ВВЕДЕНИЕ

Строительство — наиболее широкая область применения полимерных материалов. Их используют как:

- отделочные материалы (декоративные пленки, линолеум, бумажно-слоистый пластик);
- эффективные теплоизоляционные материалы (пено-, поро- и сотопласты);
- гидроизоляционные и герметизирующие материалы (пленки, прокладки, мастики);
- погонажные изделия (поручни, плинтусы);
- санитарно-технические изделия (трубы);
- а также в технологии бетона (полимербетоны и бетонополимеры) и для модификации строительных материалов.

Широкое применение полимерных материалов связано, во-первых, с доступность сырья для их производства (большинство полимеров получают из нефти, газа, угля и других распространенных веществ), во-вторых, с возможностью получать материалы с заранее заданным комплексом свойств (существуют пластмассы термостойкие, морозостойкие, водоотталкивающие, электроизоляционные и др.), в-третьих, процесс их производства поддается полной механизации и автоматизации.

Все применяемые в наши дни полимеры можно разбить на 4 типа, в соответствии с формой изделий, наиболее общими свойствами и способом производства:

1 тип: *конструкционные пластики* — твердые вещества с разрывной прочностью от 5 до 200 МПа и относительным удлинением в момент разрыва не более 100 % (гетинакс (связующее ФФС, наполнитель — бумага); текстолит (наполнитель — х/б ткань); древесные пластики (ДСП, ДВП); эбонит и др.)).

2 тип: *эластомеры* — характеризуются высокой эластичностью, т.е. способностью к большим обратимым деформациям (у лучших образцов резины она может достигать 500 %). На их основе изготавливают клеи и мастики, а также герметизирующие материалы.

3 тип: *волокна и нити.* Свойства материалов, изготовленных из них, анизотропны, т.е. прочность, гибкость, твердость различны, если измерять их вдоль одной оси и вдоль двух других. Анизотропия объясняется химической структурой и общими свойствами исходного полимера.

Волокна могут быть полиамидные (найлон-$(HN\text{-}(CH2)_6\text{-}NHOC\text{-}(CH2)_4\text{-}CO\text{-})_n$), полиэфирные (лавсан), вискозные и др. На основе полимерных волокон и нитей получают строительные материалы:

напольные покрытия — гомогенные и плиточные (виниловые), текстильные обои, армированные шланги для транспортировки агрессивных сред, стропы, веревки (полипропиленовые) и др.

4 тип: *пленки, лаки, краски, декоративные покрытия* — для полимеров данного типа характерна сильная анизотропия свойств. Кроме того, для лакокрасочных материалов особое значение имеет прочность их сцепления с обрабатываемой основой — адгезия. И еще одна особенность материала этого типа — практическое применение обычно не допускает их предварительного формования: их применяют на месте, нанося тонким слоем на поверхность. Необходимо, чтобы материал до применения был жидким и легко распределялся по поверхности, а потом становился прочным и твердым. Сюда относятся эпоксидные, полиэфирные, полиуретановые краски (эстетичны, экономичны, автоматическое нанесение, однослойность), лаки на основе акриловых, эпоксидных смол (атмосферостойки: защита бетона, кирпича).

Кроме этих 4 основных типов существует несколько вспомогательных: клей, заливочные и герметизирующие смеси и др.

Такое деление достаточно условно, так как один и тот же материал в несколько измененном виде может использоваться для различных целей: ПВХ пленка может быть как отделочным, так и гидроизоляционным материалом, а некоторые отделочные пластмассы могут выполнять не только декоративные функции, но и роль ограждающих конструкций, воспринимающих определенные механические нагрузки (например, стеклопластик: для декоративной облицовки, устройства кровель, а также сильно нагруженные детали конструкций, эксплуатируемых в агрессивных средах).

Для понимания факторов, влияющих на свойства полимерных строительных материалов, в данном пособии рассматриваются вопросы, связанные с влиянием химического строения и структурных особенностей полимеров на их свойства. В первую очередь это вопросы, связанные с характером молекулярной упаковки цепей полимеров, и способы ее оценки на основании Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов, вступающих как в химическое, так и межмолекулярное взаимодействие. Рассматриваются вопросы упаковки полимерных цепей в монолитных и твердых аморфных телах, способы расчета доли занятого объема (коэффициента молекулярной упаковки), плотности полимеров и характера их пористой структуры.

Особое внимание уделено термомеханическому методу исследования полимеров, который повсеместно используется для анализа изменения их свойств с температурой. Термомеханический метод

представляет собой измерение зависимости деформации полимера при определенной нагрузке с ростом температуры. Анализируется механизм деформации для различных случаев поведения полимерного материала при нагревании, оценка температур различных переходов, в том числе температуры стеклования, при которой полимер размягчается. Описываются два механизма застекловывания полимеров при их охлаждении и два правила (механизма) пластификации. Это особенно важно для таких полимеров, как поливинилхлорид, находящий обширное применение для получения строительных материалов. Здесь же описываются расчетные способы оценки температуры стеклования, влияние молекулярного веса на эту характеристику, а также механического напряжения.

Следующий раздел пособия посвящен природе механического разрушения полимеров и полимерных материалов, влиянию продолжительности действия на долговечность полимеров и на характеристику их работоспособности при переменных механических нагрузках.

Далее большое внимание уделено анализу релаксационных механических процессов в полимерах. В этом отношении полимеры существенно отличаются от таких традиционных строительных материалов, как бетоны, металлические сплавы и стекло. В полимерах чрезвычайно ярко выражены релаксационные процессы, которые заключаются в том, что при действии постоянного напряжения деформация не остается постоянной, а непрерывно развивается во времени. Наоборот, при действии постоянной деформации напряжение не остается постоянным, а снижается со временем, т.е. релаксирует. Именно поэтому изучение релаксационных процессов в полимерных строительных материалах и аппроксимация этих процессов имеют особое значение.

Наконец, для полимеров, применяемых в строительстве, существенное значение имеют оптические, диэлектрические и теплофизические свойства. Особенное внимание уделено оптико-механическим свойствам полимерных материалов, которые используются в методе фотоупругости для анализа напряженного состояний сложных строительных сооружений.

Кроме этого, рассматриваются вопросы совместимости полимеров друг с другом и с пластификаторами, поскольку наиболее часто полимерные строительные материалы создаются на основе смесей полимеров и пластифицированных систем.

В настоящее время все методы расчета и анализа свойств полимерных материалов компьютеризированы и существуют ЭВМ-программы, которые позволяют без значительной затраты времени получать нужные характеристики.

Глава 1. УПАКОВКА МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРАХ

1.1. Общие положения

Рассмотрим объемное изображение макромолекул, что необходимо для понимания особенностей структурообразования в полимерах. В основу такого рассмотрения положим представления, развитые А.И. Китайгородским в органической кристаллохимии. Согласно этим представлениям, каждый атом описывается сферой с межмолекулярным радиусом R. Величины этих радиусов определяются по данным рентгеноструктурного анализа идеальных кристаллов органических веществ. При этом считается, что валентно-несвязанные атомы, вступающие в межмолекулярное (а не химическое) взаимодействие, касаются друг друга по границам сфер. Это схематически изображено на рис. 1.1.

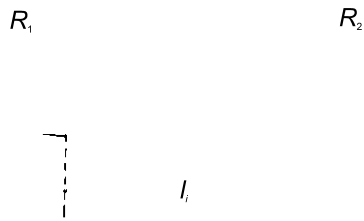


Рис. 1.1. Схема касания двух атомов
при межмолекулярном взаимодействии

Если в касание входят два одинаковых атома, межмолекулярный радиус определится из соотношения

$$R = l / 2, \tag{1.1}$$

где l — расстояние между центрами масс двух одинаковых валентно-несвязанных атомов, которые, однако, способны к межмолекулярному взаимодействию.

Согласно этим же представлениям, химическое взаимодействие двух атомов всегда приводит к их спрессовке, так как длина химической связи всегда меньше, чем сумма межмолекулярных радиусов:

$$d < R_1 + R_2 . \tag{1.2}$$

Это отчетливо видно на рис. 1.2, где схематически изображены два химически связанных атома.

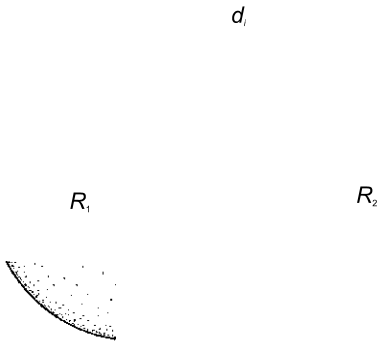


Рис. 1.2. Схема спрессовки двух атомов
при химическом взаимодействии

Если известны межмолекулярные радиусы R_i для всех атомов, входящих в повторяющееся звено полимера, а также все длины химических связей между этими атомами, можно легко рассчитать собственный (Ван-дер-Ваальсов) объем повторяющегося звена и построить модель этого звена (или большого фрагмента макромолекулы), в которой объем каждого атома окантован сферой с межмолекулярным радиусом R_i.

На рис. 1.3 показана такая модель фрагмента цепи полиэтилена. Хорошо видно, что атомам в молекуле очень тесно.

Рис. 1.3. Модель фрагмента цепи полиэтилена

В табл. 1.1 приведены межмолекулярные радиусы для некоторых широко распространенных атомов, из которых построено большинство полимеров.

Таблица 1.1

Значения межмолекулярных радиусов ряда атомов

Атом	*R*, нм	Атом	*R*, нм
Углерод C	0,180	Сера S	0,221
Водород H	0,117	Фосфор P	0,190
Кислород O	0,136	Бор, B	0,165
Азот N	0,157	Бром Br	0,195
Хлор Cl	0,178	Олово Sn	0,210
Фтор F	0,150	Свинец Pb	0,220
Кремний Si	0,210	Йод I	0,221

Таблица 1.2

Длины химических связей d_i между некоторыми атомами

Связь*	d_i, нм	Связь*	d_i, нм	Связь*	d_i, нм
C–C	0,154	C–Si	0,168	O–Si	0,164
C–C	0,148	C–F	0,134	O–F	0,161
C=C	0,140	C–F	0,131	O=N	0,120
C=C	0,134	C–Cl	0,177	O=S	0,144
C=C	0,119	C–Cl	0,164	O=P	0,145
C–H	0,108	C–Br	0,194	N–P	0,165
C–O	0,150	C–Br	0,185	N–P	0,163
C–O	0,137	C–I	0,221	N–P	0,158
C–N	0,140	C–I	0,205	S–S	0,210
C–N	0,137	C–B	0,173	Si–Si	0,232
C=N	0,131	C–Sn	0,215	P–F	0,155
C=N	0,127	C–Pb	0,220	P–Cl	0,201
C=N	0,134	H–O	0,108	P–S	0,181
C≡C	0,116	H–S	0,133	B–B	0,177
C–S	0,176	H–N	0,108	Sn–Cl	0,235
C–S	0,156	H–B	0,108	C–As	0,196
C–Si	0,188	O–S	0,176	As–As	0,242

В табл. 1.2 имеются длины связей для различных комбинаций атомов, также характерных для большинства существующих сейчас полимеров. Зная эти величины, можно рассчитать объем повторяющегося звена практически любого из полимеров. Чтобы проделать это, необходимо предварительно определить собственный объем каждого атома, входящего в повторяющееся звено. Расчет проводится по формуле

$$\Delta V \frac{4}{3}\pi R^3 - \sum_i \frac{1}{3}\pi h_i^2 \left(3R - h_i\right), \qquad (1.3)$$

где ΔV_i — инкремент собственного объема данного атома; R — межмолекулярный (Ван-дер-Ваальсов) радиус этого атома; h_i — высота шарового сегмента, который отсекается на данном атоме соседним химически связанным с ним атомом (см. рис. 1.2). Величина h_i вычисляется по соотношению

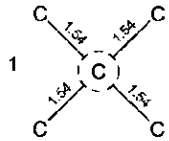
$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i}, \qquad (1.4)$$

где R_i — межмолекулярный радиус соседнего, валентно-связанного атома; d_i — длина связи (см. рис. 1.2).

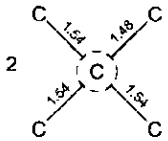
Инкременты объемов различных атомов и атомных групп приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

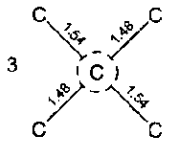
Инкременты Ван-дер-Ваальсовых объемов атомов



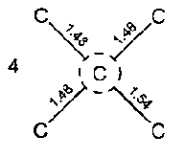
5.0



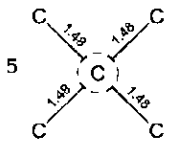
4.7



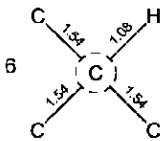
4.5



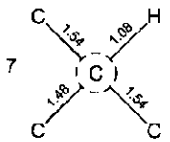
4.2



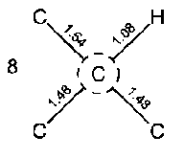
4.0



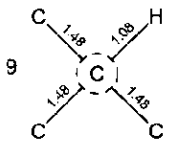
9.0



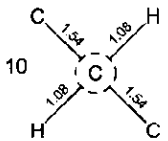
8.7



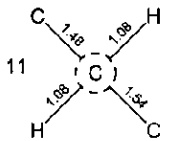
8.4



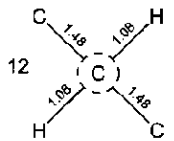
8.1



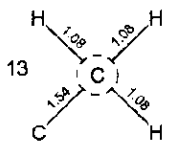
13.1



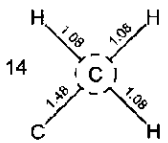
12.8



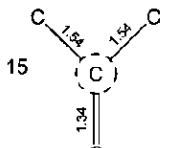
12.6



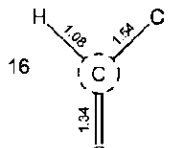
17.2



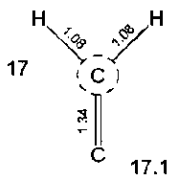
16.9



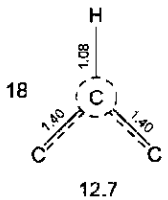
9.0



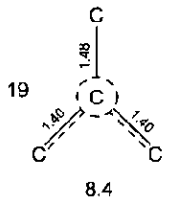
13.1



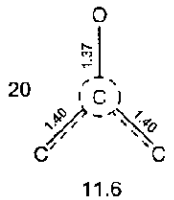
17.1



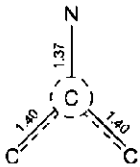
12.7



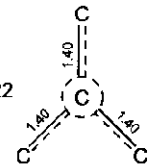
8.4



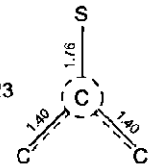
11.6

21 

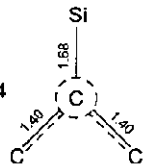
10.2

22 

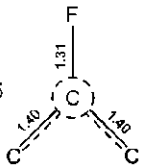
8.1

23 

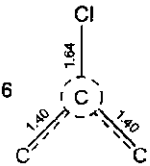
9.6

24 

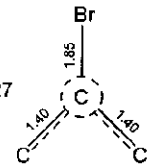
6.2

25 

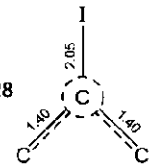
10.6

26 

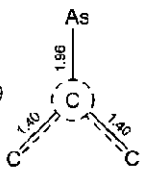
9.2

27 

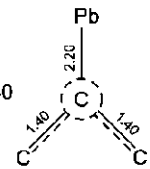
9.9

28 

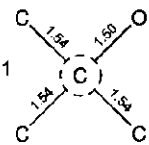
10.5

29 

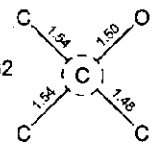
8.8

30 

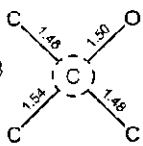
8.4

31 

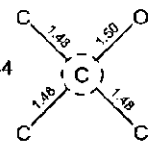
8.6

32 

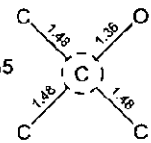
8.4

33 

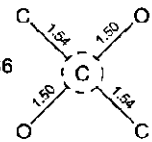
8.1

34 

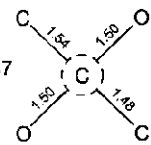
7.9

35 

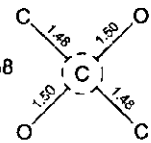
7.2

36 

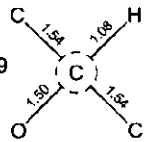
11.3

37 

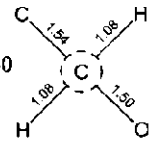
11.0

38 

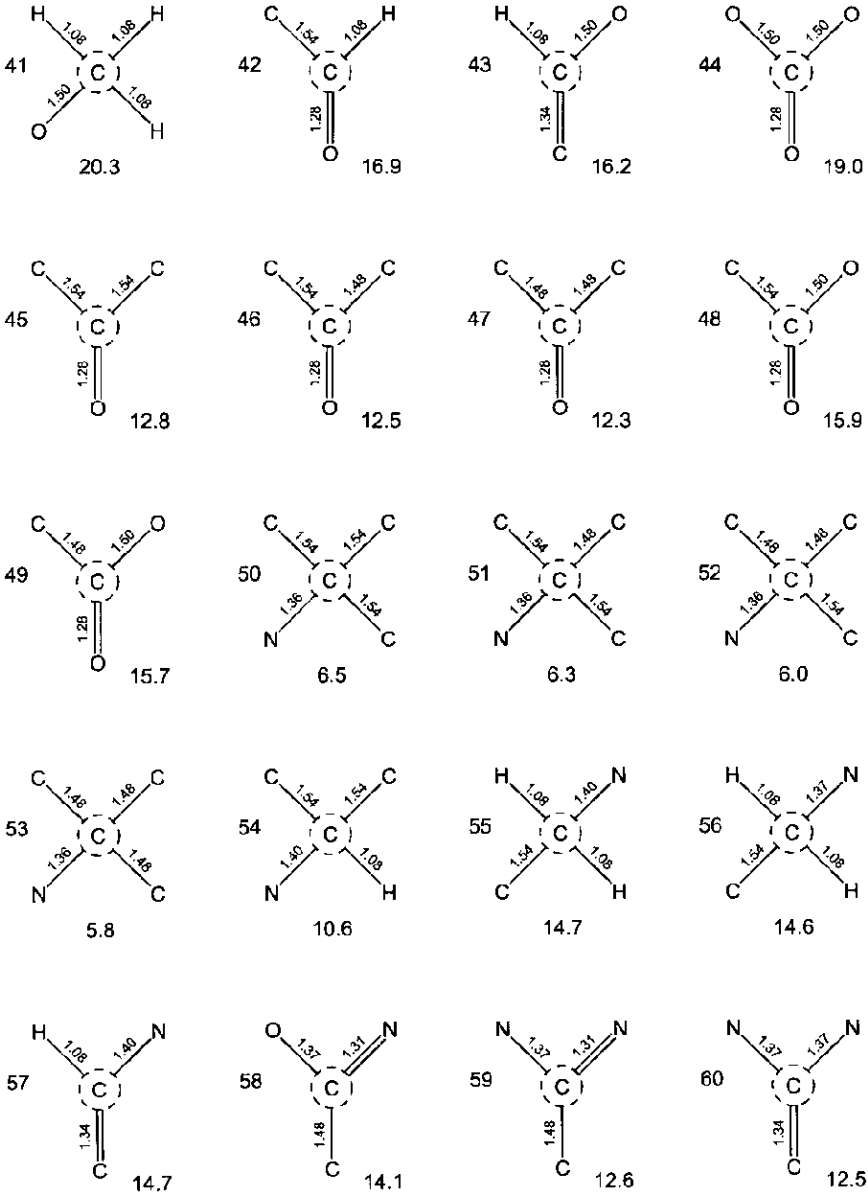
10.8

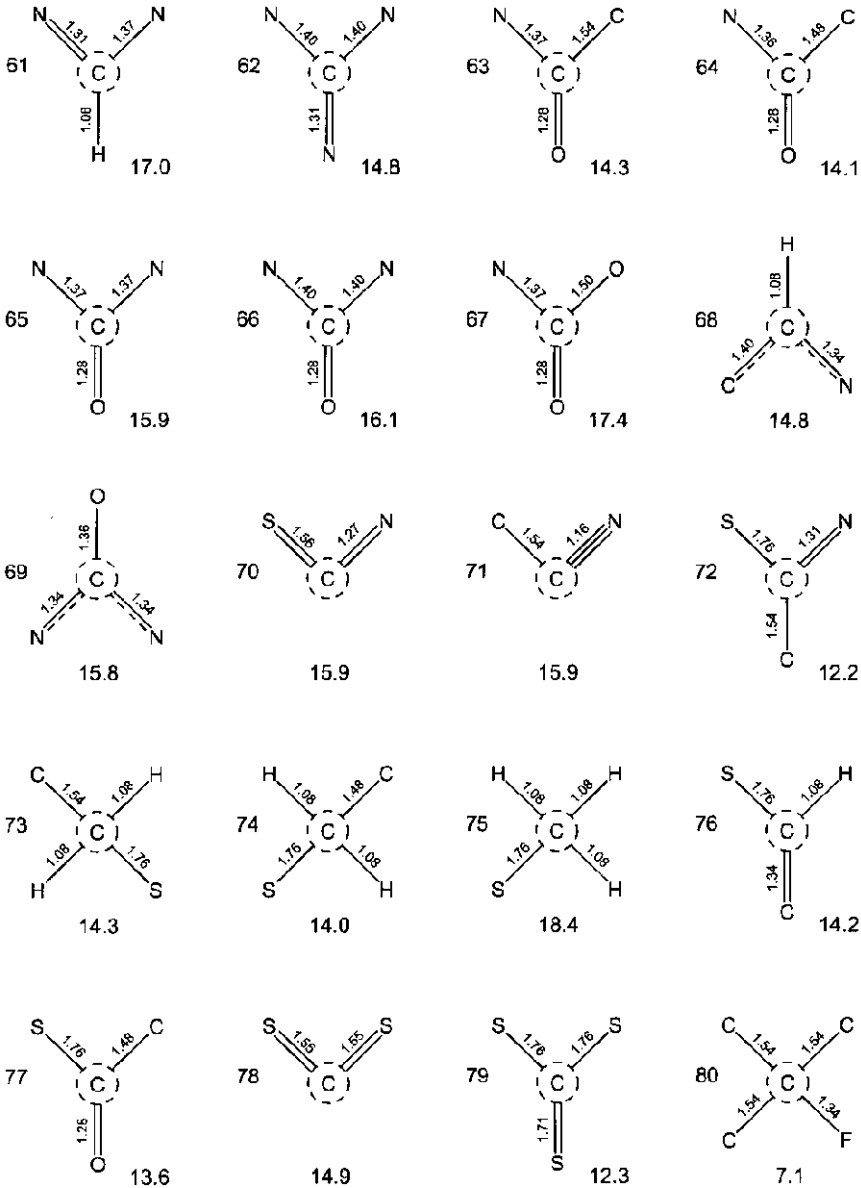
39 

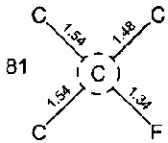
12.2

40 

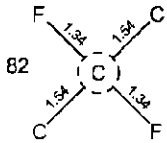
16.2


41
20.3
42
16.9
43
16.2
44
19.0
45
12.8
46
12.5
47
12.3
48
15.9
49
15.7
50
6.5
51
6.3
52
6.0
53
5.8
54
10.6
55
14.7
56
14.6
57
14.7
58
14.1
59
12.6
60
12.5

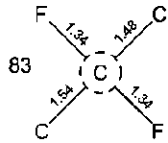

61
N 1.31 C 1.37 N
C 1.08 H
17.0
62
N 1.40 C 1.40 N
C 1.31 N
14.8
63
N 1.37 C 1.54 C
C 1.28 O
14.3
64
N 1.36 C 1.48 C
C 1.28 O
14.1
65
N 1.37 C 1.37 N
C 1.28 O
15.9
66
N 1.40 C 1.40 N
C 1.28 O
16.1
67
N 1.37 C 1.50 O
C 1.28 O
17.4
68
H
C 1.08
C 1.40 C 1.34 N
14.8
69
O
C 1.36
N 1.34 C 1.34 N
15.8
70
S 1.56 C 1.27 N
15.9
71
C 1.54 C 1.16 N
15.9
72
S 1.76 C 1.31 N
C 1.54 C
12.2
73
C 1.54 C 1.08 H
C 1.08 H 1.76 S
14.3
74
H 1.08 C 1.48 C
C 1.76 S 1.08 H
14.0
75
H 1.08 C 1.08 H
C 1.76 S 1.08 H
18.4
76
S 1.76 C 1.08 H
C 1.34 C
14.2
77
S 1.76 C 1.48 C
C 1.25 O
13.6
78
S 1.55 C 1.55 S
14.9
79
S 1.76 C 1.76 S
C 1.71 S
12.3
80
C 1.54 C 1.54 C
C 1.54 C 1.34 F
7.1



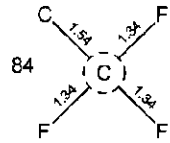
6.8



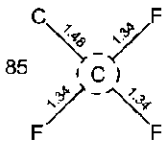
9.1



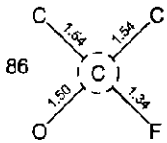
8.9



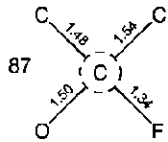
11.2



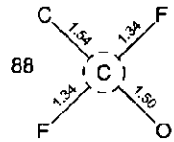
11.0



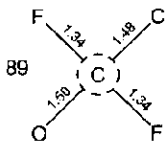
10.1



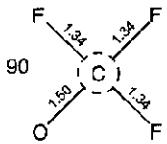
9.8



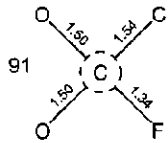
12.2



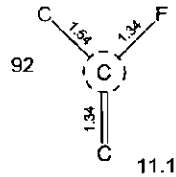
11.9



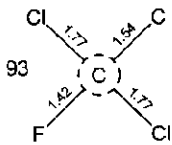
14.3



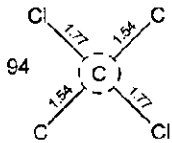
13.1



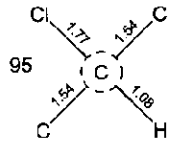
11.1



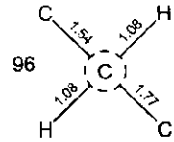
8.2



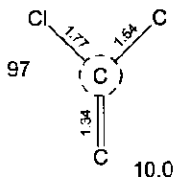
7.1



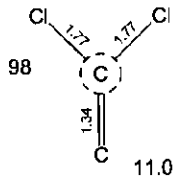
10.1



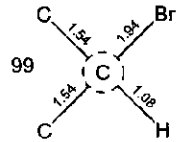
14.1



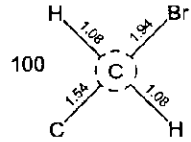
10.0



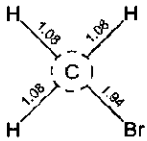
11.0



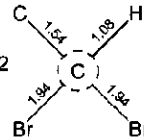
9.6



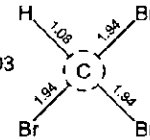
13.6

101 

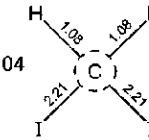
17.7

102 

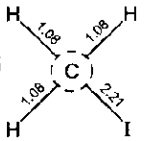
10.0

103 

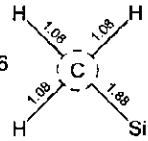
10.5

104 

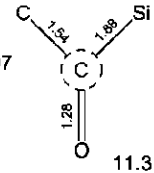
13.5

105 

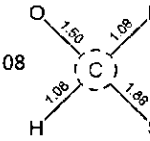
17.3

106 

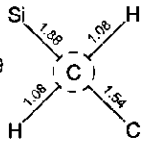
16.0

107 

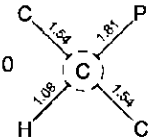
11.3

108 

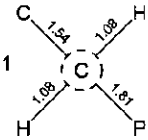
15.0

109 

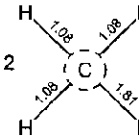
11.9

110 

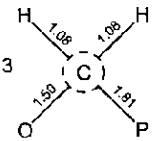
9.3

111 

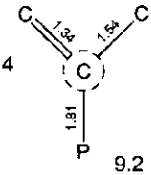
13.3

112 

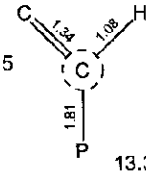
17.4

113 

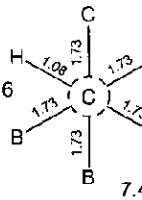
16.4

114 

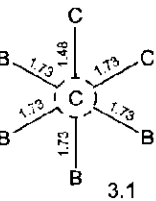
9.2

115 

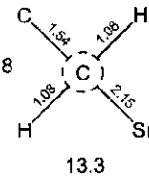
13.3

116 

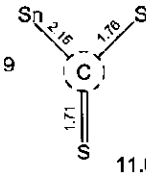
7.4

117 

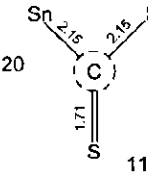
3.1

118 

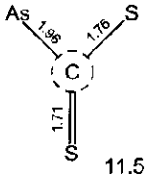
13.3

119 

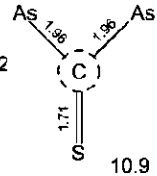
11.6

120 

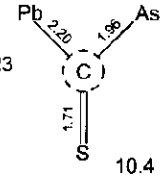
11.0

121 

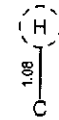
11.5

122 

10.9

123 

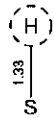
10.4

124 

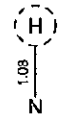
2.0

125

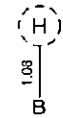
4.7

126 

3.2

127 

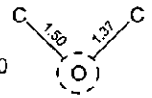
3.5

128 

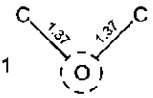
3.0

129

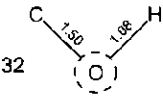
3.4

130 

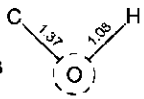
2.7

131 

2.1

132 

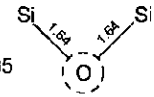
5.6

133 

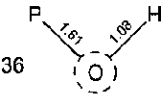
5.2

134

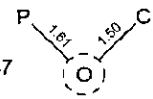
3.3

135 

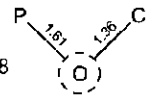
0.5

136 

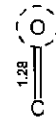
5.4

137 

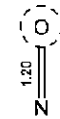
3.2

138 

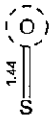
2.4

139 

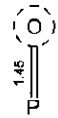
5.8

140 

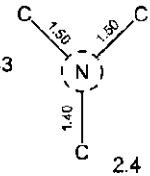
7.2

141 

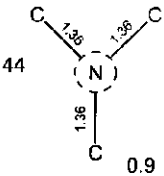
6.6

142 

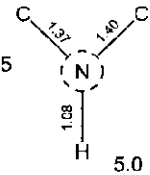
6.0

143 

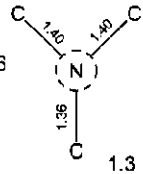
2.4

144 

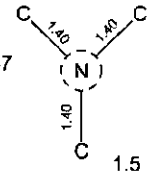
0.9

145 

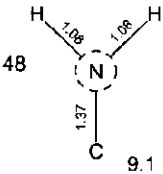
5.0

146 

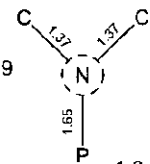
1.3

147 

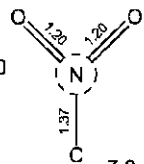
1.5

148 

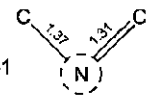
9.1

149 

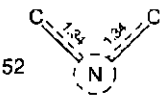
1.6

150 

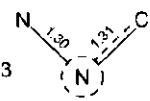
7.0

151 

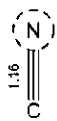
6.1

152 

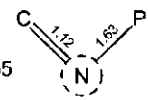
5.8

153 

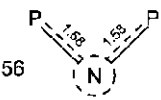
10.6

154 

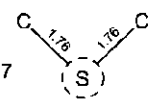
10.0

155 

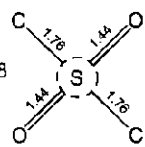
5.1

156 

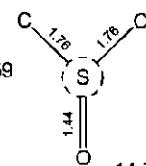
6.5

157 

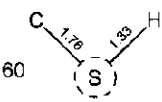
16.5

158 

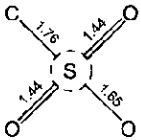
12.9

159 

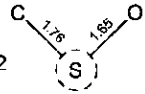
14.7

160 

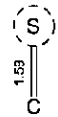
19.5

161 

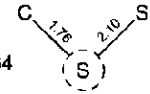
15.3

162 

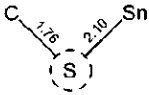
18.9

163 

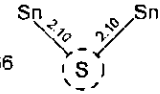
19.7

164 

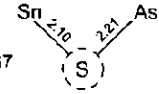
17.7

165 

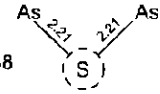
15.6

166 

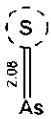
14.7

167 

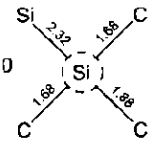
16.0

168 

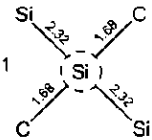
17.2

169 

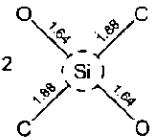
20.3

170 

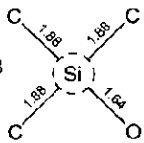
20.3

171 

19.5

172 

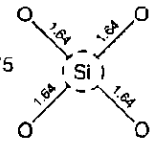
27.6

173 

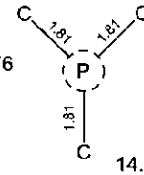
24.9

174

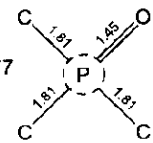
29.5

175 

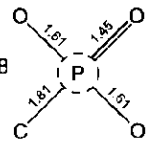
33.0

176 

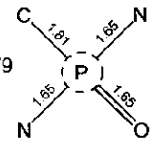
14.7

177 

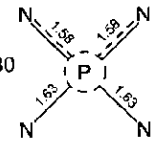
14.8

178 

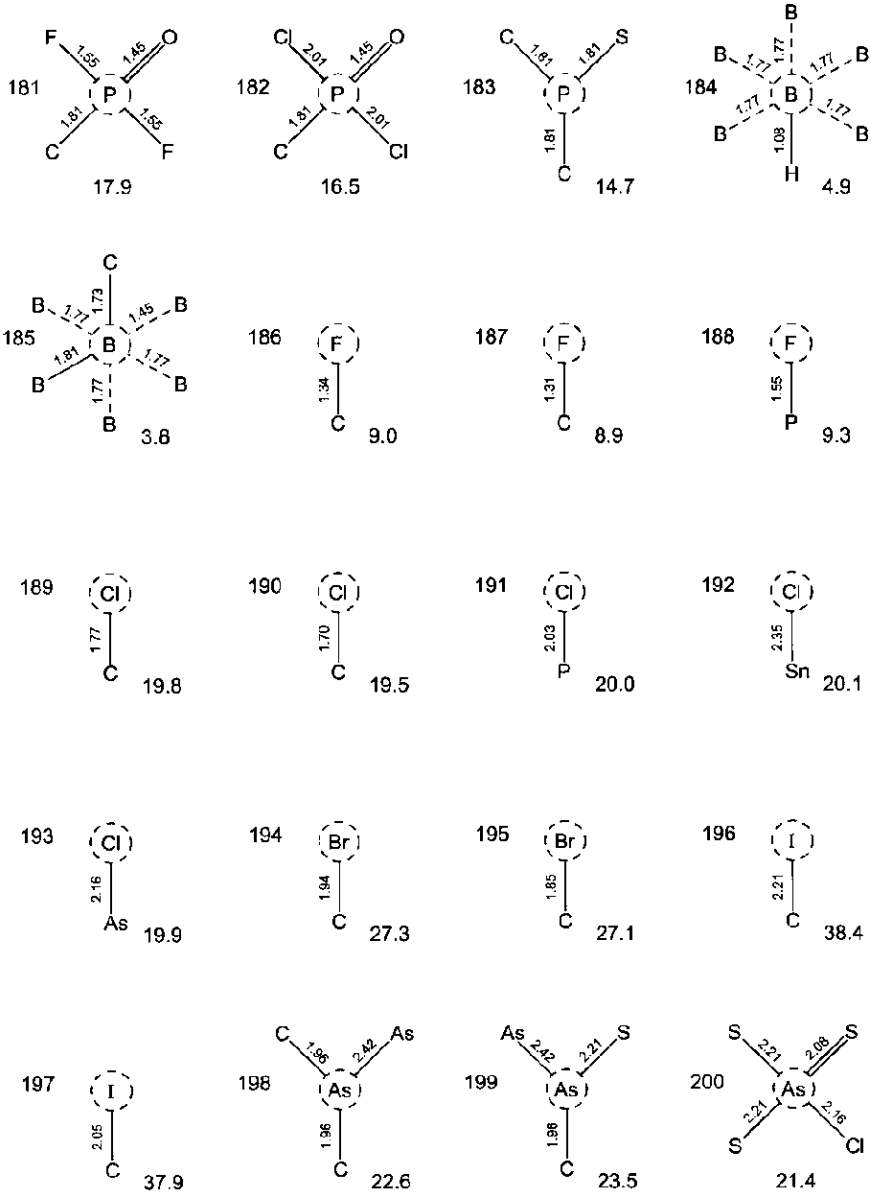
19.6

179 

17.4

180 

5.1


181
F 1.55 1.45 O
P
1.81 1.55
C F
17.9
182
Cl 2.01 1.45 O
P
1.81 2.01
C Cl
16.5
183
C 1.81 1.81 S
P
1.81
C
14.7
184
B
B 1.77 1.77 B
1.77 B 1.77
B 1.77 B
1.09
H
4.9
185
C
B 1.77 1.73 1.45 B
B 1.81 1.77
B 1.77 B
B
3.8
186
F
1.34
C
9.0
187
F
1.31
C
8.9
188
F
1.55
P
9.3
189
Cl
1.77
C
19.8
190
Cl
1.70
C
19.5
191
Cl
2.03
P
20.0
192
Cl
2.35
Sn
20.1
193
Cl
2.16
As
19.9
194
Br
1.94
C
27.3
195
Br
1.85
C
27.1
196
I
2.21
C
38.4
197
I
2.05
C
37.9
198
C 1.95 2.42 As
As
1.96
C
22.6
199
As 2.42 2.21 S
As
1.96
C
23.5
200
S 2.21 2.08 S
As
2.21 2.16
S Cl
21.4

Конец ознакомительного фрагмента.
Для приобретения книги перейдите на сайт
магазина «Электронный универс»:
e-Univers.ru.