) бумаги и картона. При этом можно насчитать много тысяч разновидностей, отличающихся между собой в пределах одного и того же вида одним или несколькими признаками, напр. поверхностной плотностью (массой 1 м^2), толщиной, расцветкой, тиснением, гладкостью поверхности и др. Производятся высокопрозрачные сорта и почти совершенно непрозрачные, электропроводящие и электроизоляционные, хорошо впитывающие влагу и водонепроницаемые и многие др.

Бумаге могут быть приданы и специальные свойства, например, огнеустойчивость (пониженная скорость сгорания). Этого достигают при обработке ее бурой, жидким стеклом, борной кислотой, поташом, а часто при введении в неорганических волокон (асбестовых, стеклянных и пр.).

Бумага, обработанная с поверхности различными полимерами, обладает стойкостью к минеральным кислотам, щелочам, эфирам и другим химическим реагентам.

Бумажная промышленность развивается исключительно быстрыми темпами.

Бумага из синтетических волокон. Такую бумагу получают на тех же машинах и аппаратах, что и целлюлозную. Принципиальная технология, схема производства бумаги волокон заключается в приготовлении бумажной массы, основным компонентом которой является дисперсия практически любого синтетического волокна.

Связующим служат полимеры. Кроме бумаги синтетической получают также бумагоподобный материал с волокнистой структурой на основе пленок из линейных термопластичных полимеров с высокой кристалличностью (напр., из полиэтилена, полипропилена, полиамидов). При изготовлении таких пленок в исходный полимер вводят специальное порошкообразное вещество, которое при продольном вытягивании пленки «взрывается», образуя многочисленные микротрещины. В результате образуется пленка с рыхлой структурой, которую закрепляют между двумя резиновыми лентами и растягивают в поперечном направлении на 50 %. При этом в ней образуются также продольные трещины. Затем пленку обрабатывают сильной струей воздуха, ультразвуком или подвергают вибрации. При такой обработке размер трещин увеличивается и

пленка превращается в сетку из тонких взаимосвязанных волокон, напоминая по внешнему виду проклеенный волокнистый материал. Волокна такой сетки по толщине близки к волокнам натурального шелка. Затем несколько сеток соединяют в один слой.

Бумага синтетическая обладает по сравнению с целлюлозной бумагой повышенной механической прочностью и высокими электроизоляционными свойствами. Кроме того, в зависимости от вида исходного сырья можно получить бумагу, стойкую к действию влаги, тепла, кислот, щелочей, органических растворителей, бактерий и т. д.

Бумага синтетическая используют для изготовления географических и топографических карт, денежных купюр, документов, перфокарт, кальки, книжных переплетов, обоев, киноэкранов, сверхпрочной бумаги, лент для электроизоляции, основы для слоистых пластиков и др.

Области применения бумаги:

- для письма и печати (книги, журналы, газеты, тетради);
- отделочный материал (обои);
- поделочный материал (оригами, папье-маше);
- упаковочный материал (фантики, конвалюты, мешки, коробки);
- чистящий материал (туалетная бумага, салфетки);
- фильтрование;
- изолятор при производстве конденсаторов;
- производство гетинакса;
- производство денег;
- подложка для нанесения химических реактивов (фотобумага, индикаторная бумага, наждачная бумага);
- туалетная бумага.

Классификация. По принятой в СНГ классификации разные виды бумаги делятся на 11 классов: 1) для печати (газетная, типографская, офсетная, литографская, картографии., для глубокой печати и др.); 2) для письма (писчая, почтовая, конвертная и др.); 3) чертежно-рисовальные; 4) электроизоляционные (конденсаторная, кабельная, телефонная и др.); 5) папиросные; 6) впитывающие (фильтровальная, промокательная и др.); 7) Бумага для аппаратов (перфокарточная, телеграфная лента и др.); 8) основы светочувствительной (фотоподложка и др.); 9) основы переводной (копировальная, переводная и др.); 10) оберточные (мешочная, фруктовая, спичечная и др.); 11) промышленно-технического назначения (шпульная, наждачная, для пряжи, патронная и другие).

Сырье для производства бумаги. Для приготовления бумаги нужны растительные вещества, обладающие достаточно длинным волокном, которые, смешиваясь с водой, дадут однородную, пластичную, т. н. бумажную массу. Полуфабрикатами для производства бумаги могут служить:

- древесная масса или целлюлоза;
- целлюлоза однолетних растений (соломы, тростницы, конопли, риса и других);

– полуцеллюлоза;
– макулатура;
– тряпичная полумасса;
– для специальных видов бумаги: асбест, шерсть и другие волокна.

Производство бумаги складывается из следующих процессов:

приготовление бумажной массы (размол и смешение компонентов, проклейка, наполнение и окраска бумажной массы);

– выработка бумажной массы на бумагоделательной машине (разбавление водой и очистка массы от загрязнений, отлив, прессование и сушка, а также первичная отделка);

– окончательная отделка (каландирование, резка); сортировка и упаковка.

При размоле волокнам придают необходимые толщину и физические свойства. Размол производится в аппаратах периодического и непрерывного действия (роллах, конических и дисковых мельницах, рафинерах и других). Чтобы сделать бумагу пригодной для письма и придать ей гидрофобные свойства, в бумажную массу вводят канифольный клей, парафиновую эмульсию, глинозём и другие способствующие слипанию вещества (так называемая проклейка); для повышения связи между волокнами и увеличения механической прочности и жёсткости добавляют крахмал, животный клей; для увеличения прочности бумаги во влажном состоянии – мочевино- и меламино-формальдегидные смолы. Для повышения белизны, гладкости, мягкости и непрозрачности, а также улучшения печатных свойств бумаги вводят минеральные наполнители (каолин, мел, тальк); для придания цвета и повышения белизны – анилиновые (реже минеральные) красители. Некоторые виды бумаги, например, впитывающие и электроизоляционные, вырабатываются без проклейки и наполнения. Бумага из конопляной массы и рисовая бумага белее бумаги из древесной целлюлозы, поэтому зачастую не требует дополнительного химического отбеливания волокон.

Готовая бумажная масса концентрацией 2,5 – 3,5 % с помощью насоса подаётся из подготовительного отдела в мешальный бассейн, откуда поступает на бумагоделательную машину. Предварительно масса разбавляется оборотной водой (до концентрации 0,1 – 0,7 %) и пропускается через очистную аппаратуру (песочницы, вихревые и центробежные очистители и узлоловители).

Наиболее распространена так называемая столовая (с плоской сеткой) бумагоделательная машина. Она состоит из сеточной, прессовой и сушильной частей, каландра и наката. Бумажная масса непрерывным потоком вытекает на движущуюся замкнутую в кольцо сетку машины, где происходит отлив, обезвоживание и уплотнение бумажного полотна. Дальнейшее обезвоживание и уплотнение полотна производится в прессовой части, образуемой несколькими вальцовыми прессами, между валами которых бумажное полотно транспортируется цельным в течение всего процесса шерстяным сукном, служащим эластичной прокладкой. Окончательное удаление воды происходит в сушильной части, где полотно бумаги попеременно соприкасается своими поверхностями с обогреваемыми изнутри паром чугунными шлифовальными

цилиндрами, расположенными в шахматном порядке в двух ярусах. Поверхность бумаги получается гладкой благодаря тому, что она прижимается к цилиндрам верхними и нижними сукнами. Затем бумажное полотно отделывается в каландре, представляющем собой вертикальную батарею из 5–8 металлических валов. При движении между валами сверху вниз полотно становится более гладким, уплотняется и выравнивается по толщине. Получаемое полотно бумаги наматывается на рулоны на накате, представляющем собой принудительно вращаемый цилиндр, к которому прижимается валик с наматываемой на него бумагой.

Старение. Эти требования установлены стандартом DIN-ISO 6738. Этот стандарт применяется для документов и книг, используемых более 50 лет.

Мелованная и немелованная бумага и картон классифицируются по долговечности. Классы введены стандартом DIN 6738 в 1999.1.

LDK 6-40 как минимум 50 лет.

LDK 6-70 как минимум 100 лет

LDK 12-80 несколько сотен лет

LDK 24-85 самые высокие требования.

Вопросы для повторения материала по главе 12

1. Назовите роль применения древесины в народном хозяйстве
2. Назовите основные составляющие химического состава древесины.
3. Поясните микро- и макростроение древесины и зависящие от него свойства.
4. Перечислите основные материалы, изготавливаемые из древесины.
5. Дайте определение материалам «древесно-слоистые плиты» и «древесно-слоистые пластики». Их свойства и отличия, области применения.
6. Поясните исторические истоки и основные этапы технологии изготовления бумаги из древесины.
7. Поясните особенности изготовления бумаги из синтетических волокон.
8. Назовите основные сорта и виды бумаги.
9. Назовите основные компоненты и материалы, применяемые при изготовлении бумаги.
10. Дайте определение понятию «старение» для бумаги.

ГЛАВА 13. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Все материалы обладают определённым комплексом свойств, например, бетон отличается высокой жесткостью, отлично работает на сжатие, но не работает на растяжение. Поэтому бетонные конструкции давно используют в качестве фундаментов и различных опор, работающих на сжатие.

Сталь имеет высокую прочность при растяжении. Соединив сталь и бетон в «железобетон» получают конструкции, имеющие достаточную жёсткость и одновременно работающие на растяжение: перекрытия, балки, пролёты мостов и др. Материалы, сочетающие в себе свойства, присущие порознь нескольким материалам и называют композиционными материалами (КМ). Использование человеком композиционных материалов насчитывает много веков и заимствовано человеком у природы. Уже на ранних стадиях развития цивилизации человек использовал для строительства кирпич из глины, в которую замешивались солома, и ветки придававшие кирпичам повышенную прочность. На Украине с давних времен строили «саманные» жилища из материала, представляющего собой смесь глины, соломы и навоза. Некоторые древние уникальные материалы, например булатная сталь, так же является композиционным материалом.

Издавна люди, жившие в Южной и Центральной Америке, использовали натуральную латексную резину, полиизопрен, чтобы делать перчатки и ботинки. Но использование таких изделий вызывало определенные неудобства. В середине девятнадцатого века англичанину по имени Чарльз Макинтош пришла в голову замечательная идея. Он взял два слоя хлопчатобумажной ткани и поместил в них натуральную резину, сделав, таким образом трехслойную ткань. Это позволило такую ткань использовать для изготовления плащей, поскольку резина сделала их непромокаемыми, а хлопковая поверхность была приятна и удобна в обращении. И по сей день плащи в Англии называют «макинтош» или просто «мак». Вот так и появился первый искусственный композиционный материал (КМ). А впоследствии ученые придумали специальное название и много видов таких материалов.

КМ находят широкое применение при изготовлении объектов общественного транспорта, автомобилей, судов, самолетов и ракет, емкостей для хранения жидкостей и в различных областях электроники. Они используются для создания трубопроводов и стволов артиллерийских орудий, в приборостроении и как отделочные материалы. КМ активно потребляют медицинская промышленность и производство снаряжения для активного отдыха.

Использованы КМ в деталях и агрегатах крыла, фюзеляжа и хвостового оперения, панелях пола и внутреннего интерьера для пассажирских самолетов Як-42, Ил-114, Ту-204, Ту-224, Ту-334, спортивных самолетов Су-26, Су-29, Су-31, вертолетов Ми-8. Уже в XXI веке прошли экспериментальную апробацию изготовленные из КМ стрингерные панели крыла высокоманевренного самолета Су-33; гидросамолетов Бе-40, Бе-200; многие детали Ту-334. Самый

современный пассажирский авиалайнер созданный трудами конструкторов многих стран «Боинг-787» на 50 % состоит из композиционных материалов.

В короткие сроки реализовано производство большой номенклатуры изделий для ракет-носителей «Протон-М», «Рокот» и «Ангара»: оболочки головных обтекателей, обтекатели ступеней, приборные рамы и воздуховоды. В конструкциях этих ракетоносителей доля углепластиков составляет 20 – 90 %, что обеспечивает снижение массы на 16 – 33 %. Кроме того, это позволяет совершенствовать корпусные конструкции ракетоносителей и достигать по сравнению с металлическими аналогами повышения жесткости на 15 %; улучшения акустических характеристик головных обтекателей в 2 раза; увеличения габаритных размеров отсеков, изготовляемых без технологических стыков; сокращения технологического цикла изготовления не менее чем в 1,5 раза.

Композиционными называют сложные материалы, в состав которых входят сильно отличающиеся по свойствам нерастворимые или малорастворимые один в другом компоненты, разделённые в материале ярко выраженной границей. Композиционный материал должен обладать свойствами, которыми не может обладать ни один из компонентов в отдельности. Лишь только при этом условии есть смысл их применения.

Все КМ можно разделить на два вида: естественные и искусственные. Примером естественных КМ могут служить стволы и стебли растений (волокна целлюлозы соединены пластичным лигнином), кости, кожа и практически все ткани человека и животных (тонкие прочные нити соединены пластичными клетками), а также эвтектические сплавы.

Функциональные компоненты КМ.

Во всех композиционных материалах четко различают два основных функциональных компонента: матрицу и армирующий наполнитель.

Основой как матрицы, так и армирующего наполнителя КМ могут служить металлы или сплавы (КМ на металлической основе), а также полимеры, углеродные и керамические материалы (КМ на неметаллической основе).

Роль матрицы в КМ состоит в придании формы и создании монолитного материала. Объединяя в одно целое армирующий наполнитель, матрица участвует в обеспечении несущей способности композита. Она передаёт напряжения на волокна и позволяет воспринимать различные внешние нагрузки: растяжение, сжатие, изгиб, удар. Матрица предохраняет наполнитель от механических повреждений и окисления. Выбором матрицы определяется температурная область применения КМ. Рабочая температура деталей из КМ повышается при переходе от полимерной матрицы к металлической, а далее – к углеродной и керамической.

Армирующие или упрочняющие элементы равномерно распределены в матрице. Они, как правило, обладают высокой прочностью, твердостью и модулем упругости и по этим показателям значительно превосходят матрицу. Армирующие элементы вводят в композиционный материал с целью изменения его свойств: увеличения прочности, жесткости и пластичности; изменения плотности, электрических, теплофизических и других характеристик в

различных направлениях и отдельных местах изделия. Армирующий или упрочняющий компонент часто называют «наполнителем». Во многих случаях наполнителями называют элементы, применение которых позволяет достичь не более чем 1,5–2-кратного повышения прочности матрицы. Армирующие элементы (арматура) – высокопрочные усы, волокна, ткани, которые при соответствующем содержании в композиции способствуют повышению прочности материала в 2 – 10 и более раз по сравнению с прочностью матрицы.

В соответствии с геометрией армирующих частиц различают порошковые (или гранулированные), волокнистые, пластинчатые КМ. Порошковые композиты представляют собой смесь порошков металлов и неметаллических соединений, которые образуют дисперсно-упрочнённый сплав. Они отличаются изотропностью свойств. В волокнистых композитах матрицу упрочняют непрерывно и дискретно расположенные волокна. Волокнистые и пластинчатые композиты так же, как и металлические сплавы, имеют анизотропию механических свойств.

Основная функция наполнителя – обеспечить прочность и жёсткость КМ. Частицы наполнителя должны иметь высокую прочность во всём интервале температур, малую плотность, быть нерастворимыми в матрице и нетоксичными. Армирующими веществами в КМ являются оксиды, карбиды (обычно – карбид кремния SiC), нитрид кремния (Si_3N_4), стеклянные или углеродные нити, волокна бора (бороволокна), стальная или вольфрамовая проволока.

По форме наполнители разделяют на три основные группы (рисунок 13.1, 1): нульмерные, одномерные, двумерные и трехмерные.

Нульмерными называют наполнители, имеющие в трёх измерениях очень малые размеры одного порядка (частицы).

Одномерные наполнители имеют малые размеры в двух направлениях и значительно превосходящий их размер в третьем измерении (волокна).

У ***двумерных*** наполнителей два размера соизмеримы с размером КМ и значительно превосходят третий (пластины, ткань).

По форме наполнителя КМ разделяют на дисперсно-упрочнённые, слоистые и волокнистые.

Дисперсно-упрочнёнными называют КМ, упрочнённые нульмерными наполнителями; ***волокнистыми*** – КМ, упрочнённые одномерными или двумерными наполнителями; ***слоистыми*** – КМ, упрочнённые двумерными наполнителями.

По схеме армирования КМ подразделяют на три группы: с одноосным, двуосным и трёхосным армированием (рисунок 13, а – в).

Для одноосного (линейного) армирования используют нульмерные и одномерные наполнители (рисунок 13.1, а). Нульмерные располагаются так, что расстояние между ними по одной оси значительно меньше, чем по другим. В этом случае содержание наполнителя составляет 1 – 5 %. Одномерные наполнители располагаются параллельно один другому.

При двухосном (плоскостном) армировании используют нуль-, одно- и двумерные наполнители (рисунок 13.1, б). Нульмерные и одномерные

наполнители располагаются в параллельных плоскостях. При этом расстояние между ними в пределах плоскости значительно меньше, чем между плоскостями. При таком расположении нульмерного наполнителя его содержание доходит до 15 – 16 %. Одномерные наполнители находятся также в параллельных плоскостях. При этом в пределах каждой плоскости они расположены параллельно, а по отношению к другим плоскостям – под разными углами. Двумерные наполнители параллельны один другому.

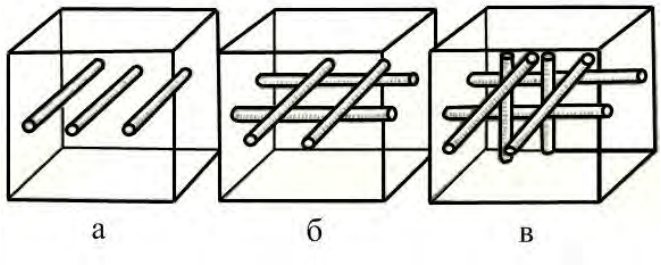


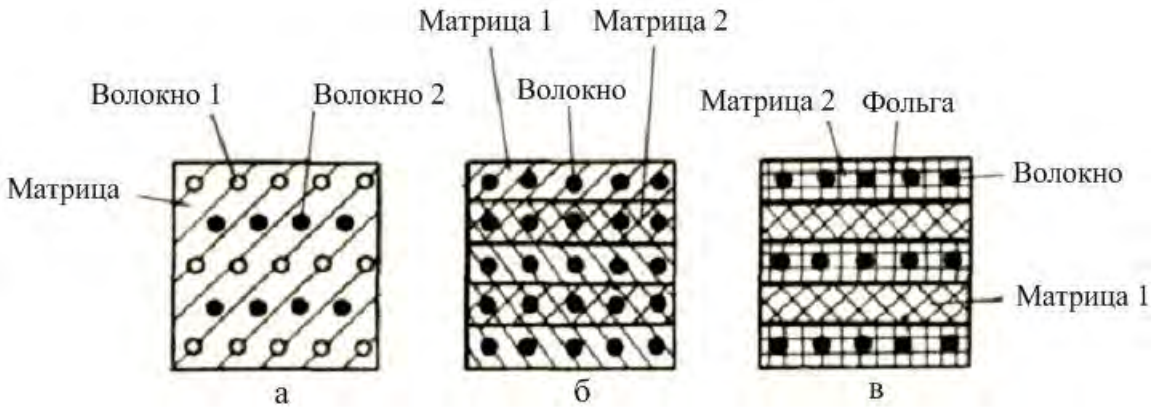
Рисунок 13.1 – Схема армирования композиционных материалов: а – одномерное, б – двухмерное, в – трехмерное (объемное)

При трёхосном (объёмном) (рисунок 13.1, в) армировании нет преимущественного направления в распределении наполнителя. Расстояние между нульмерными наполнителями одного порядка. В этом случае их содержание может превышать 15 – 16 %. Одномерные наполнители располагаются в трёх и более пересекающихся плоскостях.

Часто композиционный материал представляет собой слоистую структуру, в которой каждый слой армирован большим числом параллельных непрерывных волокон. Каждый слой можно армировать также непрерывными волокнами, сотканными в ткань, которая представляет собой исходную форму, по ширине и длине соответствующую конечному материалу. Нередко волокна сплетают в трехмерные структуры.

Все чаще находят применение комбинированные КМ (рисунок 13.2): полиармированные (содержащие два и более различных по составу и природе армирующих элемента), полиматричные (имеющие две или более матрицы) и т.д.

Прочность волокнистых КМ определяется свойствами волокон; матрица в основном должна перераспределять напряжения между армирующими элементами. Поэтому прочность и модуль упругости волокон должны быть значительно больше, чем прочность и модуль упругости матрицы. Жесткие армирующие волокна воспринимают напряжения, возникающие в композиции при нагружении, придают ей прочность и жесткость в направлении ориентации волокон.



а – полиармированные; б – полиматричные; в – гибридные
Рисунок 13.2 – Схема комбинированных композиционных материалов

В качестве наполнителей композиционных материалов применяют непрерывные волокна, проволоки и дисперсные частицы. Наиболее высокими характеристиками прочности и модуля упругости обладают дискретные одномерные наполнители в виде нитевидных кристаллов (таблица 13.1).

Основным недостатком КМ с одно и двумерным армированием является низкое сопротивление межслойному сдвигу и поперечному обрыву. Этого недостатка лишены материалы с объемным армированием.

Нитевидные кристаллы – очень тонкие волокна с монокристаллической структурой, диаметром 1 – 30 мкм и отношением длины к диаметру в пределах 500 – 5000. Данный вид наполнителей получают путем осаждения из газовой фазы и методом транспортных химических реакций. Технология изготовления нитевидных кристаллов обеспечивает идеальное монокристаллическое строение волокна с минимальным количеством дефектов решетки, что способствует достижению высокой прочности, приближающейся к границе теоретических значений.

Таблица 13.1 – Механические свойства высокопрочных армирующих элементов

Материал	Плотность, кг/м^3	Предел прочности при растяжении $\sigma_в$, МПа	Модуль упругости при растяжении Е, МПа	Удельная прочность, отн. ед.
Волокно:				
борное	2400– 2500	5000–7000	до 450000	до 0,2
карбида кремния	3200	4000	540000	0,7
оксида алюминия	3950	2000	390000	0,4
стеклянное	2540	2800	74000	1
углеродное	1700–2000	2000–3500	200000–600000	до 1,1
арамидное	1400–1490	200–4000	100000–150000	до 1,6
Нитевидные кристаллы (усы):				
оксида алюминия	3950	28000	500000	4,1
карбида кремния	3200	37000	580000	6,8

Непрерывные стеклянные волокна получают главным образом из разогретой стекломассы. Нити, выходящие из фильер, соединяют в пряди и наматывают на бобину.

Сырьем для получения углеродных волокон служат органические волокна вискозы или полиакрилнитрила, а также смолы, каменноугольный и нефтяной пек. Волокна изготавливают путем многократной вытяжки, главной целью которой является повышение структурной ориентации и соответствующее улучшение механических свойств. Далее их подвергают пиролизу в инертной или восстановительной атмосфере и в результате многоступенчатой обработки, включающей карбонизацию и графитизацию, добиваются образования углеродных волокон, состоящих на 98 % из графита. Параметры ведения процесса обработки обеспечивают сохранение волокнистого строения с линейной ориентацией структурных элементов исходных продуктов.

Борные волокна изготавливают путем осаждения из газовой фазы на подложки в виде углеродных нитей.

13.1 Композитные материалы на металлической основе

Такие КМ состоят из металлической матрицы (чаще A1, Mg, Ni Ti и их сплавы), упрочненной высокопрочными волокнами (волокнистые материалы) или тонкодисперсными тугоплавкими частицами, не растворяющимися в основном металле (дисперсно-упрочненные материалы).

Преимущества КМ на металлической основе по сравнению с другими основами состоят в следующем:

механические свойства – высокие значения характеристик, зависящих от свойств матрицы (предела прочности и модуля упругости в направлении, перпендикулярном оси армирующих волокон); высокая пластичность, вязкость разрушения; сохранение прочностных характеристик до температур плавления основного металла;

физические свойства – высокая тепло- и электропроводность;

химические свойства – негорючесть (по сравнению с КМ на полимерной основе);

технологические свойства – высокая деформируемость, обрабатываемость.

Наиболее перспективными материалами для матриц металлических КМ являются металлы, обладающие небольшой плотностью (Al, Mg, Ti), и сплавы на их основе, а также никель – широко применяемый в настоящее время в качестве основного компонента жаропрочных сплавов.

В порошковых (дисперсно-упрочнённых) КМ на металлической основе наполнителями служат дисперсные частицы тугоплавких фаз – оксидов Al_2O_3, SiO_2 и карбидов. Отличительная особенность порошковых КМ, как было указано, состоит в изотропности механических и физических свойств.

Примером порошкового КМ на металлической основе является материал САП (спечённая алюминиевая пудра), состоящий из смеси порошков алюминия

и оксида алюминия (6 – 22 %). В настоящее время в двигателестроении из САП изготавливают многие ответственные детали: поршни, шатуны, тарелки клапанных пружин. САП имеет высокую технологичность при деформации, сварке, резании; отличается высокой коррозионной стойкостью и жаропрочностью. В отличие от жаропрочных алюминиевых сплавов они работают при температурах до 500 °С, а не до 300 °С.

Для изготовления деталей гидравлической трансмиссии двигателей (ГТД) – дисков, лопаток, роторов – применяют порошковые сплавы типа ВДУ (высокотемпературные дисперсно-упрочнённые), представляющие собой смесь порошков никель-хромового сплава и оксидов гафния (HfO_2) или тория (ThO_2). Сплавы ВДУ получают методом механического легирования. Жаропрочность и жаростойкость таких КМ выше, чем никелевых сложнолегированных сплавов, получаемых как по традиционной технологии, так и при направленной кристаллизации поликристаллических и монокристаллических сплавов.

В волокнистых КМ на металлической основе упрочнителями служат волокна и нитевидные кристаллы чистых элементов или тугоплавких соединений (B, C, Al_2O_3, SiC), проволоки. Волокна могут быть непрерывными или дискретными. Объёмная доля колеблется от нескольких единиц до 80…90 %. Свойства волокнистых КМ зависят от схемы армирования. Механическим свойствам волокнистых КМ присуща анизотропия, поэтому при изготовлении из них деталей волокна ориентируют так, чтобы с максимальной выгодой использовать свойства композита с учётом действующих нагрузок.

Сходство первичной структуры чугуна с волокнистыми композитами, основанное на морфологическом подобии дендритов дискретным упрочняющим волокнам, замечено давно. Однако анализ соответствия фактической структуры чугуна основным требованиям КМ показал, что они либо выполняются не в полной мере, либо вовсе не выполняются, не позволяя реализовать полномасштабное композитное упрочнение.

Так условие $\sigma_в^{волок.} >> \sigma_в^{матр.}$ может частично выполняться при сорбитной структуре первичных дендритных кристаллов, но утрачивает смысл при выделении в дендритах феррита.

Другой принцип КМ, с соотношением длины и толщины волокон $l/d > 100$, в чугунах выполняется не в полной мере, поскольку дендриты едва достигают нижних границ указанного соотношения, и технических решений по увеличению их длины пока нет.

Важнейший принцип КМ, требующий прочной, но не диффузной связи волокон с матрицей, в чугунах не реализуется, и дендриты очень ограниченно участвуют в работе разрушения чугуна, отслаиваясь без разрушения от малопрочной матрицы.

Тем не менее, литейная технология позволяет усилить сцепление дендритов с матрицей, за счёт измельчения эвтектических ячеек, снижения разветвлённости графитовых пластин, повышения содержания фосфора, формирующего кайму фосфидов вокруг эвтектических ячеек и др.

Эти частные решения, по отдельности, опробованные литейщиками с положительными результатами, и позволяют использовать по новому назначению для усиления композитного упрочнения серого чугуна.

Принципиальное значение для конструктивной прочности чугунов имеет необходимость предотвращать образование феррита в дендритных ветвях, предупреждая катастрофическое разупрочнение литых деталей.

В чугунах существуют объективные термодинамические ограничения на использование упрочняющего легирования. При прочих равных условиях менее легированный чугун с меньшим содержанием Si, Mn, Cr будут иметь более однородную перлитную структуру, в том числе и в дендритных ветвях, и, как следствие, лучшие прочностные свойства.

В таблице 13.2 приведены свойства некоторых волокнистых КМ с металлической матрицей.

Таблица 13.2 – Свойства однонаправленных КМ на металлической основе

Марка КМ	Состав наполнителя	Плотность ρ, т/м^3	Модуль упругости E, ГПа	Предел прочности $\sigma_в$, МПа	Предел выносливости σ_{-1} МПа	$\sigma_в/\rho$, км
			(растяжение)			
Al	Холодно-катанный	2,70	71	150	–	–
B95	Сплав Al, Mg, Zn	2,72	–	600	55	22
ВКА	Al–B	2,65	240	1200	600	45
ВКУ	Al–C	2,25	270	950	200	44
КАС	Al–стальная проволока	4,80	120	1600	350	33

Для примера даны свойства чистого алюминия (нагартованный лист) и самого прочного легированного сплава В95. Этот сплав упрочняется при старении и имеет предел прочности 600 МПа, и предел выносливости – 155 МПа (сопротивление циклическим нагрузкам). Создание КМ – введение в алюминий волокон бора (КМБ) – повышает предел прочности почти на порядок по сравнению с алюминием и вдвое по сравнению со сплавом В95; при этом втрое возрастает модуль упругости и вчетверо – предел выносливости.

Если же в качестве наполнителя используют стальную проволоку, диаметр которой больше, чем диаметр волокон бора или углерода, то снижается модуль упругости, однако этот материал (КАС) имеет самый высокий предел прочности и отличается значительно более высокой удельной прочностью благодаря малой плотности. Для всех КМ характерен высокий предел выносливости, свидетельствующий об их противостоянии циклическим нагрузкам.

Прочность КМ в большой степени зависит от прочности сцепления волокон с матрицей. Между матрицей и наполнителем в КМ возможны различные типы связи.

1. Механическая связь, возникающая благодаря зацеплению неровностей поверхностей матрицы и наполнителя, а также действию трения между ними. КМ с механическим типом связи (например, Cu – W) имеют низкую прочность при поперечном растяжении и продольном сжатии.

2. Связь, обеспечиваемая силами поверхностного натяжения при пропитке волокон жидкой матрицей вследствие смачивания и небольшого растворения компонентов (например, Mg – B до 400 °C).

3. Реакционная связь, обусловленная химическим взаимодействием компонентов (Ti и B) на границе раздела, в результате чего образуются новые химические соединения (TiB_2).

4. Обменно-реакционная связь, возникающая при протекании двух и более стадийных химических реакций. Например, алюминий из твёрдого раствора матрицы титанового сплава образует с борным волокном AlB_2, который затем вступает в реакцию с титаном, образуя TiB_2 и твёрдый раствор алюминия.

5. Оксидная связь, возникающая на границе раздела металлической матрицы и оксидного наполнителя (Ni – Al_2O_3), благодаря образованию сложных оксидов типа шпинели и др.

6. Смешанная связь, реализуемая при разрушении оксидных плёнок и возникновении химического и диффузионного взаимодействий компонентов (Al – B, Al – сталь).

Для металлических КМ прочная связь между волокном и матрицей осуществляется благодаря их взаимодействию и образованию очень тонкого слоя (1 – 2 мкм) интерметаллидных фаз. Если между волокнами и матрицей нет взаимодействия, то на волокна наносят специальные покрытия для его обеспечения, но прослойки образующейся при этом фазы должны быть очень тонкими.

Связь между компонентами и КМ на неметаллической основе осуществляется с помощью адгезии. Плохой адгезией к матрице обладают высокопрочные борные, углеродные, керамические волокна. Улучшение сцепления достигается травлением, поверхностной обработкой волокон, называемой *вискеризацией.* Вискеризация – это выращивание монокристаллов карбида кремния на поверхности углеродных, борных и других перпендикулярно их длине. Полученные таким образом «мохнатые» волокна бора называют «борсик». Вискеризация способствует повышению сдвиговых характеристик, модуля упругости и прочности при сжатии без снижения свойств вдоль оси волокна. Так, увеличение объёмного содержания нитевидных кристаллов до 4 – 8 % повышает сдвиговую прочность в 1,5 – 2 раза, модуль упругости и прочность при сжатии на 40 – 50 %.

Для упрочнения алюминия, магния и их сплавов применяют борные и углеродные волокна, а также волокна из тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, боридов и оксидов), имеющих высокие прочность и модуль упругости. Нередко используют в качестве волокон проволоку из высокопрочных сталей.

Для армирования титана и его сплавов применяют молибденовую проволоку, волокна сапфира, карбида кремния и борида титана.

Повышение жаропрочности никелевых сплавов достигается армированием их вольфрамовой или молибденовой проволокой. Металлические волокна используют и в тех случаях, когда требуются высокие теплопроводность и электропроводимость. Перспективными упрочнителями для высокопрочных и высокомодульных волокнистых КМ являются нитевидные кристаллы из оксида и нитрида алюминия, карбида и нитрида кремния, карбида бора и борида титана.

Композиционные материалы на металлической основе обладают высокой прочностью ($\sigma_в$,σ_{-1}) и жаропрочностью, в то же время они малопластичны. Однако волокна в КМ уменьшают скорость распространения трещин, зарождающихся в матрице, и практически полностью исключают внезапное хрупкое разрушение. Отличительной особенностью одноосных волокнистых КМ являются анизотропия механических свойств вдоль и поперек волокон и малая чувствительность к концентраторам напряжения.

Анизотропия свойств волокнистых КМ учитывается при конструировании деталей для оптимизации свойств путем согласования поля сопротивления с полями напряжения.

Армирование алюминиевых, магниевых и титановых сплавов непрерывными тугоплавкими волокнами бора, карбида кремния, диборида титана и оксида алюминия значительно повышает жаропрочность. Особенностью КМ является малая скорость разупрочнения во времени с повышением температуры.

В дисперсно-упрочненных КМ в отличие от волокнистых матрица является основным элементом, несущим нагрузку, а дисперсные частицы тормозят движение в ней дислокаций. Высокая прочность достигается при размере частиц 10–500 нм при среднем расстоянии между ними 100–500 нм и равномерном распределении их в матрице. Прочность и жаропрочность в зависимости от объемного содержания упрочняющих фаз не подчиняются закону аддитивности. Оптимальное содержание второй фазы для различных металлов неодинаково, но обычно не превышает 5–10 об. %.

13.2 Композитные материалы на полимерной основе

Класс полимерных КМ на полимерной **основе** включает материалы, состоящие из полимерной матрицы (связующего) и упрочняющего наполнителя в виде волокон, дисперсных частиц или порошков. Матрицей в таких КМ служат термореактивные пластмассы – эпоксидные, фенолформальдегидные смолы, полиамиды и др. Основную часть КМ на полимерной основе составляют волокнистые материалы.

Название КМ на полимерной основе обычно включает характеристику наполнителя: карбоволокниты, бороволокниты, стекловолокниты, органоволокниты.

КМ на полимерной основе имеют следующие преимущества по сравнению с металлическими сплавами и КМ на металлической основе:

механические свойства – высокая удельная прочность; высокая усталостная прочность; хорошие антифрикционные и амортизационные свойства;

химические свойства – высокая химическая стойкость;

технологические свойства – хорошая обрабатываемость;

экономические свойства – дешёвые исходные материалы.

Общими недостатками КМ на полимерной основе являются: резкая потеря прочности при температурах выше 100…200 °С, горючесть, отсутствие способности к сварке. Механические свойства волокнитов указаны в таблице 13.2.

Родоначальниками КМ на полимерной основе являются ***стекловолкниты***. Армированные стеклянными волокнами полиэфирные материалы впервые были использованы в конструкции самолета в 1942 г., а затем было начато и промышленное производство стеклопластиков. Современные высокопрочные композиты на полимерной матрице, армированные волокнами и «усами», стали широко использовать в начале 70-х годов.

По удельной прочности стекловолкниты превосходят легированные стали, сплавы алюминия, магния, титана. В двигателе внутреннего сгорания на ряде зарубежных автомобильных фирм из стекловолокнитов изготавливают разнообразные детали: детали топливно-подающей системы (фирма Zeta), крыльчатки вентиляторов систем охлаждения, расширительные бачки радиаторов (Ford), головки цилиндров, бензиновые баки (BMV, Du Pont).

Таблица13.3 – Свойства однонаправленных КМ на неметаллической основе

Марка	Состав	Плотность ρ, т/м^3	Модуль упругости Е, ГПа	Предел прочности σв, МПа	Предел выносливости σ_{-1}, МПа	$\sigma_в/\rho$, км
			(растяжение)			
КМУ	Карбоволокнит	1,40	20	650–1000	300–500	53
КМБ	Бороволокнит	2,1	210-260	900–1300	300–500	55
КМО	Органоволокнит	1,25	35	650–700	100	58
КМС	Стекловолокнит	2,2	70	100	–	96

К полимерным композитам с порошковым наполнителем относятся конструкционные материалы на основе термопластов, наполненные коксом, каолином и другими частицами (они предназначаются для слабо- и средненагруженных изделий машиностроения – зубчатых колес, подшипников, уплотнителей, корпусных деталей); металлонаполненные пластики, обладающие по сравнении с исходными полимерами более высокой прочностью, теплостойкостью и теплопроводностью; фено-, амино- и эпоксипласты и т.п. композиты на основе фенолформальдегидных, карбамидных, эпоксидных и др. смол с органическими и минеральными наполнителями типа древесной, кварцевой или слюдяной муки, асбеста, талька, кокса (в зависимости от типа наполнителя материалы обладают повышенными прочностью, теплостойкостью, химической стойкостью, диэлектрическими свойствами).

В полимерных композиционных материалах широко применяют полимерные смолы.

Наиболее распространенные полимерные композиты с волокнистым наполнителем – это стекло-, асбо-, угле- и бороволокниты, полимерная матрица которых упрочнена волокнами стекла, асбеста, углерода и бора соответственно. Эти материалы обладают высокой удельной прочностью и широко используются в транспортном машиностроении, судо- и авиастроении. Повышенную прочность, термическую и химическую стойкость, электро- и теплопроводность имеют углеродопласты (карбопласты, углепластики), упрочненные углеродными волокнами.

Типичные представители полимерных слоистых композитов – текстолиты и гетинаксы (КМ на основе ткани и бумаги соответственно, пропитанные термореактивными смолами).

Широко распространенными КМ являются стеклопластики на основе стеклотканей, а также изделия из композитов на основе каучуков и резин (приводные ремни, транспортёрные ленты, шины автомобилей и др.).

Однонаправленные стеклопластики обладают высоким комплексом свойств в направлении укладки волокон. Прочность по абсолютной величине превышает прочность типовых термоупрочняемых сплавов и конструкционных легированных сталей. В поперечном к волокну направлении свойства стеклопластиков значительно (в 30 – 40 раз) ниже и определяются только свойствами связующего.

Перекрестно армированные стеклопластики с равным расположением слоёв различной ориентировки изотропны по своим свойствам. Но уровень прочности и модуля упругости в 2 – 3 раза ниже, чем у однонаправленных стеклопластиков.

Хорошим сочетанием свойств обладает стеклопластик, в котором в качестве армирующего элемента применяют стеклоткани.

Стеклопластики находят широкое применение в разнообразных областях промышленности.

В химическом машиностроении из полиэфирных и эпоксидных стеклопластиков изготавливают трубопроводы, воздуховоды и емкости. Промышленностью освоены изделия следующих размеров: трубы диаметром 50 – 1050 мм и толщиной стенки 4 – 20 мм; воздуховоды диаметром 50 – 1500 мм с толщиной стенки 3 – 6,5 мм; ёмкости объемом до 500 м^3, диаметром до 3500 мм, длиной до 1100 мм. Сроки службы конструкций из стеклопластиков в ряде случаев превышают сроки службы аналогичных узлов из металлов в 5 – 10 раз, благодаря высокой стойкости во многих жидких и газовых средах химических производств. Указанные типы узлов изготавливаются методами контактного формования и намотки.

В приборостроении стеклопластики применяются для изготовления каркасов, панелей, печатных плат; корпусных деталей.

В транспортном машиностроении стеклопластики применяют для обшивки вагонов, контейнеров, кабин и элементов силового набора (стрингеры, шпангоуты).

В судостроении стеклопластики нашли применение для корпусов лодок, катеров, траулеров, резервуаров для перевозки сжиженных газов, жидких продуктов. Основным методом изготовления изделий является контактное формование ввиду малых объёмов производства одинаковых деталей.

Углепластики (карбоволокниты с углеродной матрицей). Углепластики (*карбоволокниты*) композиты на основе высокопрочных углеродных волокон – наряду с органопластиками являются наиболее перспективным видом композиционных материалов. Их отличают высокие удельные характеристики прочности температурный коэффициент линейного расширении, эрозионная стойкость и стойкость к агрессивным средам. Карбоволокниты отличаются высокой стойкостью к динамическим нагрузкам. Их применяют для тепловой защиты дисков авиационных тормозов, а также как химически стойкий материал для химической аппаратуры.

В карбоволокнита*х* полимерная матрица армирована углеродными волокнами(ρ = 1,4…1,55 т/м^3); в бороволокнитах – бором. Эти два типа КМ отличаются высоким модулем упругости, высокой прочностью и выносливостью.

В качестве армирующих элементов в конструкционных углепластиках применяются непрерывные волокна в виде нитей или жгутов, ткани и нетканые материалы. В качестве матриц эпоксидные, эпоксифенольные, и другие смолы. Углепластики находит применение и авиационной, ракетной и космической технике, в автомобилестроении, при изготовлении спортивного инвентаря и в других областях.

Углеродные волокна. Углеродные волокна обладают комплексом ценных, а по ряду показателей уникальных механических и физико-химических свойств. Углеродным волокнам присущи высокая теплостойкость, низкие коэффициенты трения и термического расширения, высокая стойкость к атмосферным воздействиям и химическим реагентам, различные электрофизические свойства (от полупроводников до проводников). Они могут иметь сильно развитую поверхность (1000 – 2000 м^2/г). Углеродные волокна имеют высокие значения удельных механических характеристик.

Углеродные волокна изготовляют из вискозного или полиамидонитрильного (ПАН) волокна путем их термической обработки при 1500 – 3000 °С в инертной среде. Углеродные волокна делятся на карбонизованные (температура термообработки 800 – 1500 °С, содержание углерода 80 – 90 %) и графитизированные (температура термообработки до 3000°С, содержание углерода выше 99 %).

Коксованные материалы получают из карбоволокнитов, подвергнутых пиролизу в инертной или восстановительной атмосфере. При температуре 800 – 1500 °С образуются карбонизированные, а при 2500 – 3000 °С графитизированные карбоволокниты. Для получения пироуглеродных материалов карбоволокно выкладывается по форме изделия и помещается в печь, в которую пропускается газообразный углеводород (метан). При определенном режиме (температуре 1100 °С и остаточном давлении 2660 Па) метан разлагается и образующийся пиролитический углерод осаждается на волокнах, связывая их. Образующийся

при пиролизе связующего кокс имеет высокую прочность сцепления с углеродным волокном. В связи с этим композиционный материал обладает высокими механическими свойствами и стойкостью к термическому удару.

Углеродные волокна средней прочности используются в виде тканей. К достоинствам углеродных тканей относятся их высокая термостойкость, жесткость и прочность. Углеродные ткани, применяемые в качестве армирующих элементов композитов, как правило, используются в виде однонаправленных лент (кордовые ткани) или имеют полотняное или сатиновое переплетение. Однако применяют также ткани более сложного переплетения: саржевого и различного типа трикотажных.

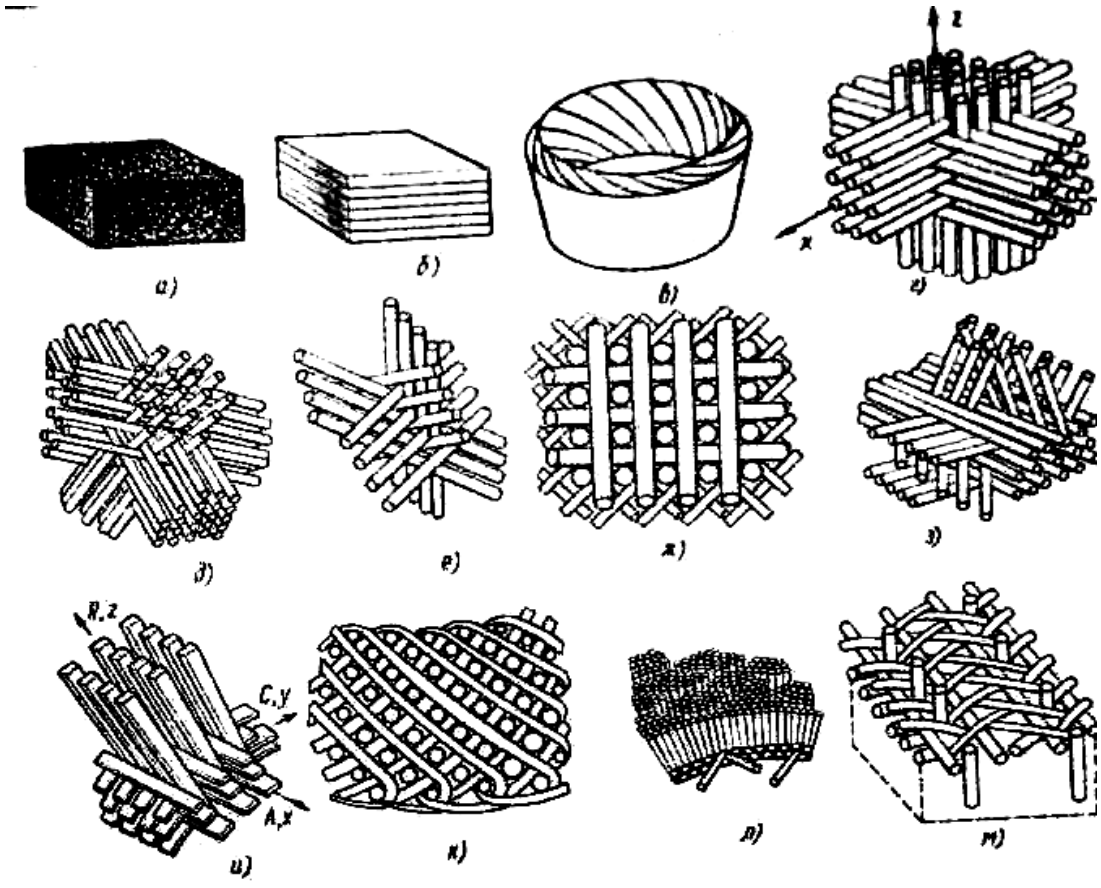


Рисунок 13.2 – Схемы пространственной ориентации армирующих волокон в ПАС углерод-углеродных композитов конструкционного: а – хаотичная; б – слоистая; в – розеточная; г – ортогональная 3Д; д – 4Д; е – 4Д-Л; ж – 5Д-Л; з – БД; и – аксиально-радиально-окружная; к – аксиально-спиральная; л – радиально-спиральная; м – аксиально-радиально-спиральная

Пространственно армируемые структуры углеродных композитов. Наиболее перспективным видом армирования углерод-углеродных композитов конструкционного назначения является многонаправленное, пространственное армирование, когда армирующие компоненты располагаются в трех, четырех и более направлениях.

Такие образования называют пространственными армирующими структурами (ПАС), а составляющие их компоненты элементами

пространственных армирующих структур (ЭПАС). Различные схемы пространственной ориентации армирующих волокон в ПАС углерод-углеродных композитов конструкционного назначения показаны на рисунке 13.2.

Карбоволокнит с углеродной матрицей по значениям прочности и ударной вязкости в 5 – 10 раз превосходит специальные графиты; при нагреве в инертной атмосфере и вакууме он сохраняет прочность до 2200 °С, но на воздухе окисляется при 450 °С и требует защитного покрытия. От окисления поверхности волокна предохраняют защитными покрытиями (пиролитическими).

Полимерные карбоволокниты используют в судо- и автомобилестроении (кузова гоночных машин, шасси, гребные винты); из них изготовляют подшипники, панели отопления, спортивный инвентарь (вёсла, ракетки, рамы велосипедов), части ЭВМ. Высокомодульные карбоволокниты применяют для изготовления деталей авиационной и космической техники (сопла реактивных двигателей, лопасти вертолётов и др.), аппаратуры для химической промышленности, в рентгеновском оборудовании и др.

Карбоволокниты с углеродной матрицей заменяют различные типы графитов. Они применяются для тепловой защиты, дисков авиационных тормозов, химически стойкой аппаратуры.

Бороластики (бороволокниты) представляют собой КМ из полимерного связующего и упрочнителя – борных волокон. Бороволокниты отличаются высокой прочностью при сжатии, сдвиге и срезе, низкой ползучестью, высокими твердостью и модулем упругости, теплопроводностью и электропроводимостью, высокой усталостной прочностью, специфическими химическими свойствами: стойкостью к проникновению воды, органических растворителей, радиации, горюче смазочных материалов. Для бороволокнитов прочность при сжатии в 2 – 2,5 раза больше, чем для карбоволокнитов.

В качестве матриц для получения бороволокнитов используют модифицированные эпоксидные и полиамидные связующие. Бороволокниты в зависимости от матрицы работают при температурах 100 – 300 °С.

Бороволокниты применяют в авиационной и космической технике для изготовления роторов, лопаток компрессоров, лопастей винтов, трансмиссионных валов вертолётов.

Пластики с армирующими элементами в виде волокон бора применяются в тех случаях, когда требуется высокая прочность при сжатии, и когда элементы конструкции работают в условиях высоких температур до 570 К. Борные волокна относится к числу полупроводников.

Органоволокниты. Композиты на базе органотканей (тканевые слоистые органопластики) обладают по сравнению со стеклопластиками более высокими прочностными и жесткостными характеристиками. Применение в органоволокнитах в качестве наполнителя синтетических волокон (капрон, лавсан, винол, полиамид) имеет преимущество для снижения плотности КМ (до 1,15…1,5 т/м^3); при этом также существенно снижают предел выносливости и модуль упругости (вдвое ниже, чем у чистого алюминия). Однако эти КМ отличаются стабильностью механических свойств при резком перепаде

температур, действии ударных и циклических нагрузок; высокой химической стойкостью и диэлектрическими свойствами. Их применяют в качестве изоляционного и конструктивного материалов в электрорадиопромышленности, авиа- и автостроении (трубы, ёмкости для агрессивных сред, покрытия корпусов).

Арамидные ткани (кевлар) характеризуются достаточно высокой термостойкостью. После нагрева до температуры 530 К они сохраняют исходный уровень свойств. Для получения высокопрочных композитов с полимерной матрицей (органопластикой) применяют волокна на основе ароматических полиамидов (арамидов). Высокомодульные и высокопрочные арамидные волокна обладают уникальным комплексом свойств: высокими модулем упругости, термостабильностью, позволяющей эксплуатировать их в широком температурном интервале, хорошими усталостными и диэлектрическими свойствами, незначительной ползучестью. Благодаря низкой плотности арамидные волокна по удельной прочности превосходят все известные в настоящее время армирующие волокна и металлические сплавы, уступая по удельному модулю упругости углеродным и борным волокнам. Арамидные волокна отличаются хорошей способностью к текстильной переработке. Так, сохранение прочности арамидных волокон после ткачества составляет 90 % исходной прочности нитей, что дает возможность применять их в качестве тканых материалов. Ткани на основе арамндных волокон обладают малой усадкой по сравнению с тканями на основе других типов полимерных волокон.

Все большее применение находят полимерные КМ, содержащие компоненты в жидкой фазе. Это материалы, в полимерной матрице которых имеются поры, заполненные жидкостью.

Антимикробные полимерные материалы содержат препараты, обладающие свойством подавлять жизнедеятельность микроорганизмов (бактерицидные) или ограничивать их развитие (бактерио-статические). В качестве антимикробных препаратов применяют химические консерванты (сорбиновую, бензойную, нитробензойную кислоты, их соли и эфиры), антибиотики (низин, тетрациклин и их производные), ионы металлов (серебра, меди, цинка, ртути) и др.

Ионообменные смолы, или синтетические органические иониты – это нерастворимые в воде и органических растворителях высокомолекулярные полиэлектролиты (полимеры, в состав которых входят группы, распадающиеся на ионы в растворе), при контактировании, которых с растворами электролитов имеет место обмен подвижных ионов смолы на ионы электролита. Важнейшая область применения ионообменных смол – подготовка воды, в частности ее деминерализация. Умягчение воды путем замены ионов кальция и магния на натрий – наиболее распространенный случай промышленного использования ионообменных смол. В гидрометаллургии с их помощью извлекают металлы из разбавленных растворов; в пищевой, фармакологической, химической промышленности разделяют компоненты смесей, очищают препараты, проводят анализы веществ методом ионообменной хроматографии и т.д. Номенклатура ионообменных смол включает сотни марок материалов общего и

специального назначения, выпускаемых под различными торговыми названиями.

Противокоррозионные пластики – КМ, содержащие ингибиторы коррозии. В зависимости от назначения и условий эксплуатации используют материалы с матрицами, снабженными системой сообщающихся или закрытых пор. В первом случае выделение ингибиторов коррозии из матрицы на поверхность сопряженной металлической детали происходит самопроизвольно, во втором – открытие пор, в которых заключен ингибитор, имеет место при внешних механических воздействиях (давлении, изнашивании и т.п.).

Противокоррозионные пластики выполняют в машинах основную функцию конструкционного материала и обладают дополнительными функциональными свойствами, предохраняя от коррозии сопряженные металлические детали. Упаковка деталей в ингибированную полиэтиленовую пленку обеспечивает их защиту от коррозии в течение 3 – 7 лет.

13.3 Виды армирования композитных материалов

Коротковолокнистая арматура. Измельченные минеральные волокна можно использовать как волокнистый наполнитель термопластов и реактопластов. Интенсивно исследуется проблема использования их в каучуках, изучаются также возможности применения минеральных волокон в клеях, герметиках и термо-эластопластах.

Измельченные минеральные волокна получают измельчением минеральной ваты. Волокна состоят (75 %) из силикатного кальция и других окислов металлов (25 %); они представляют собой легко-сыпучий порошок белого или сероватого цвета. Диаметр волоков 1–10 мкм при средней длине 275 мкм. Среднее отношение длины волоква к диаметру колеблется в пределах 40 – 60.

При пропитке волокна поглощают небольшое количество жидкого связующего и могут использоваться для наполнения пластмасс

Наибольшей известность пользуются **волокна «Франклин»** – промышленный продукт фирмы «Сертейнтид Продактс Корпорейшен». Представляют собой волокнистый кристаллический сульфат кальция в форме полугидрата, или ангидрида. Волокна франклин образуются в результате кристаллизации в водной среде при повышенных давлении и температуре. Волокна франклин – белый блестящий порошок, состоящий из микрокристаллов длиной 80 мкм одинакового диаметра, равного 2 мкм. Эти волокна химически стабильны, обладают очень низкой растворимостью в воде, имеют высокую термостойкость и хорошие теплоизоляционные свойства.

Тканые армирующие материалы. Для получения слоистых композитов в качестве армирующих элементов используют ткани на основе высокопрочных волокон различной природы. Тканые материалы могут быть классифицированы по материаловедческому или конструктивному принципам. В зависимости от соотношения волокон в основе и утке ткани могут обладать анизотропией

механических характеристик и варьироваться от равнопрочных до кордных (основных и уточных), в которых основная масса волокон ориентирована в направлении основы (основные) или утка (уточные).

Отечественной и зарубежной промышленностью выпускаются ткани на основе стеклянных, органических и углеродных волокон, имеющие различное переплетение. Наиболее простая схема – полотняное переплетение, когда каждая нить основы и утка проходит поочередно сверху и снизу пересекающихся нитей. Широко распространенным является сатиновое переплетение, когда каждая нить проходит поочередно сверху, а затем снизу пересекающей ее нити. Более сложным является саржевое переплетение, при котором каждая нить основы и утка проходит поочередно сверху и снизу двух и четырех пересекающих ее нитей. При этом на поверхности ткани образуется структура диагональных линий. Возможны и другие типы переплетений, например трехмерные.

Ниже приведены характеристики тканевых армирующих материалов на основе волокон различных типов.

Отечественной промышленностью выпускается широкий ассортимент стеклотканей, отличающихся по составу стекла, характеристикам нитей, виду переплетения толщине, прочности, плотности укладки волокон, виду замасливателя и другим показателям.

Композиты на базе органотканей (тканевые слоистые органопластики) обладают по сравнению со стеклопластиками более высокими прочностными и жесткостными характеристиками.

Углеродные волокна средней прочности используются в виде тканей различных структур. К достоинствам углеродных тканей относятся их высокая термостойкость, жесткость и прочность. Углеродные ткани, применяемые в качестве армирующих элементов композитов, как правило, используются в виде однонаправленных лент (кордовые ткани) или имеют полотняное или сатиновое переплетение. Однако применяют также ткани более сложного переплетения: саржевого и различного типа трикотажных.

Роливсаны предназначены для получения композитов и изделий из них с широким диапазоном температур эксплуатации (270–620 К). Основным преимуществом роливсанов перед другими связующими является сочетание жидкого состояния малотоксичной исходной композиции, незначительного выделения побочных летучих продуктов при ее отверждении с высокой теплостойкостью и прочностью как самой матрицы, так и композитов на ее основе.

13.4 Слоистые пластики

Слоистые пластики за последнее время получили широкое распространение.

Слоистые пластики изготовляют из листовых волокнистых материалов (бумаги, ткани, асбестового картона, которые считаются наполнителями), пропитанных связующими на основе синтетических смол.

Пластики на основе бумажных листов с лицевым декоративным глянцевым слоем (одноцветным или многоцветным), с текстурой ценных древесных пород называются декоративными слоистыми пластиками.

В качестве связующих веществ для изготовления слоистых пластиков используют резольные фенол-формальдегидные, меламино-формальдегидные и кремнийорганические смолы.

Мочевино-формальдегидные и меламино-формальдегндные смолы дают прозрачную пленку, вследствие чего можно получать декоративные пластики любого цвета. При введении в эти смолы светящихся составов можно применять слоистые пластики для изготовления приборных панелей, светящихся деталей и т. д.

13.4.1 Гетинакс

Широко известен слоистый пластик на основе бумажного листового наполнителя – гетинакс и декоративный слоистый пластик на основе бумаги**.** Гетинакс – электроизоляционный слоистый материал, имеющий бумажную основу, пропитанную фенольной или эпоксидной смолой. Из толстых листов гетинакса (рисунок 13.3) могут быть изготовлены машиностроительные детали.

Рисунок 13.3 – Листы гетинакса, используемые для изготовления машиностроительных деталей

В основном гетинакс используется как основа заготовок печатных плат. Гетинакс обладает низкой механической прочностью, легко обрабатывается и имеет относительно низкую стоимость. Широко используется для дешёвого изготовления плат в низковольтной бытовой аппаратуре, ибо в разогретом состоянии допускает штамповку (сразу получается плата любой формы вместе со всеми отверстиями).

Из-за низкой огнеупорности в настоящее время гетинакс не используется в ответственных электронных устройствах. Вместо него применяется

стеклотекстолит, который превосходит гетинакс по огнеупорности, прочности, сцеплению с фольгой и ряду других параметров, важных для электроники.

Гетинакс электротехнический листовой (ГОСТ 2718-74) это слоистый пластик который получается методом горячего прессования бумаги, пропитанной термореактивным связующим на основе фенолформальдегидных или эпоксидных смол. Используется как материал для изоляции в условиях нормальной относительной влажности окружающей среды и в трансформаторном масле при напряжении до 1000 В. Гетинакс можно длительно эксплуатировать при рабочей температуре от –65 °С до +120 °С.

Существуют несколько разновидностей гетинакса, они различаются между собой условиями эксплуатации и составом, из которого они изготовлены.

Гетинакс I: производится из состава на основе фенолформальдегидной смолы, толщина листа от 0,4 до 50 мм. Имеет высокие механические свойства, хорошо поддается механической обработке резкой и сверлением. Отличается низким водопоглощением и сохранением электроизоляционных свойств при изменении влажности. Предназначен для работы на воздухе, рекомендуется к применению в низковольтной технике до 1000 В в условиях нормальной относительной влажности окружающей среды и в трансформаторном масле.

Гетинакс V: изготавливается на основе совмещенных эпоксидной и фенолформальдегидной смол, толщиной от 1,0 до 50,0 мм. Помимо хороших механических показателей, имеет отличные электроизоляционные свойства: высокая электрическая прочность вдоль слоев и низкое значение тангенса угла диэлектрических потерь. Используется как электроизоляционный материал в условиях нормальной относительной влажности воздуха и в трансформаторном масле при напряжении свыше 1000 В и частоте тока до 106 Гц.

Гетинакс ЛГ (лавсановый электротехнический), изготавливается по ТУ 16-503.224-82. Представляет собой слоистый прессованный материал, состоящий из нескольких слоев полиэфирной бумаги, пропитанной термореактивным связующим. Диапазон рабочей температуры при длительной эксплуатации составляет от -65°С до +150°С. Применяется как материал для электроизоляции, при работе на воздухе в условиях нормальной относительной влажности, а также в условиях повышенной влажности 93% при температуре 40°С.

Гетинакс широко применяется в электротехнике, декоративный слоистый пластик – для внутренней отделки автобусов, панелей и т. д.

13.4.2 Текстолит

Текстолит представляет собой слоистый пластик, на основе наполнителя из хлопчатобумажной ткани. Он отличается от гетинакса и декоративного пластика повышенной водостойкостью, высокой прочностью при сжатии и высокой удельной ударной вязкостью.

Текстолит изготавливают методом горячего прессования на основе хлопчатобумажной ткани, которая пропитывается термореактивным веществом из фенолформальдегидной смолы. Существует также текстолит, получаемый на

основе стеклоткани (стеклотекстолит) или асбестовых волокон (асботекстолит). Текстолит листовой используется в качестве электроизоляционного конструкционного материала и применяется для изготовления подшипников, шестерен, шайб, втулок, колец и других деталей. Сфера применения текстолита охватывает такие отрасли промышленности, как энергетическую, машиностроительную, станкостроительную, химическую, нефтехимическую, радиотехническую и др.

Свойства текстолита. Листовой текстолит – легкий, прочный, эластичный и устойчивый к возгоранию материал, относящийся к категории нетоксичных. Обрабатывать его можно на обычных станках: токарных, шлифовальных, сверлильных. Изготавливаемые из текстолита детали не требуют окраски и отличаются низким коэффициентом истирания, бесшумной работой и длительным сроком службы, превосходящим бронзовые изделия в несколько раз. Лист текстолита отлично справляется с функцией диэлектрика, ограждая конструкции от электрического тока. Текстолит не утрачивает своих свойств в температурном диапазоне от -65 С до +105 °С и может эксплуатироваться как в воде, так и в агрессивных средах (бензин, масло).

Марки текстолита. Текстолит производится в виде плит или стержней и классифицируется на электротехнический (марки А и Б) и конструкционный (марки ПТК и ПТ). Состав листового текстолита этих марок идентичен (хлопчатобумажная ткань с пропиткой фенолоформальдегидной смолой), как и класс нагревостойкости (+105 °С).

Электротехнический текстолит марки А (ГОСТ 2910-74, ТУ 05758799-014-96) используется как изоляционный материал. Листы текстолита выпускаются толщиной 0,5 – 200 мм и имеют размеры (450 – 980)×(1000 – 2480) мм. Электротехнический текстолит предназначен для работы в трансформаторном масле и на открытом воздухе в условиях нормальной относительной влажности (до 75 %), при температуре 15 – 35 °С и частоте тока 50 Гц.

Поделочный текстолит конструкционный ПТК (ГОСТ 5-78) изготавливается в листах толщиной 0,5 – 200 мм и размерами (450 – 980)×(600 – 1980) мм. Текстолит листовой этой марки широко применяется при изготовлении шестерен червячных колес, роликов, втулок и подшипников скольжения.

На более низкую нагрузку рассчитан поделочный текстолит ПТ (ГОСТ 5-78), имеющий ту же сферу применения. Может также использоваться как амортизационная прокладка. Толщина листов текстолита этой марки – 0,5-70,0 мм, а размеры – (450 – 980) × (600 – 1980) мм.

Текстолитовый стержень 1 кл. и 2 кл. (ГОСТ-5385-74), изготавливаемый методом намотки с основой из хлопчатобумажной ткани с термореактивным связующим. Стержень электротехнический предназначен для работы в трансформаторном масле и на открытом воздухе в условиях нормальной относ Текстолит

Текстолит представляет собой наиболее востребованный в настоящее время пластик, который применяется в различных областях промышленного хозяйства. Собственно, по структуре материал есть ни что иное, как слоистая

искусственная материя, в основе которой связующее вещество и, соответственно, наполнитель. В роли последнего зачастую выступают некоторые разновидности тканей, от свойств и особенностей которых зависят и характеристики текстолита. Как правило, для этой цели используют такие материалы, как вискоза, бязь, миткаль, полиамид, а также некоторые другие. Промышленностью производится текстолит в виде листов и круглых прутков различных размеров. Внешний вид выпускаемых материалов показан на рисунке 13.4.

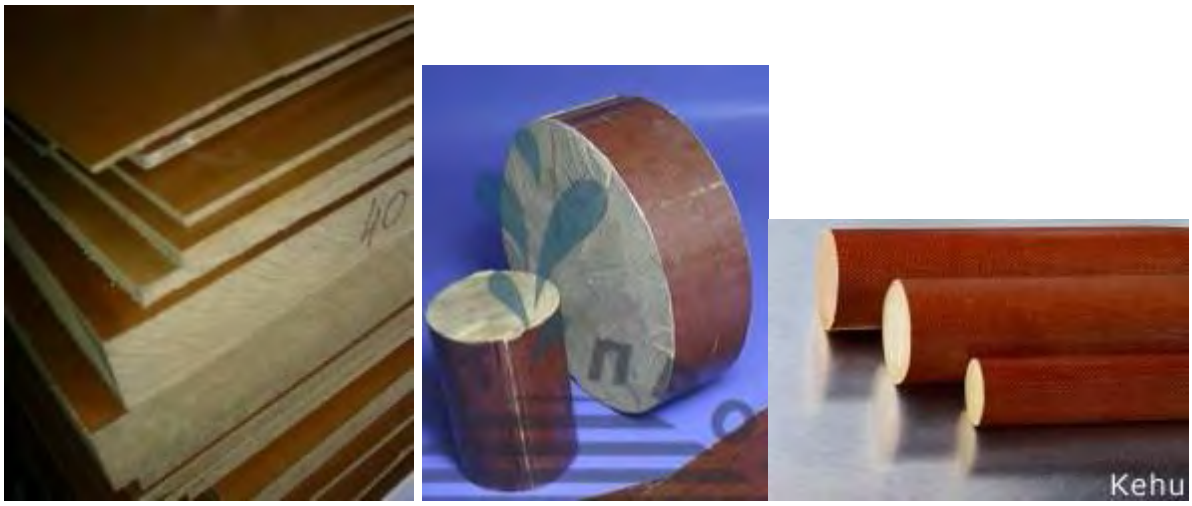


Рисунок 13.4 – Внешний вид производимых материалов текстолита

Что касаемо связующего состава, то он также может быть представлен различными составами. В качестве этого компонента в основном используются синтетические смолы, термореактивные, а также так называемые термопласты. Зачастую для этой цели привлекаются различные неорганические композиции, в основе которых можно найти щелочные металлы.

Текстолит как материал обладает целым рядом отличных свойств, в числе которых небольшая общая плотность, маленький коэффициент трения, достаточно высокая механическая прочность, а также простота обработки.

Если говорить о необходимых условиях эксплуатации, то материал сохраняет свои особенности при температуре от -40 ºС до порядка +105 ºС. Влажность воздуха при этом не должна превышать допустимого предела. В качестве рабочих сред выступают трансформаторное масло, а также воздух.

Текстолит – это более чем востребованный материал, который используют во многих отраслях современной промышленности. Различные типы данного материала привлекают в качестве радиотехнического, конструкционного, теплозащитного, электроизоляционного и фрикционного средства. Текстоли́т – электроизоляционный конструкционный материал, применяемый для производства подшипников скольжения, шестерён и других деталей, а также в электро- и радиотехнике.

Представляет собой слоистый пластик на основе ткани из волокон и полимерного связующего вещества (например, бакелита, полиэфирной смолы,

эпоксидной смолы). Текстолит на основе стеклоткани называется стеклотекстолитом или стеклопластиком. Стеклотекстолит превосходит текстолит по ряду свойств: термостойкость от 140 до 180 °С против 105 – 125 °С у текстолита; удельное сопротивление – 1011 Ом·м против 107 Ом·м; тангенс угла потерь – 0,02 против 0,07. Листовой стеклотекстолит, покрытый медной фольгой, служит основой для изготовления заготовок печатных плат.

Текстолит изготавливается следующих марок:

- ПТ (поделочный текстолит);
- ПТК (поделочный текстолит конструкционный);
- ПТМ (поделочный текстолит стойкий к трансформаторному маслу);
- марки А и Б (текстолит электротехнический);
- ПТН;
- ПТГ и т. д.

Текстолит выпускается в виде плит, стержней и втулок.

Асботекстолит – пластик на основе асбестового картона со связующим – фенол-форм альдегидной смолой. Этот пластик применяют в тех случаях, когда требуется повышенная теплостойкость. Процесс производства асботекстолита принципиально аналогичен процессу производства текстолита, отличаясь от него только режимом прессования. Физико-механические свойства слоистых пластиков даны в таблице 13.2.

Высокая механическая прочность, атмосферостойкость, очень хорошие декоративные свойства, большие размеры листов позволяют с успехом применять слоистые пластики в автомобилестроении для отделки кузовов.

13.4.1 Слоистые стеклопластики

Стеклопластики. Пластмассы, имеющие в качестве наполнителя стекловолокно, называются стеклопластиками. Стеклопластики являются самыми распространенными композиционными материалами благодаря дешевизне и общедоступности стеклянных волокон.

Однонаправленные стеклопластики обладают высоким комплексом свойств в направлении укладки волокон. Прочность по абсолютной величине превышает прочность типовых термоупрочняемих сплавов и конструкционных легированных сталей. В поперечном к волокну направлении свойства стеклопластиков значительно (в 30–40 раз) ниже и определяются только свойствами связующего.

Перекрестно армированные стеклопластики с равным расположением слоёв различной ориентировки изотропны по своим свойствам. Но уровень прочности и модуля упругости в 2 – 3 раза ниже, чем у однонаправленных стеклопластиков.

Хорошим сочетанием свойств обладает стеклопластик, в котором в качестве армирующего элемента применяют стеклоткани.

Стеклопластики находят широкое применение в разнообразных областях промышленности.

В химическом машиностроении из полиэфирных и эпоксидных стеклопластиков изготавливают трубопроводы, воздуховоды и емкости. Промышленностью освоены изделия следующих размеров: трубы диаметром 50–1050 мм и толщиной стенки 4–20 мм; воздуховоды диаметром 50 – 1500 мм с толщиной стенки 3 – 6,5 мм; ёмкости объемом до 500 $м^3$, диаметром до 3500 мм, длиной до 1100 мм. Сроки службы конструкций из стеклопластиков в ряде случаев превышают сроки службы аналогичных узлов из металлов в 5 – 10 раз, благодаря высокой стойкости во многих жидких и газовых средах химических производств. Указанные типы узлов изготавливаются методами контактного формования и намотки.

В приборостроении стеклопластики применяются для изготовления каркасов, панелей, печатных плат; корпусных деталей.

В транспортном машиностроении стеклопластики применяют для обшивки вагонов, контейнеров, кабин и элементов силового набора (стрингеры, шпангоуты).

В судостроении стеклопластики нашли применение для корпусов лодок, катеров, траулеров, резервуаров для перевозки сжиженных газов, жидких продуктов. Основным методом изготовления изделий является контактное формование ввиду малых объёмов производства одинаковых деталей.

Для изготовления изделий из стеклопластиков методом намотки про мышленностью выпускаются стекловолокна и виде непрерывных жгутов (ровнгов), состоящих из прядей комплексных нитей.

Тканые армирующие материалы получают путем текстильной переработки крученой комплексной нити, «жгута» пряжи или ровницы. Для текстильной переработки используются стекловолокна диаметром 3 – 11 мкм. Тканые армирующие материалы технологичны, удобны при изготовлении крупногабаритных изделий, в образованных имя слоистых пакетах достигается высокое содержание арматуры. В основном промышленностью выпускаются ткани полотняного и сатинового переплетения.

Толстостенные изделия, если при этом необходимо обеспечить высокую межслойную прочность, получают из заготовок объемного плетения или трехмерного армирования.

Рулонные нетканые армирующие материалы, называемые холстами, представляют собой неориентированные наполнители из непрерывных или штапельных стекловолокон, скрепленных между собой связующим (жесткие холсты) или механическим прошиванием стеклянными нитями (мягкие холсты).

Жесткие холсты из рубленых нитей применяются для изготовления методами контактного и вакуумного формования крупногабаритных стекло-пластиковых изделий, мягкие – в основном для изготовления изделий методом прессования.

Стекловолокно придает изделию ряд ценных физико-механических свойств. Например, предел прочности отвержденной полиэфирной смолы при растяжении составляет 50 $МН/м^2$ (500 $кг/см^2$), при изгибе 100 $МН/м^2$ (1000 $кг/см^2$), а предел прочности отвержденной полиэфирной смолы, армированной

стекловолокном, в среднем соответственно равен 250 и 270 МН/м^2 (2500 и 2700 кг/см^2).

Важнейшим свойством стекловолокна является его высокая прочность, в несколько раз превышающая прочность природных и синтетических волокон, высокие диэлектрические свойства, негорючесть, биостойкость, химическая стойкость и теплостойкость. Сочетание высоких прочностных свойств с малой плотностью обеспечило стеклопластикам широкое применение в качестве конструкционных, гидроизоляционных, электроизоляционных и других материалов, отвечающих повышенным требованиям и заменяющих сталь, цветные металлы и дерево.

Технологические процессы производства стеклопластиков разнообразны и зависят от типа стекловолокнистых наполнителей и связующего. При производстве стеклопластиков наиболее часто применяется волокно толщиной 7 – 9 мк. Стекловолокно, полученное из бесщелочного стекла, и стеклопластики на его основе обладают хорошими диэлектрическими свойствами.

В качестве связующего при изготовлении стеклопластиков получили применение смолы спирто- и водорастворимые фенол-формальдегидные с различными модификаторами (например смолы БФ-3, БФ-7). На этом связующем методом горячего прессования изготовляются стеклотекстолиты и другие изделия.

Реже используют в качестве связующего мочевинно-формаль-дегидные и меламиноформальдегидные смолы, причем последние обладают значительно более высокими характеристиками по сравнению с мочевинно-формальдегидными.

Кремнийорганические смолы применяют в качестве связующих для высококачественных стеклопластиков, предназначенных для продолжительной работы при температуре 200 °С без потери прочностных и электроизоляционных свойств.

Наибольшее распространение в качестве связующего в настоящее время получили ненасыщенные полиэфирные и эпоксидные смолы, отверждающиеся при воздействии тепла и комнатной температуры под небольшим давлением 0,1–0,3 МН/м^2 (1–3 кГ/см^2). В некоторых случаях для отверждения смол не требуется повышенное давление. Эти свойства смол позволили упростить оборудование и технологию производства стеклопластиков.

Полиэфирные и эпоксидные смолы характеризуются хорошей смачивающей способностью и адгезией к стекловолокну, незначительной усадкой при отверждении, что исключает образование трещин, хорошей водостойкостью и атмосферостойкостью, коррозионной стойкостью и жесткостью.

Эпоксидные смолы применяют для изготовления стеклотекстолита лучших сортов, а также для стеклопластиков с повышенными свойствами.

Стеклопластики на связующем из эпоксидной смолы обладают повышенными статической и динамической прочностью. Хорошая совместимость эпоксидных смол с другими полимерами дает возможность

улучшать те или иные технологические и физико-механические свойства стеклопластиков.

Технология изготовления слоистых стеклопластиков. В настоящее время освоено много технологических методов изготовления стеклопластиков. Выбор того или иного технологического метода зависит главным образом от вида связующей смолы, а также от вида стекловолокнистого наполнителя, конфигурации изделий и требований, предъявляемых к ним.

Рассмотрим наиболее распространенные технологические процессы.

Метод горячего отверждения. Стеклотекстолит изготовляют из стеклоткани, пропитанной различного рода смолами полимеризационного или поликонденсационного типа. Процесс изготовления стеклотекстолита мало отличается от процесса изготовления текстолита (см. раздел «Слоистые пластики»).

На основе фенол-формальдегидных смол» модифицированных поливинилбутиралем (БФ-3, БФ-7, БФ-8) и стеклоткани АСТТ(б), производят стеклотскстолиты КАСТ и ВФТ. Известны также стеклотекстолиты СТЭР и ЭФ, изготовленные на основе эпоксидно-фенольной смолы и имеющие повышенную прочность по сравнению со стеклотекстолитом КАСТ. Стеклотекстолиты СТК-41 производимые на кремнийорганических смолах, совмещенных с эпоксидными смолами, обладают повышенной теплостойкостью, позволяющей использовать эти стеклотекстолиты при температурах до 180°С.

Оптимальное содержание смолы в текстолите составляет 28 – 33 %. Листы стеклотекстолита выпускаются следующих размеров: длина до 2,5 м, ширина до 1 м, толщина 0,5 – 15 мм.

Техническая характеристика стеклотекстолита КАСТ и ВФТ приводится в таблице 13.4.

Глакрезит – вид стеклопластика, изготовляемый из дешевых стекломатов на основе грубого волокна щелочного состава, пропитываемых водной эмульсией крезолформальдегидной смолы, в которую добавляют гипс. Полученные заготовки подвергают горячему прессованию при давлении 1 МН/м^2 (10 кГ/см^2) и температуре 140–150 °С

Таблица 13.4 – Физико-механические свойства стеклотекстолитов КАСТ и ВФТ

Показатели	Стеклотекстолит	
	КАСТ	ВФТ
Плотность, в г/см^3	1,7 – 1,85	1,7 – 1,80
Модуль упругости, МН/м^2	20 000	22 000
Предел прочности: при растяжении, МН/м^2	320	400
при сжатии в продольном направлении МН/м^2	100–120	170
при статическом изгибе, МН/м^2	126,5	337,5
при скалывании в продольном направлении МН/м^2	15–17	26
Удельная ударная вязкость в кДж/м^2	55–40	105
Теплостойкость по Мартенсу, °С .	250	240
Водопоглощение за 24 ч, %	0,08–1,5	1,15

Листы глакрезита выпускаются толщиной 3 – 3,5 мм, длина и ширина их зависит от габаритных размеров пресса. Глакрезит обладает по сравнению с текстолитом невысокими механическими свойствами, но его достоинством является дешевизна и недифицитность исходного сырья.

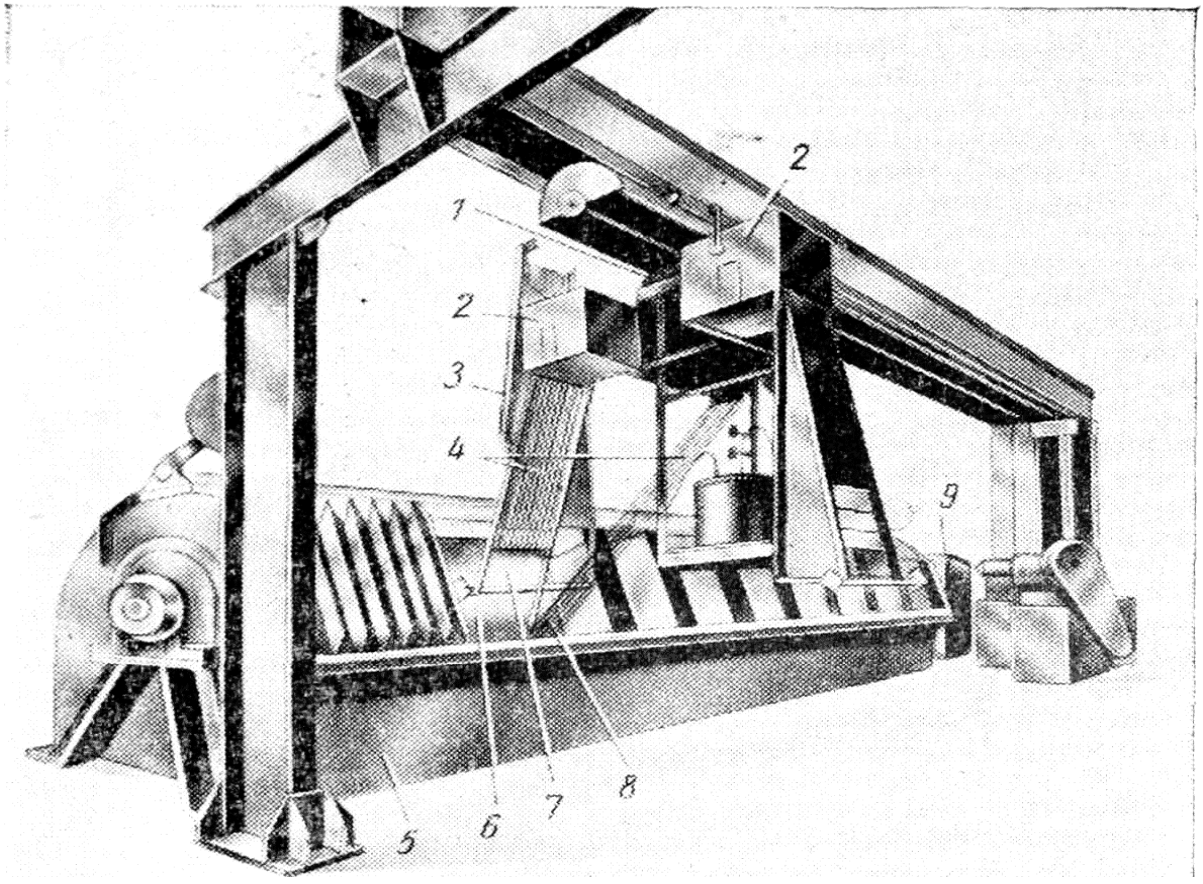
Материал СВАМ разработан в лаборатории анизотропных структур Института физической химии АН РФ. В листе стеклопластика СВАМ, называемом шпоном, стеклянные нити расположены параллельно и склеены между собой связующим, поэтому прочность изделий из стеклошпона очень велика в одном направлении (по волокну) и мала в перпендикулярном направлении (по смоляной связке).

Вследствие этого свойства стеклопластик и назван СВАМ (т. е. стекловолокнистый анизотропный материал). Связующими смолами для стеклопластиков СВАМ служат такие же смолы, что и для обычных стеклопластиков. Содержание связующего в шпоне составляет 22 – 26 %.

Процесс производства стеклопластиков СВАМ имеет некоторые существенные достоинства:

1) отсутствует текстильная переработка;

2) достигается высокая производительность вследствие использования волокна большого диаметра (10 – 20 м/с);



1 – передвижная каретка, 2 – электропечь, 3 – питатель для подачи стеклянных шариков, 4 – стеклянные волокна, 5 – кожух барабана, 6–наматывающий барабан, 7 – пульверизаторы для нанесения связующего, 8 – стекло-шпон, 9 – привод барабана

Рисунок 13.5 – Установка для производства стеклошпона СВАМ

3) улучшено сцепление волокна со связующим, так как не используется замасливатель;

4) достигается высокая однородность материала вследствие равномерного распределения волокна и связующего;

5) обеспечиваются высокие прочностные показатели изделий. Установка для производства стеклошпона (рисунок 13.5) состоит из электропечи и наматывающего барабана.

При одновременном вращении наматывающего барабана и передвижении каретки с электропечью происходит вытягивание стеклянных волокон из фильеров печи. Эти волокна располагаются на барабане параллельными витками, покрывая всю его поверхность. Когда каретка достигает края барабана, ей сообщается движение в обратном направлении, при котором поверх первого слоя волокон наносится второй, после чего направление движения каретки опять меняется и т. д.

Одновременно с намоткой волокон на барабан происходит их пропитка связующим, непрерывно подаваемым из пульверизатора, укрепленного на каретке. После намотки на барабан требуемого числа слоев волокон образуется проклеенный связующим однонаправленный стеклошпон.

Стеклошпон разрезают по образующей барабана, снимают и подвергают сушке. Листы шпона, нарезанные по заданному размеру, складывают и прессуют в гидравлических прессах при температуре 150 – 160 °С, получая таким образом стеклофанеру. Материал АГ-4 выпускается двух марок АГ-4В и АГ-4С. Ма-АГ-4В представляет собой отрезки стекловолокна длиной 10 см, пропитанного модифицированной фенол-формальдегид-ной смолой, материал. АГ-4С – стеклоленты, пропитанные смолой и разрезанные на кусочки длиной 5–10 см. Из материалов АГ-4 путем горячего прессования или литья под давлением получают изделия с очень высокими прочностными свойствами. Изделия из стеклопласта АГ-4 обрабатываются на металлорежущих станках, по обычному режиму механической обработки металла.

Методы формования. Метод контактного формования вследствие простоты и незначительных затрат на организацию производства используется широко для изготовления из стеклопластиков изделий больших размеров.

При контактном формовании применяют простые формы из дерева, гипса, алюминия, пластмасс и т. п. Основным требованием, предъявляемым к формам, является требование ровной, гладкой, тщательно обработанной поверхности.

В зависимости от требований к поверхности изделий используют позитивные формы, обеспечивающие гладкость и точные очертания внутренней поверхности изделия, и негативные, обеспечивающие гладкость и точные очертания внешней поверхности изделия. При изготовлении изделий сложной конфигурации, таких как кузова автомобиля, формы делают составными (из нескольких частей).

Для предотвращения прилипания изделия к форме пользуются антиадгезионными (разделительными) средствами. Наиболее простыми средствами являются целлофановые, полиамидные, полиэтиленовые пленки. В случае изготовления изделий сложной конфигурации на поверхность формы в

качестве антиадгезионного слоя наносят кистями или пульверизацией водный раствор поливинилового спирта, который после испарения растворителя образует равномерную тонкую пленку. Частицы пленки, остающиеся на форме после съема изделия и на изделии, легко смываются теплой водой.

На подготовленную форму наносят первый слой полиэфирной смолы с инициатором и ускорителем без стекловолокнистого наполнителя. После желатинизации на этот слой укладывают рубленое волокно и смолу (с инициатором и ускорителем). В случае использования в качестве стеклонаполнителя не рубленого волокна, а стеклоткани или стекломата на желатинизированный слой смолы наносят еще слой смолы (с инициатором и ускорителем), затем укладывают предварительно раскроенный стекломат или стеклоткань и производят укатку материала стальными рифлеными или резиновыми валиками. Укаткой валиками достигают равномерного распределения смолы и главное удаляют воздух, вносимый со смолой.

На первый, укатанный слой, укладывают второй слой из стекломата или стеклоткани и т. д. до получения заданной толщины.

Обычно при изготовлении стеклопластиков методом контактного формования состав применяемого покрытия следующий: смола ПИ-1 100 весовых частей; инициатор - гидроперекись, 3 весовых части и ускоритель – нафтенат кобальта 8 весовых частей.

Инициатор и ускоритель вводят в смолу непосредственно перед ее употреблением. Рекомендуется предварительно смешать; со смолой ускоритель, а затем инициатор, так как смола с ускорителем может длительное время сохраняться без изменения свойств, а смола, смешанная с инициатором, желатинизируется сравнительно быстро.

После введения в смолу ускорителя и инициатора ее нужно переработать в течение 40–80 мин во избежание преждевременного отверждения.

В смолу можно вводить пигментирующие добавки (двуокись титана, литопон, окись хрома и др.), окрашивающие изделие в ровный цвет.

В смолу вводят также и порошкообразные наполнители, повышающие жесткость, твердость и некоторые прочностные показатели. Порошкообразные наполнители снижают стоимость изделия. В качестве таких наполнителей используют мел, тальк, цемент, кварцевую муку, каолин и т. п. В некоторых случаях количество наполнителя достигает 50 % от массы смолы.

При нанесении смолы на вертикальные поверхности для уменьшения ее стекания используют специальные загустители, так называемые тиксотропные наполнители. У нас в качестве тиксотропных наполнителей применяют белую сажу – тонкодисперсный, кристаллогидрат кремневой кислоты, а за рубежом высокодисперсную окись кремния «Аэросил».

При контактном формовании температура окружающего воздуха должна быть не ниже 18 °С.

В таблице 13.4 приводится зависимость скорости желатинизации смолы ПН-1 от количества отверждающих добавок и температуры.

При температуре 80 – 140 °С отверждение смолы достигается в течение 10 – 60 мин в зависимости от толщины и конфигурации изделия. Отверждение

смолы в комнатных условиях - процесс достаточно длительный. Поэтому желательна термообработка изделий при температуре 80 – 100 °С хотя бы в течение 30 – 60 мин. Такая термообработка равноценна отверждению в комнатных условиях в течение нескольких дней.

Таблица 13.5 – Скорость желатинизации смолы ПН-1 в зависимости от количества добавок и температуры

Количество инициатора в % от массы смолы	Количество ускорителя в % от массы смолы	Время желатинизации, мин		
		при 5 °С	при 20 °С	при 30 °С
3	4	291	163	106
3	8	250	148	72
3	12	157	–	60
5	8	200	115	52

Прочность изделий при изготовлении их контактным способом зависит от свойств связующего, но главным образом от свойства стеклонаполнителя. Стеклопластики на основе стеклоткани сатинового переплетения и связующего ПН-1 имеют предел прочности при растяжении 250 – 260 МПа, предел прочности при изгибе 220 – 240 МПа, а стеклопластик на основе стеклохолста и на том же связующем – соответственно 82,5 – 124 МН/м^2 и 123,5 – 176,5 МН/м^2.

По опытным данным наибольшая прочность достигается при содержании в стеклопластике, армированном стеклотканью, 40 – 50 % смолы, а в стеклопластике, армированном стеклохолстом, 60 – 70 % смолы. При меньших количествах смолы не происходит достаточной пропитки стеклонаполнителя смолой.

Изделия подвергают механической обработке – опиливанию, зачистке кромок и т. д., пользуясь для этого инструментами из быстрорежущей стали и твердых сплавов. Стеклопластик можно подвергать фрезерованию, обтачиванию, сверлению на металлообрабатывающих станках.

При контактном формовании следует обращать внимание на технику безопасности и охрану труда рабочих. Полиэфирные смолы содержат в своем составе стирол, вызывающий раздражение слизистых оболочек глаз и носа, а при продолжительном соприкосновении с кожей – легкий зуд. Аналогично действует ускоритель – нафтенат кобальта. Гидроперекись (инициатор) также оказывает токсическое действие на организм. Поэтому в помещении должна быть достаточная приточио-вытяжная вентиляция. Работу нужно производить в резиновых перчатках. При случайном попадании инициатора на слизистые оболочки глаз надо немедленно промыть глаза большим количеством воды.

Полиэфирные смолы огнеопасны, поэтому рабочее помещение следует обеспечить необходимым количеством противопожарных средств.

Гидроперекись взрывоопасна при температуре выше 100 °С и при воздействии кислот, поэтому гидроперекись и ускоритель следует вводить в смолу поочередно.

Метод напыления компонентов – связующего и стекловолокна – на форму начали применять недавно. При этом методе по сравнению с контактным

формованием механизируются ручные процессы, резко повышается производительность труда и улучшаются условия труда.

За рубежом имеются машины для напыления различных конструкций, например Коронет (Англия), МАЗ (ФРГ), отличающиеся производительностью, конструкционными особенностями и пр.

Создана передвижная установка для механического нанесения компонентов на форму. Работа на передвижной установке сводится к следующему.

В один из бачков заливают смолу с инициатором, в другой смолу с ускорителем. Через систему блочков и фильер под ножи режущего барабана заправляют стекложгуты. Форсунки, через которые подаются смолы из бачков, устанавливают таким образом, чтобы два потока смолы, выходящие из них, сходились в одной точке, расположенной на расстоянии 250 – 350 мм от режущей головки.

Формы, изготовляемые из дерева, гипса и пр., так же как и для контактного формования, предварительно покрывают антиад-гезиониыми материалами по тому же рецепту, что и при контактном формовании. Процесс начинают с нанесения первого слоя смолы без стеклонаполнителя так называемого поверхностно-глянцевого слоя, который доводят до желатинизации. Затем включают привод режущей головки и производят напыление нарезанного и смоченного стекложгута на поверхность формы. Материал наносят слоями толщиной 15 – 20 мм. Каждый слой после нанесения тщательно прикатывают при помощи специальных роликов.

Для удобства нанесения компонентов форму помещают «а специальном стенде, обеспечивающем установку формы в любом положении. После нанесения таким образом слоя компонентов (нужной толщины) форму с изделием выдерживают несколько часов для некоторого отверждения, чтобы, можно было снять изделие.

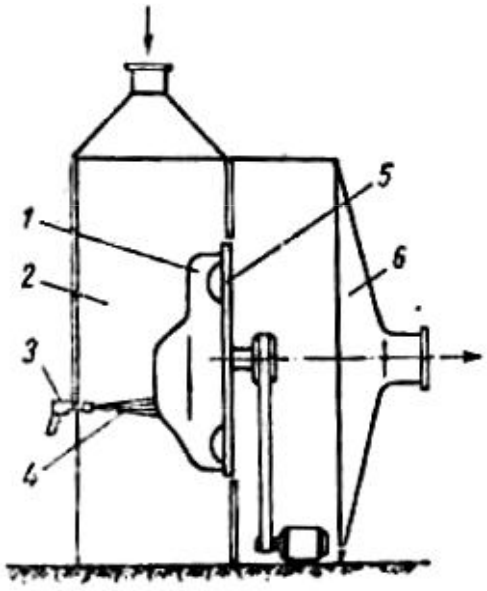
С помощью передвижной установки можно изготовлять крылья, обтекатели, капоты, антикоррозионные покрытия шасси, а также кабины, кузова автобусов, легковых автомобилей и другие изделия. Опыт работы установок на автомобильных заводах показал, что резкого снижения трудоемкости при изготовлении кузовных деталей не удается достигнуть, так как требуется сильно укатывать наносимые слои. Прочность изделий, изготовленных методом напыления, оказалась ниже прочности изделий, сделанных на основе холстов (матов) контактным методом.

На рисунке 13.6 показана схема камеры для напыления стекловолокнистой заготовки кузова легкового автомобиля.

Для окончательного отверждения изделия его подвергают дополнительной термообработке.

Такой метод формования применяют при изготовлении крупногабаритных деталей.

Изготовление заготовки детали происходит в такой последовательности.



1 – напыляемый кузов автомобиля, 2 – камера, 3 – пистолет-распылитель, 4– напыляемый материал; 5– вращающийся диск формы, 6 – отсасывающий вентилятор

Рисунок 13.6 – Схема камеры для напыления стекловолокнистой заготовки кузова автомобиля

На металлическую форму, смонтированную на круглой вращающейся платформе, наносят антиадгезионную смазку. На форму при помощи специального аппарата напыляют рубленое стекловолокно и полиэфирную смолу. Регулируя число оборотов вращающейся формы, получают нужной толщины заготовку, которую пропитывают смолой под разрежением и затем прессуют при низком удельном давлении.

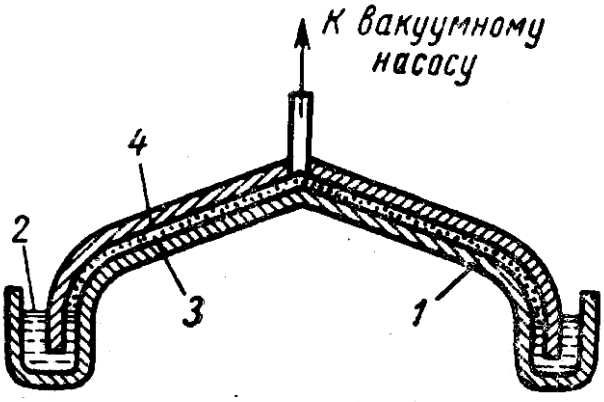
Формование при помощи резинового мешка производят таким образом.

После укладки и пропитки, стекловолокнистого материала в основную форму опускают подвижную плиту с прикрепленным к ней резиновым мешком и закрепляют ее на форме зажимами. Затем сжатым воздухом под давлением 0,1 – 0,3 МН/м^2 (1 – 3 кГ/см^2) от компрессора мешок раздувают, вследствие чего стенки мешка оказывают равномерное давление на стенки формуемого стекловолокнистого изделия, уплотняют его, удаляя воздух.

Формование методом вакуумного всасывания устраняет операцию пропитки стеклонаполнителя связующим и удаления воздуха.

Стеклянную ткань или мат помещают между двумя легкими жесткими частями формы (рисунок 13.7). В нижнюю корытообазную часть формы заливается связующее. Верхняя часть формы при помощи штуцера соединена с вакуумным насосом. При отсосе воздуха смола через зазоры между частями формы засасывается в ее полость и пропитывает стекловолокнистый наполнитель.

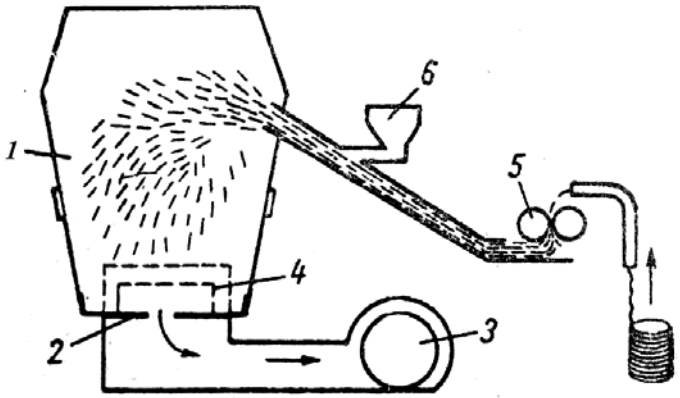
Изделия, вследствие контакта со стенками формы, имеют гладкую поверхность. Этот метод пропитывания наполнителя целесообразно использовать при формовании крупногабаритных изделии.



1 – жесткая матрица, *2* – корыто со связующим, *3* – стекловолокнистый наполнитель, *4* – жесткий пуансон

Рисунок 13.7 – Схема установки для формования методом вакуумного всасывания

Предварительное формование методом насасывания стекловолокнистой заготовки производят на специальных машинах. Заготовка имеет ту же форму, что и прессуемое изделие. На заготовку наносят связующее, после чего заготовку подвергают прессованию. Таким образом получают изделия любой конфигурации. Схема установки для предварительного формования показана на рисунок 13.8. Предварительное формование можно производить в водной среде.



1 – камера, *2* – вращающийся стол, *3* – вентилятор, *4* – форма, *5* – устройство для нарезки нитей, 6 – воронка

Рисунок 13.8 – Схема установки для предварительного формования методом насасывания

Для этого в пульпу, содержащую отрезки стеклянных волокон, вводят смоляную эмульсию, осаждающуюся на волокнах

Затем волокна насасывают с помощью разрежения на перфорированную форму, при этом вода удаляется с помощью вакуумного насоса, а потом заготовку окончательно высушивают, пропитывают смолой, прессуют или отверждают при термообработке.

Тот же способ предварительного формования может быть осуществлен без ввода в пульпу эмульсии, а путем смещения стеклянного волокна с целлюлозным волокном. В этом случае целлюлозное волокно, переплетаясь в силу присущего ему свойства свойлачивания, образует при насасывании на перфорированную форму стекло-целлюлозную заготовку. Дальнейшие операции по получению из заготовки изделия аналогичны описанным выше.

13.5 Армированные пластики

Армированные пластики – пластмассы, содержащие в качестве упрочняющего наполнителя волокнистые материалы. Армирование повышает механическую прочность и теплостойкость полимеров, снижает их ползучесть и придает им некоторые специфические свойства (теплозащитные, радиотехнические и др.).

Армируют трехмерные и линейные полимеры. Армирование феноло-формальдегидных, меламина-формальдегидных, кремнийорганических полимеров, ненасыщенных гетероцепных полиэфиров позволяет улучшить их механические свойства, особенно ударную вязкость. С этой же целью армируют термостойкие полимеры с гетерециклами в основной цепи (полиимиды, полибензоимидазолы, полиамидоимиды и др.). Армирование термопластов (полиэтилена, фторопластов, поливинилхлорида, полиамидов, полистирола и др.) резко снижает их ползучесть.

В качестве армирующих наполнителей используют элементарные волокна, пряди, жгуты, нити, ткани различной структуры, войлокоподобные материалы (холсты, маты), бумагу, шпоны.

В зависимости от природы наполнителя различают следующие армированные пластики: стеклопластики (наполнители – стекловолокнистые материалы); текстолита (ткани различной структуры); асбопластики (асбоволокнистые материалы); древесно-слоистые пластики (древесный шпон); бумага; пластики на основе химических волокон.

При текстильной переработке и превращении в бумагу, маты и холсты прочность исходных элементарных волокон и нитей снижается из-за частичного разрушения, уменьшается также степень использования их прочности вследствие неодновременного нагружения материала при работе. Высокопрочные армированные пластики получаются в том случае, если удлинение при разрушении связующего больше или равно удлинению при разрыве наполнителя; при этом «используется» вся прочность последнего. Это условие соблюдается для стекло- и асбопластиков, пластиков на основе борных волокон, углепластиков и не выдерживается в случае хлопчатобумажных и синтетических волокнистых наполнителей и связующих, имеющих жесткую трехмерную структуру. Распределение напряжений между компонентами нагруженного армированного пластика в первом приближении можно считать пропорциональным модулям упругости наполнителя и связующего. Кроме того, для получения пластика с максимальной прочностью наполнитель должен иметь в сечении форму, обеспечивающую лучшее заполнение объема пластика при наиболее полном смачивании его полимером. Наибольшей термостойкостью и способностью длительно работать при повышенных температурах обладают: наполнители на основе неорганических волокон. Особенно велика термостойкость кварцевых, кремнеземных, асбестовых, угольных и графитовых волокон, нитевидных кристаллов – окислов, нитридов, карбидов некоторых» металлов. Наполнители из кварцевых, кремнеземных, алюмоборосиликатпых волокон лучшие диэлектрики, они сохраняют

стабильность диэлектрических свойств в условиях действия повышенной температуры и влажности.

К армирующим наполнителям, применяемым в теплозащитных материалах, предъявляют требования повышенной эрозионной стойкости, малой теплопроводности и большой вязкости расплава, образующегося при действии очень больших тепловых потоков. В этом отношении лучшими являются наполнители на основе асбестовых, кремнеземных, алюмосиликатных, угольных и графитовых волокон.

Температура длительной эксплуатации для пластиков на основе неорганических наполнителей (до 350 – 400 °С) определяется термостойкостью связующего, а для пластиков с наполнителями из природных органических материалов – термостойкостью последних, которая обычно не более 200 °С.

Прочность связи полимера с наполнителем определяется: смачивающей или пропитывающей способностью связующего по отношению к волокну; адгезией связующего к волокну, усадкой при отверждении; отношением температурного коэффициента линейного расширения волокна и полимера. Высокая смачивающая или пропитывающая способность связующего по отношению к наполнителю создает условия для хорошего контакта между полимером и волокном.

В этом случае исключается появление на поверхности раздела волокно – полимер пустот и газовых включений, вызывающих концентрацию напряжений.

При отверждении связующего вокруг волокон и по поверхности раздела волокно - полимер развиваются напряжения вследствие разности температурных коэффициентов расширения наполнителя и связующего, а также в результате усадки последнего при отверждении. Эти напряжения в ряде случаев достигают значительных размеров. При использовании в качестве наполнителя короткого волокна напряжения сравнительно невелики. Незначительные напряжения могут увеличивать прочность связи волокно – связующее; при больших напряжениях в результате сдвига возможно появление расслоений, трещин и даже разрушение волокна. Увеличению прочности связи волокно – связующее способствует также специальная подготовка поверхности волокна: удаление замасливателя, термохимия, обработка, удаление воска и жира, обработка природного волокна и др.

Свойства армированных пластиков. Свойства армированных пластиков зависят от входящих в его состав компонентов и технологии переработки. Наличие армирующего наполнителя обусловливает структурную анизотропию армированных пластиков, с которой в металлах обычно не считаются. Эта анизотропия свойств наиболее четко выражена у слоистых пластиков и в изделиях из них, а также у материалов, получаемых методом намотки элементарного волокна, пряди, жгута или нити. У изделий, получаемых из волокнитов, анизотропия практически отсутствует. Вследствие особенностей строения армированных пластиков их свойства при сжатии и растяжении заметно отличаются, особенно у текстолитов. Практически это отличие

отсутствует у волокнитов. Наибольшую прочность при статическом изгибе имеют стекло- н асбопластики.

Длительная прочность армированных пластиков зависит от химич. структуры и физико-механич. свойств связующего. При использовании армирующего наполнители из синтетич. волокон длительная прочность пластика и его ползучесть определяются также поведением наполнителя. В силу анизотропии армированных пластиков ползучесть их зависит от направления армирующих элементов.

Усталостная прочность армированных пластиков ниже, чем у металлов. Это объясняется гетерогенной структурой пластиков, предопределяющей наличие дефектов, которые снижают этот показатель. Усталостная прочность армированных пластиков уменьшается при повышении температуры и влажности окружающей среды, а также при наличии концентраторов напряжений. Однако прочность конструктивных элементов, работающих в условиях переменных нагрузок, зависит не только от их предела усталости, но и от демпфирующей способности материала. Для армированных пластиков демпфирующая способность значительно выше, чем для металлов. Благодаря низкой теплопроводности большинства пластиков они могут кратковременно работать при их нагреве до темп-ры значит, более высокой, чем температура деструкции входящих в пластик компонентов.

На механические свойства армированных пластиков существенно влияют условия эксплуатации (температура, влажность, среда, облучение и др. факторы). Свойства армированных пластиков при длительном влиянии окружающей среды изменяются меньше, чем у металлов. Однако механические свойства армированных пластиков значительно более чувствительны к изменениям внешних условий, особенно к колебаниям влажности и температуры среды. Наиболее сильно подвержены воздействию влаги пластики с органическим наполнителем, влаго- и водопоглощение которых значительно больше, чем у стекло- и асбопластиков. Механич. свойства пластиков обычно ухудшаются с повышением температуры, хотя для пластиков на основе некоторых связующих в начале действия повышенных температур прочность растет вследствие дальнейшего структурирования связующего. При понижении температуры эксплуатации до –200 °С для большинства армированных пластиков наблюдается повышение основных показателей прочности армированных пластиков на основе природных и синтетических, а также стеклянных и асбестовых волокон являются хорошими диэлектриками.

Лучшими электроизоляционными и радиотехнические свойствами обладают гетинаксы и стеклопластики. Значительно ниже электроизоляционные свойства у пластиков на основе природных волокон, древесно-слоистых и асбопластиков.

Наиболее стабильными электроизоляционными свойствами в условиях повышенной влажности и температуры обладают стеклопластики, особенно на основе кремнийорганических полимеров и полимеров с гетероциклами в основной цепи.

Армированные пластики особенно слоистые, обладают анизотропией теплофизических свойств. Термическое расширение слоистых пластиков перпендикулярно слоям обычно больше, чем вдоль слоев. Теплопроводность армированных пластиков зависит не только от расположения и содержания наполнителя, но и от наличия пор. При воздействии очень высоких температур и больших тепловых потоков армированных пластиков подвергаются абляции, значение которой определяется типом связующего и наполнителя. Некоторые из армированных пластиков (текстолит, древесные пластики) обладают хорошими антифрикционными свойствами; асбопластики имеют хорошие фрикционные свойства (коэффициент трения без смазки 0,3 – 0,4).

Области применения армированных пластиков. Широкий диапазон механических, электроизоляционных, теплофизических и специальных свойств армированных пластиков и разнообразные технологические возможности переработки явились причиной применения их в различных отраслях народного хозяйства.

Технология изготовления армированных пластиков. Метод производства армированных пластиков в значительной мере определяется видом наполнителя, а технологические параметры переработки (давление, температура и время прессования) – типом связующего. При изготовлении волокнитов наполнитель смешивают со смолой и др. ингредиентами; полученную композицию высушивают и после этого перерабатывают в изделия прессованием или литьем под давлением 5 – 200 МН/м^2 (50 – 2000 кгс/см^2). Производство слоистых пластиков (текстолитов, гетинакса, древесно-слоистых пластиков) состоит из следующих операций: пропитка («лакировка») наполнителя, высушивание пропитанного наполнителя, сборка «пакета» из нескольких листов наполнителя или намотка наполнителя на какую-либо оправку, прессование или формование листовых материалов и изделий и последующая термообработка.

В производстве волокнитов и слоистых пластиков для равномерной пропитки наполнителя используют растворы, водные эмульсии, расплавы полимеров или жидкие полимеры. В последних двух случаях операция высушивания пропитанного наполнителя исключается. При наличии растворителей процесс усложняется из-за трудности удаления их из наполнителя; большое же содержание растворителя в материале может привести к появлению в готовом изделии вздутий и трещин. При использовании войлокоподобных наполнителей могут быть применены сухие смолы или жидкие связующие, не содержащие инертных растворителей. В атом случае вначале формуют не изделие, а заготовку, вводя сухое связующее на стадии формования или пропитывая заготовку жидким связующим. Армированные пластики в виде листов или изделий изготовляют на гидравлических прессах, специальных установках непрерывного формования, центробежным методом или др. способами. Крупногабаритные изделия из армированных пластиков изготовляют прессованием на гидравлических прессах при давлениях 1–20 МН/м^2 (10 – 200 кгс/см^2), намоткой, методом вакуумформования (0,06 – 0,1 МН/м^2, или 0,6 – 1 кгс/см^2), способом

пресскамеры (0,15 – 0,5 МН/м^2, или 1,5 –5 кгс/см^2) и автоклавным методом (0,5 – 2,5 МН/м^2, или 5 – 25 кгс/см^2). Выбор способа формования определяется преимущественно типом связующего, а также габаритами изделия и количеством выпускаемых изделий.

Намотка. Одним из самых распространенных и совершенных процессов изготовления высокопрочных армированных оболочек является процесс непрерывной намотки. При этом методе лента, образованная системой нитей или сформированная из ткани, пропитывается полимерным связующим, подается на вращающуюся оправку, имеющую конфигурацию внутренней поверхности изделия, и укладывается в ней в различных направлениях. После получения необходимой толщины и структуры материала производится отверждение и удаление оправки. Метод непрерывной намотки позволяет получать оболочки вращения.

Применение тканых лент из различных волокнистых материалов при намотке изделий цилиндрической формы позволяет располагать слои армирующего материала не только параллельно, но и под различными углами к оси изделия.

Волокнистый армирующий материал перед формованием предварительно пропитывают связующим за счет применения растворителей для регулирования вязкости связующего в процессе пропитки. Особенно эффективно применение предварительно пропитанных полотен стекло-, углетканей и лент.

При использовании «сухого» метода намотки улучшаются условия и культура производства, повышается производительность процесса намотки в 1,5 – 2 раза, появляется возможность использования практически любого связующего: эпоксидного, эпоксидно-фенольного, фенолформальдегидного, полиимидного.

Способ «мокрой» намотки отличается тем, что пропитка армирующего волокнистого материала связующим и намотка на оправку совмещены. Необходимая вязкость связующего в данном случае обеспечивается выбором соответствующей смолы и применением подогрева связующего в пропитывающей ванне. Преимущество способа «мокрой» намотки заключается в более низком контактном давлении формования, что требует оборудования с меньшей мощностью привода и лучшей формуемостью поверхностей изделия. Поэтому способ «мокрой» намотки применяется преимущественно для изготовления крупногабаритных оболочек сложной конфигурации. Для достижения заданных углов армирования применяют намоточные машины с ЧПУ.

В зависимости от способа создания контактного давления формования различают следующие методы намотки: формование методом намотки с технологическим натяжением армирующего волокнистого материала, формование методом локального прижима уплотняющим роликом или с применением того и другого одновременно.

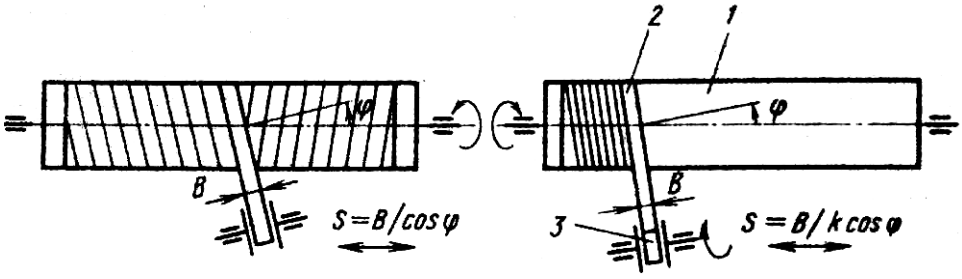
По типу укладки армирующего волокнистого материала в намотанном изделии различают несколько видов намотки, например прямую (окружную) намотку, спиральную, спирально-перекрестную, продольно-поперечную

намотку и др. Независимо от способа намотки технологические стадии и физико-химические процессы образования структуры армированных волокнами композитов мало отличаются. Поэтому технологический цикл формования в зависимости от происходящих процессов разделен на следующие стадия: намотка и получение заготовки изделия, нагрев заготовки па оправке до температуры стеклования связующего, нагрев до температуры, отверждения связующего, выдержка отверждение связующего при постоянной температуре, охлаждение до температуры стеклования и далее до конечной температуры, съем изделия с оправки.

Прямая (окружная) намотка. Ее применяют в тех случаях, когда необходимо получить оболочку, длина которой равна или меньше ширины наматываемой ленты. В качестве армирующего волокнистого материала При прямой намотке используют, как правило, полотна предварительно пропитанных тканей или тканых лент.

Спиральная (тангенциальная, кольцевая) намотка. Сущность метода заключается в том, что сформированную ленту волокнистого материала, пропитанную полимерным связующим (тканая или однонаправленная), укладывают на поверхность оправки по винтовой линии. Витки, образованные непрерывной укладкой ленты, плотно уложены друг к другу (рисунок 13.9, а): или имеют строго постоянный нахлест (рисунок 13.9, б), величина которого связана с числом формуемых одновременно слоев заданной структуры. Для спирально-винтовой намотки возможны два варианта укладки слоев армирующего материала за один проход:

однослойная укладка (рисунок 13.9, а): за один проход формуется слой толщиной, равной толщине одной ленты, подаваемой на оправку, а ленты укладываются строго встык друг к другу;



а б

Рисунок 13.9 – Схема укладки ленты на цилиндрическую оправку при намотке волокна при формировании композиционных цилиндрических оболочек: а – однослойная встык. б – многослойная с нахлестом

многослойная укладка формируется многослойная структура за одни проход раскладывающего устройства; при этом лента укладывается на оправке с нахлестом. (рисунок 13.9, б).

В сочетании с другими видами намотки (особенно со спирально-перекрестной) этот метод используется достаточно широко. Отдельно метод находит применение в тех случаях, когда необходимо провести усиление в

местах, где требуется повышенная кольцевая прочность или жесткость. К таким случаям относятся: упрочнение цилиндрической части металлических сосудов давления, металлических труб различного диаметра, упрочнение артиллерийских стволов, стволов стрелкового оружия и др. Этот метод намотки применяется в основном для изделий цилиндрической формы. Однако возможна намотка изделий на конической оправке с углом конусности < 20° для «мокрого» способа и < 30° для «сухого» способа.

Продольно-кольцевая (продольно-поперечная) намотка - наиболее распространенная технологическая схема продольно-поперечной намотки показана на рисунок 13.10, а.

Вертлюг, на котором по периметру установлены шпули с ленточным наполнителем, вращаясь синхронно с вращением оправки, перемещается при этом вдоль оси оправки, укладывая продольные ленты. Одновременно с раскладывающего устройства спирально-винтовой намоткой укладывается ленточный армирующий материал, фиксирующий ленты продольной укладки. В данном случае намотку полной толщины стенки изделия осуществляют за несколько сложных проходов.

Метод продольно-поперечной намотки, как правило, применяется при «сухом» режиме формования изделий.

Спирально-перекрестная намотка. При этом методе лента армирующего материала заданной ширины укладывается на оправку с подачей S, превышающей ширину ленты в целое число раз. За прямой и обратный ход раскладывающего устройства (полный проход) формируется один спирально-перекрестный виток, закрывающий часть поверхности оправки. При следующем проходе раскладывающего устройства лента укладывается встык к ранее намотанной (рисунок 13.10, в). Процесс ведут до тех пор, пока не будет закрыта вся поверхность оправки и, таким образом, сформирован полный двойной спиральный слой. Для получения заданной толщины стенки формируемого изделия проводят намотку нескольких таких слоев.

Этот метод намотки наиболее распространен; его широко применяют для изготовления изделий, имеющих форму тел вращения с произвольной образующей – цилиндров, конусов, сфер, баллонов давления и др.

Метод имеет большой диапазон возможностей по конструированию различных схем укладки волокнистого армирующего материала в соответствии с действующими нагрузками.

Меняя угол намотки, можно получить различное распределение нагрузок в продольном и окружном направлении, т. е. распределяя армирующий материал вдоль направления действия главных напряжений от действующих нагрузок, можно достигнуть максимального использования прочности исходных волокон в изделиях.

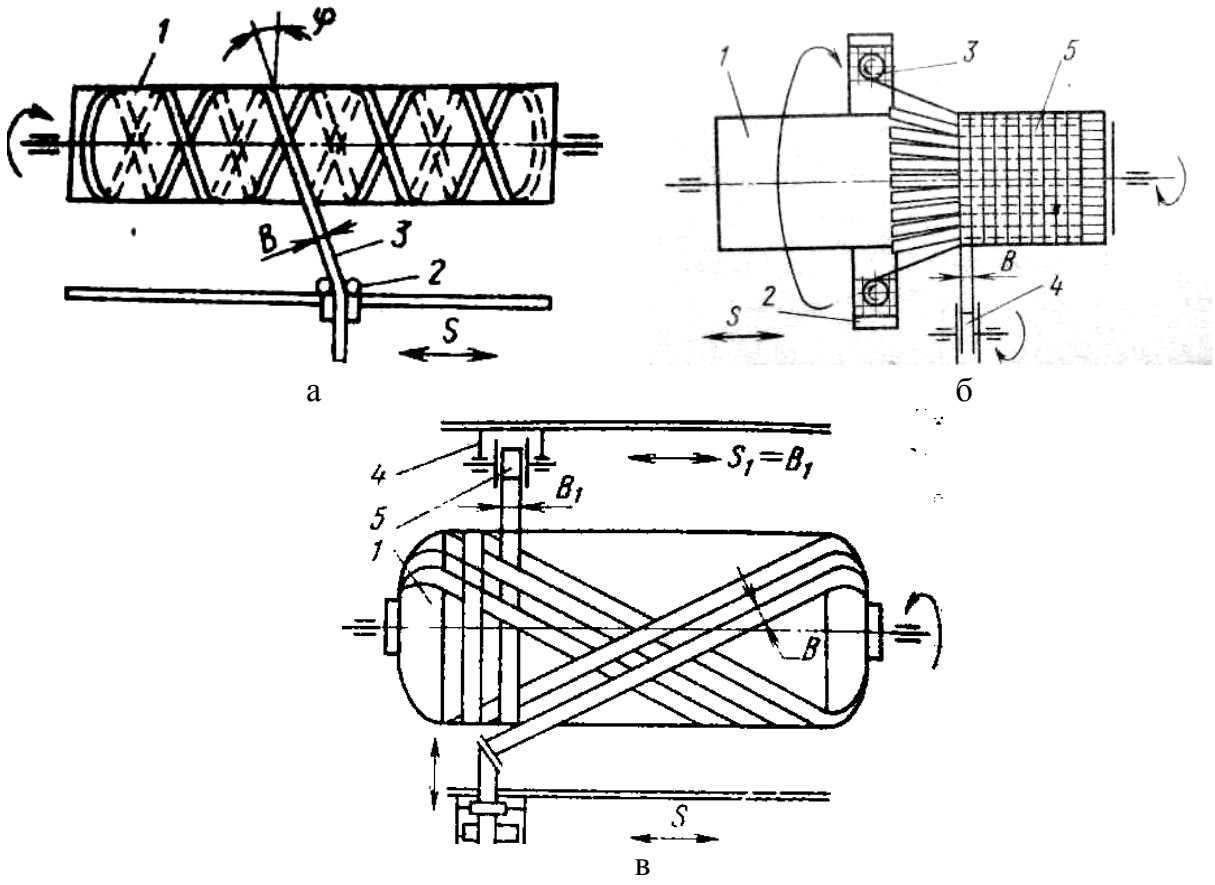


Рисунок 13.10 – Схемы различной намотки армирующих волоков в композиционных оболочках: а – продольно-поперечная намотки: 1 – оправка; 2 – вертлюг катушек продольных лент; 3 – катушка продольной ленты; 4 – катушка кольцевой ленты, 5 – наматываемая оболочка; б – совмещенная спирально-кольцеваяй намотка: 1 – оправка; 2 – суппорт для спиральной намотки; 8 – ленто-пропитывающий тракт спиральных слоев; 4 – суппорт тангенциальной намотки; 5 – катушка для кольцевых слоев; в – спирально-перекрестная намотки: 1 – оправка; 2 – каретка поперечного перемещения катушки; 3 – лента

Совмещенная спирально-кольцевая намотка. Метод заключается в одновременной укладке армирующего материала, сформированного в ленте, на оправку, с двух раскладывающих устройств, движение которых программирование задается вращением оправки (рисунок 13.10, б). Непременным условием данного способа является то, что начало намотки спирально-винтовым и спирально-перекрестным методами и их окончание должно быть осуществлено в одно и то же время.

Метод применяют для изготовления намоткой изделий цилиндрической и конической формы с углом конусности не более 20°.

Древесные пластики. Древесные пластики являются высококачественными заменителями металла, древесины твердых пород и других материалов в деталях и механизмах, применяемых в различных отраслях промышленности. Вследствие высокой механической прочности, низкого коэффициента трения, хорошей износостойкости, высоких диэлектрических свойств, а также доступности основного сырья – древесины –

древесные пластики используются в некоторых областях техники как ценные конструкционные материалы.

Жесткие древесные слоистые пластики представляют собой материал, состоящий из тонких листов лущенной древесины (шпона), пропитанных синтетической смолой и склеенных между собой при высокой температуре и под высоким давлением.

В зависимости от толщины и назначения эти пластики выпускаются в виде плит и тонких листов. Удельная прочность слоистых пластиков (прочность, отнесенная к плотности) выше удельной прочности некоторых конструкционных металлов.

Физико-механические свойства древесных слоистых пластиков зависят от способа укладки листов в пакеты при прессовании. Слоистые древесные пластики (ДСП) марок А, Б, В и Г различаются между собой по расположению волокон древесины. Например, ДОП-А – пластик с параллельным расположением волокон древесины во всех слоях шпона, ДСП-Б – пластик со смешанным расположением волокон.

Основные физико-механические показатели свойств жестких: древесных слоистых пластиков приведены в таблице 13.6.

Наибольшее значение древесные слоистые пластики приобрели в качестве материала, для подшипников, вкладышей, втулок, зубчатых колес, электроизоляционных изделий, декоративных деталей и т. д.

Таблица13.6 – Основные показатели физико-механических свойств жестких древесных слоистых пластиков

Показатели	ДСП-А	ДСП-Б	ДСП-В	ДСП-Г
Объемная масса в кг/м^3, не менее	1330	1300	1300	1300
Допустимое содержание влаги и летучих компонентов в %, не более	6	7	7	7
Водопоглощение за 24 ч в %, не более	–	5	5	5
Предельное водопоглощение в %, не более	20	20	–	–
Предел прочности (не менее): при растяжении в продольном направлении, МН/м^2 при сжатии в продольном направлении, МН/м^2 при статическом изгибе, МН/м^2 при скалывании по клеевому шву, МН/м^2	 – 180 – 15	 260 160 280 15	 140 125 180 14	 – 125 150 14
Удельная ударная вязкость в кДж/м^2	–	80	30	30
Твердость торцовой поверхности по Бринелю, не менее, МН/м^2	250	250	250	–

Газонаполненные пластмассы. Газонаполненными пластмассами называют пластмассы, содержащие большое количество газовых включений, распределенных достаточно равномерно по всей массе. Различаются газонаполненные пластмассы двух основных видов: ячеистые (пенопласты) и пористые (поропласты). В пластмассах первого вида воздух заполняет несообщающиеся между собой макро- и микроскопические ячейки, а в

пластмассах второго вида – заполненные воздухом полости сообщаются между собой.

Образование газовых ячеек в поропласте происходит в результате химических процессов, связанных с выделением газов при разложении распределенных в полимере специальных добавок газообразователей.

Наиболее распространенными газообразователями являются углекислые соли аммония. При термической диссоциации карбоната и бикарбоната аммония быстро образуются значительные количества аммиака и углекислого газа, приводящие к увеличению объема и образованию пористой структуры пластмассы.

Такими же свойствами газообразования обладают углекислый и двууглекислый натр.

При получении газонаполненных пластмасс из жидких смесей применяются пенообразователи, которые вводят в смолу. При последующем энергичном перемешивании смолы с пенообразователями образуется пористая структура пластика.

Пенопласты и поропласты могут быть жесткими и эластичными. Последние применяют при изготовлении автомобильных сидений и мебели.

В газонаполненных пластмассах до 95 % объема занято воздухом или газом, вследствие чего эти материалы обладают высокими теплоизоляционными свойствами. Они обладают также и отличными звукоизоляционными свойствами: система пор создает лабиринт, поглощающий звук. Поропласты обладают более высокими звукоизоляционными свойствами чем пенопласты, а последние обладают лучшими теплоизоляционными свойствами.

Промышленный выпуск пористых материалов ведется главным образом на базе термопластичных материалов; полистирола, поливинилхлорида и полиуретана. В меньшей степени используются термореактивные материалы; фенольные, эпоксидные смолы.

Из газонаполненных пластмасс можно изготовлять изделия сложной формы, применяемые в различных областях техники. Путем склеивания газонаполненных пластиков с прочными материалами (листовой металл, текстолит, стеклопластик) можно получать готовые конструкционные материалы, обладающие высокой прочностью, продольной устойчивостью и вместе с тем отличающиеся малой объемной массой и тепло- и звукоизоляционными •свойствами.

Отечественная промышленность выпускает несколько видов газонаполненных пластмасс.

Ниже приводятся характеристики наиболее распространенных газонаполненных пластмасс.

Жесткий пенополихлорвинил марок ПХВ-1 и ПХВ-2 выпускается в виде листов размером 1000×500 мм, толщиной 40 – 60 мм. В качестве сырья для получения пенополихлорвинила применяют полихлорвиниловую смолу, метиловый эфир метакриловой кислоты, бикарбонат натрия и углекислый аммоний.

Физико-механические свойства пенополихлорвинила приведены в таблице 13.7.

Таблица 13.7 – Физико-механические свойства пенополихлорвинила

Показатели	ПХВ-1	ПХВ-2
Объемная масса в кг/м^3	90–130	100–130
Предел прочности: при растяжении в МН/м^2 при сжатии, МН/м^2	 4,2 0,6	 5 0,7
Линейная усадка пои температуре 60° С, %	1	1
Водопоглощение за 24 ч, %	0,25	0,2
Горючесть	Горения не поддерживает	
Эксплуатационная температура, °С	60	60

Из пластифицированной полихлорвиниловой смолы можно получать эластичную губкоподобную пластмассу с объемной массой 100 – 200 кг/м^3, с равномерной пористой структурой и хорошими теплозвукоизоляционными свойствами.

Пенополистирол выпускается в виде плит размером 1000 × 1200 × 100 мм, а также в виде скорлуп. Сырьем для его изготовления служит эмульсионный полистирол, обладающий высокой текучестью при повышенных температурах. Он может быть вспенен с получением материала низкого объемного веса при затрате малых количеств газообразователей.

Пенополистирол характеризуется равномерной микроячеистой структурой, значительной прочностью, высокой водостойкостью, хорошими диэлектрическими и теплоизоляционными свойствами.

Стиропор изготовляют из специального полистирола, в состав которого при полимеризации непосредственно на химических заводах вводится газообразователь – изопентан.

Технология получения этого пенопласта очень проста, для его производства не требуется ни смесителей, ни прессов.

Асбопластики – пластмассы, содержащие в качестве упрочняющего наполнителя асбестовые волокнистые материалы. По виду наполнителя асбопластики делят на:

1) слоистые пластики – асботекстолит (наполнитель – асбестовая ткань), асбогетинакс (бумага), асболит (бумага, картон);

2) асбоволокниты – волокнистый асбест, пропитанный синтетическими смолами.

В производстве асбопластиков применяют параллельно волокнистые асбесты из нитевидных кристаллов. Для улучшения механической прочности к асбестовому волокну добавляют хлопчатобумажные, стеклянные или полиамидные волокна. В производстве фрикционных материалов в состав асбопластиков вводят металлическую сетку или стружку, облегчающие отвод тепла при торможении.

В качестве связующих обычно применяют феноло-формальдегидные и меламино-формальдегидные смолы, реже кремнийорганические, фурановые смолы и суспензии политетрафторэтилена. Содержание связующего в

асбопластике составляет 45 – 55 %; в асбоволокнитах, имеющих кроме асбестового волокна и другие наполнители (графит, каолин, тальк, белая сажа),– 30 – 40 %.

Свойства. Свойства асбопластиков определяются в основном видом наполнителя и связующего – наиболее термостойкие пластические материалы, сохраняющие механические свойства при длительной работе при температурах до 400 °С. Асбопластики, не содержащие примесей органических наполнителей, хорошо работают в тропических условиях.

Получение. Изготовление асбопластиков состоит в пропитке наполнителя (асбестового волокна, ткани, бумаги) растворами или эмульсиями смол, высушивании пропитанного наполнителя и последующем прессовании при высоких давлении и температуре из пропитанной асбестовой ткани или бумаги листов или плит, а из асбоволокнитов – непосредственно изделий.

Т. к. асбестовые бумаги при их смачивании водой и большинством растворителей сильно размокают и теряют свою прочность, их пропитывают на горизонтальных пропиточных машинах, где не возникает существенного усилия натяжения. А на основе феноло-формальдегидных смол прессуют при 140 – 200 °С, на основе кремнийорганических полимеров – при 180 – 250 °С. В ряде случаев формование изделии можно производить при комнатной температуре.

Изделия из слоистых асбопластиков получают механической обработкой листов и плит, прессованием пропитанного наполнителя вакуумным или автоклавным способом.

Изготовление крупногабаритных изделий может производиться рольно-суспензионным методом или путем предварительного формования на специальных установках. По первому методу асбестовые волокна суспендируют в большом количестве воды в роллах, куда вводят другие наполнители и связующее. В нижней части установки расположена сетчатая форма. При отсосе воды основные компоненты распределяются по поверхности формы. После образования слоя требуемой толщины заготовка отжимается, высушивается и прессуется, обычно при невысоких давлениях (до 5 кгс/см^2). По второму способу волокна в закрытой камере насасываются благодаря вакууму на поверхность перфорированной формы, имеющей контуры будущего изделия. При формовании и перед снятием с формы заготовка смачивается связующими для придания необходимой прочности. Высушенная заготовка пропитывается смолой и прессуется.

Крупногабаритные изделия получают при использовании асбоволокнистых матов или холстов с преимущественно параллельным расположением волокон. Эти маты или холсты получают на асбесточесальных машинах. Пропитанные связующими холсты прессуют в сложные изделия при давлении до 1,5 МПа (15 кгс/см^2).

Трубы изготовляют методом намотки на цилиндрическую оправку с последующим отверждением связующего. Для изготовления больших трубопроводов, арматуры и др. изделий применяют один из типов асбоволокнита.

Применение. Из асбогетинакса и асботекстолита изготовляют большой ассортимент деталей, обладающих повышенной теплостойкостью и механической прочностью: лопатки ротационных насосов, панели для монтажа электрощитков, работающих при низком электрическом напряжении и др. Асбоволокниты предназначаются для изготовления коллекторов малогабаритных электрических машин, контакторов, переключателей и др. Вследствие высоких характеристик трения асбопластики используют для тормозных колодок вагонов метро и самолетов, тормозных дисков, гидравлических передач и др.

Повышенная стойкость к действию кислот и солей обеспечивает применение фаолита в химическом машиностроении и аппаратостроении. Асбопластики отличающиеся высокой прочностью, а также жесткостью, применяют для изготовления крупногабаритных конструкционных деталей: элементов крыла и рулей самолетов и планеров, подвесных баков и др. Особенно широкое применение нашли в связи с развитием ракетной техники. Благодаря высокой теплостойкости и стойкости к тепловому удару асбопластики широко используют для тепловой защиты головных частей ракет, теплозащиты корпуса и днища двигателя ракет, раструбов пороховых и жидкостных ракетных двигателей, теплоизоляционных.

13.6 Керамические композиционные материалы

Ужесточение условий эксплуатации узлов и деталей современной техники, связанное с резким повышением температур, нагрузок и диапазона скоростей эксплуатации автомобилей, двигателей самолетов и ракет, криогенной техники и современной электроники, потребовало создание принципиально новых конструкционных материалов, к которым относятся и керамических композиционные.

По структурным признакам керамические КМ можно разделить на пять основных групп – дисперсные; армированные неориентированными поликристаллическими волокнами, нитевидными кристаллами и проволоками; армированные ориентированными волокнами, в том числе ориентированными эвтектиками; слоистые; гранулослоистые.

Дисперсные керамические КМ состоят из матрицы и частиц наполнителя, равномерно распределенных по объему материала.

В армированных керамических КМ волокнообразный наполнитель может быть расположен произвольно или ориентированно. В качестве армирующего наполнителя в таких материалах применяют волокна металлов и металлических сплавов, проволоку, сетки различного плетения на основе углеродистых, нержавеющих и мартенситостареющих сталей. Высокопрочные материалы армируют проволокой из титана, бериллия, вольфрама, молибдена. Широко используют в качестве наполнителей керамических КМ волокна бора, карбида кремния, борсика (BSi), углеродные, стеклянные. Сырьем для керамических волокон служат $A1_2O_3$, SiC, TiC и другие соединения.

Керамические КМ получают формованием заготовок с последующим их спеканием. Формование заготовок осуществляют уплотнением порошковых смесей – сухих или содержащих пластификаторы. Длинномерные изделия получают методом экструзии. Для повышения технологичности прессования в смеси вводят пластификаторы в дозах, достаточных для покрытия каждой частицы тонкой пленкой.

Спекание заготовок керамических КМ осуществляют в печах с регулируемой газовой средой при необходимых температурно-временных режимах.

Типичным представителем дисперсных керамических КМ являются керамикометаллические материалы – керметы. Они представляют собой гетерогенные композиции одной или нескольких керамических фаз с металлами.

В качестве сырья для производства керметов используют оксиды металлов, карбиды, нитриды. Металлы, используемые как компоненты керметов, должны иметь сродство к кислороду меньшее, чем у оксида, не образовывать карбиды и устойчивые нитриды, ограниченно растворять углерод и азот.

Керметы классифицируют по составу (оксидные, нитридные, карбидные, боридные и др.) и по назначению (износостойкие, жаропрочные, коррозионно-стойкие, для ядерных реакторов и др.).

К числу наиболее распространенных керметов относятся материалы на основе оксида алюминия $A1_2O_3$ и тугоплавких металлов – Mo, Nb, W, Ta. Применяют композиты $A1_2O_3$–Ni (Co, Fe). Разработаны керметы на оксидах хрома, магния, диоксидах циркония, тория и урана.

Среди карбидных керметов наибольшее применение получили материалы на основе карбидов вольфрама и кобальта. В качестве основы применяют также карбиды титана, хрома, тантала, ниобия. Металлическим компонентом карбидных керметов служат кобальт, никель, иногда в сочетании с молибденом, ниобием, хромом и вольфрамом. Комплексом ценных эксплуатационных свойств обладают карбидотитановые керметы, которые по прочности значительно превосходят оксидные, а по длительной прочности – жаропрочные стали. Керметы на основе диборидов хрома и циркония обладают высоким сопротивлением тепловому удару.

Дисперсные керамические КМ находят широкое применение при изготовлении деталей машин ответственного назначения, эксплуатируемых при воздействии повышенных температур, для изготовления режущего инструмента, деталей фрикционного и антифрикционного назначения, штампов, фильер, матриц. Из коррозионно-стойких керамических КМ изготовляют подшипники и уплотнения насосов для перекачки агрессивных сред, клапаны нефтяных скважин. Керметы на оксидной основе используют для изготовления защитных чехлов термопар для измерения температуры при плавке металлов.

Горючее для ядерных реакторов представляет собой керамический материал на основе тугоплавких соединений урана, плутония или тория в сочетании с оксидами-разбавителями: BeO, MgO, Al_2O_3, La_2O_3. Из

керамических материалов изготовляют запальные тепловыделяющие элементы реакторов.

Металлокерамические материалы на основе кремния и алюминия используют для изготовления деталей двигателей внутреннего сгорания.

Характерным примером слоистых керамических КМ являются конструкции, состоящие из металлической основы с нанесенным керамическим покрытием. Керамический компонент такого материала может быть нанесен на металл эмалированием, газопламенным напылением, разложением солей металлов с последующим их окислением.

13.6.1 Порошковые инструментальные материалы

Современные инструментальные материалы для режущего инструментадолжны обеспечивать обработку деталей с высокой точностью, при высоких скоростях резания. В связи с ужесточением условий работы инструмента, особенно режущего, его рабочие части (режущие кромки) изготавливают из твердых сплавов и сверхтвёрдых композиционных материалов на основе алмазов, керамик, и др. Из инструментальных материалов изготавливают некоторые измерительные инструменты (калибры, скобы и пр.) и др.

Твердые сплавы. Твердые сплавы (ТС) – керамико-металлические материалы, состоящие из карбидов тугоплавких металлов и пластичного связующего (металла или сплава) при содержании тугоплавкой фазы ≥ 50 % (объемн.) получают спеканием карбидов тугоплавких металлов и металлов железной группы. Инструмент из твердых сплавов имеет твердость 88 – 92 HRA.

Карбидовольфрамовые (WC–Co), обозначаются буквами ВК с прибавлением цифры, обозначающей содержание кобальта, например ВК6

Титановольфрамовые твердые сплавы обозначаются буквами ТК. Марки сплавов в пределах группы также характеризуют содержание компонентов. Так, марка Т15К6 обозначает титановольфрамовый сплав типа WC–TiC–Co, содержащий 15 % TiC, 6 % Co, остальное WC.

В обозначение титанотанталовольфрамовых сплавов входят три буквы: ТТК, в остальном обозначение аналогично обозначению титановольфрамовых сплавов, например ТТ17К12. Перечень всех марок, выпускающихся в настоящее время, можно найти в ГОСТ 3882.

Минералокерамические твердые сплавы. Высокая твердость и износостойкость керамических материалов на основе окиси алюминия позволяет использовать Al_2O_3 (97,0 – 100 %) в сочетании с некоторыми другими оксидами (Cr_2O_3 или Fe_2O_3, SiO_2, MgO) для изготовления режущих керамических материалов.

Материалом для производства режущей минералокерамики служит технический глинозем (Al_2O_3) чистотой 98,5 – 99,5 %, который обжигают при 1400 – 1600 °С, превращая его в α-модификацию (корунд). Обожженный глинозем размалывают до зернистости 1 – 3 мкм (например, в шаровой

мельнице), подвергают обработке кислотами для отмывки железа, промывают водой и высушивают.

Оксидно-металлическую керамику применяют как теплостойкий и окалиностойкий материал. Для получения режущего инструментального материала к Al_2O_3 добавляют 2 – 10 % Mo или Cr, благодаря чему вязкость кермета улучшается по сравнению со спеченным чистым оксидом алюминия, а хрупкость уменьшается.

В станкостроении твердые сплавы используют для армирования деталей в нагружаемых местах (центра, зажимные кулачки и люнеты токарных станков, быстро изнашивающиеся стальные направляющие полосы и втулки, упоры, сверлильные кондукторы, щупы, прижимные ролики и т.д. В текстильной промышленности применяют направляющие кольца из твердых сплавов для нитей из натурального или искусственного шелка.

Аналогичные направляющие кольца применяют при изготовлении проволочной сетки, перемотке проволоки, намотке катушек, направляющих буксировочных тросов самолетов.

В керамической промышленности и порошковой металлургии твердые сплавы широко используют в качестве износостойкого материала для изготовления и армирования деталей размольного и прессового оборудования (футеровка мельниц, пресс-инструмент).

Из твердых сплавов изготавливают сопла всех видов для пескоструйной обработки, воздуходувок, разбрызгивающие и распылительные сопла, стеклопрядильные сопла и мундштуки прессов и др.

Сверхтвердые материалы. К сверхтвердым относят материалы, твердость которых превышает 45 ГПа: алмазы, нитрид и карбид бора и материалы на их основе.

Первоначально СТП использовались в инструментальном производстве, а в настоящее время применяют и как конструкционный материал.

В зависимости от исходного сырья все СТП можно разделить на три большие группы. К первой относятся материалы на основе алмаза, ко второй – на основе кубического нитрида бора, а третью составляют композиционные материалы, содержащие как алмаз, так и твердые нитриды бора, карбиды, твердые оксиды.

Алмазный инструмент используют для заточки, шлифования и доводки твердосплавного инструмента (металлорежущего, для обработки древесины и ее заменителей, применяемого в горнорудной промышленности и различных отраслях производства); заточки и доводки различного хирургического инструмента; обработки изделий из твердого сплава различного целевого назначения; обработки часовых, приборных и ювелирных камней из синтетического рубина, сапфира, агата и яшмы, бриллиантов, самоцветов и янтаря; обработки кристаллов природных алмазов при изготовлении из них бриллиантов и инструмента; доводочного шлифования стальных и чугунных изделий; изготовления твердосплавных и стальных шлифов для металлографических исследований.

Алмазный порошок и связка образуют композиционный материал, который в виде алмазоносного слоя является рабочей частью инструмента. Алмазоносный слой определяет работоспособность и срок службы инструмента и характеризуется маркой и зернистостью алмазного порошка, маркой связки, твердостью, концентрацией алмазов, формой и размерами. Такой слой, как правило, прочно соединен с корпусом инструмента, наличие которого принципиально отличает алмазный абразивный инструмент от других типов абразивного инструмента. Материал корпуса и метод соединения с ним алмазоносного слоя выбирают в зависимости от марки связки, формы, размеров и назначения инструмента.

Разработано множество марок сверхтвердых материалов на основе нитрида бора, различающихся составом, технологией получения и областями применения. Поликристаллические материалы на основе нитрида бора могут содержать одну кубическую кристаллическую модификацию (эльбор, кубонит, кибор). Разработаны также материалы, содержащие как сфалеритоподобную, так и вюрцитоподобную модификации нитрида бора (гексанит-Р).

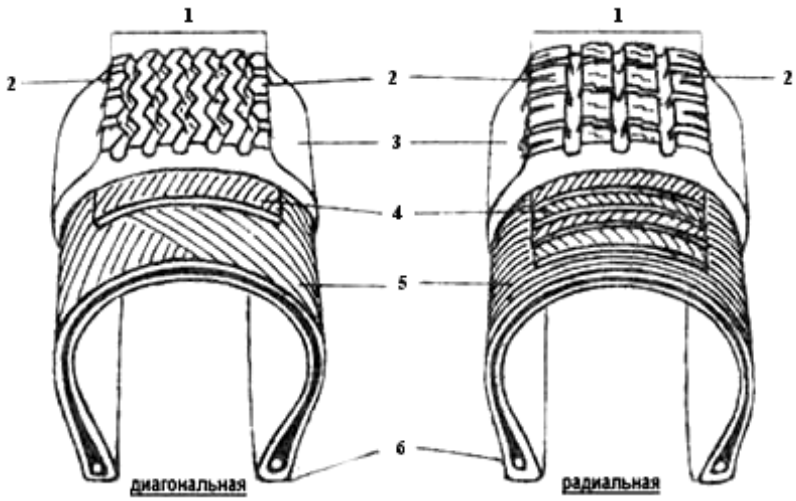
Изделия из СТП представляют собой пластины различной формы и специальные цилиндрические вставки массой от $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ кг, применяющиеся для производства металлорежущего инструмента (резцов, сверл, фрез), используемого при обработке закаленных сталей и чугунов с твердостью более 40 HRC. Стойкость инструмента из СТП при обработке таких материалов более чем в 10 раз превышает стойкость твердых сплавов, что обеспечивает повышение производительности обработки в 2–4 раза.

13.7 Автомобильные шины

В технике используется большое число изделий изготовленных из армированной резины. Это различные приводные ремни машин и механизмов транспортные ленты и огромное количество колесных шин транспортных средств.

Автомобильная шина – не просто «резина» одетая на диск колеса, а сложная, многофункциональная конструкция (рисунок 13.11).

Основное назначение шины – смягчить толчки и удары, передаваемые на подвеску автомобиля, обеспечить надежное сцепление колеса с дорожным покрытием, управляемость, передать на дорогу тяговые и тормозные силы. В значительной степени от шины зависит коэффициент сцепления, проходимость в различных дорожных условиях, расход топлива и шум, создаваемый автомобилем во время движения.



а б

Рисунок 13.11 – Основные части и детали шины: а – диагональная, б – радиальная
1 – протектор (беговая дорожка), 2 – плечевая зона, 3 – боковина, 4 – брекер,
5 – каркас, 6 – борт

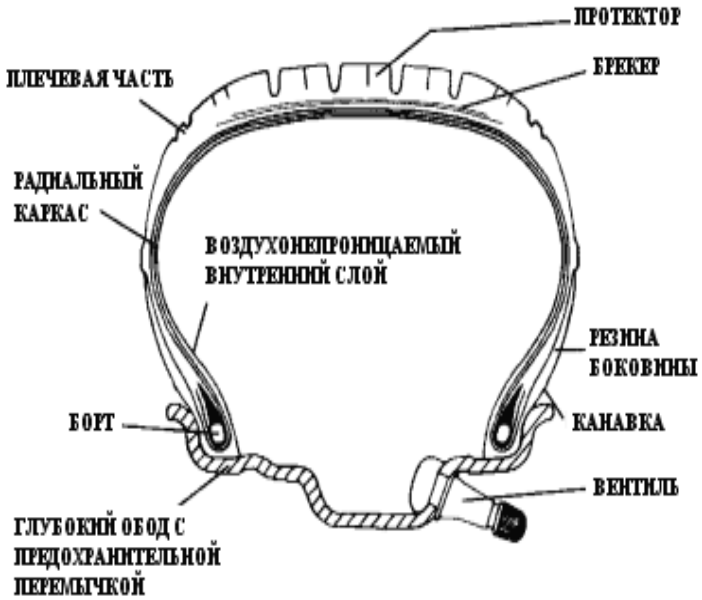


Рисунок 13.12 – Схема строения автомобильной шины

Шина состоит из: каркаса, слоёв брекера, протектора, борта и боковой части.

Структура шины: 1 – протектор; 2 – плечевая часть; 3 – каркас; 4 – боковая часть(крыло шины); 5 – брекер и подушечный слой; 6 – дополнительная вставка в плечевой зоне (зелененый цвет); 7 – бортовое кольцо; 8 – бортовая часть

Шины подразделяются:

в зависимости от конструкции каркаса – на диагональные и радиальные;

по способу герметизации внутреннего объема – на камерные и бескамерные;

по типу рисунка беговой дорожки – дорожные (летние, всесезонные), универсальные, зимние, повышенной проходимости;

по профилю поперечного сечения.

Диагональные шины. Вам, скорее всего, не придется выбирать шины по этому признаку, так как диагональные уже почти полностью вытеснены с рынка радиальными. Конструкция диагональных шин устарела, но их продолжают выпускать в небольших количествах потому, что они относительно дешевы в производстве. Единственное преимущество этих шин заключается в том, что у них прочнее боковина. Диагональная шина имеет каркас из одной или нескольких пар кордных слоев, расположенных так, что нити соседних слоев перекрещиваются.

Корд – обрезиненный слой ткани, состоящий из частых прочных нитей основы и редких тонких нитей утка, которые обеспечивают хорошее обрезинивание нитей корда, высокую гибкость и прочность. Корд изготавливается из хлопкового, вискозного или капронового волокна. В настоящее время большее применение находит металлокорд, имеющий нити, свитые из стальной проволоки, толщиной около 0,15 мм. Есть и более дорогие материалы, напр. кевлар, которые не могут получить массового распространения по причине своей дороговизны.

Радиальные шины. В радиальной шине корд каркаса натянут от одного борта к другому без перехлеста нитей. Направление натяжения нитей явствует из названия. Тонкая мягкая оболочка каркаса по наружной поверхности обтянута мощным гибким брекером - поясом из высокопрочного нерастяжимого корда, как правило, стального. Поэтому к надписи radial (радиальная) на боковинах шин часто добавляют belted (опоясанная) или steel belted (опоясанная сталью). Такое расположение слоев корда снижает напряжение в нитях, что позволяет уменьшить число слоев, придает каркасу эластичность, снижает теплообразование и сопротивление качению.

Каркас – важнейшая силовая часть шины, обеспечивающая ее прочность, воспринимающая внутреннее давление воздуха и передающая нагрузки от внешних сил, действующих со стороны дороги, на колесо. Каркас состоит из одного или нескольких, наложенных друг на друга слоев обрезиненного корда. В зависимости от конструкции каркаса, размеров, допустимой нагрузки и давления воздуха в шине число слоев корда в каркасе может изменяться от 1 (в легковой) до 16 и более (в грузовых, с/х шинах и пр.)

Брекер - часть шины, состоящая из слоев корда и расположенная между каркасом и протектором шины. Он служит для улучшения связей каркаса с протектором, предотвращает его отслоение под действием внешних и центробежных сил, амортизирует ударные нагрузки и повышает сопротивление каркаса механическим повреждениям. В брекере нити корда в смежных слоях пересекаются друг с другом и с нитями корда соприкасающегося слоя каркаса, т.е. расположены диагонально, независимо от конструкции шины. Брекер в радиальных шинах более жесткий, усиленный и малорастяжимый по сравнению с брекером диагональных шин, т.к. он в основном определяет прочностные показатели шин.

Протектор - массивный слой высокопрочной резины, соприкасающийся с дорогой при качении колеса. По наружной поверхности он имеет рельефный рисунок в виде выступов и канавок между ними, так называемую «беговую дорожку». Протектор предохраняет каркас от механических повреждений, от него зависит износостойкость шины и сцепление колеса с дорогой, а также уровень шума и вибраций. Рисунок рельефной части определяет приспособленность шины для работы в различных дорожных условиях. По типу рисунка протектора шины делятся на четыре основные группы: дорожные (летние, всесезонные), универсальные, зимние, повышенной проходимости.

Плечевая зона – часть протектора, расположенная между беговой дорожкой и боковиной шины. Она увеличивает боковую жесткость шины, воспринимает часть боковых нагрузок, передаваемых беговой дорожкой и улучшает соединение протектора с каркасом.

Боковины – часть шины, расположенная между плечевой зоной и бортом, представляющая собой относительно тонкий слой эластичной резины, являющийся продолжением протектора на боковых стенках каркаса и предохраняющий его от влаги и механических повреждений. На боковинах нанесены обозначения и маркировки шин.

Борт – жесткая часть шины, служащая для ее крепления и герметизации (в случае бескамерной) на ободе колеса. Основой борта является нерастяжимое кольцо, сплетенное из стальной обрезиненной проволоки. Состоит из слоя корда каркаса, завернутого вокруг проволочного кольца, и круглого или профилированного резинового наполнительного шнура. Стальное кольцо придает борту необходимую жесткость и прочность, а наполнительный шнур – монолитность и эластичный переход от жесткого кольца к резине боковины. С наружной стороны борта расположена бортовая лента из прорезиненной ткани, или корда, предохраняющая борт от истирания об обод и повреждения при монтаже и демонтаже.

История возникновения производства шин. Первая в мире резиновопарусинная шина была сделана Робертом Уильямом Томсоном (англ.). В патенте № 10990, датированным 10 июня 1846 года, написано: «Суть моего изобретения состоит в применении эластичных опорных поверхностей вокруг ободьев колёс экипажей с целью уменьшения силы, необходимой для того, чтобы тянуть экипажи, тем самым, облегчая движение и уменьшая шум, который они создают при движении». Шина накладывается на колесо с деревянными спицами, вставленными в деревянный обод, обитый металлическим обручем. Сама шина состояла из двух частей: камеры и наружного покрытия. Камера изготавливалась из нескольких слоёв парусины, пропитанной и покрытой с обеих сторон натуральным каучуком или гуттаперчей в виде раствора. Наружное покрытие состояло из соединённых заклёпками кусков кожи. Томсон оборудовал экипаж воздушными колёсами и провёл испытания, измеряя силу тяги экипажа. Испытания показали уменьшение силы тяги на 38 % на щебёночном покрытии и на 68 % на покрытии из дроблёной гальки. Особо отмечались бесшумность, удобство езды и лёгкий ход кареты на новых колёсах. Результаты испытаний были

опубликованы в журнале «Mechanics Magazine» 27 марта 1849 года. К сожалению, на том дело и закончилось. Не нашлось никого, кто бы занялся этой идеей и довёл её до массового производства с приемлемой стоимостью. После смерти Томсона в 1873 году «воздушное колесо» было забыто, хотя образцы этого изделия сохранились.

В 1888 году идея пневматической шины возникла вновь. Новым изобретателем был шотландец Джон Данлоп, чьё имя известно в мире как автора пневматической шины. Дж. Б. Данлоп придумал в 1887 году надеть на колесо трёхколёсного велосипеда своего 10-летнего сына широкие обручи, сделанные из шланга для поливки сада, и надуть их воздухом. Камера из резины крепилась на обод металлического колеса со спицами обматыванием её вместе с ободом прорезиненной парусиной, образующей каркас шины, в промежутках между спицами. Преимущества пневматической шины были оценены достаточно быстро. Уже в июне 1889 года на стадионе в Белфасте Уильям Хьюм выступил в гонках на велосипеде с пневматическими шинами. И хотя Хьюма описывали как среднего гонщика, он выиграл все три заезда, в которых участвовал. Коммерческое развитие изобретения началось с образования маленькой компании в Дублине и конце 1889 года под названием «Пневматическая шина и агентство Бута по продаже велосипедов». В настоящее время «Данлоп» – одна из крупнейших фирм в мире по изготовлению шин.

В Англии в 1896 году шинами «Данлоп» был оснащён автомобиль Ланчестер. С установкой пневматических шин существенно улучшились плавность хода, проходимость автомобилей. Потребовалось много лет постепенного совершенствования конструкции пневматической шины и способа её изготовления, прежде чем она окончательно вытеснила литую резиновую, появился в шинах корд – особо прочный слой из упругих текстильных нитей.

Конструкция. Основными материалами для производства шин являются резина, которая изготавливается из натуральных и синтетических каучуков, и корд. Кордовая ткань может быть изготовлена из металлических нитей (металлокорд), полимерных и текстильных нитей.

Текстильный и полимерный корд применяются в легковых и легкогрузовых шинах. Металлокорд – в грузовых. В зависимости от ориентации нитей корда в каркасе различают шины:

- радиальные
- диагональные

В радиальных шинах нити корда расположены вдоль радиуса колеса (как на схеме, позиция № 3). В диагональных шинах нити корда расположены под углом к радиусу колеса, нити соседних слоёв перекрещиваются.

Радиальные шины конструктивно более жёсткие, вследствие чего обладают большим ресурсом, обладают стабильностью формы пятна контакта, создают меньшее сопротивление качению, обеспечивают меньший расход топлива. Из-за возможности варьировать количество слоёв каркаса (в отличие от обязательно чётного количества в диагональных) и возможности снижения

слойности, снижается общий вес шины, толщина каркаса. Это снижает разогрев шины при качении – увеличивается срок службы. Брекер и протектор так же легче высвобождают тепло – возможно увеличение толщины протектора и глубины его рисунка для улучшения проходимости по бездорожью. В связи с этим, в настоящее время, радиальные шины для легковых автомобилей практически полностью вытеснили диагональные.

Брекер находится между каркасом и протектором. Предназначен для защиты каркаса от ударов, придания жёсткости шине в области пятна контакта шины с дорогой и для защиты шины и ездовой камеры от сквозных механических повреждений. Изготавливается из толстого слоя резины (в лёгких шинах) или скрещённых слоёв полимерного корда и (или) металлокорда.

Протектор необходим для обеспечения приемлемого коэффициента сцепления шин с дорогой, а также для предохранения каркаса от повреждений. Протектор обладает определённым рисунком, который, в зависимости от назначения шины различается. Шины высокой проходимости имеют более глубокий рисунок протектора и грунтозацепы на его боковых сторонах. Рисунок и конструкция протектора дорожной шины определяется требованиями к отведению воды и грязи из канавок протектора и стремлением снизить шум при качении. Но, всё же, главная задача протектора шины – обеспечить надёжный контакт колеса с дорогой в неблагоприятных условиях, таких как дождь, грязь, снег и т. д., путём их удаления из пятна контакта по точно спроектированным канавкам и желобкам рисунка. Но эффективно удалять воду из пятна контакта протектор в силах лишь до определённой скорости, выше которой жидкость физически не сможет полностью удаляться из пятна контакта, и автомобиль теряет сцепление с дорожным покрытием, а следовательно и управление. Этот эффект носит название аквапланирование. Существует широко распространённое заблуждение, что на сухих дорогах протектор снижает коэффициент сцепления из-за меньшей площади пятна контакта по сравнению с шиной без протектора (slick tire). Это неверно, так как в отсутствие адгезии сила трения не зависит от площади соприкасаемых поверхностей. На гоночных автомобилях в сухую погоду используются шины с гладким протектором либо вообще без него для того, чтобы снизить давление на колесо, уменьшив его износ, тем самым позволив применять в изготовлении шин более пористые мягкие материалы, обладающие бóльшим сцеплением с дорогой. Во многих странах существуют законы, регулирующие минимальную высоту протектора на дорожных транспортных средствах, и многие дорожные шины имеют встроенные индикаторы износа.

Борт позволяет покрышке герметично садиться на обод колеса. Для этого он имеет бортовые кольца и изнутри покрыт слоем вязкой воздухонепроницаемой (для бескамерных шин) резины.

Боковая часть предохраняет шину от боковых повреждений.

Шипы противоскольжения. В целях повышения безопасности движения автомобиля в условиях гололёда и обледенелого снега применяют металлические шипы противоскольжения. Езда на шипованных шинах имеет заметные особенности. На ходу автомобиль делается заметно более шумным,

ухудшается его топливная экономичность. В снежно-грязевой каше или в глубоком рыхлом снегу эффективность шипов невелика, а на твёрдом сухом или влажном асфальте шипованные шины даже проигрывают «обычным»: из-за снижения площади пятна контакта шины с дорогой, тормозной путь автомобиля увеличивается на 5 – 10 %. Хотя 70-процентное сокращение тормозного пути на льду – их несомненное преимущество.

Бескамерные шины (tubeless) наиболее распространены благодаря своей надёжности, меньшей массе и удобству эксплуатации (так, например, прокол в бескамерной шине не причинит больших неудобств по дороге до автосервиса).

Маркировка, метрическая система (рисунок 13.13).

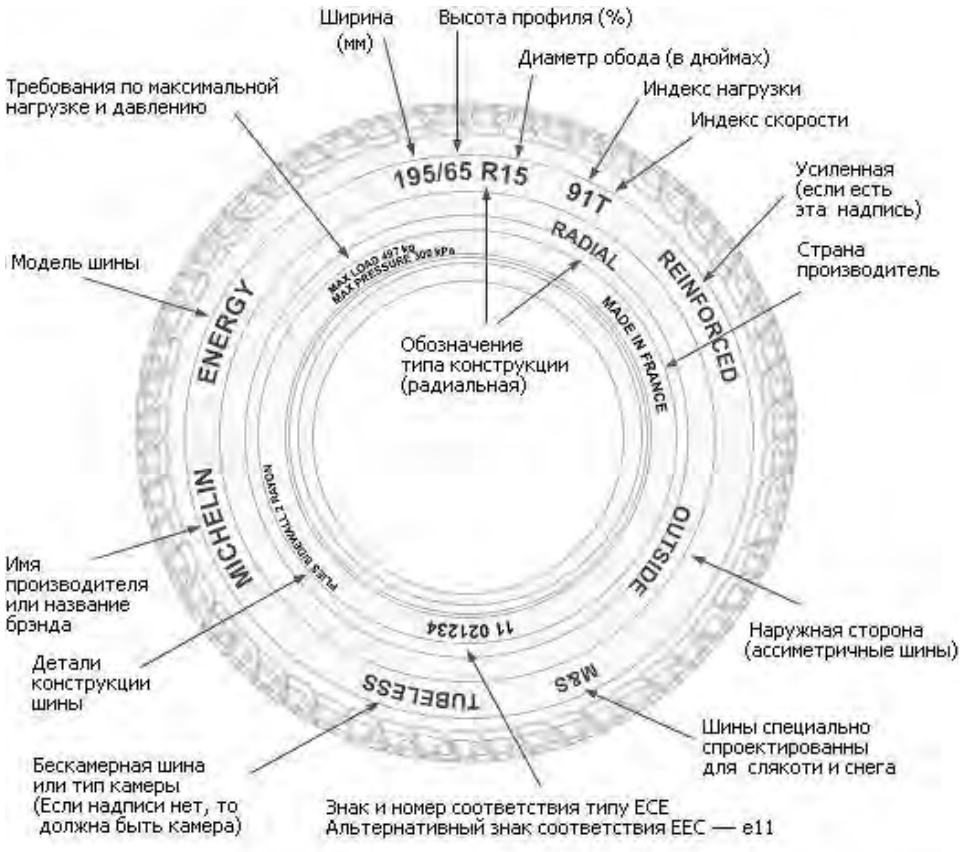


Рисунок 13.13 – Обозначения на шине в метрической системе с расшифровкой

Пример: LT205/55R16 91V.

LT (опционально, обязательное обозначения по DOT) – функция шины (P – легковой автомобиль (Passenger car), LT – лёгкий грузовик (Light Truck), ST – прицеп (Special Trailer), T – временная (используется только для запасных шин))

205 – объем профиля, мм

55 – отношение высоты профиля к ширине, %. Если не указан – считается равным 82 %.

R – шина имеет каркас радиального типа (если буквы нет – шина диагонального типа). Частая ошибка – R – принимают за букву радиуса. Возможные варианты: B – bias belt (диагонально-опоясанная шина. Каркас

шины тот же, и у диагональной шины, но имеется брекер, как у радиальной шины), D или не указан – диагональный тип каркаса.

16 – посадочный диаметр шины (соответствует диаметру обода диска), дюйм

91 – индекс нагрузки (на некоторых моделях в дополнение к этому может быть указана нагрузка в кг – Max load)

V – индекс скорости (определяется по таблице 13.8.)

Таблица 13.8 – Соотношение индекса скорости и максимально допустимой скорости для автомобильных шин

Индекс скорости	Допустимая скорость, км/ч	Индекс скорости	Допустимая скорость, км/ч	Индекс скорости	Допустимая скорость, км/ч
A1	-	E	70	S	180
A2	10	F	80	T	190
A3	15	G	90	U	200
A4	20	J	100	H	210
A5	25	K	110	V	240
A6	30	L	120	W	270
A7	35	M	130	Y	300
A8	40	N	140	ZR	более 340
B	50	P	150		
C	60	Q	160		
D	65	R	170		

Дюймовая система. Пример: 35×12.50 R 15 LT 113R

35 – внешний диаметр шины, в дюймах

12.50 – ширина шины, в дюймах (обратите внимание, что это ширина именно шины, а не протекторной части. Например, для шины с указанной шириной 10.5 дюймов ширина протекторной части будет равна не 26.5, а 23 см, а протекторная часть 26.5 см будет у шины с указанной шириной 12.5.). Если не указан внешний диаметр, то профиль высчитывается следующим образом: если ширина шины оканчивается на ноль (например, 7.00 или 10.50), то высота профиля считается равной 92 %, если ширина шины оканчивается не на ноль (например, 7.05 или 10.55), то высота профиля считается равной 82 %

R – шина имеет каркас радиального типа

15 – посадочный диаметр шины, в дюймах, то же что в метрической системе

LT – функция шины (LT – light trucks, для лёгких грузовиков)

113 – индекс нагрузки

R – индекс скорости

C – посадочный диаметр диска (в дюймах),

D – ширина покрышки (в мм),

E – высота профиля (высота боковины покрышки в % от ширины)A×B-C (31×10.5-15);

C – посадочный диаметр диска (в дюймах),

A – диаметр покрышки (в дюймах),

B – ширина покрышки (в дюймах)

На шинах обязательно должны быть указаны следующие сведения:

– максимально допустимое давление (MAX PRESSURE);

– давление воздуха в шинах существенно влияет на поведение автомобиля на дороге, безопасность на высоких скоростях, а также на износ протектора. Давление в шинах обязательно должно быть приведено в норму до регулировки углов установки колёс;

– материалы, используемые в конструкции каркаса и брекера.

Цветовые метки. Отметки в виде «точек» либо «кружков»:

красный – точка наибольшей силовой неоднородности (самое жёсткое место шины). Рекомендуется совмещать с белой точкой на колесе (если есть);

жёлтый – самое лёгкое место шины (определяется при контроле дисбаланса шины).

Данные отметки необходимы для минимизации массы балансировочных грузов во время шиномонтажа.

Назначение для определённых условий эксплуатации:

англ. Winter – зимние шины.

англ. Aqua, Rain и т. д. – высокоэффективны на мокрой дороге.

англ. AS (all season) – всесезонные шины.

англ. M+S (Mud+Snow) – буквально – «грязь+снег» – пригодны для движения по грязи и снегу (шины повышенной проходимости).

Процесс изготовления шин. Изготовление шин включает в себя четыре различных этапа: изготовление резиновых смесей, изготовление компонентов, сборка, вулканизация.

I. Производство шины начинается с приготовления резиновых смесей. Рецептура зависит от назначения деталей шины и может включать в себя до 10 химикатов, начиная от серы и углерода и заканчивая каучуком.

II. На следующем этапе создаётся протекторная заготовка для шины. В результате шприцевания на червячной машине получается профилированная резиновая лента, которая после охлаждения водой разрезается на заготовки по размеру шины.

Скелет шины – каркас и брекер – изготавливаются из слоёв обрезиненного текстиля или высокопрочного металлокорда. Прорезиненное полотно раскраивается под определённым углом на полосы различной ширины в зависимости от размера шины.

Важным элементом шины является борт – это нерастяжимая, жёсткая часть шины, с помощью которой последняя крепится на ободе колеса. Основная часть борта – крыло, которое изготавливается из множества витков обрезиненной бортовой проволоки.

III. На сборочных станках все детали шины соединяются в единое целое. На сборочный барабан последовательно накладываются слои каркаса, борт, по центру каркаса протектор с боковинами. Для легковых шин протектор относительно расширен и заменяет собой боковину. Это повышает точность сборки и снижает количество операций в производстве шин.

IV. После сборки шину ожидает процесс вулканизации. Собранная шина помещается в пресс-форму вулканизатора. Внутрь шины под высоким

давлением подаётся пар или перегретая (200 °С) вода. Обогревается и наружная поверхность пресс-формы. Под давлением по боковинам и протектору прорисовывается рельефный рисунок. Происходит химическая реакция (вулканизация), которая придаёт резине эластичность и прочность.

Сопротивление качению. При движении колеса часть энергии шина тратит на деформацию вследствие перемещения пятна контакта. Эта энергия вычитается из сообщённой телу кинетической энергии, и поэтому колесо тормозит. На сопротивление качению может уходить до 25–30 % энергии топлива. Впрочем, этот процент сильно зависит от скорости автомобиля. На больших скоростях он ничтожно мал.

Сопротивление качению зависит от многих конструктивных и эксплуатационных факторов: 1) конструкции шины, 2) давления воздуха в шине, 3) температуры, 4) нагрузки, 5) скорости движения автомобиля, 6) состояния подвески автомобиля, 7) состояния дорожной поверхности.

В наибольшей степени сопротивление качению зависит от таких конструктивных параметров шин, как количество слоёв и расположение нитей корда, толщина и состояние протектора. Уменьшение количества слоёв корда, толщины протектора, применение синтетических материалов (и стекловолокна) с малыми гистерезисными потерями способствуют снижению сопротивления качению. С увеличением размера шины (диаметра) при прочих равных условиях сопротивление качению также снижается.

Велико влияние эксплуатационных факторов на величину момента сопротивления качению. Так, с повышением давления воздуха в шине и её температуры сопротивление качению уменьшается. Наименьшее сопротивление качению имеет место при нагрузке, близкой к номинальной. С увеличением степени изношенности шины оно уменьшается.

На дорогах с твёрдым покрытием сопротивление качению во многом зависит от размеров и характера неровностей дороги, обусловливающих повышенное деформирование шин и подвески и, следовательно, дополнительные затраты энергии. При движении по мягким или грязным опорным поверхностям затрачивается дополнительная работа на деформирование грунта или выдавливание грязи и влаги, находящихся в зоне контакта колеса с дорогой.

Исследования показывают, что при движении автомобиля со скоростью до 50 км/ч сопротивление качению можно считать постоянным. Интенсивное уменьшение сопротивления качению наблюдается при скорости свыше 100 км/ч. Объясняется это увеличением затрат энергии при ударах и колебательных процессах, происходящих в шине при высоких скоростях движения.

Основные составляющие резиновой смеси:

Каучук. Хотя шинный состав необычайно сложен, основу его всё же образуют различные каучуковые смеси. Натуральный каучук, состоящий из высушенного сока (латекса) южноамериканского каучукового дерева (бразильская гевея), долгое время доминировал во всех смесях, различаясь при этом лишь по уровню качества. Даже после изобретения синтетического

изопренового каучука (СКИ) – близкого по свойствам к натуральному, резиновая промышленность не может полностью отказаться от использования последнего. Единственный его недостаток перед СКИ – дороговизна. На территории СССР не было возможности получать натуральный каучук из растений, а покупать его за границей приходилось за валюту.

Технический углерод. Около трети резиновой смеси состоит из промышленной сажи (технический углерод), наполнителя, предлагаемого в различных вариантах и придающего шине её специфичный цвет. Сажа обеспечивает в процессе вулканизации хорошее молекулярное соединение, что придаёт покрышке особую прочность и износостойкость. Сажу получают путём деструкции природного газа без доступа воздуха. В СНГ при доступности этого «дешёвого» сырья было возможно широкое применение технического углерода. Резиновые смеси вулканизуются серой.

Кремниевая кислота. В Европе и США ограниченный доступ к источникам природного газа вынудил химиков найти замену техническому углероду. При том, что кремниевая кислота не обеспечивает такую же высокую прочность резинам, как углерод, она улучшает сцепление шины с мокрой поверхностью дороги. Так же она лучше внедряется в структуру каучука и меньше вытирается из резины при эксплуатации шины. Это свойство менее пагубно для экологии. Чёрный налёт на дорогах – технический углерод, вытертый из шин. В рекламе и обиходе шины с использованием кремниевой кислоты называются «зелёными». Резины вулканизуются перекисями. Полностью отказаться от использования технического углерода в настоящее время не представляется возможным.

Масла и смолы. К важным составным частям смеси, но в меньшем объёме, относятся масла и смолы, обозначаемые как мягчители и служащие в качестве вспомогательных материалов. От достигнутой жёсткости резиновой смеси во многом зависят ездовые свойства и износостойкость шины.

Вулканизационные активаторы, такие как оксид цинка и стеариновые кислоты, а также ускорители инициируют и регулируют процесс вулканизации в горячей форме (под давлением и при нагреве) и направляют реакцию взаимодействия вулканизующих агентов с каучуком в сторону получения пространственной сетки между молекулами полимера.

Экологические наполнители. Новая и ещё не распространённая технология предполагает собой применять в смеси протектора крахмал из кукурузы (в перспективе картофеля и сои). За счёт значительно уменьшенного сопротивления качения шина на основе новой технологии выделяет в атмосферу почти вдвое меньше соединений углекислого газа по сравнению с обычными шинами.

Тенденции в шинной индустрии. Шины первых автомобилей напоминали велосипедные – имели очень небольшую ширину и высоту профиля. Такие шины имели неудовлетворительные показатели грузоподъёмности (из-за малой высоты профиля), проходимости (из-за небольшой площади пятна контакта), управляемости, долговечности и комфортабельности. Часто шины этого поколения автомобилей изготовлялись

из натурального каучука и имели белый цвет или цвет слоновой кости, так как не имели в своём составе углеродного наполнителя.

Начиная с 1920–30-х годов, после усовершенствования технологии производства шин и появления искусственного каучука, появилась возможность изготовлять шины с более широким и высоким профилем.

Шины изготавливают из искусственного каучука с углеродным наполнителем, повышается надёжность шин и их ресурс. Благодаря этому появилась возможность иметь на автомобиле только одно запасное колесо (до середины двадцатых годов обычно имелось два).

Размерность шин из-за плохого качества дорог выбиралась максимальной. Так, «Победа» ГАЗ-М20 и Москвич-400 имели шины размерностью 16 дюймов, а ЗиМ ГАЗ-12, «Волга» ГАЗ-21 и «Москвичи» − 402…407 использовали обода размерностью 15 дюймов. Западные аналоги имели шины зачастую несколько меньшей, но всё равно значительной размерности.

Начиная с середины шестидесятых годов стали уделять больше внимания управляемости автомобилей, что выразилось в уменьшении высоты профиля шин при одновременном увеличении ширины, кроме того, значительное улучшение дорог позволило ощутимо уменьшить размерность шин – для малолитражек до 12 – 13 дюймов, а автомобилей более высоких классов – 13 – 15 дюймов.

Прогресс в области химии синтетических материалов приводит к тому, что вместо традиционного металла в каркасе шин используют искусственные волокна. Это позволяет в значительной степени победить один из главных недостатков радиальных шин – повышенную передачу толчков от дороги через радиально расположенные нити каркаса.

В последнее время наметились всё бóльшие тенденции, направленные на уменьшение высоты профиля шины при сохранении ширины и одновременном увеличении посадочного размера, и, соответственно, использовании дисков большего диаметра для сохранения радиуса качения. Это делает возможным установку тормозных механизмов большего диаметра, что необходимо в свете роста мощностей моторов и скоростей автомобилей. Также уменьшается деформация боковых стенок шины – это улучшает реакции шины на действия рулём, и снижает нагрев шины, но, с другой стороны, ухудшает комфортабельность движения (особенно по дорогам невысокого качества), долговечность (в тех же условиях) и проходимость, а форма пятна контакта становится короче и шире.

Возможность нести вес автомобиля в случае потери воздуха определённое количество километров, без вреда для колёсных дисков - важное достижение шинников за последнее время. Такие шины обычно носят название «run flat». К реализации идеи создания шины не боящейся прокола компании подошли по-разному. Например, Goodyear используют в своих шинах EMT (Extended Mobility Tire) специальные вставки в плечевой зоне, которые не позволяют шинам полностью складываться. Michelin в шинах PAX используют нестандартный обод, с жёстким кольцом, на которое в случае потери давления и опирается автомобиль.

Вопросы для повторения материала по главе 13

1. Дайте определение материалам, относящимся к классу «композиционные материалы».
2. Назовите виды композиционных материалов по происхождению.
3. Назовите основные виды композиционных материалов по составу и строению.
4. Назовите основные виды армирования композиционных материалов.
5. Назовите известные вам слоистые композиционные материалы. Состав, структура, применение.
6. Дайте краткое описание известным вам вариантам изготовления слоистых стеклопластиков.
7. Дайте краткое описание технологии получения стеклопластиков методов напыления, горячего отверждения, вакуумного насасывания, контактного формования.
8. Дайте определение армированным пластикам. Назовите основные свойства,области применения, основные методы технологии изготовления.
9. Назовите основные методы намотки волокон в армированных композиционных оболочках.
10. Назовите известные вам древесные композиционные материалы.
11. Назовите основные виды газонаполненных композиционных материалов.
12. Назовите основные виды, свойства и области применения асбопластиков.
13. Изложите кратко историю создания и развития автомобильных шин с применением композиционных материалов.
14. Поясните конструкцию, состав и технологию изготовления автомобильных шин.
15. Изложите основные тенденции в развитии шинной индустрии.

ГЛАВА 14. НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

14.1 Сущность и основные понятия

Нанотехнология — ключевое понятие начала XXI века, символ новой, третьей, научно-технической революции. С позиций сегодняшнего дня цель нанотехнологий — создание наносистем, наноматериалов, наноустройств, способных оказать революционное воздействие на развитие цивилизации.

Понятие «нанотехнология» включает не только совокупность методов и способов синтеза, сборки, структурообразования и модифицирования материалов, направленных на создание систем с новыми свойствами, которые обусловлены проявлением наномасштабных (на уровне атома и молекулы) явлений и факторов, но и систему знаний, навыков, умений, аппаратурное, материаловедческое, информационное обеспечение процессов, а также технологических операций.

Человек использовал объекты и процессы на наноуровне с давних пор. Так, биохимические реакции между макромолекулами, из которых состоит все живое, получение фотографических изображений, бродильные процессы при изготовлении вина, сыра, хлеба и другие происходят на наноуровне. В состав противозагарного крема, выпущенного ещё в 80-х годах 20 века входили рассеивающие ультрафиолетовое излучение солнца наночастицы TiO_2. Рассеяние излучения происходило потому, что их размеры не превышали 400 нм, то есть длины волн этих лучей.

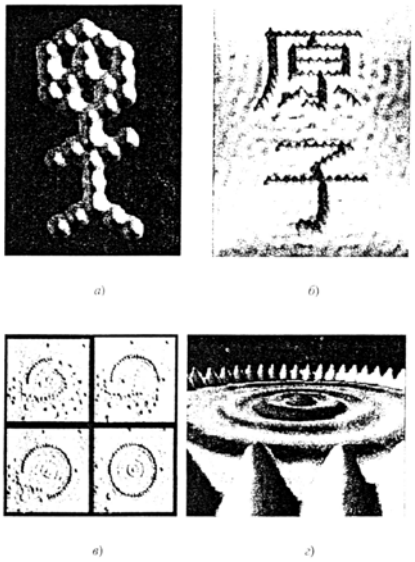
Первым ученым, использовавшим измерения в нанометрах, принято считать Альберта Эйнштейна, который в 1905 году теоретически доказал, что размер молекулы сахара равен одному нанометру (10^9 м).

Идею же создания специальных приборов, способных проникнуть в глубину материи до границ наномира, выдвинул выдающийся американский инженер-электрик и изобретатель, физик, философ сербского происхождения Никола Тесла. Именно он предсказал создание электронного микроскопа. В 1939 году немецкие физики Эрнст Август Руска, получивший Нобелевскую премию в 1986 году, и Макс Кноль создали электронный микроскоп, ставший прообразом нового поколения устройств, которые позволили заглянуть в мир нанообъектов. В том же году компания *Siemens,* в которой работал Э. А. Руска, выпустила первый коммерческий электронный микроскоп с разрешающей способностью 10 нм.

Современные сканирующие микроскопы позволяют различать по вертикали размер около 0,01 нм (1/10 диаметра самого наименьшего атома — атома водорода), по горизонтали — около 0,2 нм.

Зонд атомарно-силового микроскопа (АСМ) можно использовать в качестве «пера», на кончике которого вместо чернил находятся атомы или молекулы. Нанолитография с помощью такой «ручки» позволяет строить на поверхности сложные структуры. Нанолитография с помощью зондов сканирующих микроскопов, когда нанообъекты (в том числе атомы и моллекулы) подталкивают или перемещают, поднимая на зонд, эффективна для создания новых и сложных

структур в малых объёмах, но она пока достаточно дорога и медлительна (рисунок 14.1).



а – «пляшущий человечек», выложенный молекулами монооксида углерода;
б – иероглифы, выложенные атомами железа на поверхности меди; в – поатомная сборка «квантового загона» для электрона из 48 атомов железа на поверхности кремния методом атомарного дизайна в SPM; г – в собранном «загоне» видны стоячие волны электронной плотности захваченного ловушкой электрона

Рисунок 14.1 – Атомарный дизайн, выполненный в сканирующем микроскопе:

Современный вид идеи нанотехнологии начали приобретать в 80-е годы XX века в результате исследований Кима Эрика Дрекслера (Kim Eric Drexler), работавшего в лаборатории искусственного интеллекта Массачусетского технологического института (США). Сам термин «нанотехнология» стал популярен в 1986 году после выхода в свет знаменитой книги К. Э. Дрекслера *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology* («Машины творения: наступающая эра нанотехнологий») и последующей дискуссии. Для обозначения совокупности методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты размерами менее 100 нм хотя бы в одном измерении, Дрекслер предложил термин «молекулярная нанотехнология».

Приставка «нано» означает одну миллиардную. Один миллиметр (минимальная величина, используя которую люди привыкли оценивать размеры окружающих их предметов) в миллион раз больше нанометра. Наименьшие элементы, которые способен разглядеть невооружённый человеческий глаз, составляют 10 000 нм. Толщина человеческого волоса составляет примерно 50 000 нм. Один нанометр – это ряд из всего десяти атомов водорода и многие вирусы имеют размер 10 нм. Размер многих белковых молекул примерно 1 нм. Всё что меньше нанометра – это просто свободный атом или небольшая молекула.

На уровне наноразмеров протекают жизненно важные биохимические процессы между макромолекулами ДНК, белков, ферментов, субклеточных структур. Вместе с тем здесь могут быть искусственно созданы невиданные

ранее продукты и технологии, способные радикально изменить жизнь всего человеческого сообщества.

Наноструктуры не просто меньше всего, что человек делал раньше, а они являются наименьшими твердыми материалами, которые можно сделать. В наномире материалы имеют свойства, отличающиеся от общеизвестных. Например, являющийся основой современной электроники, закон Ома связывает силу тока, напряжение и сопротивление, но он действителен, если электроны «текут» по проводу, как вода по реке, чего электроны не смогут сделать, если провод имеет ширину всего один атом, и электроны должны проходить его по одному.

Физические причины специфики наночастиц и наноматериалов.

1. В нанообъектах количество приповерхностных или зернограничных атомов становится сравнимым с количеством атомов. Находящихся в объеме.
2. Атомы, располагающиеся на поверхности, также в узлах уступов и ступенях имеют малое число завершенных связей. В отличие от атомов, находящихся в объеме твердого тела. Это приводит к разному увеличению химической, каталитической активности нанообъектов и моноструктурированых материалов.
3. Для нанообъектов силы линейного и поверхностного натяжения проявляются гораздо сильнее, чем для нанообъектов.
4. В нанообъектах большое значение приобретают размерные эффекты, обусловленные рассеянием, рекомбинацией и отражением на границах объектов. В любом явлении переноса (электрический ток, теплопроводность, пластичесая, дефорамция и т.д.) носителям можно приписать некую эффективную длину свободного пробега, когда размер объекта значительно больше длины свободного пробега носителя процесс рассеяния и гибели носителей слабо зависит от геометрии объекта. Если же размер объекта сравним с длиной свободного пробега носителя, то эти процессы протекают более интенсивней и они сильно зависят от геометрии образца.
5. Размер наночастиц сопоставим или меньше размера зародыша новой фазы, домена, дислокационная петля, и т.д. Это приводит к радикальному уменьшению магнитных свойств, (наночастица Fe не обладает магнитными свойствами), диэлектрических свойств, прочностных свойств нанообъектов и наноматериалов по сравнению с макрообъектами.
6. Для малого числа атомов вещества характерна реконструкция поверхности, самоорганизация и самосборка. т.е. при объединении атома в кластер происходит образование геометрических структур, которые в дальнейшем могут быть использованы для решения технических задач
7. В нанообъектах проявляется квантовые закономерности поведения различных элементарных частиц (электронов). С позиции квантовой механики электрон может быть представлен волной, описывающей соответствующие волновые функции.
8. По мере понижения размерности нанообъекта степень дискретизации энергетического спектра электронов нарастает. Для квантовой точки (объекта,

состоящего, буквально, из нескольких атомов) электроны приобретают спектр разрешенных энергий, практически, аналогичный отдельному атому.

14.2 Классификация наноматериалов

Наноматериалы подразделяются по степени структурной сложности на наночастицы и наноструктурные материалы (рисунок 14.2). Наночастицы представляют собой наноразмерные комплексы определенным образом взаимосвязанных атомов или молекул.

Рисунок 14.2 – Классификация наноматериалов по структурным признакам

К наночастицам относятся:

– нанокластеры, среди которых различают упорядоченные нанокластеры, характеризующиеся наличием определенного порядка в расположении атомов или молекул и сильными химическими связями, и неупорядоченные

нанокластеры, характеризующиеся, соответственно, отсутствием порядка в расположении атомов или молекул и слабыми химическими связями;

– нанокристаллы (кристаллические наночастицы), характеризующиеся упорядоченным расположением атомов или молекул и сильными химическими связями – подобно массивным кристаллам (макрокристаллам);

– фуллерены, состоящие из атомов углерода (или других элементов), образующих структуру в виде сфероподобного каркаса;

– нанотрубки, состоящие из атомов углерода (или других элементов), образующих структуру в виде цилиндрического каркаса, закрытого с торцов каркасными куполами;

– супермолекулы, состоящие из «молекулы-хозяина» с пространственной структурой, в полости которого содержится «молекула-гость»;

– биомолекулы, представляющие собой сложные молекулы биологической природы, характеризующиеся полимерным строением (ДНК, белки);

– мицеллы, состоящие из молекул поверхностно-активных веществ, образующих сфероподобную структуру;

– липосомы, состоящие из молекул особых органических соединений – фосфолипидов, образующих сфероподобную структуру.

Наноструктурные материалы представляют собой ансамбли наночастиц. В таких материалах наночастицы играют роль структурных элементов. Наноструктурные материалы подразделяются по характеру взаимосвязи наночастиц на консолидированные наноматериалы и нанодисперсии.

Консолидированные наноматериалы – это компактные твердофазные материалы, состоящие из наночастиц, которые имеют фиксированное пространственное положение в объеме материала и жестко связаны непосредственно друг с другом.

К консолидированным наноматериалам относятся:

– нанокристаллические материалы, состоящие из нанокристаллов, которые обычно называют нанозернами, или нанокристаллитами;

– фуллериты, состоящие из фуллеренов;

– фотонные кристаллы, состоящие из пространственно упорядоченных элементов, которые сравнимы по размеру в одном, двух или трех направлениях с полудлиной световой волны;

– слоистые нанокомпозиты (сверхрешетки), состоящие из слоев различных материалов наноразмерной толщины.

– матричные нанокомпозиты, состоящие из твердофазной основы – матрицы, в объеме которой распределены наночастицы (или нанопроволоки);

– нанопористые материалы, характеризующиеся наличием нанопор;

– наноаэрогели, содержащие прослойки наноразмерной толщины, разделяющие поры.

Нанодисперсии представляют собой дисперсные системы с наноразмерной дисперсной фазой.

К нанодисперсиям относятся указанные выше матричные нанокомпозиты и нанопористые материалы, а также:

- нанопорошки, состоящие из соприкасающихся друг с другом наночастиц;
- наносуспензии, состоящие из наночастиц, свободно распределенных в объеме жидкости;
- наноэмульсии, состоящие из нанокапель жидкости, свободно распределенных в объеме другой жидкости;
- наноаэрозоли, состоящие из наночастиц или нанокапель, свободно распределенных в объеме газообразной среды.

Особой разновидностью наноструктурных материалов являются биомолекулярные комплексы, которые, так же как и биомолекулы, имеют биологическую природу.

14.3 Получение наноматериалов

Вся техника, включающая манипуляцию отдельными атомами, очевидно, слишком медленная и громоздкая, особенно если нужно создать большую массу материала. Проблема большинства технологий при сборке наноструктур в настоящее время заключается в том, что они очень напоминают ручную работу.

Существующую сейчас технологическую парадигму (парадигма – теория, воплощённая в системе понятий, выражающих существенные черты действительности) в обработке вещества условно можно называть технологиями «сверху–вниз». Подход «сверху–вниз» основан на уменьшении размеров физических тел механической или иной обработкой для получения деталей или других объектов. Таким же образом сегодня получают и объекты с ультрамикроскопическими, нанометровыми параметрами. В качестве простого примера можно указать некоторые полупроводниковые устройства, структура которых создается фотолитографической обработкой. При фотолитографии полупроводниковая заготовка подвергается обработке лазерным лучом, что позволяет получить в ней заранее спланированную конфигурацию схемы. Разрешающая способность (т.е. минимальный размер элементов изготавливаемой схемы) определяется при этом длиной волны лазерного излучения. В настоящее время самые короткие длины такого излучения позволяют осуществлять микрообработку с точностью до 100 нм, однако необходимо отметить, что эта технология является сложной и требует дорогого оборудования, вследствие чего она малопригодна для организации эффективного крупномасштабного производства.

Идея технологии «снизу–вверх» заключается в том, что сборка создаваемой «конструкции» осуществляется непосредственно из элементов «низшего порядка» (атомов, молекул, структурных фрагментов биологических клеток и т. п.), располагаемых в требуемом порядке. Этот подход можно считать «обратным» по отношению к привычному методу миниатюризации «сверху–вниз», когда мы просто уменьшаем размеры деталей.

Типичным примером подхода «снизу–вверх» может служить поштучная укладка атомов на кристаллической поверхности при помощи сканирующего

туннельного микроскопа или других устройств этого типа (рисунки 14.1 и 14.3). Метод позволяет наносить друг на друга не только отдельные атомы, но и слои атомов. Конечно, в настоящее время описываемый подход очень похож на ручную сборку и характеризуется очень низкой эффективностью и производительностью, однако ему принадлежит будущее.

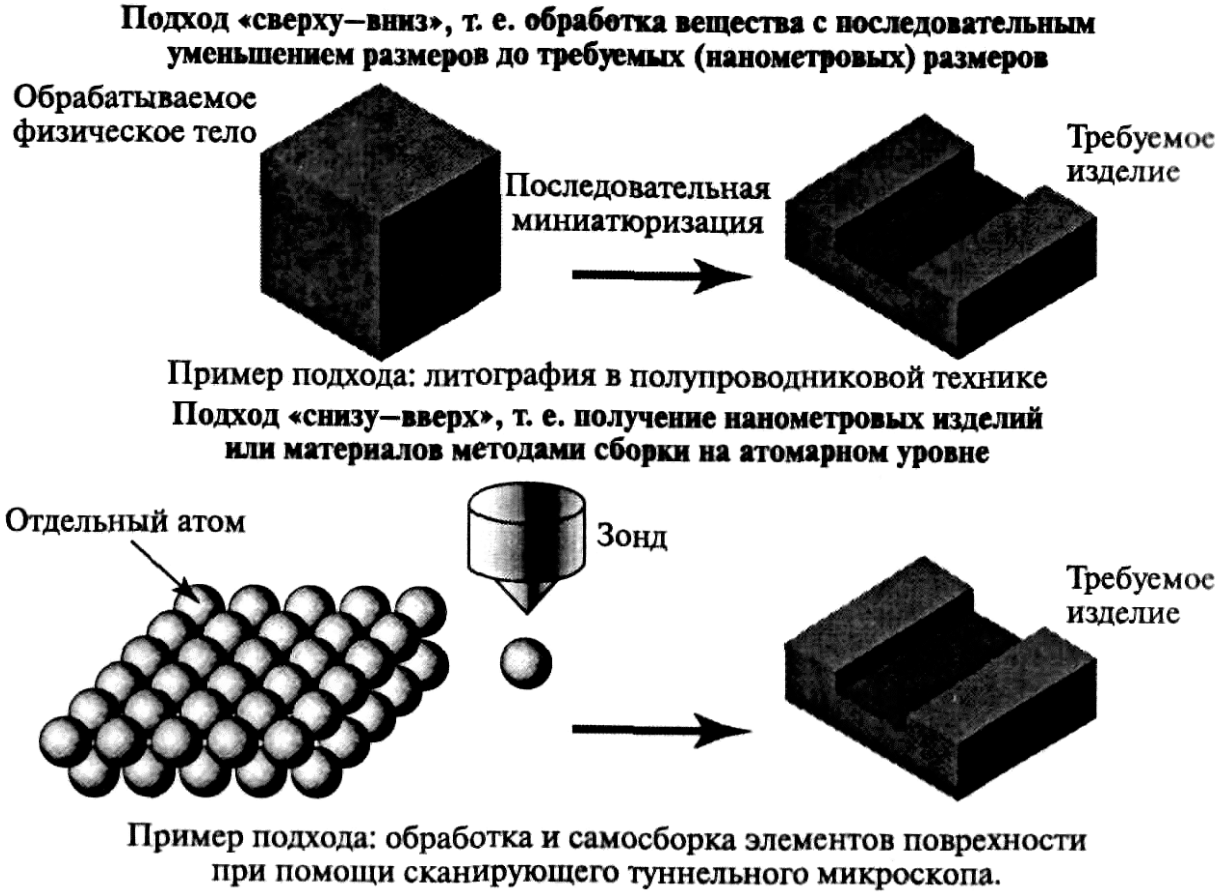


Рисунок 14.3 – Две технологические парадигмы

14.3.1 Принцип самосборки

Из известных технологий получения наноструктур наиболее предпочтительна – самосборка. Такая технология позволяет производить значительное количество наноструктурированного материала за короткое время. Принцип самосборки состоит в том, что молекулы всегда стремятся перейти на самый нижний из доступных для них уровней энергии. Множество молекул с одинаковым нижним уровнем энергии собравшись вместе естественно организуют себя. Силы, задействованные в самосборке, обычно слабее связывающих сил задействованных вместе. Они соответствуют более слабым аспектам кулоновского взаимодействия и применяются в природе повсеместно. Например, слабые взаимодействия, называемые водородной связью, связывают атом водорода в одной молекуле жидкой воды с атомом кислорода другой и не дают молекулам стать водяным паром при комнатной температуре. Водородные связи также помогают удержать белки в определенной трехмерной структуре, что необходимо для выполнения их

биологических функций. При самосборке наноструктор вводят определённые атомы или молекулы на поверхность или на ранее собранную наноструктуру. Затем молекулы выравнивают себя в определённых положениях, иногда формируя слабые связи, а иногда – сильные ковалентные связи, минимизируя общую энергию. Самосборка почти наверняка станет предпочтительным методом создания больших наноструктурных массивов (рисунок 14.4). Ещё одной разновидностью самосборки является наноскопическое выращивание кристаллов. Длинная палочка собирается из небольших молекулярных компонентов, а затем самосборкой формируется каркас.

Полимеризация является широко используемой схемой для получения наноразмерных материалов. Эта технология используется для получения структур ДНК, белков (например, инсулина) и др.

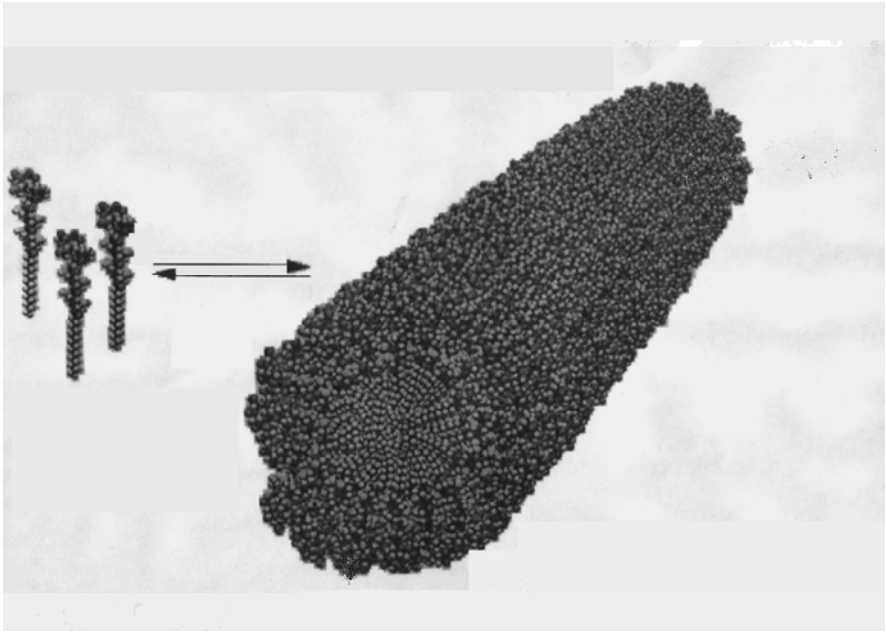


Рисунок 14.4 – Самособирающийся молекулярный шаблон искусственной кости

Исходным сырьем для наноматериалов являются в первую очередь металлы и их оксиды (например, порошки оксида титана, оксида кобальта и др.), природные и синтетические полимеры. Наносистемы на основе природных полимеров могут служить исключительно эффективными носителями биологически активных веществ, сорбентов и других материалов, Которые активно используются в медицине, фармацевтике, при решении экологических проблем, связанных с утилизацией токсичных компонентов почвы, воды, атмосферы, в агропромышленном комплексе. В таблице 14.1 представлены наиболее распространенные способы получения наноматериалов.

Таблица 14.1 – Основные способы получения наноматериалов

Способ получения	Характеристика способа получения	Получаемые объекты
Фуллереновая дуга	Синтез в плазме дугового разряда между графитовыми электродами	Фуллереновая сажа, углеродные нанотрубки
Газофазный метод	Температура 4000 °С и выше для получения фуллерена C_{60}СНТ	«Гостевые» наномолекулы
Каталитическое разложение углеводородов	Продувка смеси газообразного углеводорода и буферного газа по кварцевой трубке с металлическим порошком и температурой 700 – 1000 °С	Углеродные нити, многослойные нанотрубки, металлические частицы; покрытые графитовой оболочкой
Порошковая технология	Метод Глейтера (газофазное осаждение и компактирование); электроразрядное спекание; горячая обработка давлением; высокие статические и динамические давления при различных температурах	Металлы, сплавы, химические соединения
Интенсивная пластическая деформация	Равноканальное угловое прессование; деформация кручением; обработка давлением многослойных композитов	Металлы, сплавы
Кристалл изация из аморфного состояния	Обычные и высокие давления	Аморфные металлические покрытия
Пленочная технология	Химическое осаждение покрытий из газовой фазы *(CVD)* физическое осаждение из газовой фазы *(PVD);* электроосаждение; золь-гель-технология	Металлы, сплавы, полимеры, химические соединения

14.4 Углеродные наноматериалы

Одним из главных химических элементов, которым интересуются ученые в области нанотехнологий, является углерод и его аллотропные формы.

Углерод существует в твердой фазе в нескольких модификациях, свойства которых резко отличаются: графит, алмаз, карбин, лонсдейлит (последние два были получены искусственно, но лонсдейлит впоследствии был обнаружен и в метеоритах). Важная особенность углерода – способность образовывать цепочки –С–С–С– используется природой для создания биополимеров, а человеком – синтетических полимеров и разнообразных пластмасс.

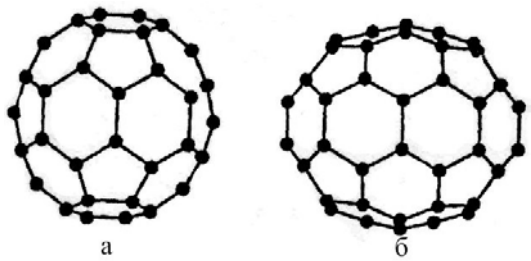


Рисунок 14.5 – Структура фуллереновых молекул C_{60} (а) и C_{70} (б)

В 1985 английский ученый Гарольду Крото с сотрудниками сообщили, что в масс-спектрах паров графита, полученных его испарением под лазерным пучком, имеются ряд интенсивных пиков, отвечающих кластерам или многоатомным молекулам углерода.

Наиболее стабильными из них

оказались C_{60} и C_{70}. Как выяснилось в результате структурного анализа, первый из них имел форму футбольного, а второй – регбийного мяча (рисунок 14.5). Впоследствии их стали называть фуллеренами в честь американского архитектора Фуллера, получившего в 1954 г. патент на строительные конструкции в виде многогранных сфероидов для перекрытия больших помещений.

Шарообразные (или дынеобразные) молекулы имеют необычную симметрию и уникальные свойства. Сфера образуется шестиугольными структурными формированиями атомов углерода. Все ковалентные связи в этих молекулах насыщены, и между собой они могут взаимодействовать только слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. При этом последних хватает, чтобы построить из сферических молекул кристаллические структуры (фуллериты). К каждой такой молекуле можно привить другие атомы и молекулы (рисунок 14.6) и таким образом придать ей гидрофильные или гидрофобные свойства. Можно поместить чужеродный атом в центральную полость фуллереновой молекулы как в суперпрочный контейнер.

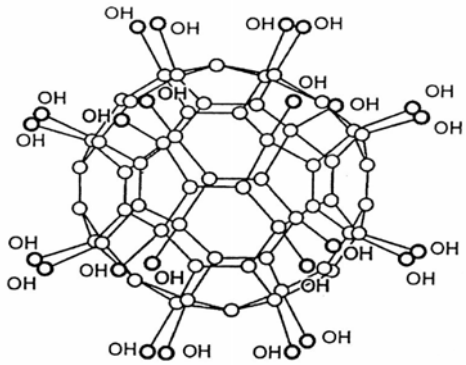


Рисунок 14.6 – Схема химического строения водорастворимого фуллерена

Раскрыв внутренние связи высоким давлением, интенсивным освещением и т.п., можно соединить две фуллереновые молекулы в димер или полимеризовать исходную структуру мономеров. Кроме того, поместив в водорастворимый фуллерен молекулу газа или другого вещества, можно получить растворы из нерастворимых веществ.

Впоследствии научились выращивать однослойные и многослойные углеродные нанотрубки (рисунок 14.7 и 14.8). Углеродные нанотрубки открыл в 1991 году японский исследователь Сумио Иидзима из компании *NEC* (сокращение от англ. *Nippon Electric Corporation).* В поисках фуллеренов он изучал на полярном ионном микроскопе осадок (сажу), который образуется на катоде, когда при разряде вольтовой дуги в атмосфере гелия распыляется графит. Его заинтересовал неприглядный серый «обрубок» диаметром 0,8 нм, вырастающий на катоде. Он оказался странным графитовым наноцилиндриком с угольно-черной сердцевиной (подобной карандашу), или как бы закрытым мини-туннелем, построенным из особых видов сажи. Электронная микроскопия осадка показала наличие протяженных полых объектов диаметром несколько десятков нанометров. Их цилиндрические стенки представляли собой сверхустойчивую структуру из шестигранных колец углерода, закрытых по

краям полусферическими крышечками из семи- или восьмигранников. Так были открыты нанотрубки и наноконусы.

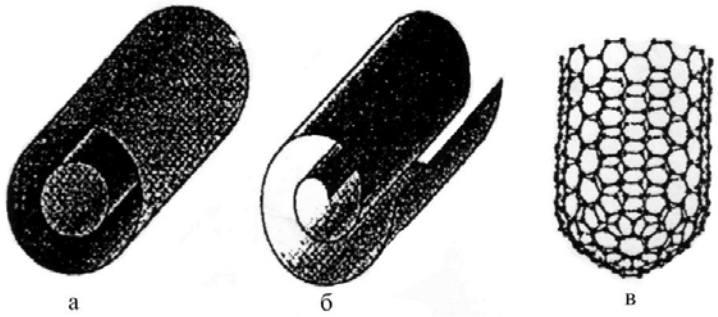


Рисунок 14.7 – Модели поперечного сечения многослойных нанотрубок:
а – «русская матрешка»; б – свисток; в – атомарная структура закрытой с торца однослойной нанотрубки

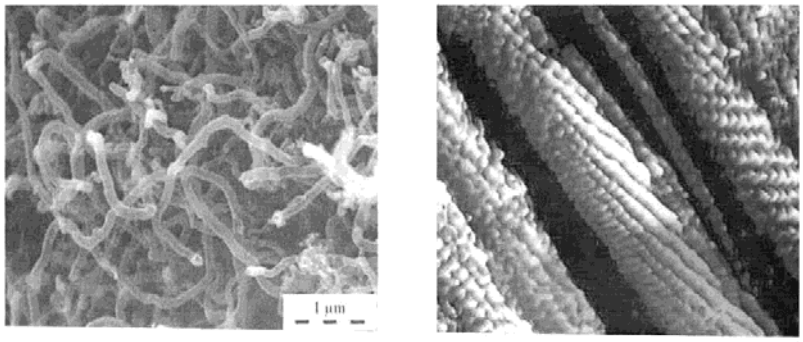


Рисунок 14.8 – Электронные фотографии нанотрубок

Они представляют часть сетки с шестиугольной, как у фуллеронов, ячейкой свёрнутой в трубку. Крайне важно, что свойствами нанотрубок можно управлять, изменяя их хиральность, т.е. скрученность решетки относительно продольной оси. Электрические свойства нанотрубок поразительны: было установлено, что электроны могут проносится по нанотрубке, как по проводнику; кроме того было обнаружено, что нанотрубки могут проводить электричество без сопротивления, т.е. являться сверхпроводником; вводя другие элементы, кроме углерода, можно придать нанотрубке свойства полупроводника. При этом легко можно получить проволоку нанометрового диаметра как с металлическим типом проводимости, так и с заданной запрещенной зоной. Соединение двух таких нанотрубок образует диод, а трубка, лежащая на поверхности окисленной кремниевой пластинки, – канал полевого транзистора. Такие устройства уже созданы и показали свою работоспособность.

Нанотрубки с регулируемым внутренним диаметром представляют собой основу идеальных молекулярных сит высокой селективности и газопроницаемости, контейнеров для хранения газообразного топлива, катализаторов и т.п. Например, для значительного повышения эффективности углеводородного топлива необходимо добиться способности углерода аккумулировать около 6,5 % (масс.) водорода. Исследования показали, что

углеродные нанотрубки обладают высокой аккумулирующей способностью по отношению к газообразному водороду. На их базе можно создать эффективные топливные элементы для транспортных средств или изолированных источников энергии небольших размеров.

Нанотрубки могут использоваться как сенсоры, атомарно острые иголки для сканирующих зондовых инструментов, элементы экранов дисплеев сверхвысокого разрешения и т.д.

Кроме электрических свойств нанотрубки демонстрируют и другие удивительные свойства: лабораторные исследования показали, что предел прочности при растяжении может в 60 раз превышать предел прочности качественной стали, некоторые учёные считают что даже отдельную нанотрубку можно растянуть от земли до стратосферы и она выдержит собственный вес.

Нанотрубки уже становятся материалом востребованном в различных областях, но пока даже крупные производители нанотрубок за неделю производят их в количествах измеряемых в граммах.

Свойства наноструктур зависят от размера и при переходе к макромасштабу и укрупнению наночастиц их уникальные свойства меняются. Поэтому разработчики новых наноматериалов используют различные способы изоляции нанообъёмов в материале – это матричная изоляция, использование пористости и другие приёмы. Классификация строения мезоструктуры наноконструрированных материалов приведена на рисунке 14.9.

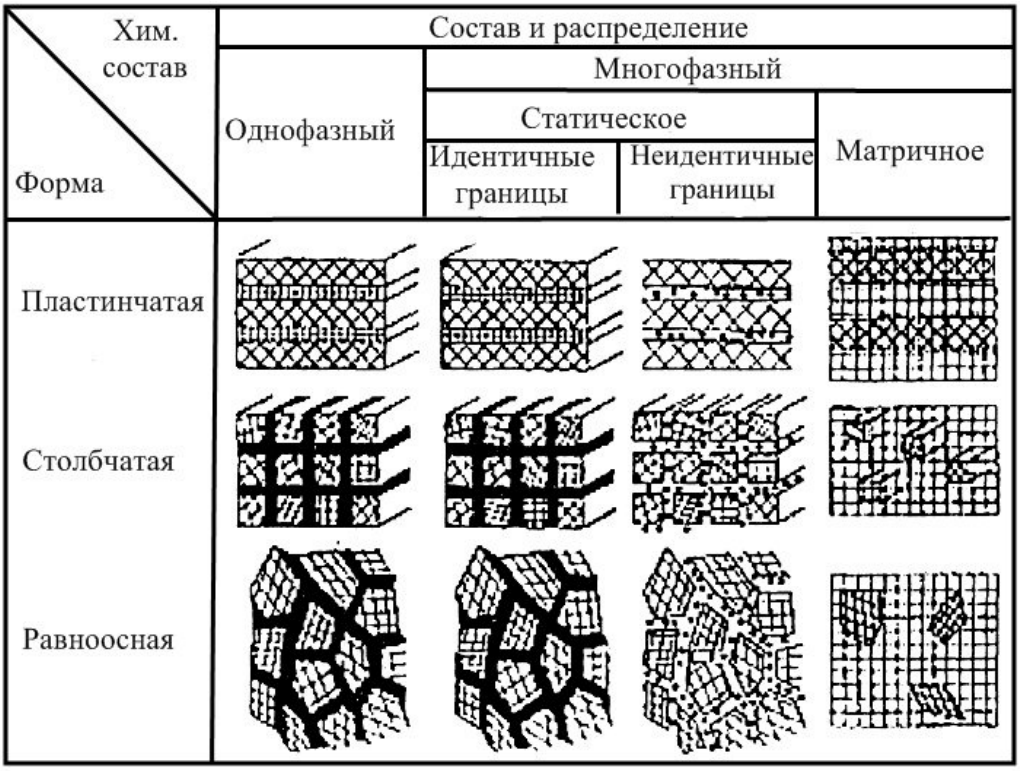


Рисунок 14.9 – Классификация по Глейтеру нанокристаллических материалов, учитывающая состав, распределение и форму структурных составляющих

Можно выделить несколько основных областей их применения: высокопрочные конструкционные и функциональные материалы: магнитомягкие и магнитотвердые материалы, нанопористые материалы для химической и нефтехимической промышленности (катализаторы, адсорбенты, молекулярные фильтры и сепараторы), негорючие нанокомпозитные материалы на полимерной основе, топливные элементы, электрические аккумуляторы и другие преобразователи энергии, биосовместимые материалы для трансплантации, лекарственные препараты.

Наиболее крупнотоннажным является производство конструкционных материалов (после строительных), главным образом, металлов и сплавов. Потребность в них и материалоемкость изделия в значительной мере зависит от механических свойств: упругости, пластичности, прочности, вязкости разрушения и др.

Конструкционные материалы, созданные на основе наноструктур, известных ранее, обладают уникальными свойствами. У наноструктурированных металлических материалов модуль упругости на 30 % ниже, твёрдость в 2 – 7 раз выше, а предел упругости в 1,5 – 8 раз выше, чем у мелкокристаллических аналогов. Нанокристаллические порошки имеют огромную удельную поверхность: от 20 – 40 $м^2/г$ при диаметре частиц 100 нм и до 110 – 120 $м^2/г$ при диаметре 10 нм. Это открывает большие перспективы в использовании нанопорошков и материалов из них в качестве катализаторов и адсорбирующих веществ.

14.5 Перспективы использования нанотехнологий и наноматериалов

Большие перспективы имеют нанокомпозиты на полимерной основе. В полимерные матрицы можно вводить наночастицы металлов, сплавов, оксидов, карбидов и других веществ в концентрациях до 50 % (масс.). В результате они приобретают уникальные электрофизические и магнитные свойства, становятся негорючими и т.д.

Легирование ферромагнитными наночастицами (Fe, Co, Sm и др.) с размерами 2 – 5 нм позволяет создавать среду – носитель информации с потенциальной плотностью записи в сотни раз выше, чем в лучших существующих магнитных носителях.

Отдельный класс наноструктурированных материалов представляют собой матрицы с нанопорами и каналами, размеры и геометрия которых могут регулироваться средствами нанотехнологии в широких пределах. Такие нанопористые материалы имеют перспективы широкого использования в качестве катализаторов, фильтров, поглотителей, сепараторов, контейнеров для хранения газообразных продуктов, топлива, лекарств и т.п.

Говоря о наноматериалах, часто употребляют термин «интеллектуальные». «Интеллектуальные» материалы выполняют статическую или динамическую работу, т.е. или ведут себя одинаково во всех условиях, или активно реагируют на внешние раздражители, меняя свои свойства. Если стёкла очков изготовить таким образом, что они изменяют степень прозрачности в зависимости от интенсивности

света – это пример динамического интеллекта. Интеллектуальные материалы могут обладать свойствами самовосстановления, избирательного разделения, распознания, каталитическими свойствами и др.

Сейчас известны десятки (если не сотни) методов создания тонкопленочных структур со средней толщиной от долей моноатомной до многих микрометров. При этом обычно их объединяют в два больших класса: способы физического и химического осаждения.

Теперь, уже ставшие традиционными, планарные полупроводниковые технологии дают возможность создавать самые разнообразные многослойные тонкопленочные структуры с функциями сенсоров, логической и арифметической обработки сигнала, его хранения и передачи по электронным или оптическим линиям связи

Разработаны составы и технологии нанесения сверхтвердых покрытий из нитридов, боридов и карбидов различных металлов толщиной около 1 мкм, уступающих по твердости только монокристаллическому алмазу. Подобные покрытия резко увеличивают износостойкость режущего инструмента, жаростойкость, коррозионную стойкость изделий, сделанных из сравнительно дешевого основного материала.

По пленочной технологии можно создавать не только сплошные или островковые наноструктуры, но и щетинообразные, с упорядоченным расположением нановорсинок одинаковой толщины и высоты. Они могут использоваться как сенсоры, элементы экранов высокого разрешения и в других приложениях (рисунок 14.10).

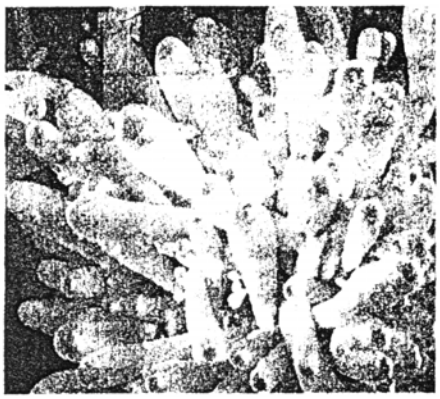


Рисунок 14.10 – Пучок нанопроволок диаметром в несколько нм, из SiO_2, выращенных на кремневой подложке

Появление полупроводниковой электроники является важнейшим технологическим достижением во второй половине двадцатого века. Развитие полупроводниковых технологий, с помощью которых был создан микрочип, а также его применение в средствах связи, вычислительной технике, бытовой электронике и медицине дали возможность произвести поистине революционные изменения в этих областях. Как ожидается и прогнозируется большинством специалистов, развитие компьютерных и телекоммуникационных технологий в XXI в. будет связано с использованием последних достижений физики квантовых низкоразмерных структур и

нанотехнологий их изготовления, контроля и использования. Наиболее перспективными из них представляются электронная литография, электроннолучевое выращивание кристаллов, сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия. Разработка принципиально новых концепций и подходов, явным образом учитывающих атомарную структуру вещества и квантовые закономерности его поведения на таком уровне, становится неизбежной.

Молекулярная электроника также рассматривается многими специалистами как реальная альтернатива «кремниевой» в недалеком будущем. Тому есть несколько причин. Природа создала за миллионы лет эволюции самые разнообразные молекулы, выполняющие все необходимые для сложного организма функции: сенсорные, логически-аналитические, запоминающие, двигательные и т.д. Зачем разрабатывать и производить искусственные структуры из отдельных атомов кремния, легирующих элементов и т.п., при наличии готовых строительных «блоков»? В настоящее время существующих фундаментальных знаний и нанотехнологий достаточно лишь для демонстрации принципиальных возможностей создания представителей практически всех классов структур, необходимых для информационных технологий, но уже созданы и используются недорогие чипы на органических транзисторах, которые можно использовать как метки для идентификации продуктов, партий товара и почты.

Нанотехнологии позволяют создать элементы используемые при создании микроэлектромеханических систем (MEMS). Существуют впечатляющие примеры лабораторных разработок, создающих реальные перспективы практического их применения в микроробототехнике. Представляет большой интерес создание молекулярных механизмов простейших типов (молекулярные подшипники, шестерёнки, валы и зубчатые передачи (рисунок 14.11). В лабораториях созданы все необходимые компоненты для производства микророботов различного назначения.. Существуют проекты создания специальных микророботов-докторов, которые будут сочетать функции диагноста, терапевта и хирурга. Перемещаясь по кровеносной, лимфатической или другим системам человека, они будут заботиться о его самочувствии и здоровье. Уже созданы прототипы таких роботов, имеющих все функциональные узлы и размеры около 1 мм.

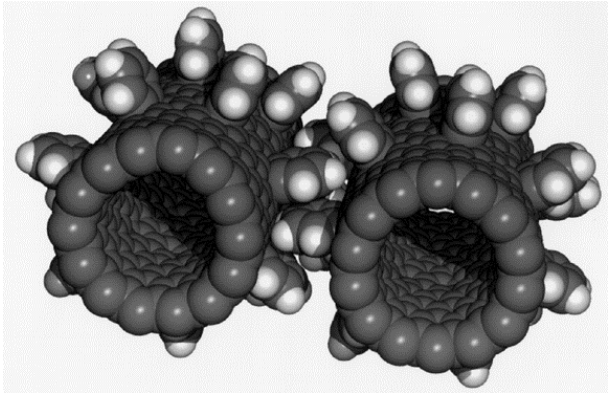


Рисунок 14.11 – Зубчатая передача из углеродных нанотрубок с зубцами из молекул бензина C_6H_4.

Огромные перспективы ожидают нанотехнологии в области биологии. Это касается как непосредственно человека, так и всего окружающего биологического мира. Это генная инженерия, белковая инженерия, разработка лекарств с адресной доставкой в организме и ещё несчётное количество открывающихся перспектив.

Уже сейчас в области нанонауки и нанотехнологии реализуются десятки крупных программ во всех развитых странах мира. Нанотехнологии используются в таких значимых для общества сферах как здравоохранение и медицина, биотехнологии и охрана окружающей среды, оборона и космонавтика, электроника и вычислительная техника, химическое и нефтехимическое производство, энергетика и транспорт (рисунок 14.12).

Государство, претендующее на достойное место в современном мире должно предвидеть и подготовиться к новым условиям, новым принципам производства, правильно оценить социальные, экономические и политические последствия, вовремя сориентироваться и найти свое место в быстро меняющемся мире. Нанотехнологии уже входят в нашу жизнь и включены в категорию приоритетных направлений научно-технической политики всех развитых стран.

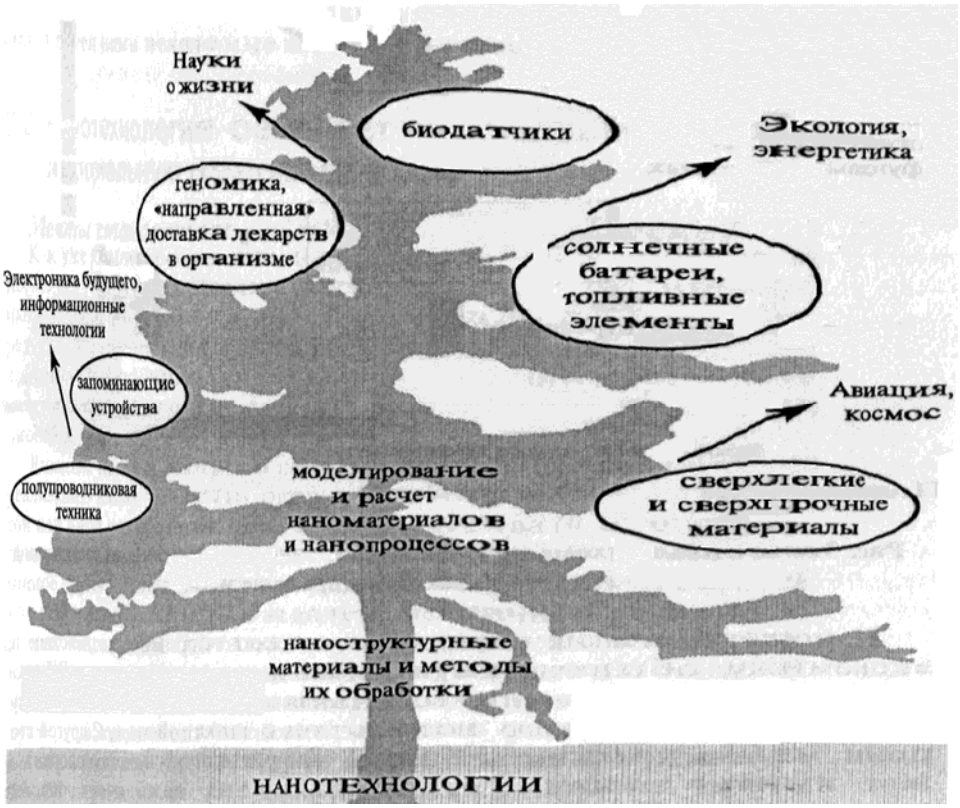


Рисунок 14.12 – Перспективы нанотехнологической революции

Многие исследователи считают, что использование нанотехнологии приведет к значительным переменам в жизни общества:

– потребительские и промышленные товары станут более долговечными, качественными и компактными, а вместе с тем и более дешевыми.

– медицинское обслуживание будет более доступным и эффективным. Появятся новые лекарственные препараты и диагностические средства. Нанобитехнология сделает жизнь людей более здоровой и продолжительной.

– появятся связанные с Интернетом устройства, объединяющие функции телефона, телевизора и компьютера. Возникнет глобальная система связи, объединяющая всех, всегда и везде.

– мир окружающих вещей станет «интеллектуальным» за счет встраивания чипов во все предметы быта и производства (посуду, бумагу, ткани, инструменты, бытовые приборы и т.п.).

– общество станет более свободным и интеллектуальным.

Наноэнергетика сделает мир более чистым в результате разработки новых типов двигателей, топливных элементов и транспортных средств. Сформируется новая экономика, основанная на нанотехнологиях и нанопродуктах. IT-бизнес (электронноинформационный) уступит лидирующие позиции NT-бизнесу (нанотехнологическому). Быстрое развитие нанопромышленности потребует коренной перестройки производственных отношений и системы образования на всех уровнях, которая должна будет динамично реагировать на смену производственной парадигмы.

В тоже время мы не должны забывать, что развитие нанотехнологий может иметь также отрицательные и даже очень опасные последствия. Так же как ядерные исследования привели к созданию ядерного оружия, что не однажды ставило мир на грань катастрофы, неконтролируемое развитие нанотехнологий может привести к непредсказуемым последствиям. Поэтому развитие и распространение многих направлений нанонауки и нанотехнологий должно контролироваться международным сообществом.

Вопросы для повторения материала по главе 14

1. Что называют нанотехнологией?
2. Какие объекты являются предметом исследования нанотехнологии. Как классифицируют наноматериалы?
3. Какие причины специфики наночастиц и наноматериалов?
4. Поясните принцип самосборки, как разновидность технологии получения наноструктур.
5. Основные способы получения наноматериалов.
6. Что такое графен и фуллерен?
7. Где могут быть использованы углеродные наноматериалы?
8. Отметте, какие перспективы использования нанотехнологий и наноматериалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Материаловедение и конструкционные материалы: учеб. пособие для студентов машиностр. спец. втузов / Л. С. Пинчук [и др.] ; ред. В. А. Белый. - Минск : Вышэйшая школа, 1989. – 461 с.

2. Лахтин, Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин. – М. : Металлургия, 1983. – 359 с.

3. Материаловедение и технология металлов: учебник для вузов / Г. П. Фетисов [и др.]. – М. : Высшая школа, 2001. – 640 с.

4. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Справочник/ И.Г. Анисимов [и др.] ; Под ред. В.М. Школьникова. - 2-е изд. перераб. и доп. - М. : Издательский центр «Техинформ». 1999, – 596 с.

5. Баркан, Я. Г. Органическая химия / Я. Г. Баркан. – М. : Высшая школа, 1973. – 552 с.

6.Брацыхин, Е. А. Технология пластических масс: Учебное пособие для техникумов / Е. А. Брацыхин, Э.С. Шульгина. - 3-е изд., перераб. и доп. - Л. : Химия, 1982. – 238 с.

7. Новые материалы / В.Н. Анциферов [и др.]; под науч. ред. Ю.С. Карабасова. – М.: Мисис, 2002 – 738 с.

8. Итинская, Н.И. Автотракторные эксплуатационные материалы / Н.И. Итинская, Н.А. Кузнецова. – М. : Высшая школа, 1981. – 284 с.

9. Лейкин, Н.Н. Конструирование пластмассовых прессованных изделий Лейкин, Н.Н. – М.: Л. – Машиностроение, 1964. – 220 с.

10. Малышев, Г.А. Основы проектирования и производства деталей из пластмасс в автомобилестроении / Г.А. Малышев, А.Н. Езерский. – М. : Машгиз, 1963. – 232 с.

11. Композиционные материалы: Справочник / В.Васильев [и др.]; под редакцией В.В. Васильева, Ю.М.Тариопольского. – М. : Машиностроение, 1990. – 512 с.

12. Яковлев, А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: Учебное пособие для вузов / А.Д. Яковлев. – Л .: Химия, 1981.– 352 с.

13. Лакокрасочные покрытия в машиностроении. Справочник. Изд. 2–е, переработ. и доп.; под ред. М. М. Гольдберга. – М.: Машиностроение, 1974. – 576 с.

14. Бергштейн, Л.А. Лабораторный практикум по технологии резины / Л.А. Бергштейн. – Л. : Химия , 1989. – 248 с.

15. Синельников, А.Ф. Автомобильные масла, топлива и технические жидкости: Краткий справочник / А.Ф. Синельников, В.И. Балабанов. – М. :ООО «Книжное издательство «За рулем», 2007. – 167 с.

16. Карякина, М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М.: Химия, 1977. – 239 с.

17. Лившиц, М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок / М.Л. Лившиц. – М.: Высшая школа, 1980. – 216 с.

18. Достижения в области композиционных материалов : сборник научных трудов / под ред. Дж. Пиатти ; пер. с англ. М. Ю. Матвеева [и др.] ; под ред. В. И. Лизунова. – М. : Металлургия , 1982. – 304 с.

19. Азаров, В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. – СПб. : СПбЛТА, 1999. – 628 с.

20. Болтон, У. Конструкционные материалы металлы, сплавы, полимеры, керамика, композиты. Карманный справочник / У. Болтон ; пер. с англ. В.Н Туринов. – М.: Издательский дом «Додэка-XX1», 2004 — 320 с.

21. Кенько, В.М. Неметаллические материалы и методы их обработки / В.М. Кенько. – Мн.: Дизайн ПРО, 1998. – 240 с.

22. Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: в 86 томах / под ред. И. Е. Андреевского, К. К. Арсеньева, Ф. Ф. Петрушевского, 1890–1907. Т. 21: Домиции — Евреинова. – СПб. : Семеновская Типолитография, 1893 – 476 с.

23 Яценко-Хмелевский, А. А. Строение древесины основных лесообразующих пород второго яруса: учебн. пособие для студентов специальности 1512 / А.А. Яценко-Хмелевский, Е.В. Никонорова; под ред. К. И. Кобак . – Л.: Ленингр. ордена Ленина Лесотехническая академия им. С. М. Кирова, 1982. – 67 с.

24. Иванов, С.Н. Технология бумаги / С.Н. Иванов. − М. : Лесная промышленность, 1970. – 696 с.

25. Бернхардт, Э. Переработка термопластичных материалов / Э. Бернхардт Пер. с англ. под ред. Г.В.Виноградова. – М. : Химия, 1965. 748 с.

26. Барановский, В.В. Слоистые пластики электротехнического назначения / В.В. Барановский, Я.Л. Шугал. - М. – Л. : Госэнергоиздат, 1963. – 231 с.

27. Васильев, В.В. Механика конструкций из композиционных материалов / В.В. Васильев. – М. : Машиностроение, 1988. – 272 с.

28. Композиционные материалы: Справочник / Под ред. В.В.Васильева, Ю.М.Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.

29. Григорьев, М. А. Материаловедение для столяров, плотников и паркетчиков: Учебн. пособие для ПТУ / М. А. Григорьев – М. : Высшая школа, 1989. – 223 с.

30. Назаров, Ю.П. Нетканые текстильные материалы / Ю.П. Назаров, В.М. Афанасьев. – М. : Легпромбытиздат, 1987. – 278 с.

31. Кошелев Ф. Ф., Климов Н. С. Общая технология резины, М., 1958; Белозеров Н.В., Технология резины, М.– Л., 1965;

30. Справочник по пластическим массам: В 2 т./ под ред. В.М. Катаева; Т. 1.– М.: Химия, 1975. – 448 с.

31. Энциклопедия полимеров. / редкол.: Б.А.Каргин [и др.]; Т. 1: А—К. – М.: Советская энциклопедия, 1972 – 1224 с.

32. Пластики древесные слоистые. Технические условия. ГОСТ 13913-78. – Введ. 01.01.80. – Госстандарт СССР. – 1978. – 11 с.

33. Пластик древесный слоистый марки ДСП-Б-а. Технические условия. ГОСТ 20966-75. – Введ. 01.01.76. – Госстандарт СССР. – 1976. – 12 с.

34. Шины пневматические для легковых автомобилей, прицепов к ним, лёгких грузовых автомобилей и автобусов особо малой вместимости. Технические условия. ГОСТ 4754-97. – Введ. 01.01.1999. – Минск : Межгосударственный совет по стандартизации, метрологиии сертификации: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1999. – 37 с.

35. Шины пневматические для грузовых автомобилей, автоприцепов, автобусов и троллейбусов. Технические условия. ГОСТ 5513-97. – Введ. 01.01.1999. – Минск : Межгосударственный совет по стандартизации, метрологиии сертификации: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1999. – 30 с.

36. Производство лесопильное. Термины и определения. ГОСТ 18288-87. – Введ. 01.01.1987. – Москва: Стандартинформ, 2005. – 11 с.

Ресурсы удаленного доступа:

37.Сайт о химии // Энциклопедия химика [Электронный ресурс] / Режим доступа : http:// www.xumuk.ru/encyklopedia/ – Дата доступа : 06.03.12.

38. Каталог минералов // Энциклопедия минералов [Электронный ресурс] / Режим доступа : http:// www.Catologmineralov.ru/ – Дата доступа : 06.03.12.

39. Минералы мира // Минералы [Электронный ресурс] / Режим доступа : http:// www.all-minerals.ru/ – Дата доступа : 06.03.12.

40. Свободная энциклопедия // Разделы: природные минералы, алюмосиликаты, гранит, мрамор, графит, глина, известняк, мел, цемент, бетон, слюда, гипс, стекло, стекловолокно, фарфор, керамика, композиционные материалы, огнеупорные материалы, нефть, ископаемый уголь, кварц, клеи, герметики и др. / Режим доступа : http://ru.wikipedia.org/wiki/ – Дата доступа : 03.12.

Учебное электронное издание

ГУРЧЕНКО Павел Семенович
ДАШКЕВИЧ Владимир Георгиевич

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В МАШИНОСТРОЕНИИ

Учебно-методическое пособие для студентов
специальностей
1-36 01 02 «Материаловедение в машиностроении»
1-42 01 01 – 01 03 «Металловедение, технология и оборудование термической обработки металлов»
1-42 01 01 «Металлургическое производство и материалообработка»