

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Бийский технологический институт (филиал)
Алтайский государственный технический
университет им. И.И. Ползунова

**А. В. Ожогин, Д. В. Корабельников, М. А. Ленский,
А. И. Легаев, Н. Н. Волкова**

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Допущено научно-методическим советом БТИ АлтГТУ
для внутривузовского использования в качестве учебного пособия
по дисциплине «Теоретические основы переработки полимерных материалов»
для студентов специальности 18.05.01 «Химическая технология
энергонасыщенных материалов и изделий» специализации «Химическая
технология полимерных композиций, порохов и твердых ракетных топлив»

ISBN 978-5-9257-0338-0



АлтГТУ
Барнаул • 2022

Об издании – [1](#), [2](#)

© Ожогин А.В., Корабельников Д.В.,
Ленский М.А., Легаев А.И., Волкова Н.Н., 2022
© БТИ АлтГТУ, 2022
© Алтайский государственный технический
университет им. И.И. Ползунова, 2022

УДК 678(076)
Т30

Рецензенты: П. В. Верещагин, к.т.н. доцент кафедры
РДВУАС;
Е. М. Попенко, к.х.н., главный эксперт
10 отдела АО ФНПЦ «Алтай»

Т30 Теоретические основы переработки полимерных материалов : учебное пособие по дисциплине «Теоретические основы переработки полимерных материалов» для студентов специальности 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий» специализации «Химическая технология полимерных композиций, порохов и твердых ракетных топлив» / А. В. Ожогин, Д. В. Корабельников, М. А. Ленский [и др.] ; Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Барнаул : Алт. гос. техн. ун-т, 2022. – 180 с. – URL : http://elib.altstu.ru/uploads/open_mat/2022/Ozhogin_TOPPM_up.pdf. – Текст : электронный. – ISBN 978-5-9257-0338-0

В учебном пособии приведены общие сведения о высокомолекулярных соединениях, химических и физических свойствах полимеров, реологии полимеров, технологии получения полимерных композиционных материалов. Данное учебное пособие поможет освоить образовательную программу технической специальности и направления подготовки. Учебное пособие публикуется в авторской редакции.

Рассмотрено и одобрено на заседании научно-методического совета
Бийского технологического института
Протокол № 2 от 21.12.2022 г.

Учебное пособие
Минимальные системные требования
Yandex (20.12.1) или Google Chrome (87.0.4280.141) и т.п.
скорость подключения - не менее 5 Мб/с, Adobe Reader и т.п.

Дата подписания к использованию 30.12.2022. Объем издания – 4 Мб.
Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования
«Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 656038,
г. Барнаул, пр-т Ленина, 46, <https://www.altstu.ru>.

ISBN 978-5-9257-0338-0

© Ожогин А.В., Корабельников Д.В.,
Ленский М.А., Легаев А.И.,
Волкова Н.Н., 2022
© БТИ АлтГТУ. 2022
© Алтайский государственный
технический университет
им. И.И. Ползунова, 2022

[вперед \(содержание\)](#)

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ХИМИИ И ФИЗИКИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	7
1.1 Общие сведения о высокомолекулярных соединениях	7
1.2 Синтез полимеров	11
1.3 Фазовые переходы и фазовые состояния	14
2 ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ	18
2.2. Технологические свойства полимеров	21
2.3. Прочность и деформация полимерных материалов	25
2.4. Теплофизические свойства полимерных материалов	29
2.5. Электрические свойства полимерных материалов	34
2.6. Оптические свойства полимерных материалов	35
2.7. Химические свойства полимерных материалов	36
3 РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ	37
3.1. Вязкие жидкости	37
4 ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	42
4.1. Классификация и общие особенности свойств ПКМ	43
4.2. Влияние фазовой структуры ПКМ на его свойства	47
4.3. Содержание наполнителя в ПКМ	48
5 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	53
5.1 Подготовка ингредиентов к смешению	53
5.2 Теоретические основы процесса смешения	56
5.2.1 Теория ламинарного смешения	56
5.2.2 Смешение с малым количеством добавки	59
5.2.3 Введение пластификаторов в полимеры	60
5.2.4. Смешение полимеров	61
5.2.5 Смешение порошков	64
5.2.6 Оценка качества смешения	65
6 СТАРЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПЛАСТМАСС. ВТОРИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ	67
6.1 Окислительное старение полимеров	67
6.2 Озонное старение	69
6.3 Старение под действием механических напряжений	70
6.4 Старение полимеров под действием излучений	71
6.4.1 Старение полимеров под действием света	72
6.4.2 Старение полимеров под действием ионизирующих излучений	74
6.6 Старение полимеров под действием агрессивных сред	78

6.7 Старение под действием микроорганизмов и бактерий.....	80
6.8 Старение полимеров как результат релаксационных процессов.....	80
6.9 Старение полимерных материалов в результате миграции низкомолекулярных компонентов	81
7 НАПОЛНЕНИЕ ПЛАСТМАСС	82
7.1 Основные виды наполнителей и типы структур наполненных полимеров.....	83
7.2 Основные характеристики наполнителей для пластмасс.....	87
7.2.1 Дисперсные наполнители.....	87
7.2.2 Волокнистые наполнители.....	93
7.3 Технология введения наполнителя	95
8 ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	100
8.1. Классификация способов формования	100
8.2. Каландрование	103
8.2.1. Принципиальная схема процесса каландрования	103
8.2.2. Перерабатываемые материалы и ассортимент изделий	105
8.2.3. Основное оборудование и оснастка	105
8.2.4. Оптимальные технологические параметры процесса	110
8.2.5. История и перспективы метода	113
8.3. Формование на подложке. Отливка, пропитка, промазка	113
8.3.1. Формование пленок из раствора на подложке методом отливки	114
8.3.2. Общие закономерности процесса	114
8.3.3. Технология формования.....	116
8.3.4. Пропитка.....	120
8.3.5. Технология пропитки	121
8.3.6. Получение пленочных материалов методом промазки	124
8.3.7. Общие закономерности процесса	125
8.3.8. Технология промазки	125
8.4. Экструзия.....	128
8.4.1. Устройство экструдера.....	129
8.4.2. Процессы, происходящие при экструзии	131
8.5. Прессование	142
8.5.1. Компрессионное прессование реактопластов	142
8.5.2. Литьевое прессование реактопластов	149
8.5.3. Прессование термопластов	151
8.5.4. Холодное прессование	151
8.6. Литье под давлением	152
9 ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ.....	156
9.1 Лабораторная работа №1 «Синтез эпоксидной смолы ЭД-20»	156

9.2 Лабораторная работа № 2 «Очистка смолы ЭД-20 с помощью ротационного испарителя»	159
9.3 Лабораторная работа № 3 «Анализ количества эпоксидных групп»	161
9.4 Лабораторная работа № 4 «Определение живучести связующего».....	163
9.5 Лабораторная работа № 5 «Изготовление однонаправленного стеклопластика на основе связующего горячего отверждения»	166
9.6 Лабораторная работа № 6. «Механические испытания образцов однонаправленного стеклопластика»	169
9.7 Лабораторная работа № 7 «Определение степени наполнения методом сжигания»	171
9.8 Лабораторная работа № 8 «Математическая обработка результатов».....	172
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	178

ВВЕДЕНИЕ

В учебном пособии представлен курс лекций по дисциплине «Теоретические основы переработки полимерных материалов». Курс лекций включает в себя следующие разделы: Теоретические сведения химии и физики высокомолекулярных соединений, химические и физические свойства полимеров, реология полимеров и основные процессы переработки полимерных материалов.

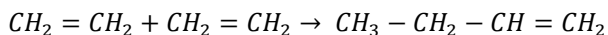
Также данное пособие содержит методические рекомендации для выполнения лабораторных работ по дисциплине «Теоретические основы переработки полимерных материалов» для студентов специальности 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий» специализации «Химическая технология полимерных композиций, порохов и твердых ракетных топлив»

1 КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ХИМИИ И ФИЗИКИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

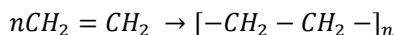
1.1 Общие сведения о высокомолекулярных соединениях

Полимерами называются соединения, молекулы которых состоят из большого числа атомных группировок, соединенных химическими связями в длинные цепи. В зависимости от состава различают органические, неорганические и элементоорганические полимеры. Наиболее полно изучены органические соединения этого класса и поэтому именно на их примере целесообразно рассмотреть основные закономерности строения полимеров.

Простейшим органическим полимером является полиэтилен – продукт полимеризации этилена. Этилен – ненасыщенный углеводород, легко вступающий в реакции присоединения. Две молекулы этилена, соединяясь, образуют молекулу бутилена:



Исходное вещество – этилен – называется *мономером*, образующийся бутилен – *димером*. При соединении трех молекул этилена образуется *тример*, четырех – *тетрамер* и т.д. Если соединяются n молекул мономера, образуется *полимер* (от слова «поли» – много):



Многократно повторяющиеся группировки, которые являются остатками мономеров, называются *звеньями*, или *мономерными звеньями*; большая молекула, составленная из звеньев, называется *макромолекулой* или *полимерной цепью*.

Число звеньев в цепи называется степенью полимеризации и обозначается буквами n или P . Произведение степени полимеризации n на молекулярный вес звена $M_{зв}$ равно молекулярному весу полимера:

$$M_{пол} = nM_{зв} \quad (1)$$

Величина степени полимеризации может варьировать в широких пределах: от n , равного нескольким единицам, до n , равного 5000 – 10 000 и даже больше. Полимеры с высокой степенью полимеризации называются *высокополимерами*, полимеры с низкой

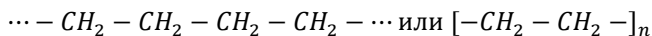
степенью полимеризации – олигомерами. Высокополимеры имеют очень большие значения молекулярных весов, порядка $10^4 - 10^6$.

Поэтому высокополимерные вещества являются и высокомолекулярными.

Однако не каждое высокомолекулярное вещество имеет полимерное строение. Принципиально возможно существование веществ с очень большим молекулярным весом, в молекулах которых не наблюдается чередования одинаковых группировок атомов. Эти высокомолекулярные вещества, строго говоря, нельзя называть полимерами. Примером таких веществ являются некоторые белки.

Наибольшее значение имеют полимерные соединения с высокой степенью полимеризации – *высокополимеры*.

При большом молекулярном весе полимера концевые группы цепи можно не принимать во внимание и записывать химические формулы молекул полимеров без них, ограничиваясь несколькими звеньями или даже одним звеном. Так, формулу продукта полимеризации этилена можно записать следующим образом:

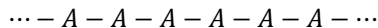


Название полимера обычно складывается из названия мономера и приставки «поли». Например, продукт полимеризации этилена называется полиэтиленом (полиэтилен иногда называют полиметиленом, так как повторяющимся звеном является метиленовая группа), стирола – полистиролом, метилметакрилата – полиметилметакрилатом и т.д.

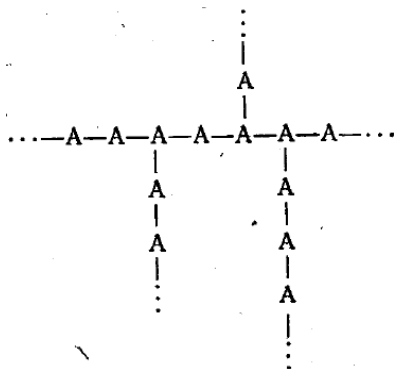
Макромолекула может быть построена из одинаковых по химическому строению мономеров или из мономеров разного строения. Полимеры, построенные из одинаковых мономеров, называются *гомополимерами*. Полимерные соединения, цепи которых содержат несколько типов мономерных звеньев, называются *сополимерами* или *смешанными* полимерами.

Остатки мономеров могут соединяться в макромолекуле друг с другом с образованием полимеров линейного, разветвленного или сетчатого (пространственного) строения.

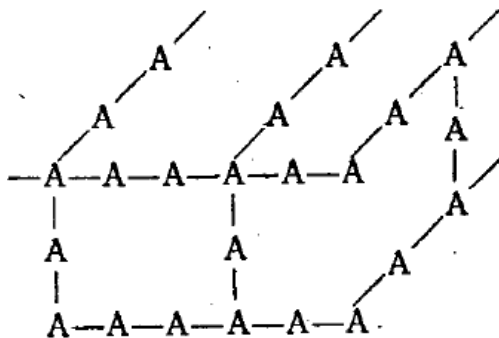
Линейными полимерами называются полимеры, макромолекулы которых представляют собой длинные цепи с очень высокой степенью асимметрии. Если в общем виде остаток мономера обозначить буквой А, то формулу линейного полимера можно схематически записать следующим образом:



Разветвленный полимер представляет собой длинную цепь (называемую обычно главной, или основной) с боковыми ответвлениями (боковые цепи), причем число этих ответвлений и их длина могут варьировать в очень широких пределах:



Сетчатыми, или *пространственными*, называются полимеры, построенные из длинных цепей, соединенных друг с другом в трехмерную сетку поперечными химическими связями:

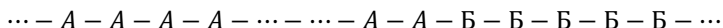


Сополимеры также могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми.

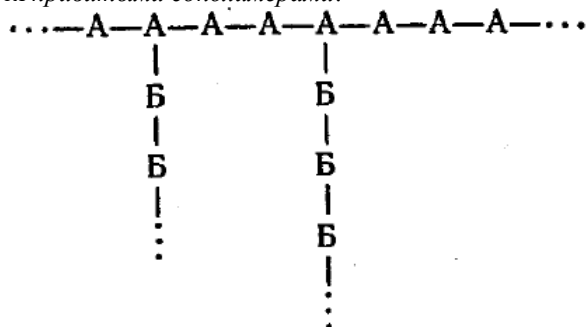
В молекулах сополимеров остатки мономеров могут располагаться в цепи беспорядочно, по закону случая, или регулярно.

Первые сополимеры называются *статистическими (нерегулярными)*, вторые – *регулярными*.

Линейные смешанные полимеры, в которых звенья каждого типа образуют достаточно длинные непрерывные последовательности (блоки), называются *блоксополимерами*:

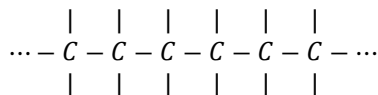


Разветвленные сополимеры, главная цепь которых состоит из одних мономеров, а боковые ответвления из других мономеров, называются *привитыми сополимерами*:

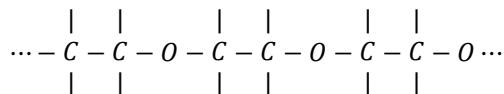


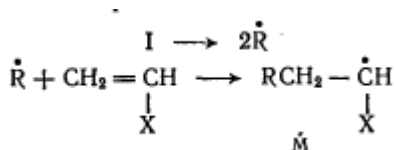
По строению главной цепи все полимеры делятся на *гомоцепные* и *гетероцепные*.

Гомоцепными называются полимеры, главные цепи которых построены из одинаковых атомов, например из атомов углерода, серы, фосфора и т.д. Если главная цепь макромолекулы построена только из атомов углерода, такие полимерные соединения называются *карбоцепными*:



Гетероцепными называются полимеры, главная цепь которых построена из различных атомов, например:





Реакция взаимодействия свободного радикала с молекулой мономера с образованием радикала $\dot{M}$ протекает во много раз быстрее, чем реакция возникновения первичных свободных радикалов инициатора $\dot{R}$. Поэтому скорость инициирования полимеризации определяет реакция возникновения первичных свободных радикалов инициатора $\dot{R}$, в результате которой генерируются свободные радикалы $\dot{M}$.

В зависимости от вида физического воздействия на мономер при инициировании радикальную полимеризацию подразделяют:

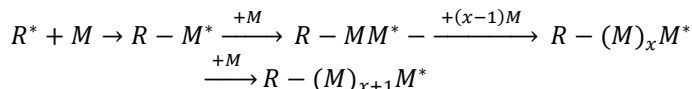
1. *Термическая полимеризация.* Термическое инициирование, которое заключается в самоинициировании при высоких температурах полимеризации чистых мономеров без введения в реакционную среду специальных инициаторов;

2. *Радиационная полимеризация;*

3. *Фотополимеризация.* Происходит под действием ультрафиолетового излучения, при котором молекула мономера поглощает квант света и переходит в возбужденное энергетическое состояние. Соударяясь с другой молекулой мономера, она дезактивируется, передавая последней часть своей энергии, при этом обе молекулы превращаются в свободные радикалы. Скорость фотополимеризации растет с увеличением интенсивности облучения и, в отличие от термической полимеризации, не зависит от температуры.

Поликонденсацией называется процесс соединения нескольких молекул одинакового или различного строения, сопровождающийся, как правило, выделением простейших низкомолекулярных веществ. Исходные мономеры должны содержать в молекуле не менее двух функциональных групп (группы OH, COOH, NH₂ и др.). Функциональность исходных соединений оказывает большое влияние на строение и свойства получаемых полимеров. Так, монофункциональные соединения образуют лишь низкомолекулярные продукты. При поликонденсации бифункциональных соединений получают линейные или циклические высокомолекулярные продукты, а из три- и тетрафункциональных соединений – полимеры пространственного строения.

Приведенные определения полимеризации и поликонденсации отражают в основном различия в составе и строении мономеров и полимеров. Характерная особенность полимеризационных процессов состоит в том, что присоединение мономера M осуществляется с участием активных центров R^+ , причем после каждого акта присоединения возникает новый активный центр:



Реакция продолжается до тех пор, пока концевое звено не утратит своей активности, или до полного исчерпания мономера. В самом общем виде процесс может быть представлен схемой $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$, откуда видно, что к растущей цепи присоединяются только молекулы мономера.

При поликонденсации рост цепи протекает за счет функциональных групп, присутствующих не только в мономерных молекулах, но и в продуктах их взаимодействия, т. е. по схеме $M_x + M_y \rightarrow M_{x+y}$, где x и y могут быть единицей или любым другим целым числом. Иначе говоря, в процессе роста цепи участвуют наряду с молекулами мономера, как в случае полимеризации, еще более крупные частицы, накапливающиеся в ходе реакции.

Характерные особенности механизмов полимеризации и поликонденсации могут быть сведены к следующим признакам:

Полимеризация

1. Схема реакции: $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$
2. Высокомолекулярное соединение образуется почти сразу после начала реакции и вплоть до завершения ее в реакционной смеси находятся мономер и полимер большой молекулярной массы. Промежуточные продукты, как правило, не могут быть выделены

Поликонденсация

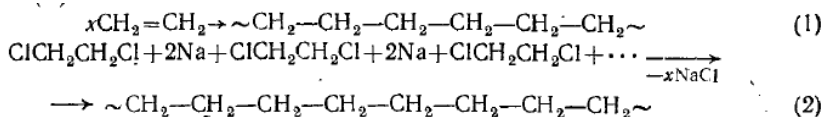
1. Схема реакции: $M_x + M_y \rightarrow M_{x+y}$ и также $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$
2. Высокомолекулярное соединение образуется, как правило, только при практически полном завершении реакции. Почти сразу исчезает мономер вследствие образования небольших полимерных молекул, которые затем реагируют между собой, превращаясь в более крупные частицы. Промежуточные продукты можно в принципе выделить

3. До достижения сравнительно большой глубины, реакции увеличение продолжительности ее практически не влияет на молекулярную массу полимера, растет в основном его количество (выход)

3. Молекулярная масса непрерывно растет в ходе реакции, и лишь при практическом завершении ее образуется высокомолекулярный полимер

Иногда различают поликонденсацию и полимеризацию по признаку обратимости. В настоящее время, когда установлено, что каждый из этих процессов может протекать обратимо или необратимо в зависимости от условий реакции и природы мономеров, применение такого критерия вряд ли целесообразно.

В принципе один и тот же полимер может быть синтезирован при помощи, как полимеризации, так и поликонденсации; однако, как показывает практика, в одних случаях целесообразнее применять полимеризацию, а в других поликонденсацию. Например, теоретически полиэтилен может быть получен при полимеризации этилена (1) или поликонденсации дихлорэтана с металлическим натрием (2):



Однако практическое значение имеет только первый метод.

Так как реакции полимеризации и поликонденсации резко отличаются друг от друга, каждая из этих реакций рассматривается отдельно.

1.3 Фазовые переходы и фазовые состояния

Для понимания многих технологических и физико-химических процессов, происходящих в полимерных материалах, очень важно рассмотреть современные взгляды на фазовые состояния и фазовые переходы полимеров.

Фазовыми переходами называются переходы из одного фазового состояния в другое, т. е. переходы, связанные с изменением взаимного расположения молекул и термодинамических свойств вещества.

Различают фазовые переходы первого и второго рода.

Фазовые переходы *первого рода* сопровождаются скачкообразным изменением внутренней энергии и удельного объема; при этих переходах происходит поглощение или выделение тепла (теплота перехода). К таким переходам относятся процессы плавления, испарения, сублимации, многие переходы из одной кристаллической модификации в другую. В условиях равновесия молярные и удельные термодинамические потенциалы фаз равны, следовательно, термодинамический потенциал при переходе первого рода изменяется непрерывно, но его производные $\frac{\partial G}{\partial P} = V$ и $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$ испытывают скачок. Скачок энтропии ΔS равен теплоте перехода, деленной на абсолютную температуру $\frac{\Delta U}{T}$.

Фазовыми переходами *второго рода* называются такие переходы, для которых внутренняя энергия и удельный объем изменяются плавно, теплота не выделяется и не поглощается, но первые производные внутренней энергии и объема, т. е. теплоемкость $(\frac{\partial U}{\partial T})_V$ и сжимаемость $(\frac{\partial V}{\partial P})_T$ в точке перехода изменяются скачком. Другими словами, в точке перехода второго рода непрерывны не только термодинамические потенциалы, но и их первые производные $(\frac{\partial G}{\partial P})_T$ и $(\frac{\partial G}{\partial T})_P$; однако вторые производные

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = (\frac{\partial V}{\partial P})_T; \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = (\frac{\partial V}{\partial T})_P; \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = \frac{c_p}{T}$$

изменяются скачком.

Примерами таких переходов: переход жидкого гелия (I) в жидкий гелий (II), многие превращения в кристаллах, переход железа в точке Кюри в парамагнитное состояние и др.

Поскольку твердые тела могут находиться в кристаллическом или аморфном (стеклообразном) состоянии, существует два принципиально возможных пути перехода из равновесного жидкого состояния в твердое – кристаллизация и стеклование.

Кристаллизация — это процесс перехода из состояния ближнего порядка в состояние дальнего порядка, т. е. процесс образования новой фазы. Кристаллизация является фазовым переходом первого рода.

Стеклование — это процесс перехода легко подвижной жидкости в твердое состояние без изменения фазы, т. е. с сохранением

ближнего порядка; следовательно, стеклование не является фазовым переходом.

Кристаллизация происходит при строго определенной температуре (температура кристаллизации или плавления), ниже которой равновесным состоянием является кристаллическое, так как термодинамический потенциал кристалла меньше, чем жидкости.

Однако при температуре ниже температуры кристаллизации это же вещество можно получить в жидком, так называемом *переохлажденном состоянии*. Переохлажденная жидкость находится всегда в *неравновесном* состоянии, и иногда достаточно незначительных изменений внешних условий, чтобы вызвать в ней процесс кристаллизации.

Полимерные вещества имеют большой молекулярный вес, и, следовательно, их температуры кипения должны быть очень высокими. При нагревании полимеры разлагаются, причем температура их разложения всегда намного ниже температур кипения. Поэтому полимерные вещества не могут быть переведены в газообразное состояние, они могут находиться только в конденсированном состоянии: жидком или твердом.

Как известно из курса химии и физике высокомолекулярных соединений полимеры имеют высокую степень упорядоченности, которая может достигаться двумя путями: кристаллизацией или взаимной ориентацией цепей при отсутствии ориентации звеньев. Эти два вида упорядоченности соответствуют двум фазовым состояниям полимеров: кристаллическому и аморфному.

Аморфные линейные полимеры, в зависимости от температуры, могут находиться в трех состояниях, которые принято называть *физическими состояниями полимера*: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

Стеклообразное состояние характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав цепи, около положения равновесия. Колебательное движение звеньев и перемещения цепи как единого целого практически отсутствуют. *Высокоэластическое состояние* характеризуется наличием колебательного движения звеньев (крутильные колебания), вследствие которого цепь полимера приобретает способность изгибаться. *Вязкотекучее состояние* характеризуется подвижностью всей макромолекулы, как целого.

При нагревании полимера сначала проявляется колебательное движение звеньев, и только при более высокой температуре – движение цепей. Следовательно, при повышении температуры

аморфный линейный полимер переходит из стеклообразного в высокоэластическое и затем в вязкотекучее состояние. При понижении температуры полимер проходит все три состояния в обратном порядке.

Переход полимера из одного физического состояния в другое совершается не при какой-нибудь определенной температуре, а в некотором диапазоне температур; при этом наблюдается постепенное изменение его термодинамических свойств. Средние температуры областей перехода называются *температурами перехода*. Температура перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние (и обратно) – это *температура стеклования* T_g ; температура перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние (и обратно) – это *температура текучести* T_f .

Эти три физических состояния возможны как у кристаллизующихся, так и у *некристаллизующихся* полимеров.

При температуре ниже и выше температуры стеклования полимер находится в одном и том же фазовом состоянии – *аморфном*.

2 ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

2.1. Свойства полимеров

Основные свойства полимеров формируются в процессе их промышленного синтеза из мономеров и определяются как их элементным составом и пространственным строением образующихся макромолекул, так и технологическими способами их получения в реальных условиях. Элементный состав и пространственное строение макромолекул, составляющих данный полимер, задают однозначно определенный комплекс их свойств и относятся к группе детерминированных (химических факторов).

Технологический путь (т. е. способ и условия синтеза полимеров) также оказывает влияние на их свойства, но вследствие статистического характера образования макромолекул образует вторую стохастическую (технологическую) группу факторов. Таким образом, свойства образующихся в процессах синтеза полимеров формируются двумя типами процессов: детерминированными, независимыми от технологии их получения, и стохастическими, определяемыми способом их синтеза. Ниже рассмотрим их несколько подробнее.

Химический состав полимера оказывает определяющее влияние на его свойства. Например, теплостойкость полимеров обуславливается наличием в его макромолекуле химических связей, обладающих высокой энергией диссоциации, таких как $C - F$ (полифторэтилены) или фрагментов молекулярной структуры, способных к диссоциации поглощаемой энергии, систем сопряженных по всей молекуле кратных связей, ароматических циклов и т. п. Примерами могут служить полиацетилены, полиарилаты, ароматические полиамиды и т. п.

Механические свойства полимеров в значительной степени обуславливаются строением макромолекулы. Например, на их прочность большое влияние оказывают заместители в основной углеводородной цепи. Так, введение атомов хлора в молекулу этилена (ПВХ) приводит к почти двухкратному увеличению на растяжение и изгиб (с 27 до 50...70 и с 25...40 до 80...120 МПа соответственно, но при уменьшении относительного удлинения с 400...900 до 15...20 %). Такой эффект наблюдается также при замещении одного из атомов водорода в этилене на фенильный радикал (полистирол), но при этом значительно снижается ударная прочность в ряду: ПЭ (не ломается), ПВХ – 10...17 МПа, ПС – 10 МПа.

Еще более существенное влияние на эксплуатационные свойства полимеров оказывают гетероатомы в основной цепи. Так, полиформальдегиды и полиамиды, содержащие гетероатомы в основной цепи, при средней молекулярной массе 30...100 и 8...25 тыс. а.е.м. оказываются механически более прочными, чем ПВХ ПС. Их прочность к растяжению и изгибу приближается к прочности стали, что обуславливает возможность их применения в качестве конструкционных материалов – ее заменителей.

Все эти свойства обусловлены различием в энергиях связей между атомами, составляющими макромолекулу. Однако не меньшее влияние оказывает и микроструктура полимерной цепи. Здесь важную роль играет порядок присоединения молекул мономеров к растущему концу макромолекулы и связанная с этим способность образовывать регулярные структуры, в том числе и одинаковой оптической или другой симметрии. Такая регулярность обуславливает возможность образования надмолекулярных структур (НМС), которые, естественно, сильно влияют на механические свойства полимеров. Например, установлено, что изотактические полимеры имеют более низкую температуру стеклования, а наиболее высокую – синдиотактические. А вот атактические полимеры занимают среднее положение. Изотактический полиметилметакрилат имеет температуру стеклования 43...50 °С, синдиотактический – 115...120 °С, а атактический – 90...100 °С. Столь же сильные различия в свойствах имеются у цис- и трансизомеров полиизопрена (натуральные каучуки, гуттаперча).

Наконец, совместная полимеризация двух и более мономеров также позволяет управлять механическими и эксплуатационными свойствами полимеров. Здесь, помимо регулирования соотношения мономеров, большое значение приобретает микроструктура макромолекул сополимеров, свойства которых сильно зависят от величины блоков сомономеров и различаются существенно для чередующихся, статистических и блок-сополимеров. Например, сопоставление свойств строго чередующегося и статистического сополимера акрилонитрила с бутадиеном показало, что первый из них более эластичен по сравнению со статистическим, при относительном удлинении 400 % против 220 % для статистического продукта.

Привитые сополимеры позволяют направленно изменять свойства исходных полимеров. Примером может служить прививка стирола на бутадиеновый каучук, дающая ударопрочный полистирол.

Современное состояние наших знаний о механизмах реакций синтеза полимеров при различных способах их инициирования (радикальный, ионный) на свойства позволяет сознательно выбирать

тот из них, который обеспечит заданную микроструктуру макромолекул получаемого полимера, а следовательно, и заданное сочетание его свойств.

На свойства полимерных материалов не меньшее значение оказывает и технологический способ их синтеза. Влияние это проявляется через зависимость от технологических условий параметров ММР образующегося полимера. Процесс образования макромолекул путем последовательного присоединения молекул мономеров к активному центру по своей природе является стохастическим, и следовательно, конечный продукт будет являться статистической смесью макромолекул разной длины и может быть охарактеризован только статистическим набором параметров распределения этой смеси, которые, в свою очередь, могут зависеть от условий синтеза.

Именно эти две особенности полимеров обуславливают появление у них специфических физико-химических и физико-технических свойств, оказывающих влияние как на их потребительские качества, так на методы их синтеза в реальных производственных условиях. Последнее является главным предметом изучения химической технологии полимеров как отрасли науки. Величина средней степени полимеризации и показателя полидисперсности играют здесь значительную роль. Например, известна зависимость от степени полимеризации таких важных для полимеров характеристик, как механическая прочность.

Термическая стабильность имеет вид кривой с насыщением, причем критические в этом отношении величины, естественно, зависят от типа мономера. Для полиолефинов требуются средние степени полимеризации, имеющие порядок тысяч – десятков тысяч. С увеличением степени полимеризации возрастает термическая стабильность полимера.

Улучшаются механические и термические характеристики с уменьшением полидисперсности полимера, поскольку наиболее термически нестабильны фракции с низкой степенью полимеризации. Однако при этом существенно ухудшается способность полимера к переработке в изделия различными методами. Например, полиэтилен для получения пленочных материалов должен иметь показатель полидисперсности порядка 4...6, для эластомеров лучшее его значение около 2 и т. д. Степень разветвленности также сильно влияет на механические и эксплуатационные качества полимерных материалов. Разветвленность полимеров обуславливается протеканием побочных реакций передачи цепи на полимер. Это сопровождается значительным

расширением ММР полимера за счет вовлечения в реакцию неактивных макромолекул. В большинстве случаев это является нежелательным и ограничивает допустимую степень полимеризации. Так, например, уменьшение раз ветвленности с 161,5 до 5 на 1000 атомов основной цепи и увеличение степени кристалличности с 85...87 % до 90...93 % полиэтилена среднего давления по сравнению с полиэтиленом низкого давления приводит к увеличению прочности последнего на растяжение и изгиб, а также по поверхностной твердости на 15...30 %.

По своим физико-техническим свойствам ПЭВД, ПЭСД, ПЭНД различаются существенно. Причина этого заключается в том, что параметры, характеризующие их ММР, в сильной степени зависят не только от физико-химических закономерностей их образования, но также и от условий проведения процесса в конкретном реакторе. Изменение вязкости реакционной смеси ведет к нарушению массо- и теплообмена в реальных реакторах, появлению градиентов температур и концентрации, что сразу же сказывается на скоростях элементарных реакций, и, как результат, – на параметрах ММР образующегося полимера.

Таким образом, применяя тот или иной путь синтеза полимера, можно в широких пределах регулировать его свойства – как детерминированные, определяемые химическим составом и механизмом реакции их синтеза, так и стохастические, зависящие в значительной степени от технологии их получения и отражаемые в параметрах их ММР.

2.2. Технологические свойства полимеров

Синтезированный полимер не может быть непосредственно объектом потребления. Это определяется тем, что нужны только изделия из него, так что полимерный материал должен быть соответствующим образом обработан и переработан. Осуществление переработки полимерных материалов в изделия с требуемыми эксплуатационными характеристиками зависит от так называемых технологических свойств полимеров и композиций на их основе. Технологические свойства полимеров – это совокупность их характеристик, определяющая выбор процессов переработки. Набор показателей, входящих в эту совокупность, зависит от конкретно решаемых научно-технических задач. Основные технологические свойства полимеров можно подразделить на несколько групп. Ниже будут кратко охарактеризованы важнейшие из них.

Реологические свойства определяют поведение материала при деформировании в твердом и жидком агрегатном состояниях. Они имеют во многих случаях первостепенное значение при выборе метода переработки, расчета конструктивных и технологических параметров машин, интенсификации различных процессов формования изделий.

Эти свойства подразделяют на следующие:

- вязкостные, определяющие механизмы и процессы вязкого течения, и саму возможность придания полимеру требуемой формы;
- релаксационные, определяющие процессы релаксации касательных и нормальных напряжений, высокоэластической деформации, ориентации макромолекулярных цепей и т. д.

Эти реологические свойства проявляются, как правило, комплексно, при различных типах деформирования, имеющих место в процессах переработки полимерных материалов.

Теплофизические свойства определяют отношение материала к нагреванию и охлаждению (коэффициенты тепло- и температуропроводности, удельная теплоемкость и т. п.) и подчиняются законам термодинамики и теплопередачи. Эти свойства характеризуются изменением объема полимера при воздействии температурных полей (тепловое расширение и сжатие материалов), термомеханическими и структурными превращениями при стекловании и кристаллизации и другими особенностями поведения полимеров при переработке.

Стабильность полимеров – это их комплексная характеристика. Она оценивает стойкость полимера к термоокислительной, гидролитической и механической деструкции в процессах его подготовки (сушки, измельчения, смешения и т. п.) и переработки. Химические превращения полимеров под действием температуры, влаги и кислорода интенсифицируются в поле механических напряжений. Реакции полимеров под напряжением во многом определяют не только реологические свойства и выбор температурно-скоростных режимов переработки, но и комплекс свойств и эксплуатационных характеристик получаемых изделий.

Физические характеристики полимеров в твердом состоянии включают в себя коэффициент трения, насыпную плотность, гранулометрический состав, угол естественного откоса, сыпучесть и другие характеристики сырья, перерабатываемого в виде порошка и гранул, крошки и мелких зерен. Эта группа технологических свойств определяет такие важные процессы, как дозирование полимера, его захват рабочими органами перерабатывающих машин (например, заполнение зоны загрузки шнека при пластикации и экструзии),

уплотнение (при прессовании, таблетировании, экструзии), и существенно влияет на выбор конструкций дозаторов зоны загрузки экструдеров, таблеточных машин и т. п. Они же определяют условия хранения и транспортирования твердых полимерных материалов. Так, порошкообразный полипропилен с повышенным содержанием атактической фракции (более 6...9 масс. %) во многих случаях оказывается нетехнологичным в силу того, что низкая сыпучесть и склонность частиц к слипанию резко осложняет пневмотранспортирование порошка из реактора и промывателей в гомогенизаторы, смесители, а также в питатели экструдеров.

Технологические свойства полимерных материалов определяются тремя важнейшими факторами:

- фундаментальными характеристиками полимеров;
- условиями подготовки материалов к переработке;
- параметрами самих процессов переработки.

В этой связи целесообразно рассмотреть влияние фундаментальных характеристик и параметров процессов переработки полимеров на их технологические свойства.

Изучением связи технологических свойств полимерных материалов с их химическим строением, ММР, структурой и другими фундаментальными характеристиками ученые занимаются давно. В настоящее время связь строения технологических свойств с основными характеристиками полимеров на качественном уровне изучена достаточно хорошо. А вот надежных количественных корреляций между ними до сего времени нет, что не позволяет по параметрам химического строения, молекулярно-массовым характеристикам и другим показателям с достаточной для инженерной практики точностью рассчитывать технологические свойства. Ученые многих стран работают над этой проблемой.

Различные технологические свойства полимеров имеют различную чувствительность к изменению основных характеристик и параметров процессов переработки. Так, теплофизические свойства полимеров (коэффициент термического расширения и другие), а также влагопоглощение главным образом зависят от химического строения, определяющего полярность, гибкость макромолекулярных цепей, способность к образованию различных надмолекулярных структур, т. е. от фундаментальных свойств полимеров. Такие параметры процессов переработки, как давление, температура также влияют на теплофизические свойства полимерных материалов, но в меньшей степени, чем основные структурно-химические факторы.

Характеристики сыпучих (порошкообразных и гранулированных) полимеров – насыпная плотность, гранулометрический состав, сыпучесть и другие – наоборот определяются, прежде всего, технологией и режимами получения изделий из полимеров. В этом отношении показательны характеристики гранул – диаметр, отношение длины к диаметру и форма, которые можно регулировать, варьируя геометрические параметры фильер экструзионных головок, скорость и температуру экструзии и т. д.

Стойкость полимерных материалов к термоокислительной, гидролитической и механической деструкции определяется природой полимера, эффективностью и количеством введенного в полимер стабилизатора, а также параметрами процессов переработки, прежде всего температурой, напряжением деформации, временем пребывания полимера в поле термомеханических воздействий и средой, в которой он находится (воздух, азот или другой инертный газ).

Вязкостные, высокоэластические и релаксационные свойства расплавов и растворов полимеров определяются их химическим строением, молекулярной массой и ММР. В значительной степени они зависят также от температуры, напряжения, скорости деформации и давления, т. е. от широкого набора технологических параметров переработки.

В настоящее время убедительно доказано, что неньютоновское течение полимерных материалов оказывается следствием их полидисперсности. Существенное влияние на реологические свойства полимеров оказывают технологические параметры переработки, а для некоторых термопластов еще влажность образцов. Степень влияния температуры, давления, скорости и напряжения деформации зависит от природы и основных характеристик полимера. Так, например, влияние температуры определяется в первую очередь гибкостью макромолекул и межмолекулярным взаимодействием. Гибкие линейные неполярные полимеры имеют низкий температурный коэффициент вязкости. Разветвленность макромолекул полиэтилена, например, приводит к возрастанию значения энергии активации вязкого течения практически вдвое (42...50 кДж/моль). Для жестких термопластов с громоздкими группами в основной цепи или заместителями (полистирол) характерна сильная зависимость вязкости расплавов от температуры, причем энергия активации вязкого течения составляет величину порядка 100...110 кДж/моль.

С повышением полидисперсности промышленных полимеров снижаются скорость и напряжение сдвига, начиная с которых течение

расплава отклоняется от ньютоновского, т.е. становится аномально-вязким.

Подробную информацию по этим и другим вопросам можно найти в монографиях и периодических изданиях.

2.3. Прочность и деформация полимерных материалов

Из всех многочисленных свойств полимеров механические свойства являются основными. Это обусловлено тем, что они обеспечивают сохранение формы и размеров изделия при действии внешних механических сил. В зависимости от величины и продолжительности действия механических сил полимерные материалы подвергаются деформации или разрушению. Соответственно различают деформационные и прочностные свойства. Так, первые свойства характеризуют способность полимера деформироваться под воздействием механических напряжений, а прочностные – способность сопротивляться разрушению.

Работоспособность полимерного материала во многом определяется режимом его деформирования, и, прежде всего, характером действия внешних механических сил. В соответствии с этим различают статические и динамические нагружения. При этом к статическим относят воздействия при постоянных нагрузках или деформациях (ϵ), а также при небольших скоростях нагружения, а к динамическим – ударные или циклические воздействия.

Под механической прочностью понимают свойство полимерного материала противостоять разрушению, происходящему в результате действия внешних усилий. Внешнее воздействие на тело определяет величину возникающего в нем напряжения (σ) и определяется по формуле (2):

$$\sigma = \frac{P}{S}, \text{ Па}, \quad (2)$$

где P – деформирующая сила;
 S – площадь поперечного сечения образца.

Полимерные материалы в целом относятся к упруговязким материалам. Они достаточно прочны и в то же время способны к значительным как упругим, так и пластическим деформациям. Деформация полимерных материалов обусловлена перемещением макромолекул или их агрегатов.

Деформацию подразделяют на упругую, высокоэластическую и пластическую. Упругая деформация описывается законом Гука (3):

$$\sigma = E \cdot \varepsilon, \quad (3)$$

где E – модуль упругости.

Упругая деформация связана со способностью тела полностью восстанавливать свою исходную форму сразу же после снятия нагрузки. С увеличением нагрузки проявляется вынужденная высокоэластическая деформация, когда изменение размеров полимерного тела происходит вследствие перемещения сегментов цепей макромолекул под действием приложенной силы. Наконец, при достижении определенного значения нагрузки полимерный образец может испытывать необратимую пластическую деформацию.

На рисунка 1 приведена кривая деформации стеклообразного полимера в координатах $\sigma - \varepsilon$. Из рисунка 1 следует, что до точки А полимер деформируется упруго в соответствии с законом Гука (напряжение пропорционально деформации). Форма образца практически не изменяется (стадия I). Деформационные свойства оцениваются модулем упругости E и упругой деформацией ε . В точке А начинается вторая стадия, характеризующаяся сильным растяжением образца при незначительном росте напряжения. Деформацию стеклообразного полимера на втором участке называют «холодным» течением.

В начале этой стадии в точке В напряжение несколько снижается и образец утончается, возникает так называемая «шейка» и дальнейшее растяжение образца происходит только за счет удлинения «шейки» (стадия II).

В точке С весь образец переходит в «шейку» и начинается третья стадия растяжения. Образец в виде «шейки» растягивается по всей длине равномерно вплоть до разрыва в точке D, при этом напряжение вновь практически пропорционально удлинению.

Прочностные свойства, а также деформационные свойства полимерных материалов устанавливают с помощью механических испытаний. Чем сильнее ε , тем значительнее изменение структуры и свойств полимерных материалов.

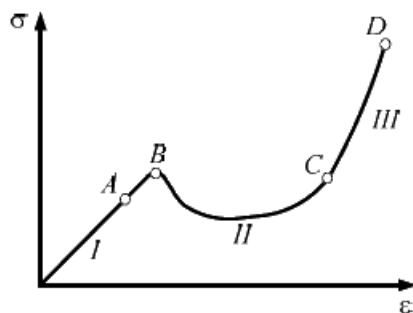


Рисунок 1 – Зависимость деформации от напряжения
стеклообразного полимера

Установлено, что при температуре ниже температуры стеклования полимер ведет себя как упругое тело, при повышении температуры при аналогичных напряжениях проявляются пластические и эластические свойства и при температуре выше температуры текучести имеют место вязкотекучие деформации. При изменении температуры нагруженного полимерного образца изменяются его физико-механические показатели и долговечность, которую принято называть длительной прочностью.

При выборе полимерного материала и способа изготовления из него изделия необходимо учитывать условия эксплуатации, свойства полимеров и их изменения в процессе эксплуатации. Например, линейным полимерам при действии механических напряжений, особенно при повышенных температурах, свойственна ползучесть, т. е. накопление остаточных деформаций, что приводит к деформации изделия (например, увеличению диаметра труб, утончению стенок, вздутию линолеума из ПВХ). Поэтому изделия, подвергающиеся многократным деформациям, целесообразно изготавливать из сетчатых или армированных полимеров. Для предупреждения преждевременного деформирования изделий необходимо, чтобы они работали при усилиях, не превышающих предела текучести в условиях эксплуатации. Наибольшее влияние на свойства полимеров оказывает температура, величина и частота нагружения. Оптимальные температуры эксплуатации линейных полимеров должны быть не ниже температуры хрупкости и не выше температуры механического стеклования (для аморфных полимеров) или температуры плавления (для кристаллических полимеров). Нижний предел температурного интервала эксплуатации сетчатых эластомеров обычно не должен быть

ниже температуры механического стеклования или температуры хрупкости, а верхний – температуры начала термического разложения полимера.

Под *ударной прочностью* понимают способность полимерного материала сопротивляться нагрузкам, приложенным с большой скоростью. Ее часто называют ударной вязкостью. Существуют два основных способа определения ударной вязкости. По первому методу (ГОСТ 4647–69) образцы в виде стандартного бруска (6х6х60) или (10х15х120) с надрезом, или без него – испытывают на маятниковом копре, имеющем две опоры для установки образца. Удар по образцу маятником осуществляют посередине образца. На взлете маятник отклоняет регистрирующую стрелку прибора, после чего по показаниям на шкале считывают значение работы деформации.

По второму способу образец закрепляется консольно (ГОСТ 14335–69). Маятник ударяет по выступающему концу образца, теряет энергию и на взлете отклоняет на определенный угол стрелку регистрирующего устройства.

Под твердостью понимают способность полимерного материала сопротивляться вдавливанию в него других тел. Твердость характеризует механические свойства поверхности материала. По твердости определяют возможные пути эффективного использования полимерного материала. Так, твердые полимерные материалы применяют для изготовления деталей конструкционного назначения: зубчатых колес, тормозных систем, деталей резьбовых соединений и т. д. Полимерные материалы мягкие, эластичные, имеют низкую твердость и могут использоваться в качестве герметизирующих уплотнительных материалов. По величине твердости можно судить о модуле упругости, значении коэффициента Пуассона и пластичности.

Известные методы определения твердости отличаются геометрией индентора, т. е. вдавливающего в полимер предмета. Так, по методу Бриннеля вдавливают в полимер шарик, по методу Роквелла – алмазный или металлический конус, по методу Виккерса – алмазную пирамидку.

Значение твердости по Бриннелю (НВ) рассчитывают по формуле:

$$HВ = \frac{N}{\pi \cdot d \cdot h}, \text{ Па} \quad (4)$$

где N – усилие, приложенное к индентору;
 d – диаметр шарика;
 h – глубина вдавливания шарика.

2.4. Теплофизические свойства полимерных материалов

Теплофизические свойства объединяют большую группу показателей, а именно: теплостойкость, термостойкость, жаростойкость, горючесть, теплоемкость, тепло- и температуропроводность, коэффициент линейного расширения. Знание теплофизических свойств необходимо для выбора параметров процессов переработки полимерных материалов в изделия с использованием нагревания или охлаждения рабочего тела, переводя его из одного физического состояния в другое.

Описание свойств начнем с теплового расширения полимерных материалов, используя при этом коэффициент теплового расширения. Он показывает общее изменение размеров физического тела в функции температуры. Он подразделяется на

- коэффициент линейного расширения $\alpha = \frac{V-V_0}{V_0 \cdot \Delta T}, K^{-1}$
- коэффициент объемного расширения $\beta = \frac{l-l_0}{l_0 \cdot \Delta T}, K^{-1}$

Здесь l_0 и V_0 – значения длины или объема образца при начальной температуре измерения, l и V – значения тех же величин при конечной температуре измерения, $\Delta T = T - T_0$ – разность температур начала и окончания измерения.

В расчетах используют также коэффициент теплового расширения (5):

$$\varepsilon = \frac{dV}{dT}, \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (5)$$

Между собой величины α и ε связаны соотношением

$$\alpha = 3 \cdot \beta \text{ и } \varepsilon = \alpha \cdot \frac{M}{\rho}$$

где ρ – плотность;
 M – молекулярная масса.

Изменения коэффициентов теплового расширения (α , β) полимерных материалов от температуры показаны на рисунок 2.

Из рисунка 2 видно, что на кривой наблюдается перелом, т. е. скачкообразное увеличение значения коэффициента теплового расширения. Температура, при которой наблюдается это явление, называется температурой стеклования ($T_{ст}$).

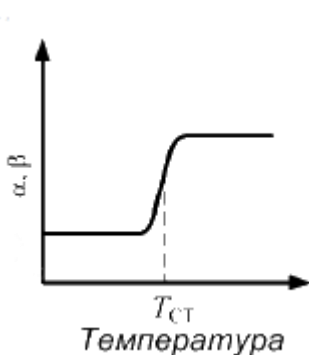


Рисунок 2 – Зависимость коэффициентов теплового расширения от температуры

Основными теплофизическими коэффициентами являются следующие:

- λ – коэффициент теплопроводности;
- c – удельная теплоемкость;
- α – коэффициент температуропроводности;
- R – тепловое сопротивление.

Теплопроводностью называют процесс переноса тепла от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий к выравниванию температур. Ее характеризуют коэффициентом λ , равным количеству тепла Q , протекающего в единицу времени через единицу площади поверхности, перпендикулярной к направлению потока тепла при перепаде температуры в 1 К на единицу длины. Формула (6):

$$dQ = \lambda \cdot \frac{dT}{d\tau} \quad (6)$$

где dQ – количество тепла, переносимое через площадь dS за время $d\tau$ в направлении нормали к этой площадке в сторону убывания температуры T ;

$\frac{dT}{d\tau}$ – градиент температуры.

Передача тепловой энергии полимером происходит за счет тепловых колебаний кинетических фрагментов макромолекул.

Теплопроводность зависит от температуры, физического и фазового состояния и структуры полимера. Кристаллизация приводит к росту теплопроводности тем большему, чем выше степень кристаллизации. Плавление кристаллов сопровождается сильным уменьшением теплопроводности до постоянного значения, характерного для аморфных полимеров. Увеличение разветвленности макромолекулы, появление длинных боковых заместителей создает дополнительное сопротивление передаче энергии и приводит к снижению теплопроводности полимера. Так, например, ПЭНП имеет $\lambda = 0,38 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, а ПП (атактический) имеет $0,175 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

Теплоемкость полимерных материалов – это количество тепла, необходимое для нагревания тела на 1 К. Различают удельную и мольную теплоемкость. Удельная теплоемкость – это количество тепла, необходимое для нагревания на 1К единицы массы (или объема) тела и размерность ее Дж/(кг·К) или Дж/(м³·К) соответственно.

В свою очередь, мольная теплоемкость – количество тепла, необходимое для нагревания на 1 К одного моля вещества (Дж/(моль·К)).

Различают также теплоемкость при постоянном давлении и постоянном объеме. Наконец, различают истинную среднюю теплоемкость. Истинной мольной теплоемкостью (7) называют отношение тепла dQ , подводимого к 1 молю полимера, к бесконечно малому приращению dT , т. е.

$$c = \frac{dQ}{dT}, \quad (7)$$

Средней мольной теплоемкостью $\bar{c}$ в интервале температур от T_1 до T_2 называют отношение (8):

$$\bar{c} = \frac{Q}{T_1 - T_2} \quad (8)$$

На рисунке 3 показана зависимость теплоемкости от температуры. Выше $T_{\text{ст}}$ характер температурной зависимости теплоемкости может осложниться вследствие фазовых переходов – кристаллизации и плавления. Так, кристаллизация сопровождается

экстремальным уменьшением теплоемкости с максимумом при температуре максимальной скорости кристаллизации, а плавление – экстремальным ростом теплоемкости при температуре плавления.

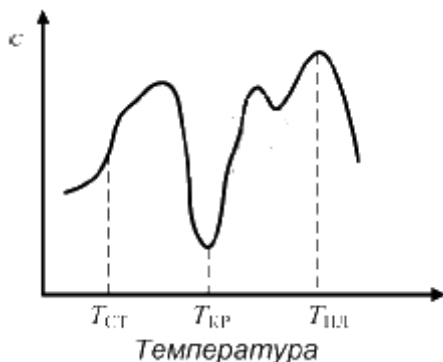


Рисунок 3 – Температурная зависимость теплоемкости полимера

После плавления кристаллов зависимость теплоемкости от температуры снова приобретает линейный характер и при высокой температуре теплоемкость всех тел составляет 25 Дж/(моль·К).

Температуропроводность характеризует скорость изменения температуры в материале под действием теплового потока в нестационарных условиях. Она определяется коэффициентом (9):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot x \cdot c}, \quad (9)$$

где λ – коэффициент теплопроводности;
 ρ – плотность полимера;
 c – удельная теплоемкость при постоянном давлении.

Температуропроводность зависит от структуры полимера, молекулярной массы, конфигурации, химического строения звена полимера, наличия наполнителя. Так, полиэтилен имеет величину температуропроводности 14 м²/с, ПВХ – 12,1 м²/с, а полистирол – 9,9 м²/с.

Термостойкость характеризует устойчивость полимера химическому разложению при повышенных температурах. О

разложении полимерного материала судят по изменению его массы, исследуемому методом термогравиметрии и дифференциального термического анализа (ДТА). На рисунке 4 показана кривая ДТА полимера. Кривая ДТА позволяет выявить структурно-химические особенности процесса нагревания полимера, характеризующиеся эндо- или экзотермическими эффектами

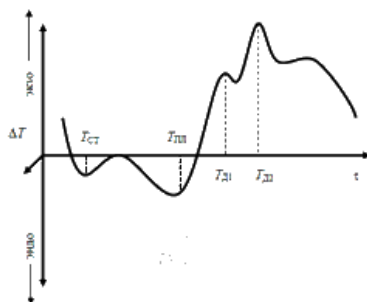


Рисунок 4 – Кривая ДТА гипотетического полимера

Так, экзотермические эффекты сопровождают физические процессы, связанные с поглощением энергии. К ним относятся стеклование, плавление и изменение кристаллической структуры. Экзотермические эффекты свидетельствуют о выделении энергии, происходящей при химических реакциях отверждения, окисления, деструкции цепей и их боковых фрагментов. Например, по кривой ДТА можно установить, что в исследуемом полимере содержится аморфная фаза, переходящая из стеклообразного состояния в высокоэластическое состояние при $T_{ст}$. При дальнейшем нагревании до $T_{пл}$ полимер расплавляется, после чего в нем начинаются активные экзотермические процессы, свидетельствующие о процессах окисления и термодеструкции.

Теплостойкость – это способность полимера не размягчаться при повышении температуры. Количественной мерой теплостойкости является температура, при которой деформация в условиях постоянной нагрузки не превышает установленного значения. Теплостойкость существенно зависит от нагрузки, причем, чем выше нагрузка, тем ниже теплостойкость. Количественно теплостойкость определяют по методу Мартенса при консольном изгибе под напряжением около 5 МПа, по Вика – вдавливанием цилиндра сечением 1 мм при нагрузке 10 или 50 Н и по ГОСТ 12021–84 – при изгибе двухопорной балки из пластика на нескольких стандартных нагрузках.

Жаростойкость – это способность полимерного материала выдерживать без возгорания и обугливания воздействие источника тепла. Для определения жаростойкости образец полимера приводят в соприкосновение с силитовым стержнем, нагретым до 950 °С на 3 минуты.

Морозостойкость – это способность полимерного материала, находящегося под нагрузкой, сохранять свои термдеформационные свойства при низких температурах. Ниже температуры морозостойкости полимер становится хрупким и растрескивается.

Горючесть – способность полимера поддерживать горение после удаления источника воспламенения.

2.5. Электрические свойства полимерных материалов

Поведение полимерного материала в электромагнитном поле характеризуют рядом параметров: диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, электрическая проводимость, электрическая прочность. Эти параметры определяют граничные условия, при которых полимерный материал можно применять эффективно.

Диэлектрическая проницаемость определяет способность полимерного тела (диэлектрика) повышать емкость конденсатора, т. е. увеличивать заряд на его пластинках за счет поляризации диэлектрика под воздействием внешнего электрического поля. Численно ее определяют по формуле (10):

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0}, \quad (10)$$

где C – емкость электрического конденсатора, между обкладками которого находится полимер;

C_0 – емкость конденсатора, между обкладками которого находится вакуум.

Диэлектрические потери – часть энергии внешнего электромагнитного поля, которая необратимо рассеивается в виде тепла. Эти потери характеризуются тангенсом угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$), который численно определяется отношением активной и реактивной (емкостной) составляющей тока, проходящего через конденсатор. Значения тангенса угла диэлектрических потерь зависят от химического строения, молекулярной массы и молекулярной структуры полимера и присутствия примесей в нем.

Удельное объемное электрическое сопротивление характеризуется отношением напряженности электрического поля к плотности тока, проходящего через объем образца полимерного диэлектрика (Ом·м).

Удельное поверхностное сопротивление представляет собой отношение напряженности электрического поля к плотности тока, проходящего по поверхности образца (Ом·м).

По величине удельного объемного электрического сопротивления все твердые тела подразделяются на три группы: диэлектрики, полупроводники и проводники.

Электрическая прочность – минимальная напряженность электрического поля, при котором происходит пробой диэлектрика. Она зависит от структуры полимера, его чистоты, температуры и других факторов.

Если напряженность электрического поля, в котором находится полимерный материал, превысит некоторое критическое значение, то он утрачивает свои электроизоляционные свойства. Это явление называется пробоем диэлектрика. Электрический пробой возникает в сильном электрическом поле в виде ионизационного процесса, протекающего за $10^{-7} \dots 10^{-8}$ с и носящего лавинообразный характер. Применение пластификаторов существенно уменьшает диэлектрическую прочность.

2.6. Оптические свойства полимерных материалов

Оптические свойства характеризуют взаимодействие полимерного материала с электромагнитным излучением оптического диапазона. К этой группе свойств относятся следующие показатели: прозрачность, преломление, отражение, поглощение, рассеяние, цветность и другие.

Прозрачность полимера – это характеристика, показывающая, какая доля светового потока, падающего на поверхность полимера, проходит без изменения направления через слой определенной толщины. Количественной характеристикой прозрачности является коэффициент светопропускания. Он представляет собой отношение потока излучения, вышедшего из слоя полимера к потоку, падающему на его поверхность.

Преломление света – это изменение направления падающего потока при прохождении через слой полимера. Это явление обусловлено разной скоростью прохождения света в различных средах

и характеризуется показателем преломления. Показатель преломления определяется методом рефрактометрии и интерферометрии.

Отражение света – это изменение направления падающего луча на границе раздела между полимером и средой, внешней по отношению к нему. Явление отражения используется при конструировании световых отражателей, в оптоволоконной технике и др.

2.7. Химические свойства полимерных материалов

Эти свойства характеризуются следующими показателями: химическая стойкость, водопоглощение, устойчивость к естественному свету, плесени, старение под воздействием естественных и искусственных факторов и другие показатели.

Химическая стойкость характеризует способность полимеров противостоять воздействию различных агрессивных сред (кислот, щелочей, растворителей) и сохранять свои свойства неизменными. Она оценивается по ГОСТ 12020–84 сравнением внешнего вида, массы, размеров, механических и электрических свойств образцов до и после пребывания его в агрессивной среде.

Водостойкость – это способность полимера сохранять свои свойства при длительном воздействии воды.

Под воздействием естественных и искусственных климатических факторов происходит старение полимерных материалов, приводящих к изменению их физических свойств.

3 РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

Реология – наука, изучающая деформацию и течение, происходящие в материалах под воздействием сил. Полимеры при нагревании выше температуры текучести или плавления переходят в вязкотекучее состояние, т. е. становятся способными к развитию больших необратимых деформаций – к течению. При приложении внешних сил (например, гидростатического давления) или при движении поверхностей, контактирующих с расплавом полимера, возникает течение, основная особенность которого заключается в том, что одновременно развиваются три вида деформации: мгновенная упругая, высокоэластическая (запаздывающая упругая) и пластическая (необратимая). В зависимости от условий деформирования, скорости и времени течения, а также стационарности процесса (постоянство параметров) расплавы полимеров могут проявлять свойства вязких, вязкоупругих или тиксотропных жидкостей. Кроме этого, в процессе течения расплавов полимеров возникают эффекты, не характерные для других жидкостей, – эффект Вайссенберга, эффект Барруса и эластическая турбулентность. Таким образом, расплавы полимеров являются сложными реологическими системами.

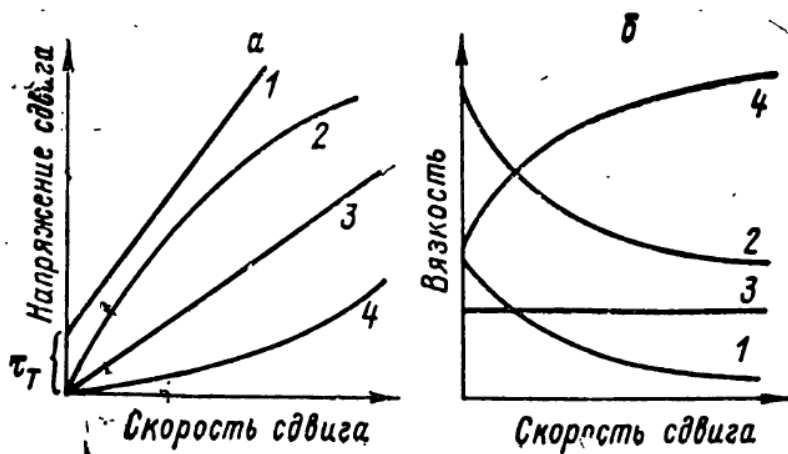
Для анализа закономерностей течения жидкостей используют феноменологический подход и метод, основанный на использовании молекулярно-кинетических представлений. При феноменологическом (формализованном) подходе используются модели, характеризующие реальные свойства, и дается их математическое описание, а во втором случае особенности течения рассматриваются с точки зрения строения полимеров на молекулярном и надмолекулярном уровнях.

Характер течения жидкостей оценивается с помощью зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига или скорости деформации. Эта зависимость может быть представлена графически или в виде аналитической функции – реологическим уравнением состояния. Применимость его для анализа реологических свойств наиболее просто проследить на примере рассмотрения вязких жидкостей.

3.1. Вязкие жидкости

Вязкие жидкости по характеру течения, а точнее в зависимости от соотношения напряжения и скорости сдвига, подразделяются на четыре, вида: ньютоновские, вязкопластичные, дилатантные и псевдопластичные.

Ньютоновские жидкости. Ньютоновские жидкости характеризуются прямопропорциональной зависимостью напряжения сдвига от скорости сдвига (рисунок 5, а). К ньютоновским жидкостям относятся низкомолекулярные жидкости, у которых диссипация энергии вязкого течения обусловлена столкновением небольших молекул, и вязкость не зависит от скорости сдвига (градиента скорости). Вязкость ньютоновских жидкостей изменяется только от температуры или строения вещества. Изменение вязкости достаточно хорошо отображается графически: чем выше вязкость, тем больше угол наклона линейной зависимости.



1 – вязкопластичная (тело Шведова – Бингама); 2 – псевдопластичная;
3 – ньютоновская; 4 – дилантная

Рисунок 5 – Зависимость от скорости сдвига напряжения сдвига (кривые течения) (а) и вязкости (б) для различных жидкостей

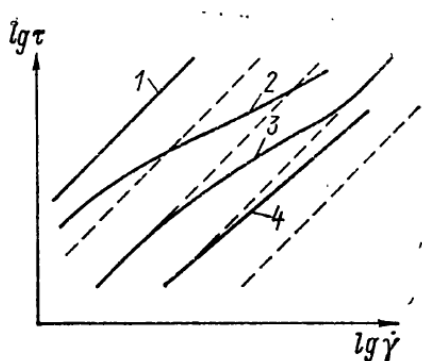
Вязкопластичные жидкости (тело Шведова – Бингама). Для вязкопластичных жидкостей характерно наличие предельного напряжения сдвига при течении. Течение таких жидкостей происходит лишь в том случае, когда напряжение сдвига при приложении силы больше предельного напряжения текучести τ_T (см. рисунок 5, а). Такое поведение жидкостей, вероятно, объясняется тем, что они способны к образованию пространственных структур, которые препятствуют сдвигу слоев, т. е. при определенных напряжениях такие жидкости

проявляют свойства упругого тела. После того как под действием внешних сил эти структуры раз рушатся, появляется течение. Данные структуры являются обратимыми и после снятия деформации в статическом состоянии через некоторое время восстанавливаются.

По характеру течения к вязкопластичным жидкостям относятся буровые растворы, шламы, масляные краски. Так, при нанесении краски под действием внешних сил (движение кисти) происходит ее течение и равномерное распределение по поверхности. Если краска нанесена тонким слоем и напряжения, возникающие под действием сил гравитации, меньше, чем напряжение текучести, краска со стены не стекает. При нанесении толстого слоя соотношение напряжений изменяется, и вследствие течения краски образуются подтеки. При течении вязкопластичных жидкостей по трубам в центральных слоях, там, где напряжения меньше предела текучести, сдвиг слоев жидкости отсутствует. Жидкость течет как бы имея центральное ядро, с прямоугольным профилем скорости.

Дилатантные жидкости. Течение дилатантных жидкостей характеризуется увеличением вязкости с ростом скорости сдвига. Это хорошо видно по увеличению угла наклона касательной к кривой на графической зависимости (рисунок 5, 6, кривая 4). При увеличении скорости течения подобных жидкостей напряжение сдвига опережает рост скорости сдвига, т. е. отношение напряжения сдвига к скорости сдвига, численно характеризующее вязкость, непрерывно увеличивается. Такой тип течения был впервые обнаружен Рейнольдсом в суспензиях при большом содержании твердой фазы. Некоторые исследователи считают, что когда подобные материалы подвергаются сдвигу с небольшой скоростью деформации, вероятно, жидкость служит как бы смазкой, уменьшающей трение частиц, а при больших скоростях сдвига плотная упаковка частиц нарушается, и материал несколько увеличивается в объеме. При новой структуре жидкости уже не достаточно для смазки трущихся друг о друг частиц, и напряжения сдвига увеличиваются значительно быстрее, чем градиент скорости, поэтому вязкость возрастает.

Псевдопластичные жидкости. Для псевдопластичных жидкостей характерно уменьшение вязкости с увеличением скорости сдвига (рисунок 5, 6, кривая 2).



1 — ньютоновская; 2 — псевдопластичная с одной ньютоновской областью течения; 3 — псевдопластичная с двумя ньютоновскими областями течения; 4 — псевдопластичная с малой вязкостью и постоянной степенью аномалии вязкости

Рисунок 6 — Графическое изображение реологических зависимостей вязкости жидкостей в логарифмических координатах

В данном случае напряжение сдвига растет медленнее, чем скорость сдвига, и угол наклона касательной к кривой уменьшается. К псевдопластичным жидкостям относятся некоторые суспензии, содержащие асимметричные частицы. Проявление аномалии вязкости, в данном случае уменьшение ее с ростом скорости сдвига, объясняется тем, что с увеличением скорости течения асимметричные частицы постепенно ориентируются. При этом вязкость убывает до тех пор, пока сохраняется возможность дальнейшего ориентирования частиц, а затем зависимость напряжения от градиента скорости становится линейной.

Свойствами псевдопластичных жидкостей обладают также растворы и расплавы большинства полимеров. Однако для них аномалия вязкости обусловлена строением макромолекул и характером надмолекулярных образований, возникающих в расплаве. Для расплавов полимеров характерно также изменение степени аномалий вязкости в зависимости от скорости сдвига, т.е. изменение вязкости при различных скоростях сдвига неодинаково. Заметить это в обычных координатах $\tau = \varphi(\dot{\gamma})$ очень сложно, поэтому для анализа кривых течения применяют графическую зависимость в двойных логарифмических координатах. Как видно из рисунка 6, для

ньютоновской жидкости характерна линейная зависимость $\lg \tau$ от $\lg \dot{\gamma}$ с постоянным наклоном, которая при уменьшении вязкости сдвигается вправо.

Реологические кривые для псевдопластичных жидкостей располагаются под некоторым углом к линиям ньютоновских жидкостей (пунктирные линии). При этом, чем большей аномалией вязкости обладает жидкость, тем сильнее это отклонение. Из сравнения кривых 2 и 4 на рисунке 6 видно, что у первой жидкости вязкость уменьшается в зависимости от скорости сдвига значительно сильнее, чем у второй.

Степень изменения аномалии вязкости системы отражается отклонением графической зависимости от прямолинейной. Так, из рисунка 6 видно, что такое изменение отсутствует для жидкости 4. Кривая 2 при малых скоростях сдвига идет параллельно прямой 1 для ньютоновской жидкости, а затем отклоняется. Это указывает на то, что для такой жидкости характерно наличие первой ньютоновской области, когда аномалия вязкости отсутствует, т. е. при малых градиентах вязкость постоянна и имеет максимальное значение. Такое значение называют наибольшей ньютоновской вязкостью и обозначают η_0 . Большинство растворов полимеров имеют две ньютоновские области (кривая 3), при этом вязкость для второй области обозначают η_∞ . Таким образом, анализ реологических зависимостей в логарифмических координатах дает достаточно подробную качественную характеристику течения и широко используется для оценки реологических свойств расплавов полимеров.

4 ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

При создании новых материалов главной задачей является улучшение комплекса физико-механических свойств. При этом основной показатель свойств – сопротивление материала разрушению, т.е. прочность. Самое высокое значение прочности характерно для систем с идеальной или близкой к идеальной структуре. Так, расчетное значение прочности при растяжении полимера, полученное как сумма сопротивлений разрыву С–С-связей, равно 19000 МПа. Это фактически и есть прочность идеального кристалла с С–С-связями в кристаллической решетке.

Реальное значение прочности намного ниже. Так, прочность монокристалла ПЭ составляет 13000 МПа, прочность предельно ориентированного волокна ПП – 9000 МПа, а прочность волокна ПЭ, полученного ориентационной вытяжкой из раствора, – 4000 МПа. Однако и такие значения прочности недостижимы при промышленной переработке пластмасс, и обычная пленка из ПЭНП, полученная экструзией с раздувом, обладает прочностью всего 10 – 12 МПа.

Не имея возможности реализовать на практике прочность идеальных структур, ученые с давних пор пошли по пути улучшения свойств реальных, доступных материалов. Так был накоплен опыт создания композитов, уходящий своими корнями в глубокую древность. Первый из известных композитов на основе полимеров – это созданный вавилонянами строительный материал из битумной смолы, армированной тростником (2–4 тыс. лет до н.э.).

Под термином полимерные композиционные материалы (ПКМ) понимают гетерофазные системы, полученные из двух или более компонентов (составных частей), где один компонент является матрицей, в которой определенным образом распределен (диспергирован) другой компонент (или другие компоненты), отделенный (или отделенные) от матрицы границей раздела. Таким образом, каждый компонент в композите сохраняет индивидуальность в отличие от компонентов истинного раствора. В упрощенном представлении можно считать, что каждый компонент композита занимает свой объем, т.е. находится в виде отдельной фазы, и при этом свойств каждой отдельной фазы предполагаются такими же, как свойства компонента, взятого в отдельности.

Во многих случаях наряду с повышением прочности при создании композита ставят задачу повышения модуля (жесткости), теплостойкости, стойкости к удару, химической и

маслобензостойкости, улучшения перерабатываемости, внешнего вида или размерной стабильности изделий и т.д. В ряде случаев ПКМ создают с целью расширения ассортимента доступных материалов или расширения сырьевой базы. Все более важной становится роль ПКМ при переработке промышленных и бытовых отходов пластмасс. До сих пор промышленно развитые страны собирают и утилизируют из бытовых отходов лишь 3 – 5 % полимеров от общего объема их производства. Ставится задача довести это количество до 50 %.

Переработка вторичного полимерного сырья в новые изделия будет развиваться в основном путем создания ПКМ.

Создание ПКМ в последние годы стало генеральной линией развития технологии переработки пластмасс и рассматривается как основной резерв получения новых материалов с улучшенными свойствами.

4.1. Классификация и общие особенности свойств ПКМ

Существуют три типа конструкционных материалов: металлы, керамика и полимеры. Основное назначение конструкционных материалов – нести механическую (статическую или динамическую) нагрузку, отвечая при этом определенным требованиям к величине нагрузки, длительности её действия, к мгновенному модулю упругости и ползучести, т.е. к величине начальной и конечной деформации (в начале и в конце срока службы), материалоемкости (массе) изделия, его теплостойкости, трещиностойкости и т.д.

Металлические конструкционные материалы всегда в основе являются сплавами, при этом включения второго металла в сплав или частиц керамического или иного наполнителя часто имеют размеры более 10 – 100 нм, что позволяет относить эти материалы к композитам, т.е. типичными гетерофазным системам с выраженной границей раздела.

Керамические конструкционные материалы – это технические стекла (в том числе упрочненные – типа ситаллов), собственно керамика (в том числе пористая) или бетоны. При этом последние два типа являются гетерофазными, т.е. композиционными. Технические стекла также служат иногда матрицей для получения композита, когда различные порошки или минеральные волокна являются дисперсной фазой.

Полимерные конструкционные материалы в настоящее время всё чаще представляют собой композиты. В отличие от металлических сплавов полимерные смеси и сплавы практически всегда гетерофазны,

поэтому и смеси полимеров, и наполненные полимеры, и пенопласты являются типичными композитами.

Принципиальные недостатки ПКМ заключаются в следующем.

1. Всякое включение с модулем, иным, чем модуль матрицы, приводят к возникновению перенапряжений на границе частица–матрица. Это справедливо в случае как твердых частиц, так и газообразных включений.

2. Материалы, из которых состоят матрица и частица, имеют разные коэффициенты теплового расширения. При формовании изделия любым методом переработки нагрев сопровождается охлаждением. Разница в скоростях сжатия матрица и частицы при охлаждении приводит к возникновению значительных усадочных напряжений.

3. Введение твердых, заметно не деформирующихся под нагрузкой частиц наполнителя приводит к снижению деформируемости ПКМ с ростом содержания наполнителя. Повышенная деформация матричного полимера наряду с возникновением перенапряжений на границе матрица–частица может привести к отслоению полимера от частицы, появлению пористости, т.е. к возникновению новых микродефектов в композите.

Снижение деформируемости, отмеченное здесь как отрицательный результат, является таковым в случае термопластичных (тем более эластичных), относительно легко деформируемых матриц. При введении наполнителя в жесткую, малодеформируемую матрицу на основе термореактивных смол снижение деформируемости оказывается положительным явлением, приводящим к дополнительному увеличению модуля этих жестких пластиков.

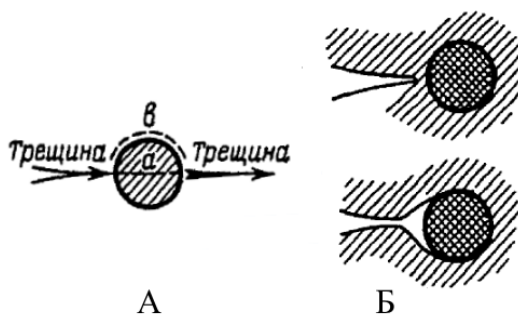
4. Введение менее прочного наполнителя (например, эластомера) в твердую пластмассу ослабляет сечение, в котором действуют напряжения, и снижает сопротивление разрушению. Наиболее типичным случаем является введение газообразных частиц, т.е. формирование пены, прочность которой в расчете на общее сечение всегда ниже, чем прочность монолитного матричного полимера.

Указанные причины должны приводить к снижению прочности композита по сравнению с прочностью матричного полимера. Однако в действительности введение наполнителя улучшает некоторые свойства ПКМ. Должны поэтому существовать причины улучшения свойств, эффект действия которых более выражен, чем эффект указанных выше отрицательно действующих факторов.

Факторы, приводящие к улучшению свойств ПКМ, описаны ниже.

1. В соответствии с теорией хрупкого разрушения (теория Гриффита) прочность определяется удельной энергией вновь образованной поверхности разрушения. Если разрушение не идеально хрупкое и в вершине роста трещины успевает развиться заметная деформация, то удельная энергия образования новой поверхности многократно возрастает из-за наличия микроориентационных процессов (упрочнение полимера в вершине трещины, диссипация энергии в виде тепла). Если к тому же путь распространения трещины искривлен, то фактическая площадь разрушения много больше, чем определяемая геометрией поперечного сечения образца.

Распространение трещин может приостановиться или вовсе прекратиться при встрече с межфазным слоем (МФС) полимера на поверхности твердой частицы, как это продемонстрировано на рисунке 7.



А – большая прочность связи в МФС (трещина либо огибает частицу – b , либо разрушает её – a); Б – малая прочность связи в МФС (трещина прекращает расти из-за отслаивания матрицы от частицы)

Рисунок 7 – Схема распространения трещин в среде с наполнителем

Этому могут быть две причины. Первая причина заключается в том, что поверхность активного наполнителя типа технического углерода, аэросила, ультрадисперсного каолина и др. обладает высокой адсорбционной способностью. Фиксация на поверхности частицы части сегментов молекулярного клубка приводит к деформации клубка и ориентации нефиксированных сегментов по направлению от частицы в объем полимера. Возникает упорядоченный, частично ориентированный граничный (межфазный) слой полимера с

повышенной прочностью. Это замедляет рост трещины, приводя к дополнительному значительному росту энергии вновь образуемой поверхности.

Вторая причина заключается в том, что, если взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя мало, МФС ослаблен, и при встрече трещины с таким слоем перенапряжения в вершине трещины быстро релаксируют, в данном случае за счет облегченной деформации полимера в МФС или даже за счет отслоения полимера от поверхности частицы (рисунок 7, Б). Этот эффект особенно выражен в пенопластах из нехрупкого полимера, где трещина прекращает расти при встрече с пузырьком воздуха.

2. Наличие ослабленного МФС обеспечивает не только релаксацию перенапряжений в вершине трещины, но и релаксацию внутренних (остаточных) напряжений, в том числе и термоусадочных. Особенно это характерно для смесей полимеров с обычным для них протяженным МФС. Такой слой обеспечивает меньшие напряжения при формовании ПКМ (меньшая вязкость расплава) и более полную их релаксацию при охлаждении изделия. Снижение остаточных напряжений и рост прочности могут быть достигнуты также незначительным подвспениванием материала, особенно хрупкого или высоконаполненного.

3. Величина МФС существенно зависит от интенсивности взаимодействия полимера с твердой поверхностью наполнителя. Особенностью МФС в полимерах вообще является их значительная протяженность. Это особенно характерно для кристаллических полимеров, где поверхность наполнителя может инициировать кристаллизацию при охлаждении расплава, и тогда вся масса полимера оказывается мелкокристаллической по сравнению с полимером без наполнителя. Введения 0,1 – 0,5 % высокодисперсного наполнителя бывает достаточно для модификации кристаллической структуры всего объема полимера. В аморфных полимерах сильное изменение надмолекулярной структуры в зоне контакта с частицей вызывает (благодаря большой длине макромолекул) некоторое изменение структуры и в более удаленных слоях. Такой «эстафетный» эффект может создавать слои толщиной в десятки и сотни нанометров.

Расстояние между частицами зависит от их числа в единице объема. Последнее тем больше, чем больше объемная доля наполнителя в полимере и меньше размер частиц. Расстояние между частицами равно их диаметру уже при содержании наполнителя 8 % (об.), если диаметр частиц 10 мкм. Следовательно, протяженные МФС могут перекрывать уже при относительно малом содержании

наполнителя, т.е. измененная структура МФС становится характерной для всего объема.

4. Возникновение термических напряжений при охлаждении ПКМ также приводит к изменению надмолекулярной структуры. Особенно это характерно для системы стеклообразная матрица – частицы эластомера, например в ударопрочных пластмассах типа АБС, УПС. Обе фазы УПС имеют примерно одинаковый коэффициент тепловой усадки при $T > T_c$. Поэтому при охлаждении в условиях $T < T_c$ частицы эластомера сжимаются быстрее, чем матрица ПС. Если есть химические связи ПС–эластомер на границе раздела, обеспечивающие прочное соединение фаз, то интенсивное сжатие частиц эластомера приводит к объемному растяжению (дилатации) прилегающего слоя матрицы ПС. В таком слое вместо обычной трещины, возникающей при ударе, образуются микротрещины («*крейзы*»). При этом происходит сильная диссипация энергии удара, что ведет к росту ударной вязкости.

5. Ещё один пример влияния наполнителя на изменение свойств матрицы – повышенная ориентация макромолекул полимера в прослойках (тяжках) между пузырьками воздуха в пенопластах. Образование пузырька (вспенивание) приводит к «разбуханию» объема полимера и ориентационной вытяжке стенок пены, что приводит к упрочнению матрицы в пенопластах.

6. Влияние взаимодействия контактирующих фаз на свойства каждой фазы может иметь место вследствие чисто поверхностного эффекта «залечивания» микродефектов на поверхности наполнителя за счет смачивания поверхности полимером. В результате смачивания твердой поверхности жидкостью (система наполнитель–полимер) снижаются перенапряжения в вершинах микротрещин в наполнителе, вследствие чего возрастает реальное значение прочности наполнителя и ПКМ.

Этот эффект обнаруживается в армированных пластинах. Так, прочность армирующих стеклянных волокон и нитей оказывается в 1,15 – 2,2 раза больше, чем исходных, не покрытых полимером.

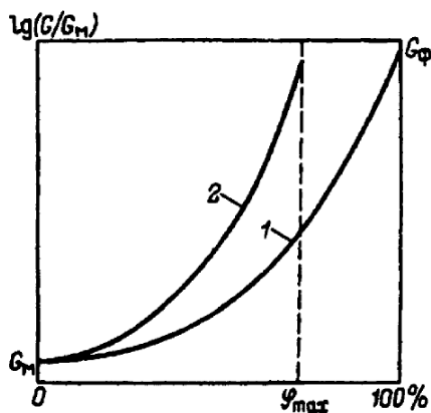
4.2. Влияние фазовой структуры ПКМ на его свойства

Три основных параметра определяют фазовую структуру композитов с дисперсными наполнителями: содержание наполнителя в ПКМ; размер и форма частиц наполнителя; межфазное взаимодействие (свойства МФС).

4.3. Содержание наполнителя в ПКМ

С ростом содержания наполнителя разные свойства могут менять по разным закономерностям. Рассмотрим в общем виде изменение трех основных показателей свойств: модуля упругости, вязкости и прочности ПКМ.

Модуль упругости ПКМ. При введении деформируемого наполнителя в деформируемую матрицу получаем ПКМ типа смеси полимеров, в которой каждый полимер способен к заметной деформации. На рисунке 8 кривая 1 показывает изменение относительного модуля ПКМ в интервале содержания наполнителя φ от нуля до 100 %. При $\varphi_{\phi} = 100\%$ модуль ПКМ равен модулю второго полимера (дисперсного наполнителя): $G = G_{\phi}$. Модуль ПКМ при малом φ_{ϕ} определяется свойствами матрицы и умеренно возрастает с ростом φ_{ϕ} . Модуль начинает быстро возрастать при $\varphi_{\phi} = 20 \div 30\%$, когда расстояние между частицами становится меньше диаметра, что увеличивает вероятность их непосредственного контакта.



1 – расчетная кривая, не учитывающая предельной упаковки частиц; 2 – кривая с учетом наличия предельной (плотной) упаковки частиц $\varphi_{\max}$
Рисунок 8 – Зависимость относительного модуля G/G_m от содержания наполнителя φ

При дальнейшем увеличении φ_{ϕ} способные к деформации частицы наполнителя (второго полимера) деформируются, и при содержании наполнителя 100 % образуется единая матрица второго полимера, что и отражает кривая 1 на рисунке 5.4. В действительности

при смешении полимеров в интервале 30 – 70 % происходит обращение фаз, и второй полимер становится матрицей раньше, чем его содержание достигает 100 %. Таким образом, кривая 1 на рисунке 8 является расчетной и не учитывает изменения фазовой структуры при изменении состава композита.

Имеется множество формул, позволяющих рассчитать зависимость, соответствующую кривой 1. Среди них формулы Такаянаги, Хашина, Кернера, Нильсена и др.

Кривая 2 на рисунке 8 показывает рост модуля G с ростом содержания недеформируемых сферических частиц наполнителя в интервале $\varphi = 0 \div \varphi_{\max}$ – предельное (максимально плотное) заполнение системы частицами наполнителя. При $\varphi_{\max}$ модуль системы стремится к величине модуля самого наполнителя. Сферические частицы, засыпанные в емкость и подвергнутые встряхиванию для уплотнения, имеют статистически рыхлую упаковку, при которой лишь 60 – 64 % объема занято наполнителем, а 36 – 40 % – воздухом. При изменении фракционного состава наполнителя, формы его частиц и др. упаковка может быть более плотной, и значение $\varphi_{\max}$ возрастет. Очень мелкий наполнитель, частицы которого образуют прочные и одновременно рыхлые агломераты, способен заполнять заданный объем уже при малой насыпной массе. Так, частицы SiO_2 коллоидного размера имеют $\varphi_{\max} = 0,06$, т.е. в единице объема лишь 6 % наполнителя, остальные 94 % – воздух.

При введении агрегированного наполнителя в полимер часть агрегатов разрушается в зависимости от условий смешения, поэтому значение $\varphi_{\max}$ такого наполнителя, определяемое методом засыпки и встряхивания, меньше, чем $\varphi_{\max}$ в матрице полимера. То есть, чем меньше $\varphi_{\max}$, тем более выражен эффект наполнения при одном и том же значении φ . Так, если ПКМ содержит 15 % наполнителя при $\varphi_{\max} = 60 \%$, то это малонаполненная система, но для тех же 15 % другого наполнителя, у которого $\varphi_{\max} = 20 \%$, ПКМ оказывается высоконаполненным.

Среди множества формул такого типа для случая сферических частиц наполнителя распространение получила формула Нильсена.

Другой тип ПКМ – это твердая полимерная матрица с относительно мягким, податливым наполнителем. Таковы твердые полимеры, в которых диспергированные частицы эластомера (упорядоченные пластмассы) или пузырьки газа (пенопласты, поропласты). В этом случае модуль, естественно, падает с ростом содержания наполнителя.

Вязкость ПКМ зависит от содержания наполнителя часто аналогично модулю. Если деформируемая матрица ПКМ наполнена твердыми частицами, то при малой деформации объем ПКМ не меняется. На практике наибольшее распространение для расчета вязкости получила формула Муни.

Вязкость расплавов высоконаполненных композитов может быть также рассчитана по теории свободного объема. Расчет предложенный Л.Б. Кандыриным и В.Н. Кулезневым, основан на определенной аналогии структуры жидкости и структуры ПКМ при φ близком к $\varphi_{\max}$. На рисунке 9 представлено схематичное изображение, которое поясняет теорию свободного объема в наполненных системах.

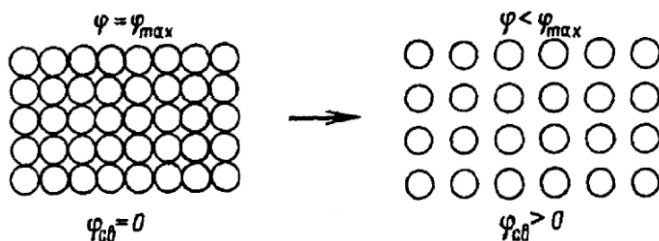


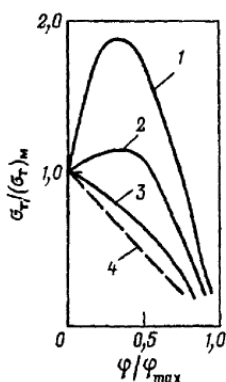
Рисунок 9 – Схема, поясняющая теорию свободного объема в наполненных системах

Из рисунка 9 видно, что при предельной упаковке в суспензии имеется значительный объем, не занятый частицами. Такая же структура в принципе присуща и застеклованной жидкости. Незанятый объем в обоих случаях около 30 %, но система неспособна к течению. Удаление частиц друг от друга при разбавлении (или при нагревании застеклованной жидкости) приводит к появлению текучести. При этом текучесть (величина, обратная вязкости) тем больше, чем больше расстояние между частицами, т.е. чем больше свободный объем.

Прочность ПКМ хуже, чем вязкость коррелируется с изменением модуля при увеличении содержания полимерного или минерального наполнителя. Иногда корреляции нет вовсе. Причина в том, что прочность определяется условиями разрастания микродефектов при разрушении, тогда как модуль – характеристика свойств неразрушенной структуры. Возникновение термоусадочных внутренних напряжений или концентрация напряжений на частицах наполнителя при деформировании оказывает существенное влияние на прочность и малое влияние на модуль.

При наличии достаточно прочной связи на границе раздела матрица–наполнитель, когда матрица не является хрупкой, предел текучести ПКМ увеличивается с ростом ϕ (рисунок 10, кривая 1).

При увеличении Относительной степени наполнения до 0,2 – 0,3 перенапряженные области вокруг частиц начинают перекрываться, что облегчает разрастание трещин, и прочность резко снижается. Прочность при сжатии, которая для твердых ненаполненных полимеров в 2 раза больше прочности при растяжении, менее чувствительна к наличию микродефектов. Прочность при сжатии, которая для твердых ненаполненных полимеров примерно в 2 раза больше прочности при растяжении, менее чувствительна к наличию микродефектов. Прочность при сжатии высоконаполненных термореактивных смол заметно уменьшается лишь при $\phi \rightarrow \phi_{\max}$, когда связующего недостаточно для заполнения пространства между частицами, и в ПКМ возрастает пористость.



1 – частично кристаллический полимер при $T > T_c$; 2 – то же, но с большим размером частиц наполнителя; 3 – стеклообразный полимер ($T < T_c$); 4 – то же, но с большим размером частиц.

Рисунок 10 – Зависимость отношения пределов текучести ПКМ (σ_T) и матричного полимера (σ_T)_м от $\phi / \phi_{\max}$:

Прочность при растяжении и сжатии снижается с уменьшением прочности связи и границе полимер – наполнитель и с увеличением размера частиц при постоянной ϕ .

Из рисунка 10 видно, что твердый наполнитель снижает прочность стеклообразования полимеров. Термический коэффициент расширения полимеров значительно больше, чем минеральных наполнителей, поэтому охлаждение застекловавшей матрицы в области $T < T_c$ приводит даже к ее растрескиванию вблизи частиц наполнителя.

Прочность при растяжении жесткой пластмассы при наполнении ее эластомером либо снижается, либо незначительно возрастает, что в целом коррелируется со снижением модуля упругости. При этом, однако, даже в хрупкой пластмассе могут появляться пластические деформации вплоть до образования шейки, что приводит к существенному росту стойкости к удару (ударной вязкости).

Рост ударной вязкости обусловлен рядом причин, среди которых можно отметить следующие:

Ветвление трещин, входящих в частицу диспергированного эластомера; трещины ветвятся в направлении соседних в направлении соседних частиц эластомера, в результате ветвления сильно увеличивает поверхность разрушения, что поглощает энергию удара;

Ветвящиеся трещины имеют структуру, отличающуюся от структуры первичной трещины; это микротрещины, или так называемые «крэйзы», они образуются за счет деформирования матрицы по механизму образования шейки при растяжении полимера; здесь растяжение происходит между расширяющимися створками трещины, это требует затраты огромной энергии.

Оба фактора ведут к повышению стойкости хрупких пластмасс к удару при введении дисперсных частиц эластомера.

Малые количества высокодисперсного наполнителя при $\varphi \leq 0,05$ иногда обеспечивают рост прочности в кристаллических полимерах как за счет регулирования размера кристаллитов, так и за счет замедления релаксационных процессов, приводящего к более совершенной ориентации молекул при деформации.

В смесях полимеров при добавлении одного полимера к другому в количестве, примерно равном пределу растворимости, добавляемый полимер выделяется в виде ультратонкой дисперсии. Такие смеси обладают пониженной вязкостью и повышенной скоростью релаксации, благодаря чему уменьшаются остаточные напряжения и увеличивается прочность. Поскольку растворимость полимера в полимере составляет обычно доли процента, эффект снижения вязкости и повышения прочности достигается добавлением 0,1–1 % второго полимера.

5 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В основе получения многих видов полимерных композиционных материалов (ПКМ) лежит процесс смешения. Виды процессов смешения разнообразны: это смешение через расплав, когда в расплав вводятся жидкие или твердые порошкообразные добавки; смешение двух жидких компонентов (олигомеры, расплавы, полимеров), смешение порошков и т.п. Для смешения создано специальное оборудование. Все ингредиенты, предназначенные для смешения, должны быть соответствующим образом подготовлены: измельчены, высушены и т.д.

Среди композиционных материалов важнейшее место занимают ПКМ на основе термореактивных смол, а среди них – композиты, армированные непрерывными волокнами. Именно эти композиты обладают наилучшим комплексом механических свойств. Наиболее распространенный способ их получения – пропитка армирующего наполнителя жидким связующим.

5.1 Подготовка ингредиентов к смешению

Сушка ингредиентов в хорошо организованном производстве не требуется. Порошкообразные наполнители, красители, концентраты, гранулированные или порошкообразные полимеры поступают в упакованном виде, предохраняемые от увлажнения, а технологический процесс организован так, что после растаривания материалы в процессе движения со склада к оборудованию не успевают поглотить излишнее количество влаги. Некоторые виды экструдеров снабжены вакуумным отсосом летучих продуктов непосредственно из расплава, что позволяет удалять принудительно избыток влаги и выделяющиеся при переработки летучие вещества.

На практике сушку осуществляют при переработке пластмасс в тех случаях, когда наличие влаги заметно ухудшает свойства изделий.

Для сушки порошков и гранул применяют сушилки периодического и непрерывного действия. Это барабанные, шнековые, ленточные вакуум-сушилки, а также сушилки с кипящим слоем.

При повышенной влажности в цехе имеется подогрев непосредственно в загрузочном бункере для предотвращения конденсации и адсорбции влаги, а также для интенсификации процесса переработки. Сушку ведут при максимально возможной температуре, при которой, однако, не происходит слипания гранул или частиц порошка.

Сушка термопластов ведется до содержания влаги в сотые доли процента. Допустимое содержание влаги в порошках реактопластов может достигать 2 – 4,5 %. Реактопласты досушиваются в процессе предварительного подогрева и таблетирования.

Избыточная влага приводит к увеличению пористости, появлению пузырей (особенно в пленке), деструкции и ухудшению физико-механических свойств. К числу наиболее чувствительных к присутствию влаги термопластов относятся ПА, ПЭТФ, ПК.

Гранулирование термопластов производится при их компаундировании – введении ингредиентов (стабилизаторов, красителей и их концентратов, наполнителей и т. п.), реже совмещении разных марок одной и той же пластмассы при переработке отходов. В основном же гранулирование проводится на заводах по синтезу пластмасс. Гранулированные полимеры являются основной формой поступающего для переработки полимерного сырья. Исключение составляет непластифицированный ПВХ, поступающий и перерабатываемый в виде порошка.

В зависимости от способа гранулирования гранулы имеют форму чечевицы, цилиндра, куба или пластинок.

Гранулирование осуществляют на экструдерах с относительно коротким шнеком. Расплав продавливается через гранулирующую головку, в которой имеются каналы, через которые и выходят струи расплава. Вращающийся нож или (чаще) несколько ножей срезают выходящие струи. Слипание предотвращается охлаждением срезанных гранул током сжатого воздуха, пароводяной смеси или воды. В последнем случае гранулы сушат. Число ножей, частоту их вращения и скорость подачи расплава через отверстия головки подбирают так, чтобы обеспечить необходимый размер гранул. Обычный размер гранул 1,5 – 3 мм, могут быть и более крупные гранулы – 2 – 5 мм.

Маловязкие расплавы типа ПА после выхода из головки гранулятора поступают на приемное (тянущее) устройство и в виде затвердевших жгутов подаются на резку. Таким образом, гранулируют также блочный ПС, АБС-пластик, ПЭТФ, ПЭВП.

Форма гранул влияет на качество запитки оборудования и на производительность процесса, что видно на примере экструзии.

Ниже указана производительность экструдера в зависимости от формы гранул ПЭ и его насыпной плотности:

	Насыпная плотность, кг/м ³	Производительность, кг/ч
Обрезки произвольной формы.....	300	1,73
.....		
Кубики.....	440	3,16
.....		
Цилиндры.....	500	3,3
.....		
Чечевицеобразные гранулы.....	550	3,48
.....		

При получении композиционных материалов непосредственно в экструдере последний снабжается гранулирующей головкой, и операции смешения и гранулирования совмещаются.

Термореактивные полимеры гранулируют путем механического уплотнения при оптимальной температуре. Основным элементом грануляции здесь являются валки с выступами и впадинами. При вращении валков порошок попадает во впадины и спрессовывается входящими в них выступами.

Измельчение (дробление) полимерных материалов проводят в случае их повторного использования (переработка бытовых или технологических, внутризаводских отходов) либо при целевом получении тонких полимерных порошков. Последнее необходимо для нанесения полимерных покрытий напылением.

Эффективность измельчения полимеров зависит от соотношения их пластичности и хрупкости: пластичные измельчают путем среза, а хрупкие — путем удара. Измельчение срезом производится на ножевой дробилке, где листы, ленты или куски поступают в зону действия диска с закрепленными ножами. В молотковой дробилке, эффективной по отношению к хрупким материалам, измельчение производится молотками, шарнирно закрепленными на вращающемся диске.

Для более тонкого размола применяют струйные мельницы (измельчение в струе газа, движущегося с большой скоростью по сложной траектории) и коллоидные мельницы (истирание при сдвиге в тонком зазоре).

5.2 Теоретические основы процесса смешения

Смешение — это процесс, уменьшающий композиционную неоднородность системы, в результате чего она становится более однородной. Смешению подвергаются разные системы, но в переработке пластмасс наибольшее значение имеет смешение твердого порошкообразного вещества с вязкой жидкостью (расплавом полимера или пластификатором) и смешение двух вязких жидкостей, т.е. получение смеси полимеров. Эффективность смешения определяется в большой степени тем, насколько мы овладели техникой смешения, нежели его теорией. Тем не менее знание теории смешения позволяет полнее овладеть техникой этого процесса, т.е. обеспечить его наибольшую эффективность.

5.2.1 Теория ламинарного смешения

Известен опыт, при котором в прозрачную жидкость, текущую по трубе, добавляют струю той же, но окрашенной жидкости. Если течение ламинарное, то смешения окрашенной жидкости, движущейся по центру трубы, долгое время не происходит. В то же время увеличение скорости дает внезапный эффект хорошего перемешивания, как только режим течения из ламинарного переходит в турбулентный. Смена режима происходит при достижении числа $Re = 2320$. Известно, что $Re = v d \rho / \eta$. Если по трубе диаметром $d = 0,01$ м пустить поток расплава полимера с $\rho = 10^3$ кг/м³ и вязкостью $\eta = 10^2 + 10^6$ Па · с, то легко подсчитать, что критическое значение критерия Рейнольдса будет достигнуто при поистине космических скоростях v , что неосуществимо на практике. Поэтому реально смешение с участием расплавов полимеров происходит в ламинарном режиме.

Механизм ламинарного смешения состоит в увеличении поверхности раздела контактирующих жидких фаз. На рисунке 11, а показана схема идеального смесителя; в нем зазор между цилиндрами заполнен расплавом полимера, в который помещена полоска того же полимера, наполненного техническим углеродом (сажей).

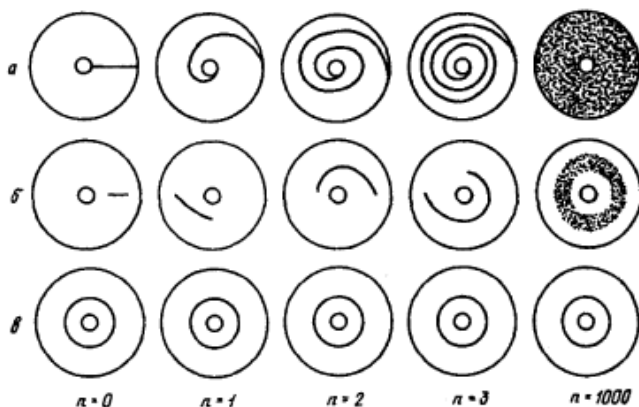


Рисунок 11 – Ламинарное смешение в зазорах между двумя коаксиальными цилиндрами («идеальный» смеситель). Начальная ориентация компонентов и общая деформация сдвига определяют степень смешения (а, б, в)

Внутренний цилиндр вращается, и темная полоска вытягивается и переходит в спираль. При этом увеличивается поверхность раздела между диспергируемой фазой (полоской) и матрицей. Чем больше витков, тем ближе витки спирали друг к другу и тем однороднее смесь. Если H – ширина кольцевого зазора смесителя, а r – расстояние между витками, то $r = H/(n + 1) \approx H/n$. В данном случае при количестве оборотов $n = 1000$ расстояние между частицами технического углерода вдоль полосы становится сопоставимым с величиной r , что указывает на высокую однородность смеси.

Вытягивание и утонение полосы диспергируемого материала при деформации сдвига удобнее рассматривать не в кольцевом, а в плоском зазоре между параллельными пластинами, как это продемонстрировано на схеме, изображенной на рисунке 12.

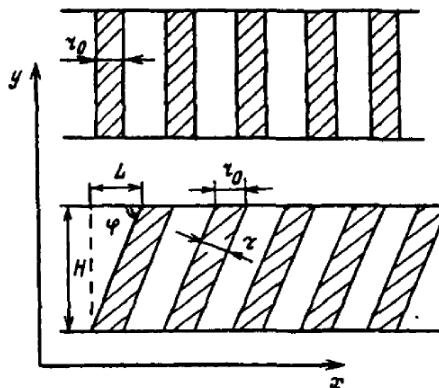


Рисунок 12 – Схема утонения полос диспергируемого полимера в процессе деформации сдвига в массе композиционного материала

Здесь деформация сдвига $\gamma = L/H$, т. е. $\gamma = \operatorname{ctg} \varphi$. Но при больших γ (и малых φ) $\sin \varphi \approx \operatorname{tg} \varphi$. Из рисунка 12 видно, что $r/r_0 = \sin \varphi$, следовательно, при большой деформации сдвига $r = r_0 \operatorname{tg} \varphi = r_0 / \gamma$.

Мы видим, что в результате деформации сдвига происходит утонение полос смешиваемого материала и увеличение поверхности раздела. Следовательно, эффект смешения определяется только величиной деформации сдвига.

Существенно, что указанный эффект определяется необратимой (вязкой, пластической) деформацией сдвига. Чем больше эластичность (упругость) расплава, тем большие деформации необходимы для достижения такого же увеличения поверхности раздела фаз, т.е. для достижения одинаковой степени смешения.

Больше соответствует реальному смешению анализ сдвига в объеме, когда деформируется пластина диспергируемого материала начальной толщины r_0 , ориентированная определенным образом в матрице полимера. Ориентацию плоскости задают по углу нормали по отношению к осям x (угол α) и y (угол β). Расчет дает степень утонения плоскости:

$$r = \frac{r_0}{\sqrt{1 - 2\gamma \cos \alpha \cos \beta + \gamma^2 \cos^2 \alpha}} \quad (11)$$

Если пластина перпендикулярна направлению сдвига (как полосы на рисунке 12), то $\cos \alpha = 1$ (нормаль вдоль оси x), а $\cos \beta = 0$; тогда

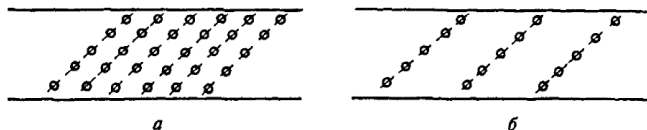
$$r = \frac{r_0}{1 + \gamma^2} = \frac{r_0}{\sqrt{1 + \operatorname{ctg}^2 \varphi}} = r_0 \sin \varphi \quad (12)$$

Расчет деформации сдвига в идеальном смесителе (рисунок 12) прост, расчет суммарной величины деформации сдвига в реальном смесителе, например червячного типа, осложняется наличием разных направлений сдвига и различной величиной сдвига в разных точках смесителя. Существуют методики приближенных расчетов, которые показывают, что хорошее качество смеси достигается при суммарной необратимой деформации сдвига $\gamma = 800 \div 3000$.

На рисунке 11, б, в видно, насколько неэффективно смешение, если смешиваемый полимер (темная полоса) расположен вдоль направления сдвига. Это хорошо заметно при смешении на вальцах, когда валки вращаются навстречу друг другу и практически нет движения материала от одного конца валка к другому. Введение технического углерода в определенную точку зазора приводит к возникновению темной полосы, опоясывающей валок, тогда как остальной полимер не окрашивается. Равномерное распределение технического углерода по всему материалу достигается здесь подрезанием смеси на одном конце валка и подачей ее на другой конец: этим создается движения материала вдоль валка в направлении, перпендикулярном сдвигу. Задача конструирования смесительного оборудования и состоит в том, чтобы направление перемешивания материала непрерывно менялось. При этом направление сдвига меняется так, что всегда оказывается практически перпендикулярным той ориентации полосы диспергируемого материала, которая возникла на предыдущей стадии в этом же смесителе. Поэтому в хорошем смесителе смесительный эффект не зависит от первоначальной ориентации смешиваемого полимера.

5.2.2 Смешение с малым количеством добавки

При введении малого количества добавки, которое иногда может составлять доли процента или несколько процентов (красители, стабилизаторы, отвердители и т. п.), оптимальная величина деформации сдвига при смешении значительно увеличивается. Это объяснимо с учетом удлинения полос в процессе ламинарного смешения (рисунок 12). Представим, что полосы состоят из частиц вводимой добавки, как это изображено на рисунке 13.



а – однородное смешение, б – неоднородное смешение
 Рисунок 13 – Влияние концентрации диспергируемой добавки на величину деформации сдвига, необходимой для равномерного распределения частиц добавки по объему полимера:

Видно, что при определенной величине γ при большом содержании добавки достигается однородное смешение (рисунок 13, а). При малом содержании добавки при той же величине γ смесь неоднородна (рисунок 13, б). Чем меньше объемная доля q вводимой добавки, тем больше требуется удлинение полос:

$$\frac{r_0}{r} = \gamma q \quad (13)$$

Иначе говоря, чем меньше q ($q \ll 1$), тем на большее расстояние нужно перенести частицы вводимой добавки для их равномерного распределения (т.е. больше γ).

Чтобы добиться равномерного распределения малой добавки, прибегают к предварительному получению концентратов. Так, при необходимости ввести 0,1 % красителя в полимер отдельно готовят 10 – 30 %-й концентрат красителя (в том же полимере). Расчетное количество концентрата вводят в исходный полимер, получая его равномерное окрашивание.

В ряде производств удобнее получать пасту красителей (пигментов), стабилизаторов, порообразователей и т. п. В этом случае применяют краскотерки, где вводимый ингредиент на валках, достаточно плотно прилегающих друг к другу, диспергируется (растирается) в пластификаторе. Паста содержит, таким образом, минимум два ингредиента — диспергируемую добавку и пластификатор. Как в пасту, так и в концентраты часто вводят ПАВ, если вводимая добавка диспергируется, но не растворяется полностью в концентрате.

5.2.3 Введение пластификаторов в полимеры

Полимер относительно медленно набухает в растворителях, пластификаторах, олигомерных модификаторах и других жидких добавках. Поэтому первая стадия смешения полимера с

пластификатором – это стадия диспергирования последнего для достижения высокой дисперсности капель и увеличения поверхности раздела фаз.

Из сказанного следует важный вывод: при введении пластификатора в полимер эффективность смешения зависит как от деформации сдвига γ (достижение необходимой поверхности раздела), так и от времени процесса t (время диффузии).

При большом количестве пластификатора его вводят постепенно: добавляют 1/3 – 1/2 жидкости и перемешивают, затем в относительно гомогенную систему добавляют остальную жидкость. Постепенное добавление пластификатора предотвращает резкое падение вязкости и обеспечивает эффективный сдвиг при перемешивании. При этом также предотвращается проскальзывание набухшего полимера при вращении лопастей или шнека смесителя.

Малые количества жидких добавок в гранулированные или порошкообразные полимеры вводят в скоростных смесителях, которые могут быть однокамерными и двухкамерными. В первых после загрузки порошка ротор начинает медленно вращаться и одновременно поступает (разбрызгивается) жидкий ингредиент. В дальнейшем скорость вращения сильно увеличивается, и частицы порошка, часто сталкиваясь, обмениваются жидкой добавкой, которая благодаря этому равномерно распределяется по всей поверхности порошка. Необходимая температура поддерживается греющей рубашкой и теплом, выделяющимся в результате движения материала. В двухкамерных смесителях в первой (горячей) камере происходит распределение жидкой добавки, после чего порошок поступает в другую (холодную) камеру, где охлаждается при перемешивании, чтобы не происходило слипания частиц.

Если после распределения жидкой добавки по поверхности порошка (гранул) диффузия не завершает процесс смешения, то дальнейшая гомогенизация достигается смешением в расплаве.

5.2.4. Смешение полимеров

На рисунке 11 было показано, что при достаточной деформации сдвига ($n = 1000$ об.) расстояние между полосами оказывается сопоставимым с расстоянием между частицами технического углерода в темной полосе диспергируемого материала. Мы говорим поэтому, что частицы технического углерода теперь равномерно распределены по объему смеси. Если бы темная полоса состояла из ненаполненного полимера другой химической природы, то благодаря несовместимости «темного» и «светлого» полимеров мы в идеальном ламинарном

смесителе получили бы не частицы, а длинные нити диспергируемого полимера. Полимеры в подавляющем большинстве своем нерастворимы друг в друге, однако их смеси являются дисперсиями частиц, а не волокон одного полимера в матрице другого.

Два механизма образования полимер-полимерных дисперсий могут иметь место при ламинарном смешении. Во-первых, непосредственное разрушение вытянутых капель диспергируемого полимера при перемене направления сдвига. Направление сдвига в реальном смесительном оборудовании меняется непрерывно для обеспечения максимального эффекта смешения. Во-вторых, переход нитевидной структуры смеси полимеров в капельную может произойти в результате гидродинамической неустойчивости жидких нитей. Рассмотрим второй механизм.

При деформации сдвига полимер-полимерного расплава капли диспергируемого полимера (дисперсная фаза) деформируются в эллипсоиды. Деформация при переходе от сферической капли к эллипсоиду определяется величиной $D = (a - b)/(a + b)$, где a и b – главные полуоси эллипсоида. Капля деформируется тем больше, чем больше сила сдвига, определяемая вязкостью матрицы при данной скорости сдвига и тем меньше, чем больше межфазное натяжение на границе раздела капля-матрица.

При смешении полимеров важен порядок введения компонентов: наилучшее смешение достигается при введении маловязкого полимера в более вязкий, если не может быть обеспечено равенство вязкостей. Это понятно из рисунка 14, где показан сдвиг реологически неоднородной среды.

Пусть крайние слои моделируют матрицу, а средний слой – диспергируемый полимер (дисперсную фазу). Если течение установившееся, то напряжения сдвига в слоях одинаковы: $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3$. По закону Ньютона $\tau = \eta\dot{\gamma}$, поэтому $\eta_1\dot{\gamma}_1 = \eta_2\dot{\gamma}_2 = \eta_3\dot{\gamma}_3$. Если $\eta_1 = \eta_3$, то $\eta_1\dot{\gamma}_1 = \eta_3\dot{\gamma}_3$ и $\dot{\gamma}_1 = \dot{\gamma}_3$. Отсюда следует, что $\eta_1/\eta_2 = \dot{\gamma}_2/\dot{\gamma}_1$, т.е. чем меньше вязкость фазы, тем больше скорость ее деформации и больше градиент скорости сдвига. Повышенная деформируемость полимера приводит к росту эффективности его диспергирования.

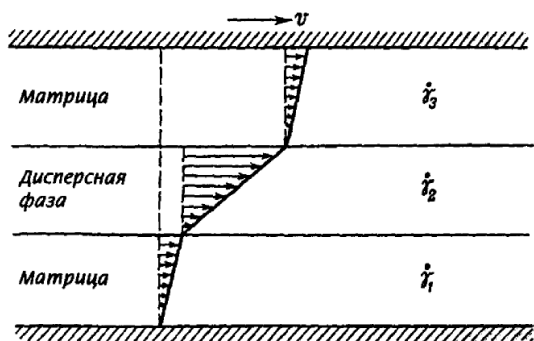


Рисунок 14 – Схема сдвига реологически неоднородной среды: слой, соответствующий дисперсной фазе – в середине; по краям – слои полимера-матрицы

Закономерности смешения полимеров показывают, что для достижения максимальной дисперсности, т.е. получения однородной смеси, необходимо выбирать компоненты с близкими значениями вязкости ($\mu \rightarrow 1$, рисунок 14). Этого можно достичь прежде всего путем выбора марочного ассортимента с целью сближения значений ПТР смешиваемых полимеров. Требуется не просто равенство ПТР, а равенство в условиях получения смеси. Поскольку вязкость зависит от температуры и скорости сдвига (частоты вращения ротора смесителя), то равенство $\text{ПТР}_A = \text{ПТР}_B$, обеспеченное по паспортным данным полимеров А и Б, может не соблюдаться при условиях смешения. Полистирол, более вязкий, чем полиэтилен, при 140 °С, может оказаться менее вязким при 200 °С, так как вязкость его падает с повышением температуры быстрее, чем вязкость ПЭ (сравните энергии активации вязкого течения). Если различие в ПТР велико и изменить его выбором соответствующей марки полимера невозможно, то следует регулировать ПТР введением селективных пластификаторов, концентрирующихся в высоковязком полимере, или введением наполнителей в маловязкий полимер. Если при этом все-таки не достигается условие $\text{ПТР}_A = \text{ПТР}_B$, то смешение ведут постепенно, добавляя маловязкий полимер к более вязкому, даже если маловязкий полимер преобладает в смеси.

Можно интенсифицировать диспергирование введением межфазных добавок (дифильных веществ полимерного характера) типа ПАВ. Это, в частности, привитые и блок-сополимеры тех

гомополимеров, из которых получают смесь. Такие добавки действуют как диспергаторы.

При интенсивном перемешивании, когда развивается заметная термомеханодеструкция, привитые и блок-сополимеры могут образоваться в процессе смешения путем рекомбинации макрорадикалов смешиваемых полимеров. Это также увеличивает эффект диспергирования полимера в полимере.

5.2.5 Смешение порошков

Смешение сыпучих материалов (порошков и гранул) осуществляется множеством разных способов, основанных на изменении, направления и скорости перемещения массы. Эффективность их тем больше, чем меньше различаются сыпучие компоненты по плотности, размеру и форме частиц. Эффективно смешение в кипящем слое (продув сжатого воздуха через слой смешиваемых порошков). Смесительный эффект увеличивается, если центральная часть аппарата пропускает меньше воздуха, чем по краям, что усиливает циркуляцию массы.

Ведут также смешение с помощью шнекового смесителя или с помощью смесителя типа «пьяная бочка», схематичное изображение которого представлено на рисунке 18.

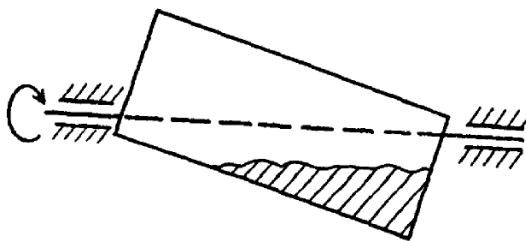


Рисунок 15 – Схема смешения в аппарате типа «пьяная бочка»

В заводской практике смесители последнего типа (а также их разновидности) получили широкое распространение благодаря простоте и эффективности (движение сыпучих материалов в двух направлениях – радиальном и осевом).

Смешение порошков, сильно различающихся по размерам частиц (так называемое опудривание), осуществляют в скоростных смесителях с Z- или Σ-образными лопастями.

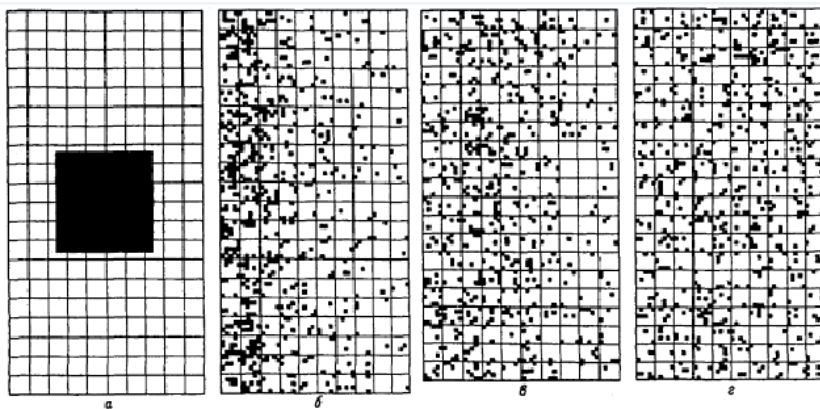
5.2.6 Оценка качества смешения

Смешение – это процесс получения однородной смеси из исходной неоднородной. Конечная однородная смесь характеризуется статистически случайным распределением компонентов. Это значит, что в такой смеси есть участки с большей и меньшей концентрацией диспергируемого вещества. Специфика работы оборудования, например каландра или экструдера, когда получают длинномерные изделия, особенно пленки, приводит к появлению иногда видимой на глаз текстуры, в частности появлению полос с более или менее различной густотой окраски. В зависимости от предъявляемых к пленке требований мы можем считать наличие текстуры (полос) браком или же считать качество пленки удовлетворительным, если полосы обеспечивают декоративный эффект. Поэтому понятие качества смешения – относительное, его можно правильно оценить, только если известно назначение смеси.

Для оценки качества смешения обычно определяют среднее содержание введенных ингредиентов и отклонение содержания в микрообъемах смеси (взятых пробах) от среднего. В ряде случаев необходимо определить степень дисперсности компонента, т.е. средний размер его частиц в смеси, что обычно делают с помощью исследования микроструктуры в световом или электронном микроскопе. Как правило, ни одно вещество не диспергируется при смешении с образованием частиц одинакового размера, поскольку порошки, состоящие из практически монодисперсных частиц, агрегированы, и наличие агрегатов в смеси приводит к широкому распределению по размерам частиц, видимых в микроскоп. Электронные микрофотографии дают возможность рассчитать, как средний размер частиц, так и разброс по размерам (вплоть до построения кривой распределения).

Макротекстура смеси обусловлена спецификой перерабатывающего оборудования или особенностями смешения и оценивается обычно визуально (полосы, пятна красящего вещества, более густая окраска одного края полотна пленки и т.д.).

Остановимся более подробно на статистической оценке качества смешения. Смысл ее может быть понят исходя из модельных представлений о состоянии смешения. На рисунке 16 показан переход от абсолютно несмешанной, исходной системы к случайному распределению частиц диспергируемого ингредиента (темные квадратики).



а, б, в – упорядоченное; г – случайное.

Рисунок 16 – Схема распределения частиц в смеси диспергируемого вещества. Белая клетка в б, в, г – размеры пробы, маленькая черная – размер частицы диспергируемого вещества

Для удобства разделим условно всё белое поле также на квадратики, размер которых равен размеру наименьшего (элементарного) черного квадрата.

Белые квадратики на рисунке не показаны, они выделены условно. Их совокупность (количество) и моделирует общее количество полимера, в котором диспергируются темные частицы. Возьмем любую из показанных на рисунке больших белых клеток, которые моделируют пробы, взятые из смеси. В клетке имеется b темных квадратов (частиц), при этом белое поле клетки состоит как бы из белых квадратов – т.е. из определенного числа «частиц» полимера. Пусть сумма белых и черных квадратов (частиц) в клетке равна N тогда доля диспергируемого вещества в пробе выражается через число темных и светлых квадратов как $x = b/N$.

6 СТАРЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПЛАСТМАСС. ВТОРИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Старение полимеров – это совокупность химических и физических процессов, протекающих в полимерном материале при хранении, переработке и эксплуатации и приводящих к изменению его свойств.

Процессы старения инициируются различными внешними факторами (тепло, механические нагрузки, окислители, различные виды излучений), действующими во многих случаях одновременно, а также развиваются в результате релаксационных процессов, приводящих к перестройке надмолекулярной структуры полимера (рекристаллизация, перераспределение остаточных напряжений, растрескивание, усадка и др.).

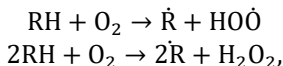
Химические превращения в полимерах при их переработке в изделия в условиях повышенных температур происходят в основном за счет процессов термоокислительной и механохимической деструкции, а при хранении полимеров и эксплуатации изделий – за счет действия окислителей, агрессивных сред, ионизирующих излучений, миграции низкомолекулярных компонентов из объема материала.

В зависимости от типа преобладающего воздействия различают старение окислительное, термическое, механохимическое, световое, радиационное и биологическое.

6.1 Окислительное старение полимеров

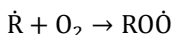
Окислительное старение является результатом взаимодействия полимеров с кислородом, которое протекает в несколько стадий как цепной радикальный процесс.

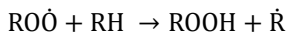
1. Образование свободных радикалов и зарождение цепи:



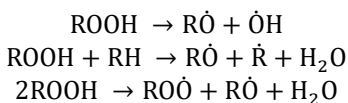
где RH – молекула полимера, содержащая легко отщепляющийся атом водорода (водород при третичном атоме углерода, в α -метиленовой группе непредельных макромолекул).

2. Развитие реакционной цепи идет с образованием пероксидного радикала и гидропероксида:

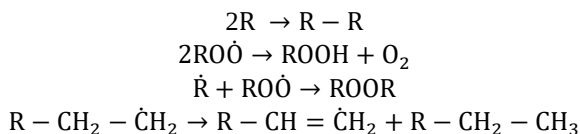




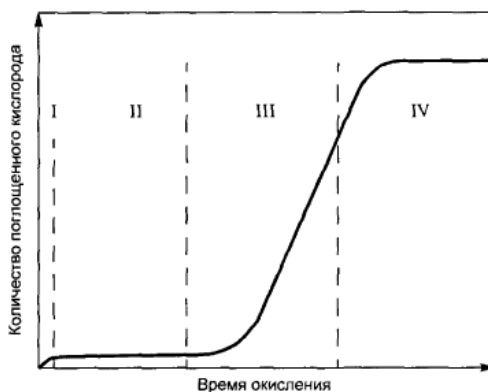
3. Вырожденное разветвление реакционной цепи:



4. Обрыв реакционной цепи в результате рекомбинации радикалов, а также диспропорционирования радикалов:



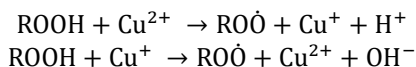
Процесс окисления является радикальным и автокаталитическим, протекающим с индукционным периодом, в течение которого поглощается незначительное количество кислорода. Однако накапливающиеся в объеме полимера гидропероксиды и пероксидные радикалы, распадаясь, ускоряют процесс образования кислородсодержащих продуктов. На рисунке 17 продемонстрирована кривая окисления полимеров.



I — быстрое присоединение O₂ к возбужденной макромолекуле; II — индукционный период; III — рост цепей и их ветвление; IV — обрыв цепей

Рисунок 17 — Кинетическая кривая окисления полимеров:

Наличие в полимере даже в виде примесей ($10^{-3} - 10^{-4} \%$) солей металлов с переменной валентностью, например меди, ведет к окислительно-восстановительным реакциям гидропероксидов с образованием новых радикалов:



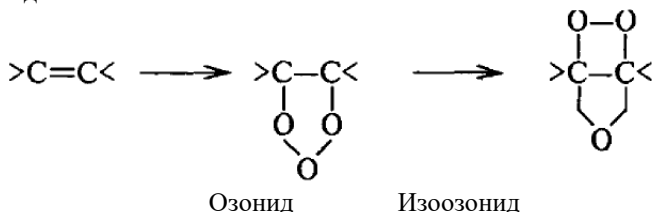
Для нейтрализации активности таких солей в полимеры вводят органические производные фосфинов, фосфиты, меламина, оксамиды и др., способные образовывать с ними стабильные комплексы.

Для замедления процессов окисления в полимерные материалы вводят антиоксиданты (ингибиторы окисления), действие которых сводится к поглощению возникающих радикалов и остановке развития цепной реакции или к разрушению пероксидов, не успевших разложиться с образованием новых радикалов.

повышении степени кристалличности полимеров (увеличении плотности) возрастает их стойкость к окислительному старению.

6.2 Озонное старение

В атмосфере всегда содержится небольшое ($2 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-6} \%$) количество озона, который образуется при воздействии атмосферного электричества и коротковолновой части солнечной радиации на кислород воздуха. В закрытых помещениях озон может образоваться при наличии УФ-, γ - или рентгеновского излучения. В отличие от кислорода озон настолько активен, что не успевает диффундировать в объем полимера, реагируя только в поверхностных слоях изделия. Сущность озонного старения заключается в резком ускорении разрушения материалов за счет присоединения O_3 по двойным связям макромолекул полимеров с последующей изомеризацией озонида в изоозонид:



Изомеризация сопровождается переходом к более напряженной конформации цепи, и если в полимере были остаточные напряжения, то он охрупчивается, в нем с высокой скоростью разрастаются

трещины. Наиболее подвержены озонному старению нестабилизированные полимеры с двойными связями — изопреновый, бутадиен-стирольный, бутадиен-нитрильный каучуки и резины на их основе. Резины на основе этиленпропиленовых и фторкаучуков, полиизобутилена, хлорсульфополиэтилена являются озоностойкими. Для защиты от озонного старения в каучуки перед вулканизацией вводят антиозонанты — производные п-фенилендиамина, нефтяных масел и восков, образующие защитный слой на поверхности изделия, а также сополимеры этилена с пропиленом, бутилкаучук; наносят на поверхность изделий тонкие пленки озоностойких веществ.

6.3 Старение под действием механических напряжений

Механические напряжения вызывают структурные изменения в полимерных материалах как в условиях переработки, так и в условиях эксплуатации изделий, когда действуют внешние нагрузки и остаточные напряжения, возникшие в процессе формования. Под действием внешней нагрузки в полимере накапливается упругая энергия деформации химических связей $\Delta U_{\text{упр}}$, которая снижает активационный барьер процесса деструкции химических связей. Поэтому энергия, необходимая для распада макромолекулы в условиях действия напряжения, равна:

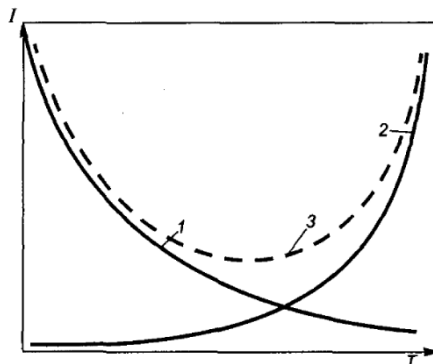
$$U(\sigma) = U_0 - \Delta U_{\text{упр}}, \quad (14)$$

где U_0 — энергия разрушения связей в ненапряженном образце. Константа скорости реакции деструкции составляет:

$$K = K_0 E^{\frac{U(\sigma)}{kT}}, \quad (15)$$

т. е. константа скорости также зависит от действующего напряжения.

На рисунке 18 приведены зависимости, характеризующие влияние температуры на интенсивность процессов механической и термической деструкции.



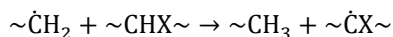
1 – механическая; 2 – термическая; 3 – термомеханическая

Рисунок 18 – Влияние температуры Т на интенсивность деструкции I полимеров:

С ростом температуры вязкость расплава понижается и вероятность разрушения химических связей убывает, интенсивность механодеструкции снижается, а интенсивность термической деструкции возрастает. Суммарная интенсивность деструкции полимера описывается кривой с минимумом.

Наиболее благоприятные условия для разрыва молекулярных цепей под действием напряжений создаются при $T < T_c$. Основные перенапряжения при действии механической нагрузки локализуются в главной цепи полимера. При этом возникают два первичных радикала со свободной валентностью на конце цепи. В полимерах винилового ряда (ПЭ, ПП, ПВХ, ПС и др.) образуются радикалы $\sim\dot{C}H_2$ или $\sim\dot{C}XZ$ (X и Z — атомы водорода или боковые заместители), а в каучуках образуются аллильные радикалы $\sim CX=CY-\dot{C}H_2$.

Активные радикалы с высокой скоростью передают заряд на третичные атомы углерода других макромолекул, инициируя развитие цепи:



6.4 Старение полимеров под действием излучений

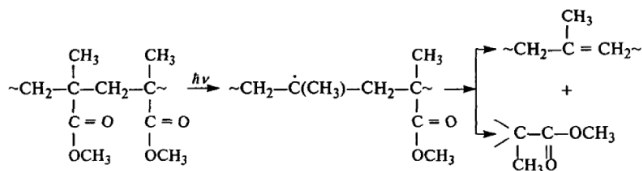
Излучение в определенном диапазоне волн оказывает воздействие на вещество, если оно способно поглощать энергию данной области спектра. Поглощенная энергия расходуется на

инициирование химических реакций или превращается в излучение другого типа (например, фотолюминесценция) или в тепловую энергию.

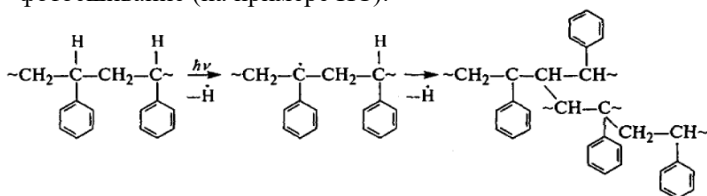
Старение полимеров под действием УФ-лучей (фотоны) и излучений высокой энергии (α - и β -частицы, нейтроны, γ -лучи, рентгеновские лучи) связано с явлением возбуждения электронов и образованием свободных радикалов, инициирующих цепные реакции.

6.4.1 Старение полимеров под действием света

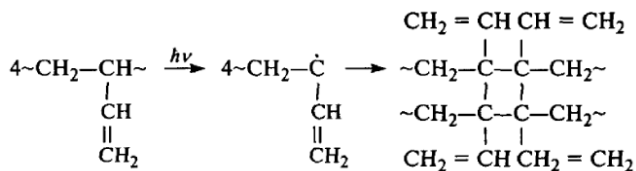
Процессы светового и радиационного старения различаются энергией излучений и распространением в образцах поглощаемой энергии. Энергия фотонов УФ-части спектра близка к энергии химических связей, поглощается в поверхностных слоях вещества; каждый квант участвует только в одном первичном акте взаимодействия с определенными атомами или связями макромолекул. Поглощать энергию фотонов с длиной волны $\lambda = 200 \div 400$ нм способны хромофорные группы молекул полимеров или имеющихся в них примесей ($>C=O$, $-O-C-O-$, $-CO-OH$ и др.), а также хромофорные группы, образующиеся при грануляции полимеров. Для ПЭ поглощение УФ-лучей наблюдается в области 280 – 330 нм, для ПП – в области $\lambda > 290$ нм, для ПВХ – в интервале 280 – 320 нм. Энергия фотонов этой части спектра составляет 70 – 110 ккал/моль, что сопоставимо с энергией активации процессов распада $C-C$ -связей в линейных карбоцепных молекулах. Под действием УФ-лучей в инертной для полимеров среде могут протекать следующие характерные реакции: фотодеструкция (на примере ПММА):



фотосшивание (на примере ПС):



фотоциклизация (на примере цис-1,2-полибутадиенового каучука):

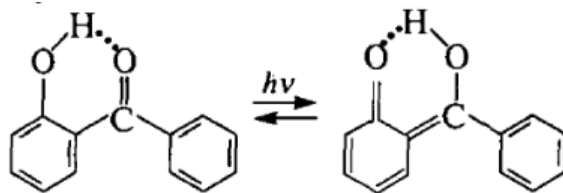


При накоплении циклических структур в естественных условиях рост хрупкости каучука наблюдается вплоть до его растрескивания. Если в карбоцепных полимерах имеются боковые заместители, лабильные атомы водорода, связанные с третичным атомом С, то в основной цепи образуются радикалы типа $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{R}-\text{CH}_2\sim$, активно участвующие в реакциях фотоокисления и фотосшивания; наличие четвертичного атома углерода приводит, как правило, к разрыву цепи. Световое старение проявляется в изменении окраски, электрических и механических свойств изделий из полимеров. Для повышения устойчивости полимерных материалов к световому старению в них вводят светостабилизаторы, которые действуют по двум механизмам: абсорбция УФ-лучей (УФ-абсорберы) и ингибирование радикальных процессов. Действие светостабилизатора наиболее эффективно, если он способен одновременно к реализации обоих механизмов ингибирования.

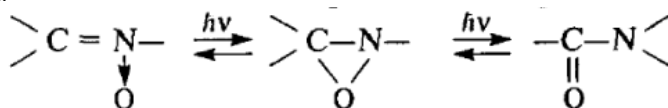
Эффективная защита практически всех полимеров от УФ-излучения обеспечивается введением технического углерода (сажи), который действует одновременно как поглотитель световой энергии и как ингибитор радикальных процессов (радикалы взаимодействуют с поверхностью сажевых частиц). Защитные функции могут также выполнять такие пигменты, как TiO_2 , ZnS , а также металлоорганические соединения никеля, гасящие радикалы и обладающие свойствами антиоксидантов (например, диалкилдитиокарбамат никеля).

Технический углерод и пигменты эффективны при концентрации 2 – 5 % от массы полимера.

Широко используются в качестве УФ-абсорберов органические вещества с хромоформными группами, например производные 1,2,3-бензотриазола, применяемые для защиты ПС, ПЭТФ, ПО, и производные салициловой кислоты, используемые для защиты эфиров целлюлозы, ПВХ, ПО, ненасыщенных полиэфиров. Для стабилизации ПО, ПС, ПВХ, ПЭТФ применяют 2-оксiben-зофенон, изомеризующийся под действием света:



В полиолефинах при световом старении проявляют себя как ингибиторы химических процессов стабильные нитрокислородные радикалы:



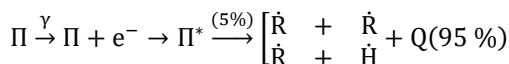
Органические светостабилизаторы вводятся в количестве 0,1 – 2 % от массы полимеров и обладают растворимостью в них.

Часто в комплексе со светостабилизаторами вводят антиоксиданты для нейтрализации радикалов и разрушения пероксидных соединений.

Светостабилизаторы необходимо вводить в первую очередь в материалы, используемые для производства изделий, эксплуатируемых в условиях действия солнечного света и источников УФ-излучения (сельхозпленки сельскохозяйственного назначения, упаковка, кабельные оболочки).

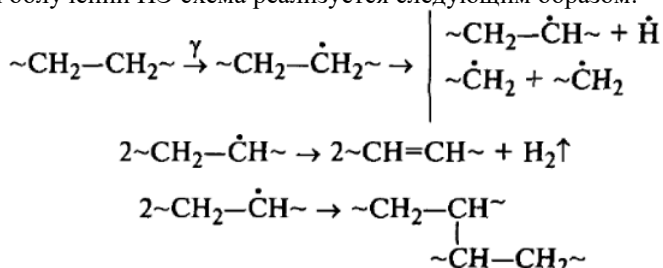
6.4.2 Старение полимеров под действием ионизирующих излучений

К ионизирующим излучениям (излучения высокой энергии) относятся частицы, движущиеся с большими скоростями (α - и β -частицы, нейтроны), рентгеновские и γ -лучи. Энергия ионизирующих излучений существенно выше, чем УФ-излучения, и превышает энергию химических связей. Энергия γ -кванта составляет $\sim 9 - 10$ эВ, а C–C-связи $\sim 2,5 - 4,5$ эВ. Однако только 5 % энергии γ -излучения затрачивается на химические реакции, остальные 95 % рассеиваются в виде тепла (Q). Как и в случае УФ-излучения, действие ионизирующих излучений на полимеры приводит к образованию макрорадикалов:

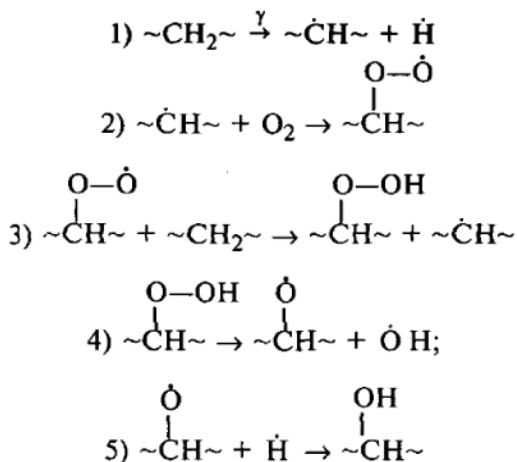


(здесь П^* – возбужденная макромолекула, которая участвует в химических реакциях).

При облучении ПЭ схема реализуется следующим образом:



Сшивание и деструкция идут одновременно, но в зависимости от природы полимера преобладает тот или иной процесс. Так, при наличии в макромолекуле третичного или четвертичного атома углерода преобладают процессы деструкции (ПП, ПВХ, ПИБ, целлюлоза и ее эфиры, ПТФЭ). При наличии двойной связи (каучуки, ПЭНП) – структурирование. Склонность к структурированию при действии ионизирующих излучений проявляют ПА и ПЭТФ. Полимеры, содержащие бензольное кольцо (ПС и др.), устойчивы к действию излучений. При облучении на воздухе кислород образует со свободными радикалами пероксидные радикалы, которые перестраиваются в устойчивые кислородсодержащие соединения или низкомолекулярные продукты радиолитического распада (CO , CO_2 , H_2O и др.). Простейшая схема выглядит следующим образом:



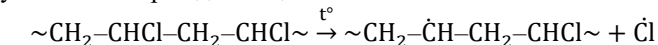
Защиту от действия ионизирующих излучений обеспечивают антирады, механизм действия которых основан на способности поглощать энергию излучения и рассеивать ее в виде тепла или флуоресценции. Антирадами являются ароматические углеводороды (нафталин, антрацен, фенантрен), ароматические амины (N, N-диоктил-, ди-β-нафтил-п-фенилендиамины, дифениламин), фенолы (β-нафтол, пирокатехин, тиофенолы, дифенилдисульфиды). При облучении полимеров на воздухе эффективная защита обеспечивается совместным действием антирадов и антиоксидантов.

7.5 Термическое старение полимеров

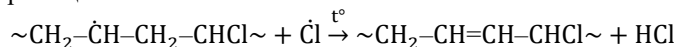
Термическая деструкция – разрыв макромолекул или отщепление от них боковых групп под действием тепла в вакууме или в инертной атмосфере. Если теплота полимеризации ($Q_{\text{пол}}$) ниже 60 кДж/моль, полимер деструктирует до мономера, если выше – термодеструкция приводит к образованию молекул меньшей молекулярной массы.

Термическая деструкция развивается по закономерностям цепного радикального процесса и включает в себя стадии инициирования, роста реакционной цепи, передачи цепи и ее обрыв. Реакции передачи цепи идет за счет отрыва атома водорода от полимерной молекулы. Поэтому полимеры, имеющие атом водорода у третичного атома углерода, α-метиленовые группы у двойной связи, при термической деструкции почти не образуют мономера (например, ПМА). Если в полимере есть концевые двойные связи, то идет последовательное отщепление мономера вплоть до 100 %-й деполимеризации (ПММА).

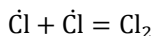
Термическая деструкция ярко проявляется у ПВХ, который начинает разлагаться при температурах выше 140 °С (ниже температуры текучести $T_T = 160 \div 170$ °С). При его переработке (без пластификаторов, снижающих T_T) отщепляется Cl с последующим распадом цепи, выделением HCl и возникновением двойных связей в молекулах ПВХ: зарождение цепи:



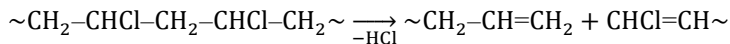
рост цепи:



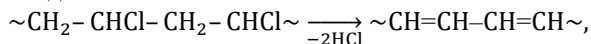
обрыв цепи:



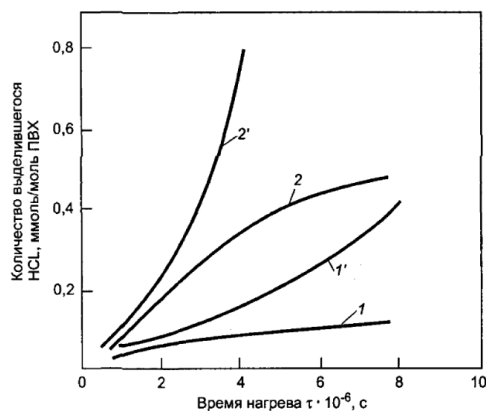
распад цепи:



Выделившийся HCl создает кислую среду, которая катализирует дальнейшее его отщепление, при этом могут образоваться сопряженные двойные связи:



обуславливающие изменение окраски полимера. Интенсивность дегидрохлорирования существенно зависит от температуры, эта зависимость продемонстрирована на рисунке 31. Раскрытие двойных связей приводит к сшиванию ПВХ.



1, 1' – температура 180 °С; 2, 2' – температура 200 °С

Рисунок 19 – Кинетика выделения HCl из образцов ПВХ при разных температурах в среде азота (1 и 2) и на воздухе (1' и 2'):

Для термостабилизации ПВХ используют первичные стабилизаторы (органические соли Pb, Sn, Cd, Ca, Zn), акцептирующие HCl, и вторичные (фенолы, меламин, производные мочевины, эпоксисоединения), поглощающие радикалы.

Реальные процессы термостарения являются термоокислительными. В присутствии кислорода увеличивается скорость дегидрохлорирования ПВХ, на промежуточных стадиях процесса радикалы образуют пероксиды, в конечных продуктах деградации обнаруживаются кислородсодержащие соединения.

С увеличением времени нагрева скорость деструкции снижается (см. рис. 31), так как разрыв исходных цепей происходит по местам разветвлений, а их число уменьшается со снижением молекулярной массы. Рост температуры повышает как скорость, так и глубину процесса.

Реальные процессы термостарения являются термоокислительными. В присутствии кислорода увеличивается скорость реакций деструкции; на промежуточных стадиях процесса радикалы образуют пероксиды, в конечных продуктах деструкции обнаруживаются кислородсодержащие соединения.

Термоокислительное старение полиамида начинается с инициированного нагревом отщепления водорода в α -положении к NH-группе, а далее взаимодействие с кислородом ведет к накоплению пероксидных радикалов и гидропероксидов, затем – их распаду с образованием полиамидных молекул меньшей длины и молекул с концевыми альдегидными группами ($\text{NH}_2\text{--CO--R}_1\sim$ и $\sim\text{R--HC=O}$). Кроме того, при рекомбинации первичного радикала со вторичным, содержащим кислород в α -положении к NH-группе, возможно образование сшивок полиамидных молекул.

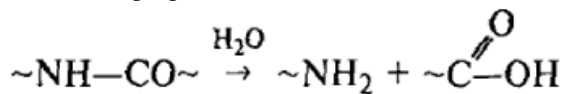
При нагревании ПЭТФ при 260 °С и в вакууме, и в среде кислорода наблюдается увеличение количества концевых COOH-групп, но в воздушной среде это происходит более интенсивно. Для стабилизации ПЭТФ в условиях переработки рекомендуется вводить в расплав полимера циклические фосфорорганические соединения («стафоры»), ароматические амины (неозон Д) и фенолы (стабилизатор 22-46) в количестве 0,1 – 0,5 %.

6.6 Старение полимеров под действием агрессивных сред

В процессе эксплуатации изделия из полимерных материалов контактируют с различными газами и жидкостями. Если процесс старения полимерного изделия в рабочей среде протекает быстрее, чем в воздушной, то такая среда является агрессивной для данного полимера. Агрессивные среды оказывают на полимерные материалы и изделия из них химическое или физическое воздействие, вызывая изменения структуры.

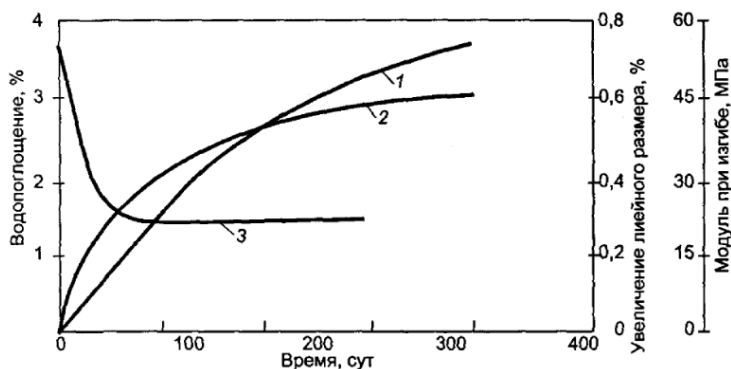
Под воздействием химических реагентов (кислот, щелочей, некоторых солей, сильных окислителей) происходят реакции расщепления макромолекул. К ним относятся гидролиз, ацидолиз, аминолиз в целлюлозе, полиамидах, полиэфирах. Активность химических сред по отношению к каждому типу полимера определяется концентрацией реагента, температурой среды. Так,

полиамиды стойки к разбавленным щелочам и слабым кислотам, но разрушаются концентрированной щелочью и сильными кислотами. Вода, вызывающая при комнатной температуре набухание полиамида, при нагревании вызывает разрыв связей:



Стойкостью к кислотам обладают ПВХ, фторопласт, ПЭ, ФАМ (термореактивный полимер фурфуrolацетоновых мономеров), сшитые ФФС. Сильные окислители разрушают практически все полимеры.

Под воздействием физически активных сред, диффундирующих в объем полимера, происходит изменение межмолекулярного взаимодействия. При этом повышается сегментальная подвижность, снижается модуль упругости, прочность, ухудшаются диэлектрические характеристики, увеличиваются размеры изделия. Примером является снижение показателей механических свойств полиамидов и колебания размерных характеристик полиамидных изделий, эксплуатируемых во влажной среде, что показано на рисунке 20.



1 – изменение размеров образцов; 2 – водопоглощение; 3 – модуль (при изгибе)

Рисунок 20 – Влияние продолжительности выдержки в воде при 20 °C на характеристики образцов ПА-6

После сушки у изделий из ПА восстанавливаются размеры и механические показатели. Для стабилизации размеров и свойств изделий из полиамидов, работающих во влажной среде, рекомендуется

сразу после изготовления проводить их термообработку в минеральных маслах при 150 – 160 °С. Это обеспечивает повышение степени кристалличности, затрудняющей диффузию влаги. Введение наполнителей в гидрофильные полимеры также повышает стабильность свойств изделий во влажной среде.

В тех случаях, когда жидкая агрессивная среда сорбируется на поверхности полимерного изделия, происходит понижение поверхностного натяжения, величина которого зависит от условия формования изделия, структуры его поверхностных слоев, уровня остаточных напряжений. Адсорбированная жидкость облегчает образование новых поверхностей. Это приводит к растрескиванию полимерного изделия, его коррозии. К такому типу старения наиболее склонны изделия из аморфных стеклообразных полимеров (ПС, ПК, ПММА). Для повышения стойкости полимерных изделий в поверхностно-активных средах рекомендуется их предварительный отжиг с целью снижения остаточных ориентационных и термоусадочных напряжений.

6.7 Старение под действием микроорганизмов и бактерий

При повышенных влажности (90 – 96 %) и температуре (30 – 36 °С), характерных для условий тропиков и субтропиков, при отсутствии солнечного света особую роль приобретает устойчивость полимеров к действию микроорганизмов – в основном плесневых грибов. Плесневые грибки развиваются на поверхности изделий из полимеров, содержащих гидролизующийся азот (полиуретаны), ОН- или СНО-группы, а также добавки аналогичного состава, включая древесные наполнители. Миграция добавок из объема полимера на поверхность ускоряет их поглощение плесенью. Ненаполненные и не содержащие добавок полимеры (ПА, ПЭТФ, ПЭ, ПС, ПВХ, ФФС, ПММА, ПАН и др.), как правило, имеют удовлетворительную или хорошую устойчивость к микроорганизмам.

Устойчивость полимеров к действию микроорганизмов и бактерий повышается введением в них фунгицидов: солей ртути, хлор- и сульфозамещенных фенолов, оксихинолина и его солей с медью.

6.8 Старение полимеров как результат релаксационных процессов

При эксплуатации изделий даже в естественных условиях наблюдается изменение их свойств вследствие развития процессов кристаллизации и рекристаллизации (формирования в изделии более

совершенной кристаллической структуры, чем образовавшаяся при его изготовлении), релаксации остаточных термических и ориентационных напряжений за счет развития микротрещин, а также изменение размеров изделия как результат дополнительной усадки или развития ползучести под нагрузкой.

6.9 Старение полимерных материалов в результате миграции низкомолекулярных компонентов

В состав полимерных материалов входят различные добавки, отличающиеся степенью растворимости в полимере, а следовательно, и миграционной подвижностью. Миграция низкомолекулярных добавок связана с градиентом их концентрации в объеме полимера и во внешней среде. Чем выше летучесть добавки при условиях хранения полимера или эксплуатации изделия, тем быстрее снижается ее концентрация в полимере. Миграции способствует повышение температуры эксплуатации, контакт с жидкой средой, растворяющей добавки, уменьшение плотности поверхностных слоев изделий. Особенно ярко миграционные процессы проявляются на примере изменения свойств изделий из пластифицированных полимеров: со временем происходит повышение жесткости кабельных оболочек, растрескивание линолеума, изделий из искусственной кожи (пластики ПВХ, ПУ).

7 НАПОЛНЕНИЕ ПЛАСТМАСС

Наполнение полимеров – это их сочетание с твердыми, жидкими и газообразными органическими и неорганическими веществами, которые распределяются в непрерывной фазе полимера (матрице) с образованием гетерофазной системы с выраженной границей раздела фаз.

Вводимые в полимерную матрицу вещества называются наполнителями (реже заполнителями), а полимеры, их содержащие, – наполненными полимерными материалами.

Наполнители вводят в полимеры с целью: создания новых полимерных материалов с комплексом ценных эксплуатационных свойств; улучшения технологических свойств и перерабатываемости наполненных полимеров: удешевления материалов; утилизации отходов и решения экологических задач; расширения сырьевой базы и ассортимента наполнителей; получения декоративных эффектов.

Отличительной особенностью наполненных полимеров является образование границы раздела фаз наполнитель – полимер, которая наряду с полимером и наполнителем оказывает влияние на технологические и эксплуатационные свойства.

Наполнители могут повышать или снижать текучесть полимера, улучшать формуемость и формоустойчивость, снижать термическую и механическую усадку, тепловое расширение, горючесть, изменять в широких пределах физико-механические, химические, электро- и теплофизические, а также оптические свойства полимерных материалов.

Благодаря наполнению можно получать легкие и тяжелые, теплопроводные и теплоизоляционные, электропроводные и электроизоляционные, фрикционные и антифрикционные, ударопрочные, высокомодульные и высокопрочные полимерные материалы различного назначения.

Введение наполнителей всегда сопровождается одновременным улучшением одних характеристик наполненного материала и снижением других. Например, жесткий твердый наполнитель повышает модуль упругости материала, но снижает деформацию и текучесть. Поэтому выбор наполнителя, его содержания всегда является оптимизационной задачей.

Наполнители позволяют в широких пределах регулировать технологические свойства (вязкость, теплопроводность) полимеров. Они применяются в качестве загустителей низковязких полимерных композиций. Порошкообразные наполнители, введенные в небольших

количествах (доли процента), выполняют роль зародышеобразователей и регулируют степень кристалличности и размер кристаллических образований в кристаллизующихся полимерах.

В некоторых случаях дешевые наполнители используют также для снижения расхода дорогостоящего полимера в материале и его стоимости.

Промышленностью выпускается несколько десятков тысяч марок наполненных термо- и реактопластов.

Полимеры, используемые для создания марочного ассортимента наполненных пластмасс, можно разделить на четыре группы:

I – ненасыщенные полиэфирсы, фенольные, меламиновые, кремнийорганические смолы, полифениленсульфид; более 90 % марок на основе этих полимеров выпускаются наполненными;

II – ПВХ, ЭС, ПА, ПСФ, ПФО, полиэфирсульфон, ПУ, ПБТ, мочевиноформальдегидные смолы; от 50 до 90 % марок на основе этих полимеров выпускаются наполненными;

III – ПП; ПА-6, -11, -12; фторопласты, полиацетали, ПК, ПЭТФ; от 25 до 50 % марок на основе этих полимеров выпускаются наполненными;

IV – эфиры целлюлозы, акриловые полимеры, ПЭ, ПС; до 10 % марок на основе этих полимеров выпускаются наполненными.

7.1 Основные виды наполнителей и типы структур наполненных полимеров

Все известные наполнители по агрегатному состоянию делятся на газообразные, жидкие и твердые, причем твердые могут быть металлическими, керамическими, минеральными, углеродными и полимерными.

Газообразные и жидкие наполнители позволяют получать принципиально новые классы наполненных пластмасс: газосодержащие (пенопласты и поропласты) и содержащие жидкости материалы.

В результате наполнения полимера газом удастся получать легкие, тепло- и звукоизоляционные, эластичные и жесткие, с заданными демфирующими свойствами пено- и поропласты, которые широко используются в технике и быту.

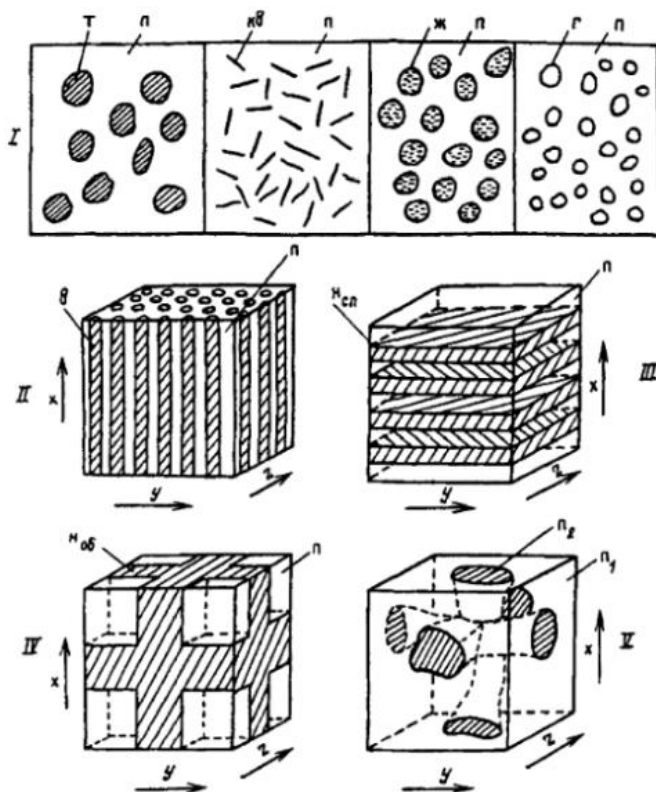
Наполненные жидкостью полимерные материалы получают отверждением (охлаждением) эмульсий, в которых дисперсной фазой является жидкость, а матрицей – полимер. В качестве жидкого наполнителя используют воду, минеральные масла, жидкие смазки,

ароматизирующие, антисептические и другие вещества. Из полимеров, наполненных жидкостью, изготавливают огнезащитные экраны, самосмазывающиеся подшипники, ароматизирующие и другие материалы.

Наибольшее разнообразие свойств удается получить при использовании твердых наполнителей различной природы (металлы, керамика, полимеры) и структуры. Наполнителями пластмасс могут служить практически все существующие природные и созданные человеком материалы после придания им заданной формы, структуры и размеров. Из одного и того же материала (например, стекла) можно получить различные по форме, размерам, структуре наполнители: порошки с частицами шарообразной, чешуйчатой, игольчатой, эллипсоидной формы; нити, волокна различного диаметра и длины; ткани, ленты, холсты и т. д.

Выпускаемые промышленностью наполнители можно разделить по размерам и структуре на четыре основных вида: дисперсные (порошкообразные); волокнистые (волокна, нити, жгуты и т. д.); листовые (пленочные) с заданной структурой (ткани, бумага, ленты, листы, пленки, сетки); объемные (каркасные) с непрерывной трехмерной структурой (объемные ткани, нетканые материалы, войлок, скелетные и пористые каркасы).

Введение наполнителей разных размеров и структур в полимеры приводит к получению полимерных композиционных материалов (ПКМ), различающихся структурой и свойствами. Основные типы структур наполненных пластмасс приведены на рисунке 21.



1 – дисперсная структура; II–IV – армированные структуры (II, III и IV – армированные в одном, двух и трех направлениях соответственно); V – взаимопроникающие сетки (смеси полимеров); наполнители: т – твердый; ж – жидкий; г – газообразный; в – волокна; кв – короткие волокна; нсл – слоистый и ноб – объемный наполнительный; п – полимер

Рисунок 21 – Основные типы структур наполненных полимеров:

По структурному принципу наполненные полимеры классифицируют так: дисперсно-наполненные (газообразные, жидкие, твердые и коротковолокнистые наполнители); армированные в одном направлении (волокна, нити, жгуты), в двух направлениях (ткани, ленты, маты, пленки, сетки) и в трех направлениях (объемные и каркасные наполнители); взаимопроникающие системы (смеси полимеров, импрегнированные материалы).

Основные виды наполнителей и наполненных полимерных материалов указаны на рисунке 22.

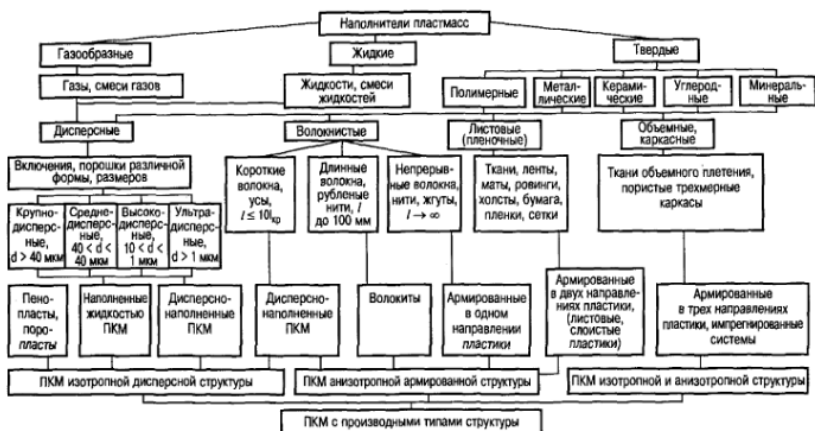


Рисунок 22 – Основные виды наполнителей и наполненных полимерных материалов

Пластмассы, наполненные дисперсными частицами, получили название дисперсно-наполненные ПКМ; длинными, хаотично распределенными в объеме волокнами – волокиты; непрерывными волокнами – армированные пластики; листовыми наполнителями, тканями – текстолиты; бумагой – гетинаксы.

Наполненные материалы дисперсной структуры обладают изотропными свойствами; армированные пластики, как правило, характеризуются анизотропией свойств. Полимерные материалы, содержащие короткие – $l < (10 \div 1000)d$ – и длинные волокна – вплоть до непрерывных, в зависимости от их распределения в полимере и степени ориентации могут иметь как изотропные, так и анизотропные свойства.

Эффективность введения наполнителя оценивается направленным изменением комплекса технологических и эксплуатационных свойств наполненных пластмасс.

7.2 Основные характеристики наполнителей для пластмасс

7.2.1 Дисперсные наполнители

Основные характеристики дисперсных наполнителей для полимеров приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства дисперсных наполнителей для полимеров

Наполнитель	Химическая формула	Плотность, кг/м ³	pH водной вытяжки	Твердость по Мосу	Температура плавления (T _{пл}), разложения (T _p), °C	Модуль упругости, Г _{па}	Коэффициент Пуассона	Коэффициент термического расширения 105, 1/°C	Удельное объемное сопротивление, Ом · м	Форма частиц
Каолин	Al ₄ [Si ₂ O ₅] ₂ (OH) ₈	2600	4,5	1	1000 (T _p)	–	–	0,53	107 – 1012	Пластинчатая
Тальк	Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂	2788	8,1 – 9,6	1	1500 (T _{пл})	3,5	0,4	0,4	1,6 · 10 ⁹	Чешуйчатая
Слюда (мусковит)	KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH; F) ₂	2834	7,5	2,5 – 3,5	1290 (T _p)	0,25	0,25 – 0,35	1,95	1016	–//–
Мел	CaCO ₃	2600 – 2900	9,2	3	920 (T _p)	6 – 9	0,28 – 3	0,4	108 – 1014	Зернистая
Кварц (стекло)	SiO ₂	2248	6 – 7,5	7 – 7,5	1600 (T _{пл})	6,7 – 8	0,07 – 0,15	0,045	1016	–//–
Барит	BaSO ₄	4480	6,5 – 7	3 – 3,5	1143 (T _p)	5,9 – 6,1	0,25 – 0,32	1,8	4,5	–//–
Аэросил	SiO ₂	2350	4	4 – 6	1400 (T _{пл})	6,5	0,15	0,1	1010	–//–
Асбест	Mg ₆ [Si ₄ O ₁₀]	2100 –	2,5	–	1110	16	–	0,8	–	Волокн

Наполнитель	Химическая формула	Плотность, кг/м ³	pH водной вытяжки	Твердость по Мосу	Температура плавления (T _{пл}), разложения (T _p), °C	Модуль упругости, Г _{па}	Коэффициент Пуассона	Коэффициент термического расширения 105, 1/°C	Удельное объемное сопротивление, Ом · м	Форма частиц
(хризотилловый)	(OH) ₈	2800			(T _{пл})					истая
Белая сажа	SiO ₂ · H ₂ O	2100 – 2200	8 – 10	–	1200 (T _{пл})	4,5 – 5,5	0,3	0,4	1012	Зернистая
Технический углерод марки ПМ-15	C	1820	8,5	3	1000 (применение)	–	0,35	0,8	10-1	–//–
Литопон	ZnS (30 %) + BaSO ₄ (70 %)	2500 – 3500	–	3 – 4	1200 (T _p)	5,5	0,35	1,8	–	Пластинчатая
Гидроксид алюминия	Al(OH) ₃	2420	7	6 – 7	420 (T _p)	–	–	6,2	105 – 1012	Зернистая
Рутил	TiO ₂	4200 –	6 – 7	6,7 –	1980	29	0,28	0,78	4 · 102	–//–

Наполнитель	Химическая формула	Плотность, кг/м ³	pH водной вытяжки	Твердость по Мосу	Температура плавления (T _{пл}), разложения (T _p), °C	Модуль упругости, Г _{па}	Коэффициент Пуассона	Коэффициент термического расширения 105, 1/°C	Удельное объемное сопротивление, Ом · м	Форма частиц
		4300		7,2	(T _{пл})					
Гипс	CaSO ₄ · 2H ₂ O	2317	8	2	550 (T _p)	1,4	0,22 – 0,34	2,42	108 – 1014	–//–
Корунд	Al ₂ O ₃	3900 – 4000	6 – 7	9	2050 (T _{пл})	37 – 52	0, 13 – 0,2	0,6	4 · 1015	–//–

Для оценки свойств наполнителей известны свыше 40 различных показателей, включающих физико-механические, электротеплофизические, оптические характеристики.

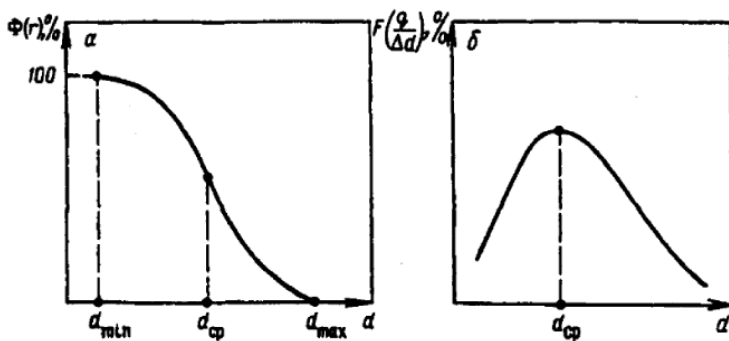
При разработке заданной структуры дисперсно-наполненного материала необходимо иметь данные об основных характеристиках наполнителя: форме частиц (k_e – коэффициент формы); размере и распределении частиц по размерам (диаметр, кривая распределения частиц); удельной поверхности (общая, геометрическая, внутренняя); пористости частиц (объем, размер пор); насыпной и истинной плотности ($\rho_{\text{нас}}$, $\rho_{\text{ист}}$); величине плотной упаковки (ϕ_{max}); pH поверхности.

Коэффициент формы частиц k_e (коэффициент Эйнштейна) влияет на вязкость композиции и распределение напряжений в наполненных пластиках. Значение определяется реологическим методом и меняется от 2,5 для шарообразных до 5,9 для эллипсоидных частиц с отношением длин полуосей, равным 10. Большинство наполнителей имеют неправильную форму частиц. Ряд наполнителей характеризуется регулярной формой: шарообразной ($k_e = 2,5$) – стеклосферы, кварцевый песок; кубической ($k_e = 3$) – калцит, полевой шпат; чешуйчатой ($k_e = 5$) — каолин, тальк, слюда, графит. С увеличением k_e , возрастают вязкость и концентрация напряжений в наполненных полимерах.

Размеры частиц наполнителей изменяются от 7 нм до 50 мм. Дисперсные наполнители по размеру частиц делятся на крупнодисперсные ($d > 40$ мкм), среднедисперсные ($40 < d < 10$), высокодисперсные ($10 < d < 1$) и ультрадисперсные ($d < 1$ мкм).

Выбор оптимальных размеров частиц наполнителя определяется целью его введения, уровнем свойств материала, скоростью седиментации и склонностью к агломерации частиц, а также конструкцией изделия (толщиной стенки) и методом формования. Скорость оседания наполнителя (расслаивание композиции) возрастает с уменьшением вязкости полимера, увеличением плотности и размера частиц. Агломерация (слипание) частиц наблюдается в низковязких композициях при размерах частиц < 10 мкм.

Реальные наполнители характеризуются кривой распределения частиц по размерам, т.е. имеют различный гранулометрический состав. Практически все наполнители являются полифракционными с широким или узким распределением частиц по размерам. На рисунке 23 представлены кривые распределения наполнителей по размерам.



а – интегральная кривая; б – дифференциальная кривая

Рисунок 23 – Кривые распределения частиц наполнителя по размерам:

Различия в гранулометрическом составе наполнителей проявляются в упаковке частиц, в реологических физико-механических и других свойствах материалов. По кривой распределения частиц по размерам определяют средний размер частиц данного наполнителя.

Удельная поверхность является мерой площади поверхности 1 г дисперсного наполнителя и имеет размерность $\text{м}^2/\text{г}$. Величина удельной поверхности наполнителя в наполненной пластмассе указывает на протяженность границы раздела фаз и долю граничного слоя. Для наполнения полимеров используются наполнители с $S_{уд}$ от 0,01 до $300 \text{ м}^2/\text{г}$.

Удельная поверхность частиц наполнителя ($S_{уд}$) характеризует размер частиц и зависит от их пористости. Различают общую ($S_{об}$), внутреннюю ($S_{вн}$) и геометрическую (S_r) поверхность наполнителей, причем $S_{об} = S_r + S_{вн}$.

Пористые наполнители бывают с открытыми и закрытыми порами. О внутреннем объеме пор судят по разности между истинной и кажущейся плотностью наполнителя, по количеству поглощенной низкомолекулярной жидкости. При введении пористого наполнителя в полимер последний может полностью, частично заполнять поры или совсем в них не проникать. Степенью пропитки можно регулировать прочностные, тепло- и звукоизоляционные характеристики наполненных пластмасс, например древлпластов.

Особое место занимают легкие полые дисперсные наполнители в виде частиц шарообразной формы – полые микросферы, которые получают промышленными методами. Введение полых микросфер в полимеры позволяет получать легкие прочные газосодержащие

материалы со строго заданными параметрами структуры, получившие название сферопластов, или синтактных пен.

Химический состав, природу поверхности наполнителя определить довольно сложно. Суммарную химическую природу наполнителя, его чистоту, степень загрязнения оценивают по значению рН водной вытяжки из наполнителя. Установлено, что рН наполнителя влияет на смачивание, кинетику и полноту отверждения, сшивание, избирательную сорбцию и на комплекс эксплуатационных свойств наполненных пластмасс.

7.2.2 Волокнистые наполнители

Наполнители в виде волокон, нитей, жгутов, ровингов и рубленых жгутов используют для создания конструкционных, высокопрочных, высокомодульных армированных полимерных материалов.

Волокнистые наполнители получают из материалов основных классов (металлы, керамика, полимеры). Наибольшее распространение получили стеклянные, углеродные, борные, базальтовые и полимерные волокна.

Характеристики волокон различной природы, наиболее широко применяющихся для получения армированных пластиков, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики волокон

Волокно	Плотность, кг/м ³	Диаметр, мкм	Разрушающее напряжение при растяжении, ГПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Температура плавления, °С
1	2	3	4	5	6	7
Металлические (стальные)	7600	50 – 100	2 – 3	200	5 – 10	1200
Стеклянные (марки Е)	2540	10 – 15	3,5	785	4,8	840

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7
Высокопрочные углеродные	1800	10 – 20	7,2	300	2,4	1000 (применение)
Высокомодульные углеродные	1850	10 – 20	3,2	785	0,4	1000 (применение)
Керамические (карбидные)	3500	10	4,0	420	0,2	1800
Арамидные (поли- <i>n</i> -бензамидные марки кевлар)	1450	100 – 200	3,2	184	1,5	200
Полиамидные (капрон)	1140	100	0,7	3,5	20	190
Полипропиленовые	900	100	0,5	5,0	30	150
Полиэтиленовые	970	100	2 – 3,5	50 – 125	3 – 6	98

Разнообразие и уникальность свойств современных волокон позволяет получать суперпластики различного назначения.

Эффективность волокон в пластике возрастает с увеличением их длины.

Волокна длиной 0,2 – 14 мм (короткие волокна) используют для получения конструкционных литевых и экструзионных термопластичных материалов; длиной менее 1 – 2 мм – заливочных отверждающихся компаундов с малой усадкой; длиной от 15 до 70 мм (длинные волокна) – пресс-материалов (волокнитов и премиксов на основе фенолоформальдегидных и полиэфирных смол); непрерывные волокна ($l \rightarrow \infty$) используют для создания высокопрочных, высокомодульных армированных ПКМ.

Для получения высокопрочных армированных пластиков в качестве наполнителя используют непрерывные волокна, а в качестве связующего – эпоксидные, полиэфирные, фурановые и кремнийорганические смолы.

Основные виды волокон (углеродные, стеклянные) выпускаются круглого сечения диаметром 8–20 мкм, а также треугольного, ромбического и других форм сечения. Оптимальное значение диаметра волокна зависит от его природы и полимерной матрицы: $d_{\text{опт}} \leq a(\epsilon_m/\epsilon_b - 1)$, где a – расстояние между волокнами (составляет 1–5 мкм); ϵ_m и ϵ_b – деформация при разрыве полимера и волокна.

Выбор диаметра волокна зависит от метода формования и размеров изделия. При формовании изделий методом намотки волокна изгибаются на оправке, и радиус R безопасного (без разрушения) изгиба волокна рассчитывается как $R \leq E_{\text{вд}}/(2\sigma)$, где σ – растягивающее напряжение, $E_{\text{в}}$ – модуль волокна.

Максимальные значения прочности (3000–4500 МПа) пластики, армированные в одном направлении, имеют при $\phi_n = 0,65 \div 0,75$ для жестких волокон и $\phi_n = 0,5 \div 0,6$ для полимерных волокон.

Для улучшения адгезии на границе волокно-полимер волокна, выпускаемые промышленностью, аппретируют. В качестве аппретов чаще всего используют кремнийорганические и металлсодержащие органические соединения.

7.3 Технология введения наполнителя

Технология сочетания твердых наполнителей с полимерами зависит от структуры, размеров наполнителя, а также природы, вязкости и состояния полимерного связующего. Наполнители можно вводить на стадии синтеза полимера или в полимеры, олигомеры, форполимеры, в растворы, расплавы, а также смешивать их с твердыми порошками или с полимером, находящимся в высокоэластическом состоянии.

В результате введения наполнителя в полимер получают наполненные полимерные материалы, из которых затем изготавливают изделия. Наиболее экономично сочетать в едином процессе, например экструзии или намотки, получение ПКМ и формование изделия.

Дисперсные и коротковолокнистые наполнители, как правило, вводят в полимер путем смешения в смесителях различного типа; длиноволокнистые наполнители, непрерывные волокна, листовые и объемные наполнители сочетают с полимерами методами пропитки, промазки, напыления и распыления.

Смешение порошкообразных и гранулированных наполнителей и полимеров проводят в смесителях с вращающимся корпусом (барабанные смесители), в смесителях червячно-лопастного, планетарного и ленточного типов.

Полимерные растворы, эмульсии, мономеры и олигомеры вязкостью до $2 \cdot 10^3$ Па·с смешивают с дисперсными наполнителями в смесителях периодического действия типа мешалки. Конструкция мешалок зависит от вязкости полимера и наполненной композиции. Мешалки делятся на быстроходные ($\omega = 10$ м/с) и тихоходные ($\omega = 1$ м/с). Быстроходные смесители используются при смешении низковязких жидкостей и компонентов, близких по вязкости и плотности, а тихоходные – для получения качественной смеси при содержании одного из компонентов не более 5 %, и если вязкость и плотность компонентов различаются более чем в 3 раза.

Для высоковязких сред (расплавы, пасты и тестообразные композиции) наиболее применимы лопастные, червячные, валковые и роторные смесители. Введение наполнителей в высокоэластические полимеры осуществляют на смесителях валкового и роторного типов. Самым распространенным смесителем этого типа является смеситель Бенбери.

Смешение наполнителей с высоковязкими расплавами термопластичных полимеров осуществляют в одно- и двухшнековых, дисковых экструдерах, а также на валковых смесителях и двухроторных модификаторах.

Высоконаполненные пресс-порошки на основе термореактивных связующих получают на валковых смесителях (валцах). Ввести большое количество наполнителя [до 30 – 50 % (об.)] и осуществить качественное смешение удастся на смесителях специальной конструкции (смеситель типа «Фарелл» или ZSK), представляющей собой сочетание двухшнекового экструдера и двухроторного смесителя со сменными насадками. В такие смесители наполнитель вводят как вместе с полимером в зону загрузки, так и в зону расплава полимера. В последнем случае наполнитель сохраняет свои исходные размеры при смешении.

Полимеризационное наполнение заключается в том, что синтез полимера из газовой фазы протекает на поверхности частиц наполнителя. Регулируя условия синтеза, удастся изменять толщину оболочки полимера на частицах и степень его наполнения.

Волокнистые наполнители пропитываются низковязкими полимерным связующими. Пропитка – это процесс проникания (заполнения пор) жидкого полимерного связующего в пористую

структуру наполнителя. Пропитка является промежуточной стадией получения полимерных материалов: волокнитов, гетинаксов, текстолитов, слоистых пластиков, препрегов, древеснослоистых, декоративно-слоистых и объемно-армированных пластиков.

Для пропитки волокнистых наполнителей используют мономеры, олигомеры, форполимеры, растворы, дисперсии, эмульсии, расплавы полимеров и каучуков. Применяемые на практике пропиточные составы включают наряду с полимером отвердители, растворители, разбавители, ПАВ, красители и другие вещества.

Пропитку непрерывных волокнистых и листовых наполнителей проводят на пропиточных машинах непрерывного и периодического действия со скоростью до 100 – 150 м/мин.

Пропитанный наполнитель сушится, предотвращается, охлаждается и режется при получении препрегов, волокнитов, пресс-масс, армированных и слоистых пластиков либо поступает после пропитки на намотку или пултрузию для изготовления изделий.

Волокнистые рыхлые наполнители, не имеющие достаточной прочности (хлопковые очесы, рубленые волокна, стекломассы), укладывают между специальными транспортирующими лентами из металлических или синтетических сеток и пропитывают в пропиточных ваннах. Таким способом получают волокиты. Рубленые короткие волокна смешивают с полимерами в смесителях разного типа в зависимости от вязкости системы. Пропитку и промазку высоковязкими расплавами термопластов и каучуков волокнистых и листовых наполнителей осуществляют на каландрах, клеепромазочных машинах и экструдерах с Т-образной головкой. Этим методом изготавливают линолеум и стеклонаполненные ПА.

Качество пропитки определяется глубиной проникания связующего, заполнением пор, равномерностью распределения полимера и его содержанием. Так, при производстве электроизоляционных слоистых пластиков все поры наполнителя должны быть полностью заполнены полимером, а при создании искусственной кожи заполнение пор должно происходить не полностью, чтобы обеспечить паро- и газопроницаемость материала.

Полимер на ткань, волокна, бумагу можно наносить методом промазки (вручную кистью) или напылением (распылением) с последующей выкладкой пропитанного наполнителя в формы и пневмоформованием крупногабаритных изделий сложной конфигурации. Различная укладка слоев пропитанной ткани позволяет управлять параметрами структуры и свойствами слоистых пластиков.

Меняя схему армирования, удастся получить изотропные и анизотропные листовые материалы и изделия.

Распределение непрерывного волокнистого наполнителя в изделии будет зависеть от схемы намотки. Выбор схемы армирования (наполнения) осуществляется из анализа работы изделия в условиях эксплуатации. Содержание наполнителя в изделиях, полученных методами намотки и протяжки, достигает 45 – 90 % (об.).

Дисперсно-наполненные полимеры в зависимости от вязкости, параметров структуры и вида изделий перерабатывают методами литья под давлением и без давления (заливки), экструзии, каландрования, прессования и другими методами.

Основные типы волокнистых и слоистых наполнителей, способны их сочетания с полимерами и методы формования из них изделий различной структуры и применения представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Волокнистые и слоистые наполнители полимеров, методы получения ПКМ и формования изделий

Тип наполнителя	Определение и способы получения наполнителя	Способы совмещения связующего с наполнителем	Методы формования	Типовые виды изделий
1	2	3	4	5
Крученые нити	Одиночные первичные нити, подвергнутые крутке	Пропитка	Намотка, пултрузия	Трубы, емкости, профили
Ровинги (жгуты)	Некрученые первичные нити, наматываемые параллельно друг другу	Пропитка	Намотка, пултрузия	Трубы, емкости, профили
Маты	Хаотически распределенные волокна	Пропитка, напыление	Ручная выкладка, прессование, штамповка, пневмоформование	Корпуса лодок, кожухи, обтекатели, листы

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5
Измельченны е волокна	Порошок из волокон	Смешение	Литье под давлением, экструзия, центробежное формование, прессование, литье без давления	Заливочн ые компаунд ы, конструк ционные изделия
Ткани	Плетение нитей	Пропитка, промазка, напыление	Ручная выкладка, прессование	Листы, трубы, корпуса, слоистые пластики
Пленки	Сплошной материал непрерывной длины	Промазка	Прессование, намотка	Листы, трубы, корпуса, слоистые пластики
Бумага	Хаотически распределенн ые волокна, скрепленные связующим	Пропитка, промазка, напыление	Прессование, намотка	Листы, слоистые пластики

8 ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

8.1. Классификация способов формования

Мы говорим для краткости «технология переработки пластмасс», имея в виду в действительности «технология переработки пластмасс в изделия». Такое понимание предмета принципиально важно, так как оно подчеркивает взаимозависимость стадий общего процесса создания материала (в том числе композиционного) и затем придания ему формы, т.е. получения изделия. Конечным критерием того, что технолог сделал правильный выбор, т.е. создал правильный технологический процесс, является высокое качество именно изделия.

Конкретные характеристики полимера определяют, нужно ли его компаундировать и что конкретно следует ввести для создания необходимого композиционного материала на основе данного полимера. Свойства полученного материала сами по себе не могут определить метод, которым его следует перерабатывать. Выбор метода может быть сделан лишь при учете наряду со свойствами материала также и того, какое конкретное изделие нужно получить. Таким образом, технологическая последовательность выбора полимер – материал – метод формования – изделие имеет и обратную связь, позволяющую определить правильность каждой стадии выбора именно сравнением с уровнем достигнутого качества изделия. Будем также помнить, что высокое качество изделия не может быть достигнуто без создания правильной конструкции, что является отдельной дисциплиной общего курса технологии переработки пластмасс.

Основные принципы формования изделий достаточно просты. В подавляющем большинстве случаев это подача расплава в форму, где расплав затвердевает в результате либо охлаждения (термопласты), либо химического сшивания (реактопласты). Подача расплава в форму может быть периодической (литье, прессование и т.п.) либо непрерывной (экструзия, каландрование, штранг-прессование и т.п.). В последнем случае мы говорим о подаче расплава не в форму, а в формирующую оснастку. В первом случае материал формуется, находясь в форме, а во втором – проходя через форму.

Конечно, этим не исчерпывается все многообразие методов. Полимеры перерабатываются также путем нанесения их на подложки с последующим отверждением путем охлаждения, химического структурирования или высушивания (при нанесении из раствора); путем формования заготовок (термоформование, раздув и т. п.) и

многими другими способами. Часто возможно формование изделия не только из полимера, но и непосредственно из олигомера или даже из мономера.

Несмотря на отмеченную выше относительную простоту принципов формования, конкретное аппаратное оформление методов может быть очень сложным. Сложность обусловлена высоким уровнем автоматизации и механизации процессов, необходимостью обеспечения высокой производительности и высокой размерной точности изделий, конструкция которых может быть сложной сама по себе, контроля качества, а также наличием многих разновидностей одного и того же процесса.

Так, литье под давлением нерационально применять для формования изделий из маловязких материалов, например олигомеров и мономеров. Целесообразнее применять метод литья без давления (заливки). Если то же олигомер содержит много наполнителя, то хорошие результаты может дать заливка в сочетании с виброуплотнением.

Многообразие методов формования вызывает необходимость их классификации. Ни один способ классификации не обладает «предсказательной силой», т.е. не может помочь, например, в создании новых методов переработки. Классификация нужна для систематизации накопленного опыта, изложения логической схемы развития разных методов формования, т.е. необходима для понимания и оценки существующих возможностей создания изделий из пластмасс.

Физически достаточно обоснованная классификация методов переработки пластмасс была предложена в монографии Ван-Кревелена. При переходе от маловязкого мономера к упруговязкой жидкости и далее к твердому материалу меняется и спектр методов, например начиная от промазки и макания и кончая обрезкой и сборкой. При очевидной внешней логике построения классификации в ней отсутствует какой-либо общий силовой критерий, отчего литье под давлением оказалось в одной группе методов с формованием из раствора, а с другой стороны, то же литье помещено в одну группу с прессованием и экструзией.

Тадмор и Гогос все многообразие методов формования, применяемых в промышленности переработки пластмасс, сводят к следующим основным группам:

- 1) каландрование и нанесение покрытий;
- 2) экструзионное формование;
- 3) формование оболочек на пуансонах и матрицах;

4) формование в пресс-формах литьем под давлением и заливкой;

5) вторичное формование.

Эта классификация разделяет методы на формование продавливанием (установившиеся процессы) – методы 1,2; формование отдельных изделий – методы 3, 4 и выделяет в отдельную группу (метод 5) вторичное формование, т.е. формование изделий из предварительно отформованной заготовки.

В этой главе предлагается два вида классификации. На рисунке 24 приведена классификация методов переработки пластмасс по их свойствам и по параметру самого процесса формования.

Состояние полимеров	η_0 , Па·с	Давление при переработке			
		атмосферное ($P = 0,1$ МПа)	малое ($P \leq 0,1$ МПа) или вакуум	среднее ($P < 50$ МПа)	высокое ($P > 50$ МПа)
Вязкотекучее, вязкоупругое ($T > T_{\text{пл}}$): мономеры, олигомеры, растворы полимеров	≤ 10	Литье пленок (17), заливка (21), намотка (23)	Пропитка (17), каширование (17), склеивание (25)		
дисперсии, низковязкие расплавы	$\leq 10^2$	Макание (23)	Промывка [16, 17], Ротационное формование ластиков (22)		
высоконаполненные смола (олигомеры)	$\leq 10^3$		Виброформование (21)		
вязкие расплавы	$\leq 10^4$			Сварка (25)	Экструзия (18), литье под давлением (20)
плавящиеся порошки, гранулы	$\leq 10^5$	Напыление покрытий (25)	Ротационное формование (22)	Прессование реактопластов и термопластов (19), спекание (19)	Ориентационная вытяжка (24)
Высокоэластическое ($T_{\text{ст}} < T < T_{\text{пл}}$) — листы, пленки			Каландрование (16), пневмоформование (22)		
Стеклообразное ($T_{\text{ст}} < T < T_{\text{ст}}$)		Металлизация (25)			
Хрустальное ($T_{\text{ст}} < T < T_{\text{пл}}$)		Сборка (25)			
Хрупкое ($T < T_{\text{ст}}$)		Измельчение			

Рисунок 24 – Классификация методов переработки пластмасс по их свойствам и параметрам процесса

Свойства пластмасс в условиях непосредственного получения изделия характеризуются состоянием полимера (вязкотекучее, вязкоупругое, высокоэластическое, твердое) и величиной вязкости расплава (раствора). Процесс же формования характеризуется диапазоном давлений начиная от атмосферного и кончая $P \geq 50$ МПа. Видно, что классифицируемые методы смешаются по диагонали вниз слева направо: чем больше вязкость расплава, тем выше давление при переработке (больше энергозатраты). Размещение методов по ячейкам таблицы хотя и даст общее правильное представление о применимости того или иного метода, все-таки остается в некоторой степени формальным. Так, сварка отнесена к «вязким расплавам», учитывая

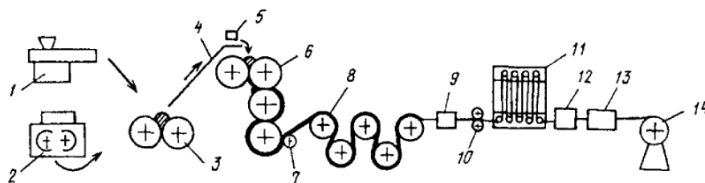
условия формирования сварного шва, хотя сваривают твердые материалы. То же можно сказать и о склеивании. Каждое название метода сопровождается ссылкой на номер главы учебника, где можно найти более полную информацию об этом методе.

8.2. Каландрование

Каландрование – это процесс непрерывного формования полимерного материала при пропускании его расплава через зазор между вращающимися валками каландра. При каландровании расплав полимерного материала проходит через каждый зазор только один раз. При этом происходит увеличение ширины ленты материала при одновременном ее утонении. В результате каландрования получают полотно заданной толщины и ширины.

8.2.1. Принципиальная схема процесса каландрования

Каландр является основной частью каландровой линии, которая состоит из различных машин, объединенных в единую функциональную цепочку с единым целевым назначением. В качестве примера на рисунке 26 приведена технологическая схема каландровой линии, предназначенной для получения пленки из пластифицированного ПВХ.



- 1 – смеситель непрерывного действия; 2 – смеситель периодического действия; 3 – вальцы; 4 – транспортер; 5 – детектор металлических предметов; 6 – каландр; 7 – приемная валок; 8 – охлаждающее устройство барабанного типа; 9 – устройство непрерывного автоматического контроля толщины; 10 – устройство обрезки кромок; 11 – многопетлевой компенсатор; 12 – счетчик метража; 13 – устройство поперечной резки пленки; 14 – намоточный агрегат
- Рисунок 25 – Схема каландровой линии для производства пленок из пластифицированного ПВХ:

В соответствии с рецептурой компоненты композиции поступают на загрузку в смесители непрерывного 1 или периодического 2 действия. Полученная в смесителях композиция дополнительно гомогенизируется на вальцах 3, откуда по транспортеру 4 в виде непрерывной ленты подается на питающий зазор четырехвалкового Г-образного каландра. Для предохранения поверхности валков каландра от повреждения на транспортере устанавливают детектор металлических предметов 5.

В процессе последовательного прохождения полимерной массой межвалковых зазоров каландра 6 формируется пленка, поступающая на приемный валок 7. На охлаждающем устройстве барабанного типа 8 температура пленки снижается до значений, при которых возможна закатка пленки в рулон. После охлаждения пленка проходит через устройство непрерывного автоматического контроля толщины 9, например, радиационный толщиномер.

После обрезки неровных кромок 10 пленка поступает на многопетлевой компенсатор 11. Многопетлевой компенсатор, с одной стороны, предназначен для согласования непрерывной работы каландровой линии, а с другой, он связан с необходимостью периодической смены бобин на намоточном агрегате 14. Длина рулона определяется счетчиком метража 12, по команде с которого производится поперечная резка пленки 13.

Преимущество переработки полимерных материалов каландрованием заключается в сочетании высокого качества изделий с высокой производительностью процесса. К примеру, для тонких пленок скорость приемки на намоточный агрегат достигает 100 м/мин и более. Конструкция каландров позволяет быстро перенастраивать режимы формования для изготовления полотна с заданной шириной и толщиной.

В условиях переработки полимерного материала на каландре, в отличие от условий переработки экструзией, свободно улетучиваются газообразные продукты разложения, процесс протекает при относительно низких температурах, время нахождения материала в зазоре между валками мало. Такое сочетание дает возможность перерабатывать полимерные материалы, склонные к термо- и механодеструкции.

8.2.2. Перерабатываемые материалы и ассортимент изделий

В промышленности переработки пластических масс каландровые линии с универсальными каландрами применяют для производства пленок из ПВХ толщиной от 0,03 до 0,8 мм. По представленной выше технологической схеме из ПВХ получают также и жесткие пленки. Каландрованием композиций на основе ПВХ с минеральным наполнителем получают безосновный линолеум. Каландрованием перерабатывают в тонкие листы и пленки АЦ и АБС-пластик.

Универсальные и дублировочные каландры позволяют производить многослойные пленки и листы из термопластов, а также выполнять операции по нанесению полимерного слоя на тканевую основу. Для улучшения внешнего вида изделия с лицевой поверхности наносят пленку с декоративным рисунком.

Поверхности листа или пленки может быть придан операцией тиснения на двухвалковом тиснильном каландре рельеф с определенным рисунком.

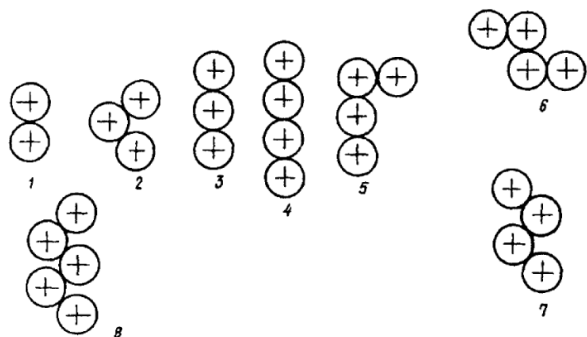
ПО подвергают каландрованию в основном для точной калибровки листов, получаемых экструзией, и придания им глянцевой поверхности. С этой целью применяют специально трехвалковые гладильные каландры.

8.2.3. Основное оборудование и оснастка

Конструкция универсальных каландров позволяет выполнять большинство технологических операций, производимых в процессе каландрования. Кроме того, существуют специализированные листовальные, промазочные, обкладочные (дублировочные), гладильные и тиснильные каландры. Основными отличительными признаками каландра является число валков, их длина, диаметр и взаимное расположение.

Каландры изготавливают двух-, трех-, четырех- и пятивалковыми. Схемы расположения валков приведены на рисунке 27.

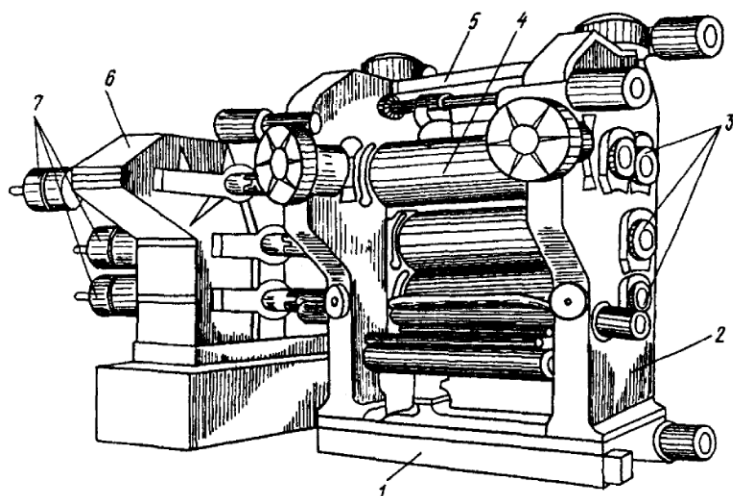
Треугольное, Z-, S- и W-образное расположение валков имеет преимущество, заключающееся в снижении взаимного влияния распорных усилий и соответствующих прогибов в соседних межвалковых зазорах. Валки производственных каландров могут достигать размеров 950 – 2800 мм (диаметр – длина).



1, 3, 4 – вертикальное; 2 – треугольное; 5 – Г-образное; 6 – Z-образное;
7 – S-образное; 8 – W-образное

Рисунок 26 – Схема расположена валков каландра:

Конструкция универсального четырехвалкового Г-образного каландра представлена на рисунке 28.



1 – фундаментальная плита; 2 – станина; 3 – подшипники; 4 – валки; 5 – поперечная траверса; 6 – редуктор; 7 – электродвигатель

Рисунок 27 – Г-образный четырехвалковый каландр

На фундаментную плиту 1 опираются две станины 2, соединенные поперечной траверсой 5. В станине установлены подшипники 3 валков 4. Для вращения каждого из валков применяют индивидуальный привод, состоящий из электродвигателя 7 и редуктора 6. Конструкция привода обеспечивает независимое плавное регулируемое изменение скорости вращения валков. Отношение скоростей вращения соседних валков, называемое фрикцией, при таком варианте конструкции привода может регулироваться в широких пределах – от 1:1 до 1:10.

Величина фрикции определяется конкретной технологической операцией, выполняемой в данном межвалковом зазоре. Например, в случае промазки тканей для интенсификации процесса затекания полимера в пространство между волокнами величину фрикции устанавливают в пределах 1:1,3 – 1:1,4. Кроме того, фрикция необходима для более равномерного прогрева и гомогенизации полимерного материала, подаваемого транспортером в питающий зазор.

Рабочим органом каландра, формирующим пленку, являются валки. Для повышения твердости и износостойкости поверхность валков закаляют. Для повышения качества поверхности пленки поверхность валков дополнительно хромируют и полируют. Валки изготавливаются строго центрированными, и форма придается им с большой точностью.

Каландрование осуществляют при температурах, соответствующих нахождению пластмассы в вязкотекучем состоянии. Равномерный прогрев валка поддерживает система термостатирования.

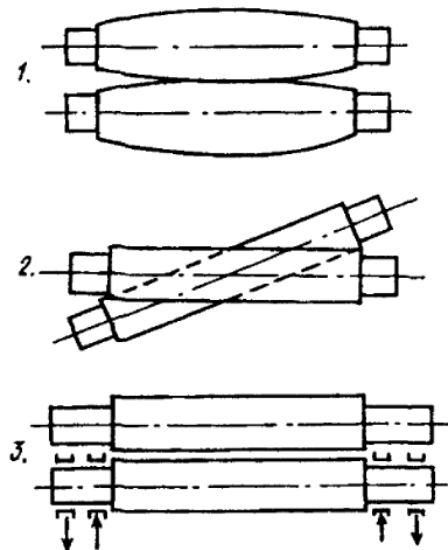
Во внутреннюю полость валка или в каналы, равномерно расположенные под поверхностью валка по окружности, подается теплоноситель. При температуре переработки до 200 – 220 °С в качестве теплоносителя применяют перегретую воду, пар или пароводяную смесь. Для достижения более высоких температур используют органические теплоносители или электрообогрев.

Регулирование толщины формирующего зазора производят с высокой точностью при помощи специального механизма синхронного перемещения подшипников валка.

Высокое давление (7 – 70 МПа), развивающееся в зазоре между валками каландра, вызывает значительные распорные усилия, достигающие 100 Т (1 МН). Под действием распорных усилий валки каландра прогибаются. Следствием этого является неравномерная толщина полотна полимерного материала по ширине. Наиболее

толстым полотно оказывается в середине, где прогиб валка достигает максимального значения.

Для компенсации прогиба с целью получения равнотолщинного полотна применяют следующие методы: бомбировка валков, перекрещивание валков и контризгиб валков, схематичное расположение валков приведены на рисунке 29.



1 – бомбировка валков; 2 – перекрещивание валков; 3 – контризгиб валков

Рисунок 28 – Схема методов компенсации прогиба валков:

Бомбировка валков заключается в придании им бочкообразной формы. Увеличение диаметра средней части валка по сравнению с диаметром по краю обеспечивает только частичную компенсацию, поскольку прогиб зависит от величины распорного усилия. Распорное усилие определяется перерабатываемым материалом, режимом переработки, размером зазора. На заводе-изготовителе оборудования валку придается усредненная форма на основе расчетов для широкого круга материалов и режимов.

Компенсацию прогиба валков непосредственно при наладке конкретного технологического режима переработки производят при

помощи предусмотренного в конструкции каландра механизма перекрещивания валков. Клинья механизма перекрещивания разводят концы крайних валков в горизонтальной плоскости. Прогиб компенсируется тем, что зазоры по краям валков становятся больше, чем в середине.

Сочетание бомбировки и перекрещивания валков является в настоящее время основным способом компенсации прогиба.

Реже в качестве дополнительного приема применяется контризгиб валков. В этом случае прогиб валков уменьшают за счет усилия от гидроцилиндров, прикладываемого к шейкам валка в направлении, противоположном направлению распорного усилия. Очевидный недостаток данного способа проявляется в более тяжелых условиях работы подшипников.

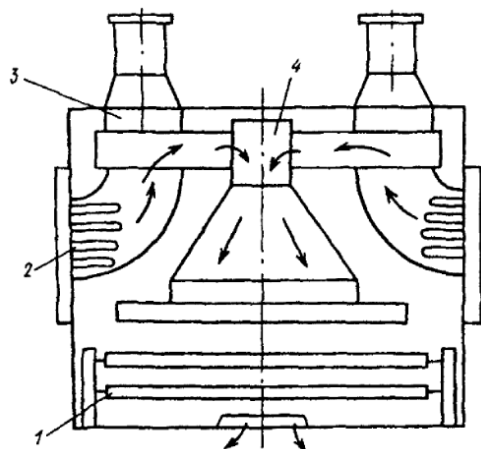
Комбинация указанных методов компенсации прогиба валков позволяет довести отклонение толщины пленки по её ширине до 1 – 2 мкм.

Каландровые линии, предназначенные для переработки пластмасс, комплектуются камерами для термообработки. Их устанавливают с целью снятия внутренних напряжений, снижения проявлений «каландрового эффекта» (анизотропии механических свойств, т.е. их различия при измерении вдоль и поперек направления каландрования), стабилизации размеров за счет снижения усадки полотна полимера.

Термокамера является сборной секционной конструкцией, что позволяет легко изменять ее длину в зависимости от назначения каландровой линии. На рисунке 30 представлена схема секции термокамеры.

Внутри секций расположены устройства 1 для транспортировки полимерного полотна, обдуваемого горячим воздухом. Воздух нагревается в электрокалориферах 2 и нагнетается при помощи вентилятора 3 через систему коробов 4. Количество устанавливаемых секций определяется скоростью движения полотна и температурой, до которой необходимо нагреть полимер.

Важнейшим параметром выпускаемой каландрованием продукции является толщина полотна. Для ее контроля применяют различного рода толщиномеры – как контактные, так и бесконтактные. У контактных толщиномеров датчиком являются ролики, между которыми проходит полотно материала. Бесконтактные толщиномеры бывают пневматическими, емкостными и радиационными.



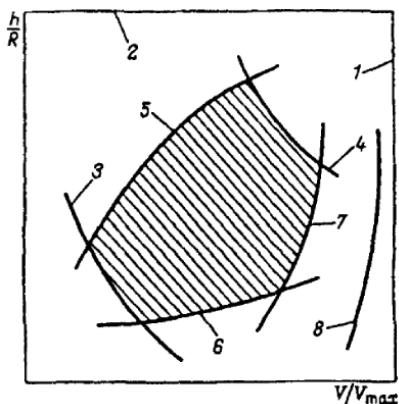
1 – устройство для транспортировки полимерного материала; 2 – электрокалорифер; 3 – вентилятор; 4 – короб
Рисунок 29 – Схема секции термокамеры:

В пневматических толщиномерах измеряется сопротивление потоку воздуха, которое зависит от расстояния между калиброванным соплом и полотном материала. В емкостных толщиномерах лист проходит через зазор между двумя пластинами, образующими конденсатор, емкость которого определяется толщиной слоя диэлектрика. В радиационных толщиномерах с помощью ионизационной камеры определяют степень поглощения полотном β -излучения. Точность определения толщины каландруемого полотна описанными типами толщиномеров достигает 1 – 2 мкм.

Сигнал с толщиномера подается на прибор управления приводом, устанавливающим величину меж валкового зазора каландра. Указанная система автоматического регулирования позволяет поддерживать в процессе каландрования заданную толщину листа с высокой точностью.

8.2.4. Оптимальные технологические параметры процесса

На рисунке 31 представлена качественная диаграмма оптимального технологического режима, полученная на основе анализа ограничений, накладываемых на процесс каландрования.



1 – максимальная скорость каландрования; 2 – максимальное расстояние между валками; 3 – минимальный расход материала; 4 – максимальный расход для всей каландровой линии; 5 – отсутствие встречного потока материала (ограничение по смесительному эффекту); 6 – высокое тепловыделение (ограничение по термостабильности материала); 7 – эффекты пристенного скольжения и нарушения сплошности расплава; 8 – максимальное усилие, действующее на валки каландра

Рисунок 30 – Диаграмма оптимального технологического режима каландрования, где $V/V_{\max}$ – отношение скоростей вращения валков к максимальной скорости вращения; h/R – отношение минимального зазора к радиусу валков

По осям отложены отношения скоростей вращения валков к максимальной скорости ($V/V_{\max}$) и минимального зазора к радиусу валков (h/R). Ограничения накладываются на максимальную скорость каландрования 1, максимально возможное расстояние между валками 2, минимальный расход материала 3, максимальный расход для всей каландровой линии 4. Выше кривой 5 наблюдается отсутствие встречного потока материала (ограничение по смесительному эффекту), ниже кривой 6 лежит область переработки с высоким тепловыделением, ограниченная термостабильностью материала.

Правее кривой 7 проявляются эффекты пристенного скольжения и нарушения сплошности расплава. Правее кривой 8 ограничения накладывают усилия, действующие на валки каландра. Кривые 1 – 4 описывают аналитически, построение кривых 5 – 8 требует применения численных методов решения.

Для всех материалов, полученных каландрованием, в той или иной степени характерна анизотропия механических свойств, называемая каландровым эффектом. Анизотропия связана с ориентацией, которой подвергается полимерный материал в результате прохождения через межвалковый зазор. Для снижения анизотропии, проявляющейся, в частности, в виде усадки полотна при хранении каландрованного материала, применяют различные способы.

Основным способом является обработка в термокамере. Кроме того, к уменьшению каландрового эффекта приводят увеличение температуры переработки и снижение скорости приема полотна с каландра. Возможно также использовать корректировку рецептуры состава композиции введением или увеличением содержания наполнителя. Однако каландрование композиции, содержащей анизотропный наполнитель (тальк, асбест), приводит к его ориентации и усилению каландрового эффекта.

Одним из важных показателей, по которому оценивается качество каландрованного изделия, является наличие газовых и воздушных включений. Причиной появления включений является захват воздуха материалом в области деформирования, а также наличие в материале влаги и газообразующих веществ. Материалы, подвергаемые каландрованию, обязательно должны быть тщательно просушены.

Для снижения содержания воздушных включений необходимо повышать давление в зазоре каландра, что не всегда возможно из-за увеличения распорных усилий.

Для повышения производительности каландра и качества пленок в межвалковый зазор со стороны зоны циркуляции вводят клиновые устройства. Их применение позволяет снизить количество воздушных включений, повысить стабильность толщины и качество поверхности полотна.

При каландровании может наблюдаться прилипание полотна полимера к поверхности вала. Прилипание устраняют как хромированием и полировкой поверхности валков, так и введением в перерабатываемую композицию смазок. В качестве смазок применяют стеариновую кислоту или воск. Смазки придают каландрованной поверхности глянец. Необходимо, однако, учитывать, что наличие смазок препятствует нанесению на поверхность прочного рисунка и затрудняет сварку листов полимера.

8.2.5. История и перспективы метода

Каландрование является одним из двух основных типов процессов переработки полимерных материалов, осуществляемых на валковых машинах. Другим является вальцевание. При вальцевании материал многократно пропускается через межвалковый зазор с целью перемешивания или гомогенизации.

Валковые машины нашли применение для переработки каучука уже в середине прошлого столетия. На вальцах получали резиновые смеси, а на каландрах прорезинивали ткани. В 30-х годах нынешнего столетия технология каландрования была существенно развита в связи с освоением производства полуфабрикатов для автомобильных покрышек.

В этот же период было организовано промышленное производство ПВХ. Основным методом его переработки вследствие низкой термостабильности стало каландрование.

В настоящее время продолжается совершенствование технологии и оборудования для каландрования. К примеру, наблюдается тенденция к уменьшению числа валков на каландре, разработан экструдер с валковой головкой, в валковом зазоре каландра устанавливают клиновые приспособления с целью как бы удлинения зазора валков и увеличения сдвиговых деформаций.

Введение клиновых приспособлений позволяет интенсифицировать процесс каландрования за счет повышения скорости вращения валков без снижения качества изделий. При этом уменьшается влияние запаса материала, находящегося перед межвалковым зазором, на толщину изделия. Кроме того, значительно снижается количество газовых включений в материале, а наличие дополнительного теплоотвода по клину улучшает температурный режим переработки чувствительных к термодеструкции материалов.

8.3. Формование на подложке. Отливка, пропитка, промазка

При получении ряда изделий используются комбинированные материалы, представляющие собой сочетание основы (ткань, бумага, нити, войлок) с полимером. К таким материалам относятся искусственная кожа, нетканые рулонные материалы, линолеум, заготовки для получения гетинакса, декоративных бумажных слоистых пластиков, текстолита, стеклопластиков, дублированные пленки и т.д.

Для их получения применяют пропитку основы полимерными растворами или расплавами, промазку основы пастами, содержащими полимер, дублирование двух и более пленочных материалов, а также отливку на подложку полимерной пленки из раствора. В этом последнем случае сформированная пленка эксплуатируется самостоятельно, без подложки.

8.3.1. Формование пленок из раствора на подложке методом отливки

Получение пленок из растворов в настоящее время сохраняет свое значение, особенно для полимеров, температура текучести которых выше температуры разложения, несмотря на неудобства работы с растворителями. Использование этого метода также целесообразно в тех случаях, когда повышение молекулярной массы, улучшающее поверхностные и объемные свойства изделий, ведет к увеличению вязкости и температуры текучести расплава. Формование пленок из раствора производится при сравнительно низких температурах и давлениях, поэтому возможно использование нетермостойких модифицирующих добавок.

8.3.2. Общие закономерности процесса

К пленкообразующим относят вещества, способные образовывать монолитные пленки на поверхности подложки после удаления растворителя. Такие растворы можно получить из большинства полимеров. Однако на практике метод формования пленок из раствора используется для поливинилового спирта, поликарбоната, эфиров целлюлозы, вискозы, полиамидов, ароматических полиимидов, полисульфонов и ряда других полимеров. Структура и свойства пленок определяются как выбором растворителя, так и способами приготовления раствора и формования пленки.

На практике формование пленок из раствора осуществляется на подложке с последующим испарением растворителя («сухой метод») или методом осаждения прядильного раствора («мокрый метод»). Оба этих метода имеют свои экономические и технологические преимущества и недостатки, однако большее распространение в промышленности получил сухой метод вследствие более высоких эксплуатационных характеристик полученных этим методом пленок. Создание равновесной или неравновесной структуры при этом зависит

от скорости удаления растворителя, влияющей на полноту протекания релаксационных процессов.

Применение легколетучих растворителей повышает производительность процесса, но вместе с тем ухудшает качество пленок из-за больших остаточных напряжений, связанных с неравновесностью структуры пленок. Для регулирования скорости испарения основного растворителя в состав пленкообразующего раствора дополнительно вводят растворитель с пониженной упругостью пара. Количественный состав смеси растворителей устанавливается с таким расчетом, чтобы растворы обладали наименьшей вязкостью и оптимальной скоростью испарения. При этом в смесь растворителей входят как истинный растворитель, неограниченно растворяющий полимер, так и компонент, в чистом виде его не растворяющий.

Испарение растворителя при отливе пленки представляет собой двухстадийный процесс. На I стадии (свободное испарение) над раствором образуется насыщенный слой пара, и процессы испарения и конденсации находятся в динамическом равновесии. На II стадии, называемой замедленным испарением, удаляется связанный растворитель.

Скорость испарения на I стадии при прочих равных условиях пропорциональна давлению его паров над раствором. Растворы полимеров, у которых из-за малой подвижности макромолекул давление паров растворителя медленно падает с увеличением концентрации полимера, можно на первой стадии испарения рассматривать как «чистый растворитель».

При переходе к высоким концентрациям полимера давление паров растворителя начинает резко уменьшаться (II стадия испарения). Лимитирующей стадией является диффузия связанных молекул растворителя к поверхности слоя. Молекулы растворителя диффундируют изнутри через более плотный слой полимера на поверхности. Этот процесс аналогичен сушке и протекает при постоянно понижающемся давлении пара. При изготовлении пленок (особенно толстых) это проявляется в неравномерности усадки и неоднородности свойств различных слоев пленки, что ограничивает толщину пленок.

Разделяют «воздушный», внутренний и «зеркальный» слои. Верхний, воздушный слой (толщиной несколько микрон) отличается наибольшей плотностью. В этом слое наиболее полно протекают релаксационные процессы, облегчаемые диффузией молекул растворителя из глубинных слоев на поверхность пленки.

Нижний, зеркальный слой пленки, соприкасающийся с твердой поверхностью подложки, обладает неустойчивой плоскоориентированной структурой. Перестройка этой структуры при формировании пленки тормозится вследствие фиксирующего воздействия подложки. С увеличением толщины пленки возрастает влияние на ее свойства внутреннего (промежуточного) слоя, состоящего из неориентированных элементов структуры (этот слой изотропен). Неплотная упаковка структурных элементов обусловлена присутствием остаточного растворителя.

Технологически целесообразно работать с концентрированными растворами пленкообразующих полимеров. Высокая концентрация позволяет снижать количество расходуемого растворителя, что приводит к снижению затрат на его рекуперацию и на высушивание пленок. Повышение концентрации делает возможным получение толстых пленок (до 500 мкм) вследствие повышенной формоустойчивости раствора. Возрастают прочностные показатели пленок. Однако повышение концентрации влечет за собой увеличение вязкости раствора, затрудняющее проведение фильтрации и деаэрации. Поэтому содержание пленкообразующего вещества в растворе для производства тонких пленок составляет 10 – 12 % (вязкость 12 – 15 Па·с), при изготовлении толстых пленок оно достигает 20 % (вязкость 25 – 35 Па·с).

8.3.3. Технология формования

Основными стадиями производства являются: приготовление раствора; подготовка раствора к формованию (фильтрация и деаэрация); формование пленки; сушка пленки; прием, резка и намотка пленки.

Приготовление раствора. Для смешения (растворения) компонентов пленкообразующего раствора используют вертикальные или наклонно-горизонтальные аппараты с коррозионностойким внутренним покрытием, снабженные лопастными мешалками. Предусматривается возможность подогрева раствора в начале процесса и его охлаждения при увеличении вязкости в процессе смешения.

Процесс приготовления раствора продолжается несколько часов и обычно включает стадии набухания полимера и собственно растворения, поэтому растворитель поступает в смеситель частями. Добавки вводятся в аппарат с последними порциями растворителя.

Подготовка раствора к формованию. Пленкообразующий раствор не должен содержать посторонних включений, частиц не

растворившегося полимера, а также пузырьков газов, ухудшающих качество готовой пленки.

Для удаления твердых включений раствор подвергают многоступенчатой фильтрации. Фильтрация проводится под давлением в несколько атмосфер на фильтр-прессах однокамерного и многокамерного типов. Фильтрация осуществляется постадийно на фильтрах глубокой очистки (хлопчатобумажная ткань, вата, капрон), а затем на фильтрах тонкой очистки (капрон и металлокерамические пластины с порами до 10 мкм). Для снижения вязкости раствора и ускорения процесса фильтрации фильтр-прессы подогреваются.

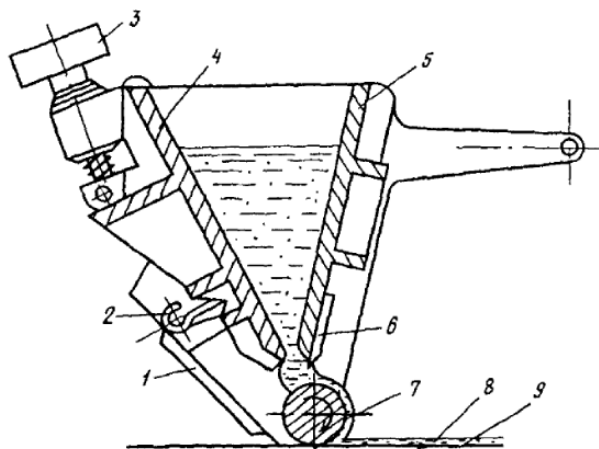
В процессе фильтрации раствора вследствие засорения фильтров наблюдается нарастание давления, необходимого для поддержания заданной производительности процесса. Для предотвращения разрушения фильтров при достижении критических давлений поток переключается на резервный фильтр-пресс, а засоренный продувается сжатым воздухом.

Фильтрация не позволяет избавиться от пузырьков газов, присутствующих в растворе. Стадия удаления пузырьков называется деаэрацией. Метод основан на понижении растворимости газов в растворе. Для нелетучих растворителей (в том числе водных) это достигается снижением давления (вакуумированием). Процесс осуществляется в аппаратах – деаэраторах, которые представляют собой герметичные сосуды с рубашкой для подогрева. Раствор выдерживается под вакуумом (до 0,8 атм) в течение нескольких часов.

При использовании легколетучих растворителей рекомендуется деаэрация нагреванием раствора с последующим отстаиванием. Нагретый в теплообменнике до температуры кипения раствор вскипает в термостате-отстойнике, растворенные газы увлекаются парами растворителя на поверхность раствора и удаляются. Пары растворителя конденсируются и возвращаются в отстойник.

Формование пленки. Формование пленки производится на формовочных (отливочных) машинах, состоящих из системы нанесения пленкообразующего раствора, отливочной части машины и привода отливочной части.

Система нанесения раствора должна обеспечивать формование слоя, равномерного по ширине и длине, на движущейся подложке. Наиболее часто формование пленки осуществляется мажущей фильерой, схематичное изображение которой приведено на рисунке 32.



1 – задняя планка (стекло); 2 – пружина, прижимающая стекло; 3 – кронштейн с пиктом для регулирования щели; 4 – подвижная стенка; 5 – неподвижная стенка; 6 – передняя планка (нож); 7 – вращающийся валик; 8 – пленка; 9 – подложка

Рисунок 31 – Схема устройства фильеры с валиком для отливки пленок из раствора:

Мажущая фильера представляет собой корытообразное устройство с щелевым прямоугольным отверстием внизу, зазор которого может регулироваться. Для производства тонких пленок фильера снабжается калибрующим валиком.

Раствор, вытекающий из мажущей фильеры самотеком, задерживается у задней стенки специальной планкой. Другая планка – нож с отшлифованным нижним краем – крепится к передней стенке фильеры и служит для равномерного размазывания раствора по всей поверхности движущейся подложки. Толщина отливаемого слоя раствора регулируется расстоянием формирующего ножа фильеры до поверхности подложки в соответствии с заданной толщиной готовой пленки, с которой она связана через соотношение плотностей раствора и полимера. У фильеры с валиком толщина слоя регулируется как расстоянием между валиком и поверхностью подложки, так и скоростью его вращения. Кроме того, наличие валика сближает условия формирования верхней и нижней поверхностей пленки, что особенно важно для тонких пленок.

Уровень раствора в емкости фильеры также оказывает влияние на толщину слоя раствора, поэтому он поддерживается постоянным.

Отливочная часть машины формования должна обеспечивать равномерный прием раствора полимера и выполняется в виде вращающегося барабана или непрерывной металлической движущейся ленты.

Отливочный (сушильный) барабан шириной 1,2 – 2,6 м и диаметром 1,5 – 5,4 м имеет гладкую поверхность (9-й класс чистоты), обогревается горячей водой или паром.

Отливочная часть машины ленточного типа состоит из двух барабанов, на которые натянута бесконечная (бесшовная) медная лента шириной 0,7 – 1,4 м и длиной 28 – 86 м. Оба барабана заключены в герметичный кожух, образующий вдоль бесконечной ленты сушильные каналы. Отсасываемая вблизи фильеры парогазовая смесь, содержащая максимальное количество паров растворителя, поступает в конденсатор, где конденсируется и направляется в специальный сборник. Для облегчения схемы сформованной самонесущей (т.е. формоустойчивой) пленки с подложки на ее поверхность наносят тонкое твердое антиадгезионное покрытие, например отверждающийся раствор кремнийорганических соединений.

Сушка пленки. Сушка пленки начинается одновременно с формованием слоя раствора в отливочной машине. Удаление растворителя из нее производится до момента приобретения пленкой формоустойчивости. При этом в основном происходит удаление свободного растворителя. Для удаления остаточного растворителя самонесущая пленка снимается с подложки и поступает в камеру досушки. Пленку сушат продуванием нагретого газа. Камера досушки представляет собой шкаф, разделенный перегородками на несколько зон с самостоятельной подачей и отсосом парогазовой смеси. Очищенный и подогретый воздух подается противотоком движению пленки. Обогащенный парами растворителя воздух подается на рекуперацию. Расход воздуха поддерживается на уровне, обеспечивающем оптимальную с точки зрения скорости испарения растворителя концентрацию его паров в зонах сушилки. Остаточное содержание растворителя в пленке – от нескольких десятых до нескольких процентов.

Прием, резка и намотка пленки. Пленка проходит через вал, оборудованный приспособлением для обрезки кромок, после чего поступает на намоточный станок, на котором режется вдоль полотна и наматывается на бобины кусками заданной длины, разбраковывается, упаковывается, маркируется и направляется на склад. Обратимые отходы измельчаются, растворяются и по возможности используются снова.

Виды брака. Готовая пленка должна соответствовать техническим условиям по толщине, ширине, длине полотна, разнотолщинности, прочности и относительному удлинению при разрыве, а также и по другим характеристикам в зависимости от назначения (электрическая, оптическая).

К основным видам брака при производстве пленок из растворов полимеров относятся: наличие включений, связанное с плохой фильтрацией раствора или попаданием загрязнений на отливочную машину; наличие пузырей при недостаточной деаэрации раствора; наплывы на пленке, обусловленные низкой вязкостью раствора или большой скоростью вращения барабана; разнотолщинность выше допустимой нормы в поперечном направлении при плохо выставленной фильере; продольные полосы на пленке, связанные с попаданием загрязнений между фильерой и поверхностью барабана или ленты отливочной машины; поперечные полосы на пленке из-за неравномерного движения барабана или ленты отливочной машины; затрудненное снятие пленки с барабана или ленты отливочной машины и потеря глянца при высоких температурах поверхности или срабатывании антиадгезионного полимерного покрытия; коробление пленки (потеря плоскостности), обусловленное повышенными температурами в сушильной камере или низкой температурой барабана; появление складок при наматывании пленки в рулон из-за ее сильного натяжения в узле намотки.

8.3.4. Пропитка

Пропитка (импрегнирование) представляет собой процесс заполнения пор и капилляров основы (наполнителя) жидким связующим. Пропитка является промежуточной стадией при получении стеклопластиков, слоистых пластиков, пресс-порошков, волокнитов, кордных нитей и тканей, а также искусственных кож и нетканых волокнистых материалов.

Связующее при пропитке используется в виде растворов и дисперсий олигомеров или полимеров, низковязких расплавов, а также жидких мономеров, полимеризующихся на последующих стадиях процесса получения изделий. В состав пропитываемых растворов вводятся отвердители, инициаторы, ускорители отверждения термореактивных олигомеров, а для улучшения смачиваемости основы пропитываемым раствором добавляют ПАВ.

Пропитываемый наполнитель может быть, как непрерывным, так и дисперсным (древесная мука, шпон, рубленое волокно, хлопковые очесы).

8.3.5. Технология пропитки

Пропитка бумажной основы осуществляется, как правило, растворами связующих. В случае производства бумажно-слоистых пластиков связующими являются растворы термореактивных олигомеров в воде или органических растворителях, например в спирте, ацетоне, толуоле.

Особенности процесса пропитки бумаги обусловлены ее тонкопористой структурой. Размер пор определяется объемной плотностью бумаги. С увеличением плотности затрудняется проникновение раствора в межволоконное пространство, и в конечном счете почти вся смола концентрируется на поверхности. В этом случае прочность материала будет определяться свойствами самих целлюлозных волокон. Если поры имеют слишком большой размер, то смола в них будет образовывать при последующем отверждении сплошную хрупкую среду, что снижает эффект армирования отвержденной смолы целлюлозными волокнами.

При влажности более 30 % целлюлозные волокна набухают, и связующее может заполнять внутренние каналы в целлюлозных волокнах, что уменьшает их армирующее действие в материале.

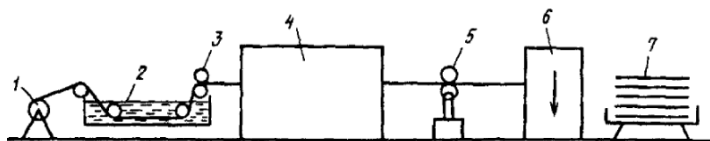
На величину краевого угла смачивания бумаги пропитывающим раствором и скорость его снижения, характеризующую степень распространения смолы на поверхности или проникновения ее внутрь бумаги, влияет как тип бумаги, так и вид используемого связующего. Шероховатость поверхности бумаги способствует уменьшению краевого угла смачивания, т.е. ускоряет пропитку.

Пропитка стеклоткани осуществляется с учетом тех же закономерностей, что и пропитка целлюлозной бумаги. Однако отсутствие микропор требует создания условий формирования адгезионной связи волокно – связующее, исключая образование на границе раздела слоев воздуха.

Из-за хрупкости стеклянных волокон нельзя использовать большие давления для отжима и дополнительной пропитки. Необходимый перепад давлений может быть создан при вакуумировании наполнителя во время нанесения связующего.

Технологическая схема пропитки включает в себя стадии подготовки наполнителя и связующего, стадию пропитки, стадию

сушки пропитанного материала. Аппаратурное оформление и технологические параметры на каждой стадии процесса определяются конкретно для каждой пары наполнитель – связующее. При пропитке бумаги, хлопчатобумажных и стеклянных тканей растворами аминосмол и фенолоформальдегидных смол применяют схему, представленную на рисунке 33.



1 – узел размотки; 2 – пропиточный узел; 3 – отжимное устройство; 4 – сушильная камера; 5 – тянущие валки; 6 – узел резки; 7 – пропитанное полотно наполнителя

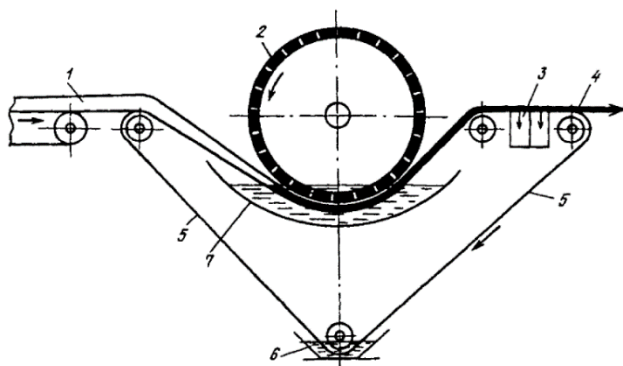
Рисунок 32 – Технологическая схема пропиточной линии:

Готовят пропитывающий раствор необходимой концентрации смолы и добавок, наполнитель сушат или при необходимости удаляют замасливатели со стеклоткани, проводят аппретирование. Бумага или ткани подаются с рулонов 1 через систему компенсирующих и направляющих валков в пропитывающую ванну 2, после которой излишки связующего отжимаются в устройстве 3, а затем проводится сушка пропитанного материала 4.

Конструкция пропиточного узла и скорость движения в нем пропитываемого полотна определяют продолжительность пребывания наполнителя в пропитывающем растворе. С помощью направляющих валков регулируют угол входа полотна, обеспечивая подачу, параллельную поверхности жидкости, так как в этом случае полное удаляется воздух из пор наполнителя. Иногда на входе в ванну устанавливается дополнительная пара валков. С поверхности верхнего наносится на одну из сторон полотна тонкий слой жидкости (лакировка), а затем полотно погружается в ванну.

Отжимные устройства, устанавливаемые на выходе полотна из ванны, служат для регулирования количества связующего, наносимого на полотно, а также способствуют увеличению глубины проникновения связующего в поры наполнителя. Отжимные устройства представляют собой пару цилиндрических стальных валков с регулируемым зазором или пару отжимных ножей с регулируемым нажимом на пропитанное полотно.

При пропитке волокнистых холстов (нетканый материал) для искусственной кожи используют ванны, в которых пропитывающая жидкость проходит через слой холста под действием разрежения. Схема пропиточной ванны с вакуумным барабаном продемонстрирована на рисунке 34.



1 – непропитанный холст; 2 – перфорированный вакуумный барабан; 3 – вакуумный отсос; 4 – пропитанный холст; 5 – металлическая сетка; 6 – ванночка для очистки сетки; 7 – ванна с пропиточным раствором
Рисунок 33 – Схема пропиточной ванны с вакуумным барабаном:

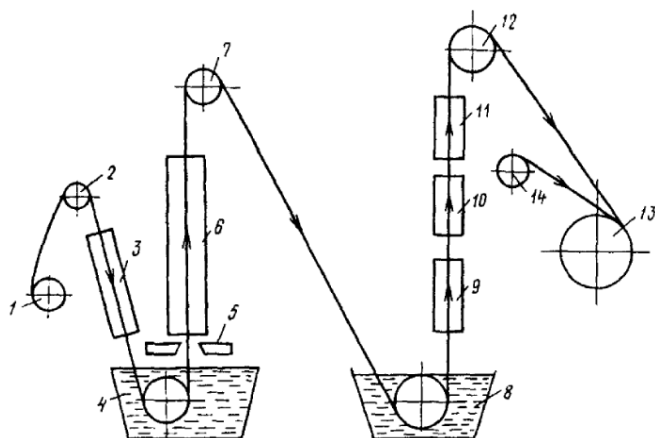
Непропитанный холст 1 проходит между перфорированным вакуумным барабаном 2 и металлической сеткой 5. Часть барабана и сетки в месте их контакта погружены в раствор ванны 6. За счет сил, возникающих вследствие разрежения в барабане 2, раствор проходит через сетку и холст. Излишек пропитывающего раствора из холста 4 отсасывается вакуумным отсосом 3, а металлическая сетка 5 очищается от налипшей массы в ванночке 6.

Пропитанный материал характеризуется, как правило, двумя основными показателями – содержанием смолы и содержанием летучих. Эти показатели связаны между собой.

Следующая за пропиткой стадия сушки необходима для удаления растворителя и летучих продуктов, а в случае термореактивных связующих – для частичного их отверждения.

Пропитка расплавами позволяет исключить стадию сушки. Для пропитки целесообразно применять низковязкие расплавы термопластов. Пропиточная установка в этом случае состоит из пропиточной ванны с отжимным устройством и камеры охлаждения пропитанного материала. Использование расплава термореактивных

олигомеров возможно в том случае, если при температуре пропитки олигомер не отверждается в отсутствие инициаторов. После пропитки полотна наполнителя расплавом олигомера материал охлаждается в камере, а затем поступает в ванну с раствором инициатора (растворитель инертен по отношению к олигомеру). После пропитки инициатором осуществляется: удаление растворителя; в специальной термокамере – диффузия инициатора в олигомер с последующим охлаждением материала до комнатной температуры и его намоткой в рулон. Схема устройства для пропитки полотна расплавом олигомера приведена на рисунке 81.



1 – узел размотки; 2 – питающий ролик; 3 – зона предварительного подогрева; 4 – пропитывающая ванна (расплав олигомера); 5 – скребки-ножи; 6, 11 – охлаждающие камеры; 7 – поворотный ролик; 8 – ванна для пропитки инициатором; 9 – камера сушки; 10 – камера диффузии инициатора; 12 – тянущий механизм; 13 – узел намотки; 14 – рулон защитной пленки

Рисунок 34 – Схема машины для пропитки полотна наполнителя расплавом олигомера:

8.3.6. Получение пленочных материалов методом промазки

Прозмазка является способом нанесения полимерных покрытий в виде растворов, жидких дисперсий или паст (пластизольей) на непрерывную гибкую основу.

Следует различать основу, остающуюся в конструкции готового изделия (искусственные кожи, технические ткани, пленки с отделочными слоями и другие) при прямом способе формования, и подложку, служащую опорой промежуточного типа, на которой формируется пленка с последующим ее отделением и перенесением на основу при переносном способе формования.

В качестве основы и подложки обычно используют различные ткани, специальные сорта бумаги, нетканые материалы. В ряде случаев основой может служить полимерная пленка, как при изготовлении кинофотопленок с лаковым покрытием.

Наиболее часто в качестве пленкообразующих полимеров используют эмульсионный ПВХ (в виде паст), а также эфиры целлюлозы. ПУ, поливиниловый спирт и его производные, ХСПЭ, резиновые смеси (в виде клеевых растворов) и ПВА, а также латексы (водные суспензии каучуков).

8.3.7. Общие закономерности процесса

Вследствие низкой вязкости рабочих растворов и суспензий возможно нанесение тонких покрытий на большую поверхность с минимальными энергозатратами и высокой производительностью. При этом обеспечиваются частичная пропитка основы связующим и в результате – лучшее сцепление с материалом основы. Степень пропитки (проникновение пропиточного состава в глубь основы) изменяется в определенных пределах: от заполнения межнитяных пространств до внедрения внутрь волокон. С увеличением глубины пропитки при прочих равных условиях повышается жесткость готового изделия, так как ограничивается подвижность волокнистых структур, возрастает прочность сцепления пленочного покрытия с основой.

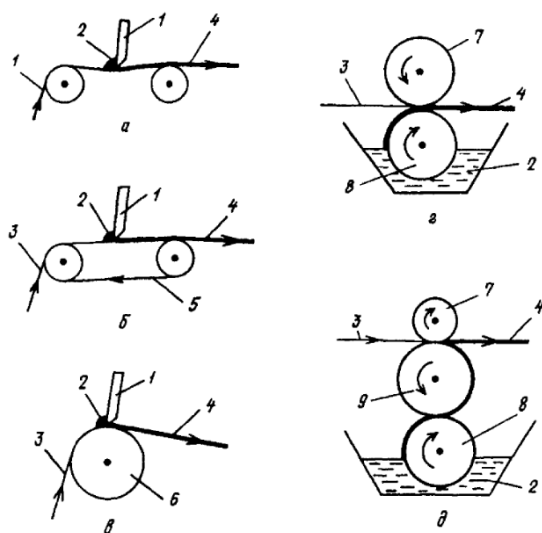
8.3.8. Технология промазки

Технология промазки за исключением ряда особенностей схожа с технологией формования пленки из раствора на подложке. Это касается как физико-химических основ пленкообразования, так и содержания основных стадий процесса, включающих: приготовление раствора (суспензии); подготовку раствора (суспензии) к формованию; нанесение пленки на основу; сушку (желатинизацию) пленки; резку и намотку материала.

Приготовление растворов полимеров и подготовка их к формованию подробно описаны ранее. Для приготовления пластизолой

на основе порошкообразного эмульсионного ПВХ в качестве дисперсионной среды используются различные диалкилфталаты в количестве 30 – 35 % (мас.). Большое влияние на реологические свойства и жизнеспособность пластизолов оказывает вязкость пластификатора и размер зерен ПВХ, который у эмульсионного полимера изменяется от нескольких единиц до нескольких десятков микрон. Обычно пасты хранят в течение нескольких часов, если температура воздуха не превышает 23 – 25 °С. Повышение температуры в процессе смешения может привести к набуханию частиц ПВХ в пластификаторе, что вызывает комкование, повышение вязкости пасты, делая ее непригодной для нанесения. Приготовленные растворы и пасты подвергают деаэрации (вакуумированию) и фильтрации.

Нанесение пленки на основу может осуществляться при помощи ножевых или валковых раклея, схематичное изображение работы которых приведено на рисунке 36.



а – без опорной ленты; б – на транспортной ленте; в – на валу; г – с промежуточным валом; д – с калибрующим валом;

1 – раклея; 2 – раствор (паста); 3 – основа; 4 – основа с покрытием; 5 – лента транспортера; 6 – опорный вал; 7 – прижимной вал; 8 – промежуточный вал; 9 – калибрующий вал

Рисунок 35 – Схема работы ножевых (а, б, в) и валковых (г, д) раклея:

Ракля служит для равномерного распределения композиции на поверхности основы. Обычно ракли устанавливаются стационарно – вертикально или под углом к поверхности основы. Ножевые ракли устанавливаются на твердых (рисунок 36, а) или мягких (рисунок 36, б) столах (прорезиненные или стальные транспортерные ленты) и над валами (рисунок 36, в). На мягких столах получают более толстые покрытия. Утечка материала через края ленты предотвращается применением ограничительных пластин (шпателей).

На толщину наносимого покрытия оказывает влияние множество факторов (величина зазора, угол наклона ракли, ширина гребня, скорость нанесения покрытия, твердость подложки, вязкость наносимой массы и т.д.). Возможную деформацию (изгиб) ракли можно рассчитать, зная усилие F , действующее на нее во время нанесения покрытия:

$$F = \frac{\eta G b^2}{\rho \delta}, \quad (16)$$

где η – вязкость полимерного раствора (пасты); ρ – плотность раствора; G – массовый расход; b – ширина ракли; δ – толщина покрытия.

На практике положение ракли устанавливается путем подбора после получения первых порций покрытия. Для компенсации прогиба ракли устанавливаются на подвижных регулируемых корпусах.

При нанесении покрытия необходимо поддерживать запас массы материала, совершающего циркулярные движения, на постоянном уровне, что обеспечит равномерность толщины покрытия.

Большое влияние на процесс оказывает скорость сдвига в зазоре между раклей и основой.

Низковязкие растворы, наносимые тонким слоем, удобнее разравнивать валковыми раклями. Для промазки применяют один или несколько валков, в последнем случае они служат также для дозирования наносимого раствора (пасты). В этом случае также возможно использование мажущей фильеры.

Грубое дозирование осуществляется поддержанием некоторого слоя материала на поверхности промежуточного вала в зависимости от скорости его вращения и вязкости наносимого раствора (пасты) (рисунок 82, г). Промежуточный стальной вал может быть гладким или рифленным, он может вращаться в направлении движения основы или в противоположном. Прижимной вал делается гуммированным. Более распространенной является схема с использованием калибрующего

вала (гуммированного), при этом толщина покрытия регулируется зазором между калибрующим и промежуточным валами (рисунок 82, д).

Сушка. Пленкообразование происходит либо в процессе сушки – в случае применения растворов полимеров, либо при сушке с последующей желатинизацией пластизолой ПВХ, так как для уменьшения вязкости в пластизоли добавляют растворители (органополи).

Процесс желатинизации начинается при температуре выше 45 – 50 °С. При этом в присутствии пластификатора происходит диспергирование агломератов, а затем набухание частиц ПВХ. При температуре 100 °С частицы пластифицированного ПВХ начинают контактировать, весь пластификатор диффундирует в полимер. При увеличении температуры до 150 °С начинается плавление полимера, границы контакта набухших частиц исчезают, происходит монолитизация пленки, свойства которой после охлаждения становятся аналогичными свойствам пленок из пластикатов ПВХ.

Резка и намотка готового материала осуществляются на описанных ранее намоточных устройствах.

Промазка ткани, бумаги и других видов основы может осуществляться на многовалковых машинах, называемых кашировальными. Каширование – это процесс получения готового изделия, включающий расплавление гранул или порошка непосредственно на валках кашировальной машины, получение пленки на валках и совмещение её с основой. Обычно кашировальные машины состоят из двух или трех валков. По существу, их работа аналогична работе каландра, но по сравнению с каландром кашировальные машины имеют меньшую мощность и меньшие размеры. Типичным примером продукции, получаемой на кашировальной машине, является столовая клеенка (покрытие – из пластифицированного ПВХ) или бумажная лента с нанесенным, с одной стороны, сухим (термопластичным) клеем.

8.4. Экструзия

Экструзия – метод формования изделий или полуфабрикатов неограниченной длины продавливанием расплава полимера через формующую головку с каналами необходимого профиля. Для этого обычно используют шнековые (червячные) экструдеры.

Производство различных видов изделий методом экструзии осуществляется путем подготовки расплава в экструдере и придания

экструдеру той или иной формы посредством, как было сказано, продавливания его через формующие головки соответствующей конструкции с последующими охлаждением, калиброванием и т.д.

8.4.1. Устройство экструдера

По устройству и принципу работы основного узла, продавливающего расплав в головку, экструдеры подразделяются на шнековые, бесшнековые и комбинированные.

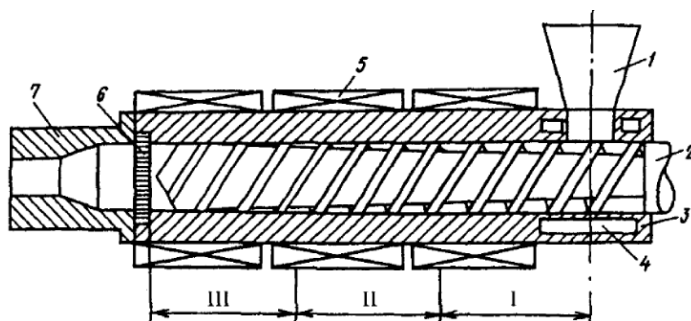
Основным оборудованием для переработки пластмасс методом экструзии служат шнековые машины, называемые также червячными прессами.

В отдельных случаях применяются бесшнековые, или дисковые, экструдеры, в которых рабочим органом, продавливающим расплав в головку, является диск особой формы. Движущая сила, продавливающая расплав, создается в них за счет развития в расплаве нормальных напряжений, направленных перпендикулярно касательным (совпадающим с направлением вращения диска). Дисковые экструдеры применяются, когда необходимо обеспечить улучшенное смешение компонентов смеси. Из-за невозможности развивать высокое давление формования такие экструдеры применяются для получения изделий с относительно невысокими механическими характеристиками и небольшой точностью размеров. Полимеры, перерабатываемые на дисковых экструдерах, должны иметь повышенную термостабильность расплава.

Комбинированные экструдеры имеют в качестве рабочего органа устройство, сочетающее шнековую и дисковую части, и называются червячно-дисковыми. Применяются для обеспечения хорошего смесительного эффекта, особенно при переработке композитов. На них перерабатываются расплавы пластмасс, имеющие низкую вязкость и достаточно высокую эластичность.

Шнековые экструдеры могут быть различных типов: одно- и двухшнековые; одно- и двухступенчатые; универсальные и специализированные; с осциллирующим (вдоль оси) и одновременно вращающимся шнеком; с зоной дегазации и без нее; с вращением шнеков в одну и в противоположные стороны и т.п.

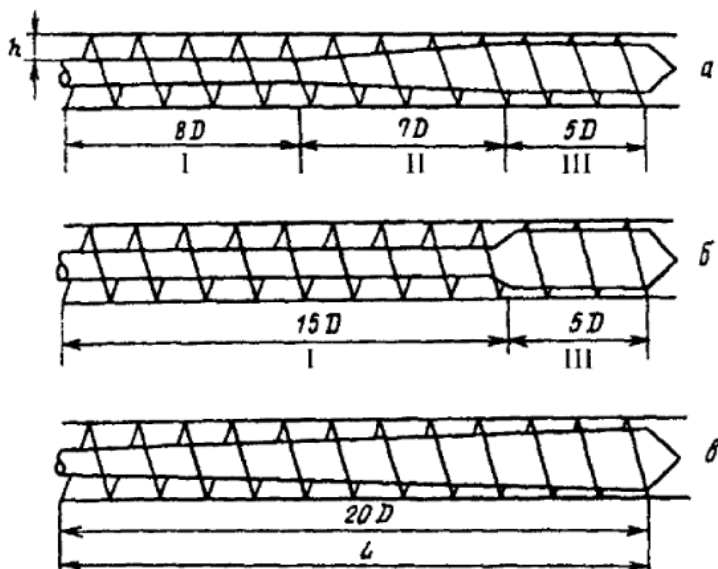
Наиболее простым является одношнековый экструдер без зоны дегазации, схема которого изображена на рисунке 37.



1 – бункер; 2 – шнек; 3 – цилиндр; 4 – полость для циркуляции воды; 5 – нагреватель; 6 – решетка с сетками; 7 – формующая головка; I, II, III – технологические зоны

Рисунок 36 – Схема одношнекового экструдера:

Основными элементами экструдера являются обогреваемый цилиндр, шнек (с охлаждением или без него), сетки, размещаемые на решетке, и формующая головка. В зависимости от природы полимера, технологических режимов переработки применяются шнеки различного профиля, в частности с различным характером изменения глубины h нарезки по длине шнека. На рисунке 38 приведены основные типы шнеков.



а – шнек общего назначения с тремя (I, II, III) геометрическими зонами; б – шнек для переработки высококристаллических полимеров; в – шнек для экструзии ПВХ; D – наружный диаметр; L – длина (технологическая) шнека; h – глубина нарезки шнека

Рисунок 37 – Основные типы шнеков:

В зависимости от вида выпускаемого изделия применяют либо коротко-, либо длинношнековые машины, т.е. с малым или большим отношением длины L к диаметру D шнека (L/D) (рисунок 38). Значения D и L/D являются основными характеристиками одношнекового экструдера. Параметрический ряд отечественных экструдеров построен по диаметрам шнека: D = 20; 32; 45; 63; 90; 125; 160; 200; 250; 320 мм. В наименовании типоразмера червячного пресса указываются D и L/D . Например, ЧП-45 × 20 означает следующее: ЧП – червячный пресс, D = 45 мм, $L/D = 20$.

8.4.2. Процессы, происходящие при экструзии

Технологический процесс экструзии складывается из последовательного перемещения материала вращающимся шнеком в его зонах (рисунок 38): питания (I), пластикации (II), дозирования

расплава (Ш), а затем продвижения расплава в каналах формирующей головки и охлаждения экструдата.

Деление шнека на зоны I – III осуществляется по технологическому признаку, и название зоны указывает на то, какую операцию в основном выполняет данный участок шнека. Разделение шнека на зоны условно, поскольку в зависимости от природы перерабатываемого полимера, температурно-скоростного режима процесса и других факторов начало и окончание определенных операций могут смещаться вдоль шнека, захватывая различные зоны или переходя из одного участка в другой.

Цилиндр также имеет зоны обогрева определенной длины. Длина этих зон определяется расположением нагревателей на его поверхности и их температурой. Границы зон шнека I – III и зон обогрева цилиндра могут не совпадать. Для обеспечения успешного перемещения материала большое значение имеют условия продвижения твердого материала из загрузочного бункера и заполнения межвиткового пространства, находящегося под воронкой бункера.

Рассмотрим поведение материала последовательно на каждом этапе экструзии.

Загрузка сырья. Исходное сырье для экструзии, подаваемое в бункер, может быть в виде порошка, гранул, лент. Последний вид сырья характерен для переработки отходов промышленного производства пленок, которая осуществляется на специальных экструдерах, снабженных принудительными питателями-дозаторами, устанавливаемыми в бункерах. Равномерное дозирование материала из бункера обеспечивает хорошее качество экструдата.

Переработка полимера в виде гранул – наилучший вариант питания экструдера. Это объясняется тем, что гранулы полимера меньше склонны к «зависанию», образованию пробок в бункере, чем порошок.

Порошкообразный материал может слеживаться в процессе хранения и транспортировки, в том числе и при прохождении через бункер. Гранулированный материал в отличие от порошка имеет постоянную насыпную массу. Загрузка межвиткового пространства под воронкой бункера происходит на отрезке длины шнека, равном $(1 \div 1,5)D$.

При переработке многокомпонентных материалов для загрузки их в бункер применяются индивидуальные дозаторы: шнековые (объемные), вибрационные, весовые и т.д.

Если при применении порошкообразных материалов последние имеют непостоянную сыпучесть, то в бункерах образуются «своды», зависающие на стенках бункера. Питание шнека материалом прекращается. Для устранения этого необходимо в бункер помещать ворошители.

Сыпучесть материала зависит в большой степени от влажности: чем больше влажность, тем меньше сыпучесть. Поэтому материалы должны быть вначале подсушены.

Для увеличения производительности машины гранулы можно предварительно подогреть. Применяя приспособления для принудительной подачи материала из бункера на шнек, также удастся существенно повысить производительность машины (в 3 – 4 раза).

При уплотнении материала в межвитковом пространстве шнека вытесненный воздух выходит обратно через бункер. Если удаление воздуха будет неполным, то он останется в расплаве и после формирования образует в изделии полости. Это является браком изделий.

Изменение уровня заполнения бункера материалом по высоте также влияет на полноту заполнения шнека. Поэтому бункер снабжен специальными автоматическими уровнемерами, по команде которых происходит загрузка бункера материалом до нужного уровня. Загрузка бункера экструдера осуществляется при помощи пневмотранспорта.

Питание шнека зависит от формы частиц сырья и их плотности. Гранулы, полученные резкой заготовки на горячей решетке гранулятора, не имеют острых углов и ребер, что способствует их лучшей сыпучести. Гранулы, полученные холодной рубкой прутка-заготовки, имеют острые углы, плоское сечение среза, что способствует их сцеплению и, как следствие, ухудшению сыпучести. При длительной работе экструдера возможен перегрев цилиндра под воронкой бункера и самого бункера. В этом случае гранулы начнут слипаться, и прекратится их подача на шнек (образуется так называемый «козел»).

Для предотвращения перегрева этой части цилиндра в нем делаются полости для циркуляции охлаждающей воды (рисунок 33, позиция 4).

Зона питания (I). Поступающие из бункера гранулы заполняют межвитковое пространство шнека зоны I и уплотняются. Уплотнение и сжатие гранул в зоне I происходит, как правило, за счет уменьшения глубины нарезки h шнека. Продвижение гранул осуществляется вследствие разности значений силы трения полимера о внутреннюю поверхность корпуса цилиндра и о поверхность шнека. Поскольку поверхность контакта полимера с поверхностью шнека больше, чем с

поверхностью цилиндра, необходимо уменьшить коэффициент трения полимера о шнек, так как в противном случае материал перестанет двигаться вдоль оси шнека, а начнет вращаться вместе с ним. Это достигается повышением температуры стенки цилиндра (нагревом) и понижением температуры шнека (охлаждением водой в зоне I).

В зону подается тепло от нагревателей, расположенных по периметру цилиндра.

Если температура цилиндра такова, что начинается преждевременное плавление полимера у его стенки, то материал будет проскальзывать по этой поверхности, т.е. вращаться вместе со шнеком. Поступательное движение материала прекращается. При оптимальной температуре полимер спрессован, уплотнен и образует в межвитковом пространстве твердую пробку. Лучше всего, если такая скользящая пробка образуется и сохраняется на границе зон I и II. Свойства пробки во многом определяют производительность машины, стабильность транспортировки полимера, величину максимального давления и т.д.

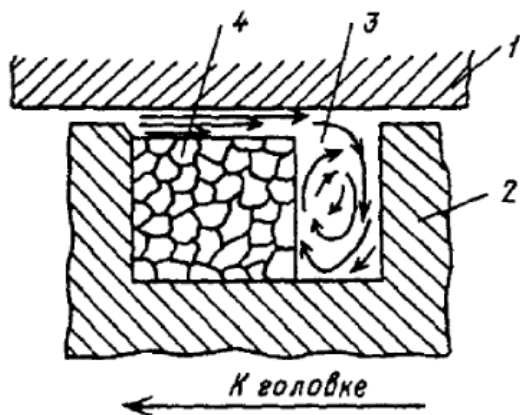
С увеличением частоты вращения шнека производительность экструдера должна возрастать в соответствии с уравнением

$$Q = apvN, \quad (17)$$

где Q – производительность машины; ρ – плотность полимера; v – объем нарезки одного витка шнека; N – частота вращения шнека; a – коэффициент заполнения шнека (0,15 – 0,50).

Точность расчета Q по данному уравнению определяется правильным выбором величины a , которая зависит от формы и размеров частиц исходного полимера (гранулы, порошок) и способа заполнения им межвиткового пространства.

Зона плаستيации и плавления (II). В начале зоны II происходит подплавление полимера, примыкающего к поверхности цилиндра. Расплав постепенно накапливается и воздействует на убывающую по ширине пробку, как это показано на рисунке 39.



1 – стенки цилиндра; 2 – гребень шнека; 3 – потоки расплава полимера;
4 – спрессованный твердый полимер (пробка) в экструдере
Рисунок 38 – Схема плавения пробки материальной в зоне II в межвитковом сечении шнека:

Поскольку глубина нарезки шнека уменьшается по мере продвижения материала от зоны I к зоне III, то возникающее давление заставляет пробку плотно прижиматься к горячей стенке цилиндра, где и происходит плавление полимера.

В зоне пластикации пробка плавится также и под действием тепла, выделяющегося вследствие внутреннего, вязкого трения в материале в тонком слое расплава (рисунок 34, позиция 3), где происходят интенсивные сдвиговые деформации, – материал пластифицируется. Последнее обстоятельство приводит к выраженному смесительному эффекту. Расплав интенсивно гомогенизируется, а составляющие композиционного материала перемешиваются.

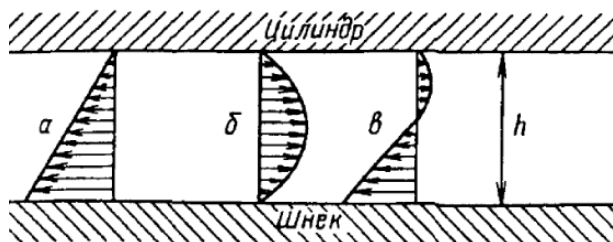
Конец зоны II характеризуется распадом пробки на отдельные фрагменты. Далее расплав полимера с остатками твердых частиц попадает в зону дозирования. Уменьшающаяся глубина нарезки шнека создает давление, которое необходимо для продавливания расплава через фильтрующие сетки, подачи его в головку, уплотнения и в итоге – для выхода сформованного изделия.

Основной подъем давления P расплава происходит на границе зон I и II. На этой границе образующаяся пробка из спрессованного материала как бы скользит по шнеку: в зоне I это твердый материал, в зоне II – плавящийся. Наличие пробки и создает основной вклад в

повышение давления расплава. Запасенное на выходе из цилиндра давление расходуется на преодоление сопротивления сеток, течения расплава в каналах головки и формования изделия.

Зона дозирования (III). Продвижение гетерогенного материала (расплав, частички твердого полимера) сопровождается выделением внутреннего тепла, которое является результатом интенсивных сдвиговых деформаций в полимере. Расплавленная масса продолжает гомогенизироваться, что проявляется в окончательном плавлении остатков твердого полимера, усреднении вязкости и температуры расплавленной части. В межвитковом пространстве расплав имеет ряд потоков, основными из которых являются продольный и циркуляционный. Величина продольного потока (вдоль оси шнека) определяет производительность экструдера Q , а циркуляционного – качество гомогенизации полимера или смешения компонентов. В свою очередь, продольный поток складывается из трех потоков расплава: прямого, обратного (по шнеку) и потока утечек.

На рисунке 40 показаны эпюры распределения скоростей прямого (а), обратного (б) и результирующего (в) потоков расплава в межвитковом пространстве шнека.



а – прямой поток; б – обратный поток; в – результирующий поток; h – расстояние между движущейся (шнек) и неподвижной (цилиндр) поверхностями

Рисунок 39 – Эпюры скоростей расплава:

Если бы не было сопротивлений потока (например, при отсутствии сеток и головки), то распределение скоростей V результирующего потока изобразилось бы рисунке 40, а: у поверхности шнека $V = \max$, у неподвижной поверхности цилиндра $V = 0$.

При наличии сеток, оснастки, трения о поверхность цилиндра и шнека создается обратный поток, или противоток (рисунок 40, б). Результирующий поток, изображенный на рисунке 40, в, представляет

собой сумму эпюр, приведенных на рисунке 40, а и б. При отсутствии сопротивления расплава (сняты головка, сетки) давление P чуть больше атмосферного; при максимальном сопротивлении (заглушка вместо головки) P максимально, а величины прямого и обратного потоков равны.

Часть материала перетекает в направлении противотока в зазор между гребнем шнека и поверхностью цилиндра. Таким образом, производительность Q экструдера с учетом распределения скоростей различных потоков составляет:

$$Q = Q_{\alpha} - Q_{\beta} - Q_{\gamma}, \quad (18)$$

где Q_{α} , Q_{β} , Q_{γ} – производительности экструдера от прямого потока, противотока и утечек расплава соответственно.

В свою очередь, Q_{α} , Q_{β} , Q_{γ} зависят от технологических параметров и характеристик экструдера:

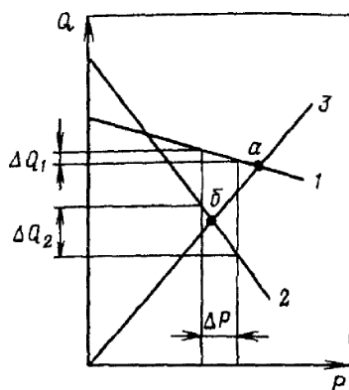
$$Q = \alpha N - (\beta + \gamma) \frac{P}{\eta}, \quad (19)$$

где N – частота вращения шнека; P – давление на выходе из шнека (в конце зоны III); η – средняя вязкость расплава; α , β , γ – постоянные коэффициенты, зависящие от геометрических параметров шнека;

$$\alpha = \frac{\pi^2 D^2 h \sin \varphi \cos \varphi}{2}; \beta = \frac{\pi D h^3 \sin^2 \varphi}{12L}; \gamma = \frac{\pi^2 D^2 \delta^3 \operatorname{tg} \varphi}{10Le}; \quad (20)$$

здесь D – диаметр, L – длина, h – глубина нарезки; φ – угол подъема винтовой линии шнека; δ – зазор между гребнем и поверхностью цилиндра; e – ширина гребня шнека.

Графическое изображение аналитической зависимости представлен на рисунке 41 прямыми 1 и 2.



1, 2 – характеристики шнека; 3 – характеристика головки; а и б – рабочие точки

Рисунок 40 – Зависимость производительности Q от давления P расплава на выходе из экструдера

Из рисунка следует, что при отсутствии сопротивления течению расплава ($P = 0$) экструдер работает как винтовой насос с максимальной производительностью Q . Если на выходе экструдера стоит заглушка, т.е. $\alpha N = (\beta + \gamma)P/\eta$, то в нем развивается максимальное давление P , а $Q = 0$.

Анализируя уравнение (19) и значения коэффициентов α , β , γ , можно проследить влияние геометрических параметров шнека и свойств расплава полимера на производительность Q и характер изменения Q от P , т.е. угол наклона прямых 1 и 2 на рисунок 41. Последнее имеет важное значение. При небольшом колебании ΔP (рисунок 41), которое может возникнуть при практической работе, последнее сказывается на величине колебания ΔQ_1 или ΔQ_2 . Чем больше ΔQ , тем больше пульсация расплава, т.е. больше неравномерность во времени скорости и выхода расплава. Это сказывается в первую очередь на разнотолщинности получаемых изделий. Разнотолщинность тем больше, чем выше ΔQ . Из уравнения (19) следует, что при прочих равных условиях у экструдеров с большим L/D колебания ΔQ , т.е. пульсация, меньше, чем у экструдеров с меньшим L/D . Аналогичное влияние оказывает изменение глубины витка (h) шнека в зоне дозирования.

При равенстве D первый тип экструдера называется длинношнековым, второй – короткошнековым. Кроме того, увеличение L способствует получению расплава более однородного, так как время воздействия на него шнека больше, чем в короткошнековых

экструдерах. Изделия, получаемые из гомогенного расплава, обладают лучшими свойствами.

Короткошнековые экструдеры имеют $L/D = 12 \div 18$, длинношнековые $L/D > 30$. Наиболее распространены экструдеры с $L/D = 20 \div 25$.

Течение расплава через сетки и формующую оснастку. Расплав вращающимся шнеком продавливается через решетку, к которой прижаты металлические сетки. Сетки фильтруют, гомогенизируют и создают сопротивление движению расплава, на них теряется часть давления. Проходя через систему фильтрующих сеток, порции полимерного расплава с большей вязкостью задерживаются на сетках. Этого времени должно хватить для того, чтобы порция расплава достигла нужной температуры. Сверхвысокомолекулярные фракции полимера и различные примеси задерживаются сетками и через некоторое время их вместе с сеткой удаляют из цилиндра экструдера.

После прохождения сеток гомогенизированный расплав под остаточным давлением ($P = 5,0 \div 35,0$ МПа) продавливается в формующую оснастку и, приобретая определенный профиль, выходит практически под очень небольшим избыточным давлением из фильерной части головки.

Кривая 3 на рисунке 41 показывает зависимость Q от P . Количество расплава $Q_{\text{гол}}$, выходящего через головку, можно представить следующим соотношением:

$$Q_{\text{гол}} = K \frac{\Delta P}{\eta}, \quad (21)$$

где $\Delta P = P - P_{\text{вых}}$ – перепад давления в головке (здесь P – давление на входе в головку – конец зоны III, $P_{\text{вых}}$ – давление на выходе из головки); η – вязкость расплава в головке; K – постоянная, характеризующая сопротивление течению расплава в каналах и формирующей части головки.

Если в головке имеется только один цилиндрический канал, например для изготовления прутка, то

$$K = \frac{\pi R^4}{8l_{\text{ф}}}, \quad (22)$$

а уравнение (18.4) преобразуется в известное уравнение Пуазейля. Для участков головки с плоской формирующей щелью

$$K = \frac{w\delta_{щ}}{12l_{\phi}}, \quad (23)$$

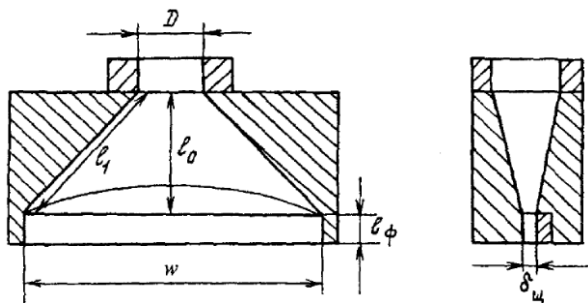
с кольцевой

$$K = \frac{\pi(R_n + R_v)(R_n - R_v)^3}{12l_{\phi}}, \quad (24)$$

где R_n – наружный радиус щели; R_v – внутренний радиус щели; w – ширина щели; $\delta_{щ}$ – толщина щели; l_{ϕ} – длина формующей части щели.

Таким образом, из этих трех основных форм сечений участков головок можно рассчитать K головки, состоящей из их сочетаний.

Для получения качественных изделий необходимо, чтобы заключительный отрезок пути l_{ϕ} расплава перемещался при постоянной толщине $\delta_{щ}$ формующей части. На рисунке 42 представлена схема листовальной головки.



D – ширина (диаметр) подводящего канала от экструдера; w – ширина формующей щели; l_0 , l_1 – длина пути расплава; l_{ϕ} – длина плоской формующей части щели; $\delta_{щ}$ – толщина формующей щели

Рисунок 41 – Схема листовальной головки:

В этом случае происходит наиболее полное выравнивание скоростей движения расплава, проходят релаксационные процессы, ликвидируется пульсация и т.д. Чем длиннее l_{ϕ} (больше $l_{\phi}/\delta_{щ}$), тем меньше пульсация расплава. В зависимости от типа выпускаемого изделия и требований к точности его размеров значения $l_{\phi}/\delta_{щ}$ находятся в пределах 20 – 60.

Упрощенный аналитический расчет Q машины с одним шнеком, уменьшающейся глубиной нарезки канала шнека с учетом сеток и головки можно производить по формуле:

$$Q = \frac{\alpha K N}{K + \beta + \gamma}, \quad (25)$$

где Q – производительность, $\text{см}^3/\text{мин}$; α, β, γ – постоянные прямого и обратного потоков и потока утечек, см^3 ; K – постоянная головки, сеток, решетки, см^3 .

Для различных головок значения K различны и рассчитываются по соответствующим формулам общего вида

$$K = \frac{1}{\sum (1/K_i)}, \quad (26)$$

где K_i – коэффициент сопротивления каждого из элементов головки, сеток и решетки.

Реальные зависимости $Q - P$ не являются прямолинейными. Зоны экструдера, формирующей оснастки имеют различный внешний обогрев, кроме того, в зависимости от интенсивности вращения шнека в расплаве выделяется разное количество тепла. Поэтому такие важнейшие характеристики, как вязкость и плотность расплава, зависят от температуры и не являются строго постоянными. Эти и другие факторы ведут к отклонению зависимостей и (18.4) от прямолинейности.

Экструзия большинства расплавов термопластов происходит в следующих интервалах скоростей сдвига и напряжений сдвига: $\lg(\gamma, \text{с}^{-1}) = 2 \div 3$; $\lg(\tau, \text{Па}) = 4,5 \div 5,5$.

Основные параметры процесса экструзии. К технологическим параметрам относятся температура переработки полимера, давление расплава, температура зон головки и температурные режимы охлаждения сформованного экструдата.

Основными технологическими характеристиками экструдера являются $L, D, L/D$, частота вращения шнека N , геометрический профиль шнека, степень изменения объема канала шнека.

Основной характеристикой формирующей оснастки (вместе с фильтрующими сетками) является коэффициент сопротивления течению расплава K .

Наращение давления на фильтрующих сетках служит показателем засорения, т.е. увеличения сопротивления сеток и, следовательно, сигналом к их замене.

Показателем работы экструдера является его эффективность – отношение производительности к потребляемой мощности.

8.5. Прессование

Прессование – это технологический процесс изготовления изделий из полимерных материалов, заключающийся в пластической деформации материала при действии на него давления и последующей фиксации формы изделия. Если формующий материал способен к пластической деформации без нагревания, то процесс ведется в холодной форме и носит название холодного прессования. Формование в нагретой форме, т.е. горячее прессование, применяется в том случае, если нагрев необходим для снижения вязкости материала перед подачей давления или когда фиксация формы изделия осуществляется за счет реакций отверждения, протекающих при повышенных температурах. Горячее прессование в зависимости от аппаратного оформления проводится методами компрессионного (прямого) или литьевого (трансферного) прессования.

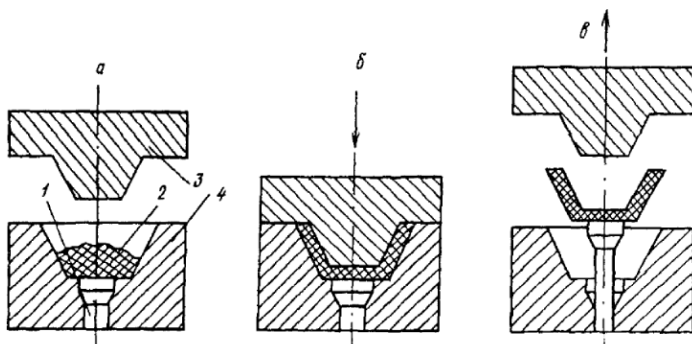
Метод прессования широко применяется при переработке реактопластов, резиновых смесей, а в ряде случаев и при переработке термопластов.

8.5.1. Компрессионное прессование реактопластов

Компрессионное прессование реактопластов – наиболее распространенный и простой в аппаратном оформлении метод. Он применяется при переработке пресс-порошков, волокнитов, слоистых пластиков. Его используют при изготовлении несложных по конструкции изделий, при переработке высоконаполненных материалов, в производстве изделий, к которым предъявляются высокие требования по однотонности, и изделий массой свыше 1 кг.

Прессование ведется в пресс-формах, конфигурация полости которых соответствует форме изделия. Давление в форме создается прессом, на котором она устанавливается с помощью крепежных плит.

Пресс-форма, изображенная на рисунке 43, состоит из пуансона и матрицы, которые могут иметь нагревающие элементы, и выталкивателей.



а – загрузка пресс-материала; б – смыкание пресс-формы; в – раскрытие пресс-формы и извлечение изделия; 1 – выталкиватель; 2 – пресс-материал; 3 – пуансон; 4 – матрица
Рисунок 42 – Схема изготовления изделий методом компрессионного прессования:

Материал загружается в открытую полость формы, затем пуансон опускается, материал уплотняется, заполняет формующую полость, выдерживается под давлением. После окончания выдержки форма раскрывается, и с помощью выталкивающего устройства изделие извлекается из формы.

Основные технологические операции процесса прессования: входной контроль сырья, подготовка сырья и его дозирование, предварительный подогрев, формование в пресс-форме, контроль качества отформованного изделия, термическая и механическая обработка изделий, контроль готовой продукции.

Контроль качества сырья проводится как в целях проверки его соответствия техническим условиям, так и с целью уточнения режимов подготовки сырья и режимов его прессования.

Качество сырья оценивают по удельному объему, насыпной плотности, гранулометрическому составу, сыпучести, коэффициенту уплотнения, таблетуемости, текучести, продолжительности вязкотекучего состояния, скорости отверждения, усадке, содержанию влаги и летучих.

Подготовка сырья к прессованию начинается с его разборки по партиям, имеющим близкие технологические показатели. Это необходимо для сокращения потерь времени и сырья при перестройке технологического процесса, связанного с переходом на другую партию сырья. Если сырье влажное, то проводят его сушку. Температуру

сушки новолачных пресс-порошков 100 °С, резольных пресс-порошков и волокнитов 80 °С. Высушенное сырье хранят в герметичной таре.

Дозирование сырья проводится объемным или штучным методом. Объемное дозирование осуществляется механическими питателями или шнеками-пластикаторами в бункере автоматических прессов, роторных или ротационно-конвейерных линий. Штучный метод дозирования применяют при использовании таблеток, предварительно отформованных на таблетмашинах. При таблетировании волокнитов целесообразно придавать таблеткам форму, близкую к форме готового изделия. Таблетки подаются в форму вручную или с помощью механических питателей.

Предварительный подогрев пресс-материалов перед их подачей в пресс-форму позволяет в 2 – 3 раза снизить цикл прессования, так как из-за малой теплопроводности пластмасс требуется длительное время для их нагрева в форме до температуры отверждения. Кроме того, предварительный нагрев позволяет снизить давление прессования в среднем на 50 %, уменьшить износ пресс-форм.

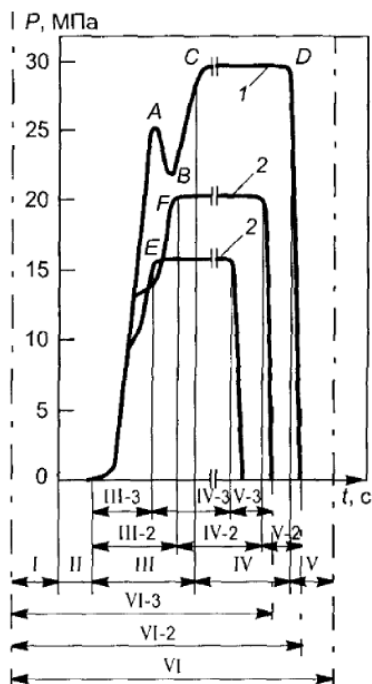
Для предварительного подогрева используют токи высокой частоты (ТВЧ). Интенсивность нагрева диэлектриков повышается с увеличением частоты колебаний и напряженности поля. Однако из-за возможности наступления диэлектрического пробоя материала напряженность поля не должна быть выше 200 – 250 кВ/м. Поэтому для более интенсивного нагрева повышают только частоту тока. Обычно применяют частоту 20 – 40 МГц. Главное преимущество нагревания токами высокой частоты состоит в том, что прогрев происходит одновременно во всем объеме материала, а степень нагрева регулируется с высокой точностью.

Температуру предварительного нагрева материала определяют, исходя из времени пребывания его в вязкопластическом состоянии. Это время должно быть больше, чем продолжительность загрузки дозы в форму и время смыкания пресс-формы.

Если пресс-автоматы и роторные линии укомплектованы шнеками-пластикаторами, то необходимость в предварительном подогреве материала отпадает, так как совмещаются стадии дозирования, загрузки и разогрева массы до вязкотекучего состояния.

Формование изделия является основной операцией в процессе прессования. Качество отформованного изделия определяется правильным выбором технологических параметров процесса: давления прессования, числа и длительности подпрессовок, температуры пресс-формы, продолжительности отверждения изделия в пресс-форме, скорости приложения давления.

Давление прессования, действующее на материала в форме, необходимо для придания материалу конфигурации изделия и его уплотнения. Изменение давления в цикле формования может быть представлено в виде диаграмме «давления в форме – время», изображенной на рисунке 44.



1 – без предварительного подогрева; 2 – с подогревом ТВЧ; 3 –
шнековая пластикация материала перед загрузкой.

Рисунок 43 – Изменение давления в пресс-форме при
компрессионном прессовании:

После загрузки материала в форме (участок I) начинается смыкание (участок II). При соприкосновении пуансона с материалом начинает расти давление в форме, происходит сжатие материала, его растекание по полости формы и дополнительный нагрев (участок III). Если материал предварительно не был нагрет, то для его растекания по полости формы требуются большие время и давление (точка A), чем в случае формования подогретого в поле ТВЧ (точка F на кривой 2) или подготовленного в шнеке-пластикаторе материала (точка E на кривой

3). После растекания материала, формуемого без предварительного подогрева, давление в форме несколько понижается (точка В на кривой 1), а подогретого – остается без изменения.

Началу отверждения материала соответствует точка В. При этом смыкание пресс-формы продолжается, чем и обусловлен рост давления до точки С, соответствующей полному смыканию формы. Отверждение материала (участок IV) заканчивается в точке D, затем давление падает из-за размыкания пресс-формы. Участок V соответствует выталкиванию изделия из раскрытой формы, съему изделия и очистке формы. Продолжительность всего процесса прессования определяет длину участка VI.

Ход кривых 2 и 3 показывает преимущества предварительного подогрева. Так, вплоть до полного смыкания пресс-формы сжатие и незначительный нагрев материала обеспечиваются гораздо меньшим давлением (точка F на кривой 2 и точка E на кривой 3), а продолжительность отверждения (участки IV-2 и IV-3) и всего цикла прессования (участки VI-2 и VI-3) сокращается.

Уровень давления прессования определяется типом формуемого материала, его текучестью на стадии заполнения формы, толщиной стенок изделия, высотой изделия, а также наличием знаков и арматуры в формуемом изделии.

В целях удаления летучих веществ и водяных паров из полости пресс-формы используют специальный прием – подпрессовку: сразу после полного смыкания формы пуансон поднимают на 10 – 20 мм и немедленно опускают. При этом из нагретого, но еще вязкопластичного материала легко удаляются газообразные продукты.

Подпрессовка проводится только при прессовании на быстроходных прессах. Подпрессовка для быстро отверждающихся материалов проводится не позднее чем через 10 с после полного смыкания формы, а для медленно отверждающихся – через 10 – 30 с. Длительность подпрессовки, т.е. время, в течение которого пуансон находится в приподнятом состоянии, составляет 3 – 5 с для быстро отверждающихся и 5 – 10 с – для медленно отверждающихся пресс-материалов. Высота подъема пуансона при подпрессовках – не более 30 мм, а число их обычно не превышает 3 – 4.

Если подпрессовка проводится после частичного отверждения материала, то выходящие из объема изделия газообразные продукты разрывают отвержденный поверхностный слой, нарушается монолитность поверхности изделия.

Выдержка проводится в сомкнутой пресс-форме под давлением. При этом происходит процесс отверждения, приводящий к

формированию трехмерной структуры. После отверждения изделие извлекается из формы без охлаждения. На стадии отверждения давление необходимо лишь для исключения раскрытия пресс-формы под действием выделяющихся газообразных продуктов и может быть снижено до 8 – 9 МПа. Однако из-за конструктивных особенностей гидропресса давление сохраняется на уровне давления в момент смыкания формы.

Температура пресс-формы имеет важное значение для отверждения материала в оформляющей полости. При выборе температуры формы следует учитывать следующие факторы: скорость отверждения пресс-материала; форму и размеры изделия.

Для быстро отверждающихся пресс-материалов и большом времени смыкания формы следует выбирать низкую температуру формы, а для медленно отверждающихся материалов и малом времени смыкания формы температура формы должна быть повышенной. При малой толщине стенки изделия рекомендуется сочетать высокую температуру пресс-формы с высоким давлением прессования; при большой толщине стенки – низкую температуру пресс-формы с невысоким давлением. Если изделие характеризуется большим отношением высоты стенки к ее толщине, то целесообразно применять низкую температуру формы при высоком давлении прессования.

При переработке реактопластов следует учитывать, что тепловой эффект экзотермической реакции отверждения тем сильнее сказывается на температуре материала, чем больше толщина стенки изделия, чем быстрее протекает реакция отверждения и чем меньше степень предварительной поликонденсации материала. Перегрев толстостенных изделий может привести к разложению материала внутри изделия. Поэтому толстостенные изделия следует отверждать при низкой температуре. Изделия больших размеров также необходимо формовать при пониженных температурах формы для сохранения текучести материала на период заполнения им формирующей полости.

Продолжительности отверждения $t_{\text{отв}}$ определяется температурой пресс-формы в соответствии с уравнением [3]:

$$t_{\text{отв}} = B e^{-\gamma T_{\text{отв}}}, \quad (27)$$

где B – константа материала; $T_{\text{отв}}$ – температура отверждения, К; γ – температурный коэффициент, 1/град.

Однако температура материала при загрузке в пресс форму обычно ниже, чем температура формы. Поэтому полное время

выдержки изделия в форме t_b можно условно представить как сумму времени нагревания материала до температуры отверждения t_n и времени протекания реакции поликонденсации $t_{отв}$:

$$t_b = t_n + Be^{-\gamma T_{отв}}, \quad (28)$$

С ростом температуры прессования сокращается время выдержки изделия. Однако при очень высокой температуре поверхностные слои отверждаются слишком быстро, и газообразные продукты, находящиеся внутри изделия, через отвержденный слой не могут быть удалены. При раскрытии пресс-формы под действием давления этих газообразных продуктов могут произойти разрыв поверхности изделия, появление на ней вздутий и трещин.

Промежуточный контроль качества изделия проводится на рабочем месте непосредственно после съема его из формы. Отбраковываются изделия недопрессованные, имеющие трещины, вздутия, разводы, и изделия с толстым гратом. При наличии требований по однотонности изделий, количеству включений и размерной точности изделий проводится проверка и по этим показателям.

Термическая обработка изделий, полученных методом прессования, заключается в их отжиге при повышенных температурах с целью уменьшения уровня внутренних напряжений. Причиной появления внутренних напряжений в основном является неравномерность отверждения материала в элементах изделия, имеющих различную толщину. Внутренние напряжения приводят к растрескиванию и короблению изделий. Отжиг осуществляют путем нагревания изделия на воздухе или в масле до 120 – 150 °С с последующим медленным охлаждением.

Механическая обработка изделия проводится с целью удаления механическим путем излишков материала (облоя, фата), образующихся из-за затекания расплава в плоскости разреза форм; с целью обеспечения требуемой конфигурации изделия, изготовления резьбы или доводки размеров изделия, если формование механически сложно или экономически невыгодно, а также для отделки изделий (шлифовка, полировка и т.д.).

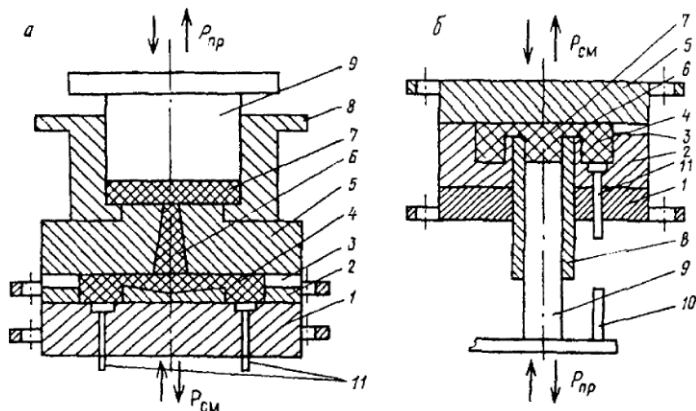
Переработка отходов прессования заключается в сборе и измельчении бракованных изделий, удаленного облоя (грата), стружки, образующейся при механической обработке. Отходы прессматериалов сортируются по маркам материала и иногда по цвету. Измельчение отходов проводят последовательно на дробилках ножевого и ударного

типов до порошкообразного состояния. Полученные порошкообразные отходы могут быть добавлены в количестве 15 – 20 % к первичному сырью и использованы для получения неответственных изделий бытового назначения.

8.5.2. Литьевое прессование реактопластов

При формировании изделий сложной конструкции, имеющих тонкую сквозную арматуру, в момент смыкания формы при компрессионном прессовании возникают перекосы армирующих элементов, что приводит к браку. Достаточно часто наблюдаются недопрессовки при формировании изделий с малой толщиной стенок, но достаточно большой высотой.

Эти недостатки устраняются при использовании метода литьевого прессования, который отличается от компрессионного тем, что пресс-форма имеет загрузочную камеру и соединенную с ней литниковыми каналами формирующую полость. Схемы пресс-форм с загрузочными камерами для литьевого прессования представлены на рисунке 45.



- 1 – нижняя плита; 2 – матрица; 3 – воздушные каналы; 4 – изделие; 5 – верхняя плита; 6 – литниковые каналы; 7 – пресс-остаток; 8 – загрузочная камера; 9 – шток; 10 – стержень толкателя; 11 – выталкиватель

Рисунок 44 – Пресс-формы для литьевого прессования с верхней (а) и нижней (б) загрузочными камерами:

Материал в виде таблеток, порошка или волокон после предварительного подогрева подается в загрузочную камеру, нагретую до необходимой температуры. Из загрузочной камеры при смыкании формы материал передавливается через литниковые каналы под давлением 80 – 120 МПа в оформляющую полость формы. При прохождении материала по литниковым каналам происходит его дополнительный разогрев и гомогенизация. Низковязкий расплав попадает в оформляющую полость, где давление равно атмосферному. Газообразные продукты, находящиеся в объеме материала, интенсивно выделяются и удаляются из формы через специальные воздушные каналы в плоскостях разъема оформляющей полости. После заполнения формующей полости материал затекает в эти каналы и, отверждаясь в них, изолирует полость от атмосферы. Затем давление в формующей полости начинает расти до 25 – 30 МПа, происходит уплотнение материала.

Для снижения вязкости перерабатываемого материала температуру формы при литьевом прессовании устанавливают выше, чем при компрессионном. Одновременно это обеспечивает снижение на 30 – 40 % времени выдержки под давлением в форме, так как процесс отверждения идет интенсивнее.

Изделия, получаемые литьевым прессованием, имеют большую плотность, отличаются высокой размерной точностью, практически не требуют удаления облоя, так как впрыск материала происходит в замкнутую пресс-форму (толщина облоя до 0,1 мм).

Технологический процесс литьевого прессования состоит из тех же стадий, что и процесс компрессионного прессования. Основные его особенности связаны с наличием двухкамерной формы и литниковой системы, что приводит к необходимости использовать прессы с большим усилием и к большому расходу материала, связанному с заполнением литниковых каналов.

Для расчета длительности выдержки изделия в форме используются те же формулы, что и при компрессионном прессовании.

Повышение производительности при компрессионном и литьевом прессовании обеспечивается использованием автоматических линий. Автоматические линии могут быть роторными или конвейерными. В состав линий входят несколько перемещающихся пресс-форм и силовой пресс, который оказывает давление на форму в течение времени, необходимого для заполнения формы материалом и его уплотнения. Выдержка при отверждении, раскрытие формы, удаление изделия, чистка формы и ее загрузка осуществляются вне силового прессы. Температура форм поддерживается автоматически, а

для поддержания необходимого давления в форме используются системы пружинных захватов.

Применение автоматических линий особенно целесообразно при крупносерийном производстве толстостенных изделий и изделий, насыщенных арматурой.

8.5.3. Прессование термопластов

В современной технологии переработки пластмасс прессование термопластов используют ограниченно из-за его малой производительности. Метод используется при изготовлении небольших партий толстых листов и блоков, в том числе оптически прозрачных, некоторых изделий из вспененных термопластов, изделий из высоконаполненных абразивными наполнителями термопластических материалов с низким показателем текучести расплава, а также при переработке высоковязких, имеющих высокую температуру плавления ароматических ПА.

В отличие от прессования реактопластов при прессовании термопластов химических процессов не происходит.

Материал в виде порошка, гранул или заготовок помещается в нагретую пресс-форму, температура которой несколько выше, чем $T_{пл}$ для кристаллических и T_g для аморфных полимеров, выдерживается в форме до перехода в вязкотекучее состояние, затем под давлением пресса форма заполняется, материал уплотняется и изделие охлаждается под давлением вместе с формой до температуры, обеспечивающей его формоустойчивость.

Так как выделения летучих при прессовании термопластов не происходит, подпрессовки не проводятся.

Учитывая то, что термопласты имеют низкую вязкость расплава, пресс-формы изготавливают с меньшими зазорами, чем для реактопластов, а также снабжают их воздушными каналами.

Изделия, полученные прессованием из термопластов, характеризуются большей однородностью структуры и меньшим уровнем внутренних напряжений, чем изготовленные литьем под давлением.

8.5.4. Холодное прессование

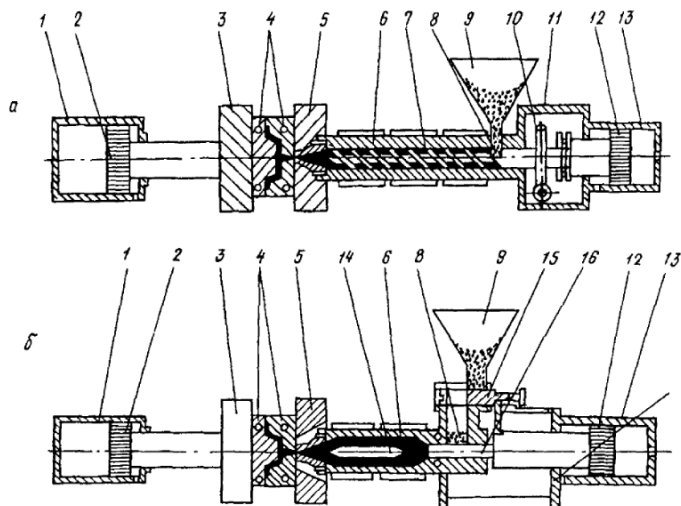
Переработка при высоком давлении материалов ниже их температуры размягчения используется для формования заготовок из реакто- и термопластов, неспособных к сдвиговому течению в расплаве

из-за очень высокой вязкости системы. Полученные методом холодного прессования заготовки подвергаются термической обработке в отсутствие давления (в термошкафах или в печах). Этим методом получают заготовки для абразивных кругов и заготовки изделий из фторопласта-4.

При холодном прессовании композиция олигомера с наполнителем или порошкообразный полимер помещаются в пресс-форму, поверхность материала выравнивается без приложения давления, а затем пресс-форма смыкается. Для получения заготовки с максимальной и равномерной плотностью упаковки частиц, отсутствием воздушных включений давление увеличивается ступенчато, с выдержкой на постоянном уровне в течение нескольких минут. Плохое уплотнение порошка приводит к образованию микротрещин, так же как при неравномерном распределении порошка в форме или сложной конфигурации изделия.

8.6. Литье под давлением

Литье под давлением – метод формования изделий из полимерных материалов, заключающийся в нагревании материалов до вязкотекучего состояния и передавливании его в закрытую литьевую форму, где материал приобретает конфигурацию внутренней полости формы и затвердевает. Этим методом получают изделия массой от нескольких граммов до нескольких килограммов с толщиной стенок 1 – 20 мм (чаще 3 – 6 мм). Для осуществления литья под давлением применяют плунжерные или шнековые литьевые машины, схемы представлены на рисунке 46, на которых устанавливают литьевые формы различной конструкции. Пример схемы литьевой формы приведен на рисунке 47.

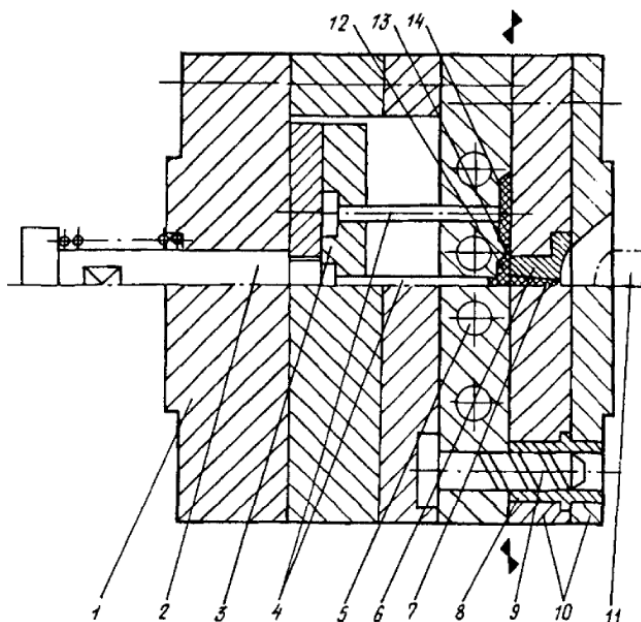


1 – гидроцилиндр механизма смыкания; 2 – поршень гидроцилиндра механизма смыкания; 3 – подвижная плита; 4 – полуформы; 5 – неподвижная плита; 6 – пластикационный цилиндр; 7 – шнек; 8 – загрузочное окно цилиндра пластикации; 9 – бункер; 10 – привод шнека; 11 – корпус гидроцилиндра механизма впрыска; 12 – поршень гидроцилиндра впрыска; 13 – гидроцилиндр шнека; 14 – торпедо-рассекатель потока расплава; 15 – дозатор; 16 – плунжер

Рисунок 45 – Схема литьевой машины со шнековой (а) и плунжерной (б) пластикацией расплава:

Основными технологическими параметрами процессов литья под давлением являются температура расплава T_p , температура формы T_f , давление литья P_l , давление в форме P_f , время выдержки под давлением $t_{впд}$, время охлаждения $t_{охл}$ или время отверждения в форме $t_{отв}$ для термореактивных материалов.

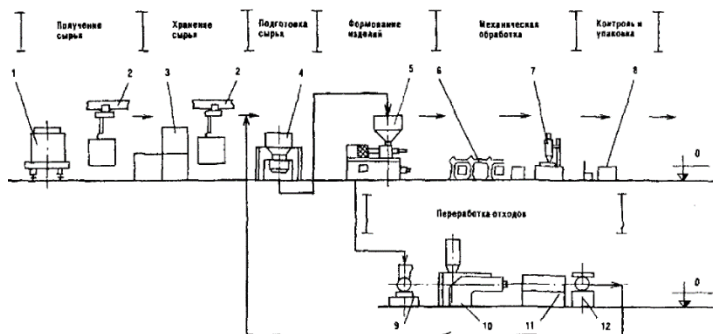
Литьем под давлением перерабатываются как термопластичные, так и термореактивные материалы, но при этом тип материала определяет специфику физико-химических процессов, сопровождающих нагревание и перевод в твердое состояние этих видов пластмасс.



1 – подвижная полуформа; 2 – толкатель; 3 – выталкивающая плита; 4 – выталкиватели; 5 – каналы термостатирования формы; 6 – литниковая втулка; 7 – центральный литник; 8 – центрирующая втулка; 9 – центрирующая колонка; 10 – неподвижная полуформа; 11 – сопло литейной машины; 12 – разводящий литник 13 – впускной литник; 14 – формообразующая полость

Рисунок 46 – Литевая форма:

Технологическая схема процесса приведена на рисунке 48.



1 – вагон (полувагон, цистерна); 2 – подвесная кран-балка; 3 – склад материала; 4 – вакуумная сушилка; 5 – литьевая машина; 6 – транспортер; 7 – станок механической обработки; 8 – стол упаковки; 9 – дробилка; 10 – экструдер; 11 – охлаждающая ванна; 12 – гранулятор
Рисунок 47 – Технологическая схема процесса литья под давлением:

Анализ процесса литья под давлением может быть проведен по следующим составляющим: перевод материала в вязкопластичное состояние → подача его в зону дозирования → накопление расплава → течение расплава в системе «сопло-форма» → течение расплава в каналах формы и формирующей полости → формирование структуры изделия.

9 ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

9.1 Лабораторная работа №1 «Синтез эпоксидной смолы ЭД-20»

Цель работы: синтезировать эпоксидную смолу марки ЭД-20.

Теоретическая часть:

Эпоксидные смолы представляют собой олигомеры или полимеры, содержащие в молекуле эпоксидную группу. Не всякое вещество с эпоксидными группами можно рассматривать как эпоксидную смолу. Основной характерной особенностью эпоксидных смол является их способность в определенных условиях трансформироваться в полимеры сетчатой структуры. Полимерные сетки образуются либо в результате химических реакций эпоксидных групп с полифункциональным веществом, либо за счёт полимеризации эпоксидных групп под влиянием каталитически активных соединений. Полифункциональные вещества в таких случаях принято называть отвердителями (или сшивающими агентами), а каталитические активные вещества-катализаторами отверждения.

Исходными веществами для этого типа полимеров являются эпихлоргидрин и соединения, содержащие подвижный атом водорода (спирты, фенолы, амины). Эпоксисоединения образуются также при обработке надкислотами (надуксусной, надбензойной и др.) низкомолекулярных веществ, содержащих двойные связи, а также полимеров и сополимеров бутадиена. Наиболее распространенным способом синтеза полиэпоксидов является реакция фенолов и, в частности, дифенилпропана с эпихлоргидрином.

Эпоксидные олигомеры и полимеры различной молекулярной массы обладают высокой адгезией к металлам, фарфору, стеклу, пластикам и т. п. Поэтому они широко используются как составные части клеев, цементов, литевых и пропиточных компаундов, покрытий для металла, дерева и других материалов, а также как связующее для стеклопластиков. Для эпоксидных олигомеров характерна способность под влиянием соединений, содержащих активный атом водорода, отверждаться без выделения побочных продуктов.

Наиболее часто применяемыми и, как следствие, наиболее важными являются следующие группы эпоксидных смол:

- эпоксидные смолы на основе бисфенола А;
- эпоксидные смолы на основе ди- и полифенолов;

- амино-эпоксидные смолы;
- циклоалифатические эпоксидные смолы;
- алифатические эпоксидные смолы и моноглицидные соединения;
- олигоуретанэпоксиды;
- галогенсодержащие эпоксидные смолы.

Эпоксидные смолы на основе бисфенола А

Структура таких смол представлена на рисунке 1.

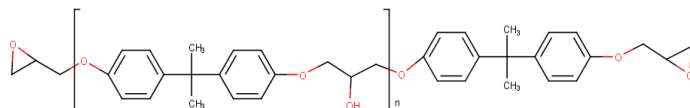
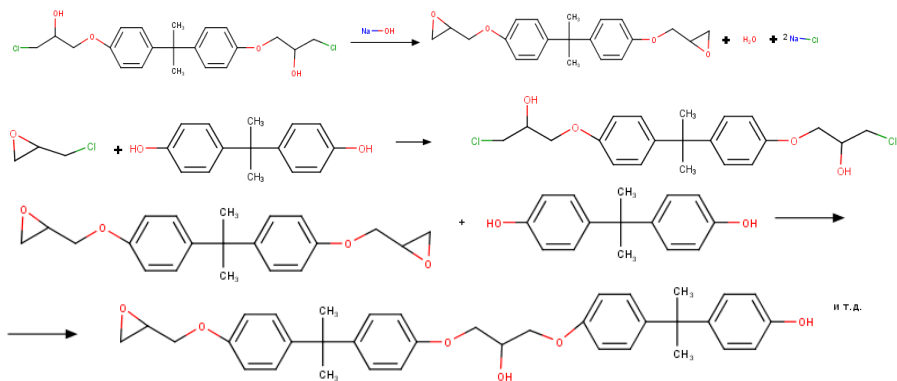


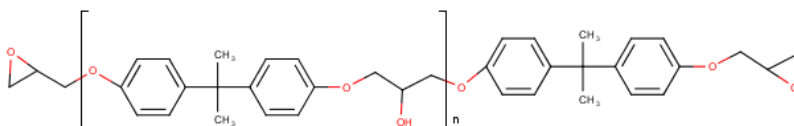
Рисунок 48 – Эпоксидная смола на основе бисфенола А

Взаимодействие эпихлоргидрина с бисфенолом А протекает по схеме:



Присоединение эпихлоргидрина с раскрытием цикла происходит под действием оснований, кислот или солей

Общая формула эпоксидного полимера:



Используемые материалы: дифенилолпропан - 40 г; едкий натр – 15,46 г, эпихлоргидрин – 32,4 г.

Оборудование: четырехгорлая колба на 250 мл с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой и термометром; делительная воронка; воронка Бюхнера; пробирка; металлическая пластинка; фарфоровая чашка; эксикатор; вакуумный насос.

Ход работы:

В четырёхгорлой колбе растворяют 5 г сухого едкого натра в 43,3 мл дистиллированной воды. В приготовленный раствор щелочи вводят при работающей мешалке дифенилолпропан. После его полного растворения в колбу из капельной, воронки медленно вливают эпихлоргидрин. Смесь постепенно, в течение 45 мин, нагревают на водяной бане до 70 °С. Затем в колбу добавляют вторую порцию раствора щелочи (0,73 едкого натра в 6 мл дистиллированной воды) и продолжают нагревание еще 30 мин при 80 °С. После этого вводят в колбу третью порцию раствора щелочи (0,73 г едкого натра в 25 мл дистиллированной воды), повышают температуру реакции до 95 °С и нагревают еще 1 ч. Полученный смолообразный продукт извлекают из колбы, промывают несколько раз в фарфоровой чашке водой, нагретой до 50 °С, до нейтральной реакции промывных вод. Для удаления воды продукт реакции подсушивают под вакуумом в эксикаторе и получают жидкую смесь олигомеров, которую взвешивают, считают выход.

9.2 Лабораторная работа № 2 «Очистка смолы ЭД-20 с помощью ротационного испарителя»

Цель: удаление влаги из смолы, полученной в лабораторной работе № 2 с помощью ротационного испарителя.

Теоретическая часть:

Роторный испаритель (ротационный испаритель) – это устройство для быстрого удаления жидкостей отгонкой их при пониженном давлении. Широко применяется в химических лабораториях для упаривания растворителей из смесей веществ, а также для разделения жидкостей.

Действие роторного испарителя основано на понижении температуры кипения растворителя за счёт создания в его системе пониженного давления при помощи водоструйного или вакуумного насоса. Данный подход позволяет удалять растворитель из раствора при более низкой температуре, избегая побочных реакций, которые могут протекать при нагревании смеси.

Испарение растворителя происходит из тонкой плёнки на внутренней поверхности колбы. За счёт вращения колбы эта поверхность постоянно обновляется, что значительно увеличивает скорость упаривания. Вращением колбы также достигается эффективное перемешивание раствора, снижающее вероятность его выбрасывания из колбы. Нагрев при помощи водяной бани, увеличивает давление пара растворителя и также ускоряет испарение. Скорость вращения и сила нагрева обычно регулируются при помощи элементов управления роторного испарителя.

По мере того, как растворитель испаряется, его пары конденсируются на холодильнике и стекают в колбу-приёмник. Если охлаждение достаточно эффективное, то в приёмнике удаётся собрать практически весь упаренный растворитель. Растворённое вещество при этом остаётся в колбе, из которой происходит упаривание.

Реактивы: Эпоксидная смола ЭД-20

Оборудование: Роторный испаритель (рисунок 2)



1 – обратный холодильник; 2 – сброс вакуума в системе; 3 – колба-приёмник; 4 – двигатель; 5 – круглодонная колба;
6 – водяная баня

Рисунок 49 – Роторный испаритель

Роторный испаритель состоит из стеклянной трубки со шлифом, к которому присоединяется круглодонная колба А, нагреваемая водяной баней В. Двигатель D приводит колбу во вращение, и пары растворителя поступают в обратный холодильник F, где охлаждаются и конденсируются, стекая в колбу-приёмник G. Части роторного испарителя могут дополнительно закрепляться при помощи штатива Д и лапки Е. Для быстрого сброса вакуума в системе предусмотрен кран, который также часто применяется для впуска в систему инертного газа (аргона или азота).

Ход работы:

Смолу набирают в круглодонную колбу предварительно подогрев.

Через переходник присоединяют круглодонную колбу к роторному испарителю, затем набирают дистиллированную воду для водяной бани.

Устанавливают температуру 80 – 85°C и включают установку.

По мере удаления влаги из смолы, смола будет менять цвет на белый, затем на бесцветный (прозрачный).

При достижении прозрачности смолы установку выключают. Смолу охлаждают при комнатной температуре и приступают к определению эпоксидных групп.

9.3 Лабораторная работа № 3 «Анализ количества эпоксидных групп»

Цель работы: определить содержание эпоксидных групп в эпоксидной смоле, полученной в ходе выполнения 1 лабораторной работы.

Теоретическая часть:

В связи с всё возрастающим значением, которое приобретают в настоящее время во всех областях промышленности и новой техники эпоксидные смолы, возникает острая необходимость разработки быстрых, точных и объективных методов их анализа.

Основными показателями качества эпоксидных олигомеров, обязательно фигурирующих в технических паспортах и документах на поставляемые смолы, являются вязкость и *содержание эпоксидных групп*.

Определение содержания эпоксидных групп играет важную роль при разработке и модификации новых эпоксидных связующих, поскольку именно они определяют необходимое количество отвердителей и модификаторов и характеризуют молекулярную массу эпоксиолигомеров.

Существует прямой и обратный метод определения количества эпоксидных групп. В настоящей работе описывается обратный метод.

Реактивы: Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, х.ч. или ч.д.а.; натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, х.ч. или ч.д.а., 0.1 н. раствор; ацетон по ГОСТ 2603—71, ч.д.а. (ацетоновый раствор соляной кислоты готовят смешением 1 мл соляной кислоты с 40 мл ацетона, раствор годен в течение 8 ч); метиловый красный (индикатор) по ГОСТ 5853—51, 0,1% спиртовой раствор; натрий азотнокислый по ГОСТ 4217—77, ч.д.а.. насыщенный раствор.

Оборудование: коническая колба, пипетка, бюретка.

Ход работы:

Подготовка к анализу:

1. Пробы для анализа и для установления титра растворов взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г.

2. Эквивалентную точку при установке титра раствора титранта определяют тем же методом, которым определяют содержание эпоксидных групп.

Сущность обратного метода состоит в титровании раствором щелочи или азотнокислого серебра избытка соляной кислоты в ацетоновом растворе после реакции с эпоксидным соединением. Конечную точку при кислотно-основном титровании определяют с помощью метилового красного, а при аргентометрическом титровании потенциометрическим методом.

Проведение анализа:

Кислотно-основное титрование. В коническую колбу вместимостью 100 мл вносят 0.1 – 0.5 г анализируемого продукта и растворяют в 5 мл ацетона. Пипеткой прибавляют 10 мл ацетонового раствора соляной кислоты. Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 30 мин. В колбу вносят 2—3 капли метилового красного и титруют содержимое 0.1 н. раствором гидроокиси натрия до исчезновения красной окраски.

Параллельно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с теми же реактивами, но без анализируемого продукта.

Обработка результатов.

Массовую долю эпоксидных групп (X) в процентах при обратном методе определения вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_3 - V_2) \cdot 0.0043 \cdot 100}{m},$$

где V_2 – объем точно 0.1 н. гидроокиси натрия, израсходованного на титрование пробы анализируемого продукта, мл;

V_3 – объем точно 0,1 н. раствор, . гидроокиси натрия, израсходованного на титрование в контрольном опыте, мл.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0.25% при доверительной вероятности $P=0.95$.

Эпоксидный эквивалент (масса вещества, которая содержит 1 моль эпоксигруппы) (X_1) в г/моль вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{1000 \cdot m}{V_4 \cdot N}$$

или

$$X_1 = \frac{43 \cdot 100}{X},$$

где V_4 —объём титранта, равный ($V - V_1$) или ($V_3 - V_2$), мл;

N — нормальность раствора титранта;

X — массовая доля эпоксидных групп, %.

Если температура раствора реагента в ледяной уксусной кислоте при установке титра (t_1) отличается от его температуры при проведении анализа (t) более чем на 5°C , учитывают поправочный коэффициент на изменение объема, равный $1 - \frac{t - t_1}{1000}$.

Пример:

$$X_1 = \frac{(V - V_1) \left(1 - \frac{t - t_1}{1000}\right) \cdot 0.0043 \cdot 100}{m}$$

Результаты анализа записывают в протокол, который должен содержать следующие данные:

- а) наименование определяемого показателя;
- б) наименование и марку смолы с обозначением нормативно-технического документа;
- в) условия проведения анализа;
- г) результаты параллельных определений, среднее арифметическое значение;
- д) дату анализа;
- е) обозначение настоящего стандарта.

9.4 Лабораторная работа № 4 «Определение живучести связующего»

Цель работы: определить время живучести связующего.

Теоретическая часть:

Отверждением называют необратимое превращение жидких реакционноспособных олигомеров (или их смесей с необходимыми компонентами) в твердые, нерастворимые, неплавкие трехмерные

полимеры. Отверждение является основной стадией технологических процессов получения различных реактопластов, герметиков, компаундов, клеев, лакокрасочных покрытий и др.

Отверждение происходит в результате химического взаимодействия функциональных групп олигомеров между собой или со специально добавляемыми реагентами — отвердителями. Механизм отверждения зависит от строения олигомеров и отвердителей, условий процесса и может быть полимеризационным, поликонденсационным или смешанным.

Отверждение включает две стадии. На первой происходит потеря смесью растворимости и текучести вследствие образования трехмерной сетки макромолекул. Момент, когда система теряет текучесть и переходит из жидкого в студнеобразное состояние, называется точкой *гелеобразования*. Время после добавления отвердителя, в течение которого смеси сохраняют текучесть и способность к переработке, называют жизнеспособности (живучести). Жизнеспособность обычно снижается при повышении температуры и содержания отвердителя. Кинетика отверждения и роста вязкости смеси на начальной стадии зависит от механизма отверждения: при отверждении по механизму полимеризации в начальной стадии процесса наблюдается длительный индукционный период, при котором вязкость существенно не изменяется. При отверждении по механизму поликонденсации индукционного периода нет и вязкость с момента введения отвердителя до точки гелеобразования непрерывно возрастает.

На второй стадии отверждения происходит окончательное структурирование системы. Скорость отверждения после точки гелеобразования постепенно снижается вследствие истощения функциональных групп и резкого торможения диффузионных процессов, снижения сегментальной подвижности отверждаемого полимера.

Кинетика отверждения существенно зависит от температуры. Для полного отверждения необходимо, чтобы температура была выше температуры стеклования предельно отвержденного полимера. Температура отверждения зависит от экзотермичности реакций. Как правило, высокая экзотермичность реакций отверждения затрудняет достижение оптимальной температуры, приводит к местным перегревам материала, что обуславливает его структурную неоднородность, появление в изделиях внутренних напряжений, а следовательно, ухудшение их качества.

Используемые материалы: Эпоксидное связующее ЭДИ

Оборудование: Электрическая плитка, металлическая пластина, терморегулятор

Ход работы:

Определение проводят следующим образом: берем каплю смолы, помещаем иглой (1) на нагретую поверхность (2) $120 \pm ^\circ\text{C}$, затем иголку окунаем в каплю смолы и плавным движением поднимаем иголку. Метод проводим до тех пор, пока при поднимании иглы не будет появляться нить. Проводят 3 параллельных опыта.



1 – игла, 2 – подогреваемая поверхность, 3 – образец смолы
Рисунок 50 – Методическое определение живучести образца:

9.5 Лабораторная работа № 5 «Изготовление однонаправленного стеклопластика на основе связующего горячего отверждения»

Цель работы: в лабораторных условиях изготовить образцы однонаправленного стеклопластика на основе связующего ЭДИ

Теоретическая часть:

Основными составными частями стеклопластика любой марки являются: упрочняющий (армирующий) стекловолоконистый наполнитель и связующее – смола, подобранная с учёта их совместной работы в материале.

Существует большое количество армирующих наполнителей органической (сверхвысокоориентированный полиэтилен, поливиниловый спирт, полиамиды, полиимиды) и неорганической (силикатные, углеродные, базальтовые) природы. Наиболее распространенными являются стеклянные волокна. Это обусловлено их дешевизной, универсальностью свойств (низкая плотность, высокая химическая и температуростойкость).

Следует отметить, что каждый вид стеклянного волокна имеет свою отличительную характеристику, на основе которой могут быть получены слоистые пластики различных физических свойств и различной стоимости.

В качестве связующего применяют: полиэфирные, эпоксидные, эпоксидно-фенольные, модифицированные фенольные смолы (для прессования при низком и высоком давлении), кремнеорганические смолы в модифицированном и не модифицированном виде, фенольно-фурфурольные и меламиновые смолы. Выбор смолы определяется конкретными требованиями к материалу.

Так при одном и том же упрочняющем стекловолоконистом наполнителе модифицированные кремнеорганические смолы обеспечивают получение материала с большей термостойкостью и лучшими диэлектрическими свойствами, чем фенольные смолы, а эпоксидно-фенольные смолы обеспечивают получение более высокопрочного стеклопластика, чем полиэфирные смолы. Правильный выбор основных составляющих стеклопластика и технологии их переработки в изделия может обеспечить получение стеклопластика с заданными свойствами, требуемыми для решения разнообразных задач многочисленных отраслей техники и народного хозяйства.

Используемые материалы: эпоксидная смола ЭД-20, отвердитель изометилтетрагидрофталевый ангидрид, ускоритель полимеризации УП-606/2, стеклоровинг, антиадгезив, ацетон, вата.

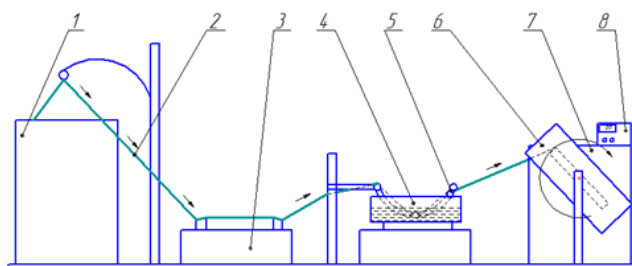
Оборудование: установка для намотки образцов стеклопластика, пресс-форма, магнитная мешалка с подогревом, сушильный шкаф, пластиковые одноразовые стаканы, кисть.

Ход работы:

Таблица 4 – Рецепт эпоксиангидридного связующего

Содержание компонентов, % масс	Масса, %
Эпоксидная смола ЭД - 22	56,7
Изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА)	42,50
Тридектиламинометилфенол (УП-606/2)	0,80

В стакан емкостью 500 мл взвешивают 56,7 г смолы ЭД-20 и 42,5 г отвердителя изометилтетрагидрофталевый ангидрида. Затем стакан ставят в термошкаф, нагретый до 50 °С на 30 минут. После добавляют 0,8 г ускорителя полимеризации УП-606/2 и перемешивают на магнитной мешалке при температуре 50 - 60 °С в течение 30 минут. Приготовленное связующее, помещают в ванну для пропитки на установку для намотки образцов, изображенной на рисунке 4.



- 1 – бобина с ровингом; 2 – ровинг; 3 – электронагреватель для отжига замасливателя; 4 – ванна со связующим; 5 – отжимные валки; 6 – пресс-форма для укладки ровинга; 7 – электропривод пресс-формы для укладки ровинга; 8 – счетчик оборотов пресс-формы

Рисунок 51 – Установка для намотки образцов

Процесс изготовления образцов заключается в следующем: из бобины 1 отматывается стеклоровинг 2, который поступает на поверхность электронагревателя для отжига замасливателя 3, предварительно разогретой до 300 °С, далее обожженный ровинг поступает в подогреваемую (50 – 60 °С) ванну со связующим 4 для пропитки, излишки связующего отжимаются валками 5, пропитанный ровинг укладывается на пресс-форму 6, приводимую в движение электроприводом 7. По достижении заданного числа оборотов (150), контролируемых счетчиком 8, электропривод 7 отключается. Далее пресс-форму вынимают из установки и запрессовывают. Уложенный и пропитанный связующим ровинг зажимают пластинами до фиксированного размера, этим придают образцу заданные фиксированные размеры. После запрессовки пресс-форму помещают в термостат, разогретый до 150 °С на 2 часа. После термостатирования разбирают пресс-форму и извлекали образцы. Затем, полученные образцы помещают в термощкаф при температуре 145 °С на 4 часа и охлаждают со шкафом.

9.6 Лабораторная работа № 6. «Механические испытания образцов однонаправленного стеклопластика»

Материалы: образцы однонаправленного стеклопластика.

Оборудование: разрывная машина Р-0,5, штангенциркуль

Ход работы:

Разрывная машина Р-0,5 оснащается оснасткой для растяжения образцов. Образец фиксируют и подвергают нагружению со скоростью 10 мм/мин. Регистрируют силу и деформацию при разрушении образца. Проводят 5 параллельных испытаний. Далее рассчитывают прочностные показатели материала по формулам:

$$\text{Прочность при растяжении:} \quad \sigma_{pm} = \frac{F_{pm}}{A_0} \quad (1)$$

$$\text{Прочность при разрыве:} \quad \sigma_{pp} = \frac{F_{pp}}{A_0} \quad (2)$$

$$\text{Предел текучести при растяжении:} \quad \sigma_{pt} = \frac{F_{pm}}{A_0} \quad (3)$$

$$\text{Условный предел текучести:} \quad \sigma_{pty} = \frac{F_{pty}}{A_0} \quad (4)$$

где F_{pm} – максимальная нагрузка при испытании на растяжение, Н;

F_{pp} – нагрузка, при которой образец разрушился, Н;

F_{pm} – растягивающая нагрузка при достижении предела текучести, Н;

F_{pty} – растягивающая нагрузка при достижении условного предела текучести, Н;

A_0 – начальное поперечное сечение образца,

Относительное удлинение при максимальной нагрузке:

$$\varepsilon_{pm} = \frac{\Delta l_{cm}}{l_0} \cdot 100\% \quad (5)$$

Относительное удлинение при разрушении:

$$\varepsilon_{pt} = \frac{\Delta l_{ct}}{l_0} \cdot 100\% \quad (6)$$

Относительное удлинение при пределе текучести:

$$\varepsilon_{pt} = \frac{\Delta l_{ct}}{l_0} \cdot 100\% \quad (7)$$

где Δl_{cm} – изменение расчетной длины образца в момент достижения максимальной нагрузки, мм;

Δl_{cp} – изменение расчетной длины образца в момент разрыва, мм;

Δl_{ct} – изменение расчетной длины образца в момент достижения предела текучести, мм;

l_0 – начальная расчетная длина образца, мм.

Разрывная машина Р-0,5 оснащается оснасткой для испытания образцов на трехточечный изгиб. Испытуемый образец помещают на две призмы, расстояние между вершинами которых 60 мм. Нагружают образец постоянной нагрузкой через призму, прикрепленную к подвижной траверсе машины, со скоростью движения 10 мм/мин до разрушения образца. Регистрируют силу и деформацию при разрушении образца. Проводят 5 параллельных испытаний. Далее рассчитывают прочностные показатели материала по формулам:

модуль упругости:

$$E_n^u = \frac{\Delta F l^3}{4bh^3 \Delta w} \quad (8)$$

где ΔF – приращение нагрузки, МН;

l – расстояние между опорами, мм;

b, h – ширина и высота образца, мм;

Δw – приращение прогиба в середине образца, мм, соответствующее изменению нагрузки на ΔF .

предел прочности:

$$\sigma = \frac{3}{2} \cdot P \cdot \frac{L}{b \cdot h^2} \quad (9)$$

где P – разрушающая нагрузка, Н;

L – расстояние между вершинами призм, мм (60 мм);

b – ширина образца, мм;
 h – толщина образца, мм.

Полученные результаты подвергают математической обработке.

9.7 Лабораторная работа № 7 «Определение степени наполнения методом сжигания»

Цель работы: определить степень наполнения образцов стеклопластика.

Сущность метода заключается в том, что образец взвешивают, потом сжигают при заданной температуре, затем взвешивают повторно и определяют содержание стекловолокна и наполнителя нахождением разницы между его массой до и после сжигания.

Материалы: образцы однонаправленного стеклопластика.

Оборудование:

1. Весы аналитические с точностью измерения до 0,1 мг.
2. Фарфоровые тигли, 3 шт.
3. Муфельная печь, способная поддерживать заданную температуру в пределах $\pm 20^\circ\text{C}$.
4. Эксикатор, содержащий осушитель.

Ход работы:

Для измерения степени наполнения необходимо взять предварительно взвешенный образец композиции и поместить его в печь для сжигания. Сжигание проводится до полного испарения связующего при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 6 часов. Затем образец извлекается из печи и повторно взвешивается. Полученные результаты занести в таблицу 2.

Таблица 5 – Полученные результаты

Номер	Масса тигля с образцом, г		Масса пустого тигля, г
	До обжига	После обжига	
База			
1			
2			

Степень наполнения можно определить по формуле 1:

$$X = \frac{M_1 - M_2}{M_1 - M} \cdot 100 \% ; \quad (1)$$

где M_1 – масса тигля и образца до сжигания, г;
 M_2 – масса тигля и образца после сжигания, г;
 M – масса пустого тигля, г.

9.8 Лабораторная работа № 8 «Математическая обработка результатов»

Данные физических или химических измерений неизбежно включают некоторые ошибки, или погрешности.

Определение величины случайной ошибки:

Среднее отклонение

Если известно истинное значение некоторой величины, то ошибку отдельного измерения можно определить просто как разность между его результатом и истинным значением. Однако, как обсуждалось выше, истинное значение величины можно оценить лишь по арифметическому среднему из измеряемых значений; поэтому имеется возможность определить лишь отклонение каждого измеряемого значения от этого среднего ($D = |X_i - \bar{X}|$). Если усреднить отклонения всех измеряемых значений, получится еще одно выражение точности результата — среднее отклонение D , часто называемое средней ошибкой. Таким образом, при наличии N измеряемых значений X имеем:

$$\bar{D} = \frac{\sum |X_i - \bar{X}|}{N} \quad (1)$$

Стандартное отклонение

Точность результата измерений чаще всего выражают с помощью стандартного отклонения s , которое представляет собой квадратный корень из второго момента распределения относительно среднего значения. Такое определение величины s основано на анализе кривой распределения ошибок, показанной выше, и, следовательно, на более реалистическом подходе к установлению меры

точности результатов измерений. Можно показать, что при случайном распределении ошибок (или, правильнее сказать, отклонений) одно стандартное отклонение s указывает границы выше и ниже среднего арифметического значения, в которых заключено 68,26% вероятности обнаружить результат любого измерения. Стандартное отклонение вычисляется по формулам:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}} = \sqrt{\frac{(\sum X_i^2) - [(\sum X_i)^2 / N]}{N - 1}} \quad (2)$$

Возвращаясь к изображенному выше графику, можно пояснить смысл величины s следующим образом. В достаточно большой серии измерений 68,26% результатов характеризуются отклонением от среднего значения, не превышающим ± 1 стандартного отклонения (площадь под кривой между точками $\pm 1s$ составляет 68,26% общей площади). Далее, 95,46% измерений характеризуются отклонениями, не превышающими $\pm 2s$; 99,73% — отклонениями, не превышающими $\pm 3s$. Квадрат стандартного отклонения s^2 называется дисперсией распределения; дисперсия является основной мерой отклонения, а также еще одним способом выражения прецизионности измерений; понятие дисперсии, однако, применяется, реже, чем s , поскольку дисперсия измеряется в единицах, соответствующих квадратам единиц измеряемых величин.

Следующий пример показывает, как вычисляется стандартное отклонение:

X	X ²
26,2	686,44
26,0	676,00
27,5	756,25
25,6	655,36
25,2	635,04
24,9	620,01
-----	-----
$\sum X = 155,4$	$\sum X^2 = 4029,10$

$$\text{Среднее значение} = \frac{155,4}{6} = 25,9,$$

$$(\sum X)^2 = 155,4^2 = 24149,16,$$

$$S = \sqrt{\frac{4029,10 - (24149,16/6)}{5}} = \sqrt{0,848} = 0,92$$

Это стандартное отклонение является выражением точности метода (оно характеризует разброс результатов). Как указано выше, оно определяет пределы ($\pm s$), в которых заключено 68% вероятности обнаружить результат каждого следующего измерения. Не следует отождествлять его со стандартным отклонением среднего арифметического измеряемых значений (s_m). Результат измерений часто записывают, указывая среднее арифметическое $\pm$ стандартное отклонение (в нашем примере, $25,9 \pm 0,9$); однако правильное указывать точное значение измеряемой величины как среднее арифметическое $\pm$ стандартное отклонение этого среднего, s_m , вычисленное по формуле;

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{(\sum X_i^2) - [(\sum X_i)^2 / N]}{N-1}}. \quad (3)$$

$$\text{Среднее значение} = \frac{155,4}{6} = 25,9,$$

$$(\sum X)^2 = 155,4^2 = 24149,16,$$

$$S = \sqrt{\frac{4029,10 - (24149,16/6)}{5}} = \sqrt{0,848} = 0,92.$$

$$s_m = \frac{S}{\sqrt{N}}, \quad (4)$$

где N — число измерений (s_m называется также стандартной ошибкой).

Величина s_m дает пределы ($\pm s_m$), в которых заключено 68 % вероятности обнаружить истинное значение измеряемой величины. Таким образом, в рассматриваемом выше примере результат измерений следует записать как $25,9 \pm 0,92/\sqrt{6} = 25,9 \pm 0,376$, или, после округления до правильного числа значащих цифр, как $25,9 \pm 0,4$.

Можно сказать, что результат $25,9 \pm 0,4$ включает истинное значение измеряемой величины с 68 %-ной надежностью; значения $(25,9 + 0,4)$ и $(25,9 - 0,4)$ называются пределами доверительности среднего значения, а 68 % — доверительный уровень, или коэффициент (в данном примере он указан для одного стандартного отклонения; для $2 s_m$ доверительный уровень равен 95,46 % и т. д.). Иными словами, в 68% случаев измеряемое значение X окажется в пределах между 25,5 и 26,3. Обычно принято использовать 2 стандартные ошибки $(25,9 \pm 0,8)$ для определения границ приемлемости данных (за этими пределами останется менее 5% вероятности обнаружить истинное значение измеряемой величины); поэтому, если в серии измерений получен результат, отличающийся от среднего на 3 s , его отбрасывают как маловероятный (1 шанс на 370). Другие критерии для отбрасывания маловероятных результатов описаны ниже.

t-Распределение

Когда число измерений невелико ($N < 30$), значения величины s претерпевают значительные флуктуации и распределение результатов уже не подчиняется стандартному, нормальному закону Гаусса. Чтобы в таких случаях вычислить пределы доверительности для произвольной вероятности (не только 1s, 2s и т. д.), применяют так называемые t -значения, которые являются поправочными коэффициентами, вводимыми в величину s -значения определяются из так называемого t -распределения Стьюдента (иногда оно называется также распределением Госсета) (см. таблицу 3).

Таблица 6 — t — значения распределения Стьюдента

Число степеней свободы (N-1)	Доверительные уровни (надежности)		
	90%	95%	99%
1	6,314	12,706	63,657
2	2,920	4,303	9,925
3	2,353	3,182	5,841
4	2,132	2,776	4,604
5	2,015	2,571	4,032
6	1,943	2,447	3,707
7	1,895	2,365	3,499
8	1,860	2,306	3,355
9	1,833	2,262	3,250
10	1,812	2,228	3,169
11	1,796	2,201	3,106
12	1,782	2,179	3,055
13	1,771	2,160	3,012

Число степеней свободы (N-1)	Доверительные уровни (надежности)		
	90%	95%	99%
14	1,761	2,145	2,977
15	1,753	2,131	2,947
20	1,725	2,086	2,845
25	1,708	2,060	2,787
30	1,697	2,042	2,750
50	1,678	2,009	2,678
100	1,660	1,984	2,626
∞	1,645	1,960	2,576

Распределение Стьюдента подобно нормальному (гауссову) распределению, однако оно несколько шире (что соответствует повышенной вероятности в области крыльев и несколько пониженной в центре распределения). В таблице приведены t-значения распределения Стьюдента для различных доверительных уровней (пределов значимости) и степеней свободы распределения ($N - 1$), где N – число измерений данной серии.

Пользуясь данными этой таблицы, находим, что в приведенном выше примере 95 % вероятности обнаружить истинное значение измеряемой величины находится в пределах:

$$25,9 \pm (0,376 \cdot 2,571) = 25,9 \pm 1,0.$$

Отбрасывание маловероятных данных

В тех случаях, когда в серии результатов измерений одно значение существенно отличается от всех остальных или от среднего значения, необходимо принять решение, следует ли вообще учитывать это аномальное значение или отбросить его как маловероятное. Для принятия такого решения не существует единого, общепринятого критерия, и можно воспользоваться на выбор одним из следующих методов.

Метод «четырёх D»

В этом методе используется введенное выше понятие о среднем отклонении D . Не учитывая сомнительный результат измерения, вычисляют по остальным результатам данной серии измерений новое среднее значение и новое среднее отклонение. Если результат сомнительного измерения отличается от нового среднего значения более чем на четыре новых средних отклонения, его отбрасывают как маловероятное. В приведенном выше примере

можно подвергнуть такой проверке значение 27,5. Среднее из пяти остающихся значений равно 25,6, а новое среднее отклонение $D = 0,4$. Проверяемое значение (27,5) отличается от нового среднего на 1,9, что превышает 4 D , и, следовательно, в соответствии с рассматриваемым критерием, должно быть отброшено. При достаточно большом числе данных ($N > 30$) метод обеспечивает приблизительно 99%-ную вероятность того, что отбрасывание подозрительного значения оправдано и что оно, скорее всего, обусловлено не просто случайными ошибками.

Столь высокий доверительный уровень (99 %) нередко совсем не обязателен. Если ограничиться 2,5 D , вероятность оправданного отбрасывания результата, который отклоняется от среднего на большую величину, составляет около 20: 1; этого вполне достаточно для большинства случаев, когда экспериментальная ошибка равна ~5%. В нашем примере сомнительный результат, 27,5, конечно, следовало бы отбросить и на основании критерия «2,5 D », так как 1,9 намного больше, чем 2,5-0,4.

Использование t-значений

Этот метод основан на рассмотрении стандартного отклонения. Если в рассматриваемом выше примере снова подвергнуть проверке значение 27,5, то для пяти оставшихся значений среднее равно 25,6, а стандартное отклонение $s = 0,5$. При $N = 5$ (и, следовательно, $N - 1 = 4$) поправочный коэффициент $t = 2,776$ (если требуется 95 %-ный доверительный уровень), и любой результат, выходящий за пределы $25,6 + (0,5 \cdot 2,776) = 25,6 \pm 1,4$, можно отбросить как маловероятный. Значение 27,5 выходит за эти пределы, так что его отбрасывание оправдано и с точки зрения этого критерия (при 95 %-ном доверительном уровне).

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1968. – 536 с.
2. Брадыхин, Е.А. Технология пластических масс, изд. 2-е, пер. и доп., Л., Химия, 1976 – 352 стр.
3. Сутягин, В. М. Общая химическая технология полимеров : учебное пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков. — 5-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 208 с. — ISBN 978-5-8114-4991-0. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/130193> (дата обращения: 07.06.2022). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
4. Бортников, В.Г. Основы технологии переработки пластических масс: учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1983. – 304 с.
5. Власов, С.В. Основы технологии переработки пластмасс: Учебник для вузов/ С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
6. Торнер, Р.В. Оборудование заводов по переработке пластмасс / Р.В. Торнер, М.С. Акутин – М.: Химия, 1986. – 400 с.
7. Тадмор, З. Теоретические основы переработки полимеров: Пер. с англ. / З. Тадмор, К. Гогос / Под ред. Р.В. Торнера – М.: Химия, 1984. – 627 с.
8. Шляпинтах, В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров – М.: Химия, 1979. – 344 с.
9. Моисеев, Ю.В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах / Ю.В. Моисеев, Г.Е. Заиков – М.: Химия, 1979. – 288 с.
10. Симонов-Емельянов, И.Д. Принципы создания композиционных материалов: Учебное пособие / И.Д. Симонов-Емельянов, В.Н. Кулезнев – М.: МИХМ, 1987. – 85 с.
11. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров – М.: Химия, 1977. – 304 с.
12. Берлин, А.А. Принципы создания полимерных композиционных материалов / А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян, Н.С. Ениколопов – М.: Химия, 1977. – 304 с.
13. Ким, В.С. Диспергирование и смещение в процессе переработки пластмасс / В.С. Ким, В.В. Скачков – М.: Химия, 1988. – 237 с.
14. Ван-Кревелен, Д. Свойства и химическое строение полимеров – М.: Химия, 1976. – 414 с.

15. Басов, Н.И. Расчет и конструирование оборудования по переработке полимерных материалов / Н.И. Басов, Ю.В. Казанков, В.А. Любартрович – М.: Химия, 1986. – 488 с.

16. Колерт, К. Интенсификация процессов каландрования полимеров / К.Колерт, А.М. Воскресенский, В.Н. Красовский, Э.О. Регер – Л.:Химия, 1991. – 224 с.

17. Гуль, В.Е. Основы переработки пластмасс / В.Е. Гуль, М.С. Акутин – М.: Химия, 1985. С. 141 – 223.

18. Бернхард, Э. Переработка термопластичных материалов / Под оед. Г.В. Виноградова – М.: Химия, 1962. С. 171 – 348.

19. Власов, С.В. Основы технологии переработки пластмасс: Учебник для вузов / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др. – М.: Химия, 2004. – 600 с.

Учебное пособие

Ожогин Андрей Викторович
Корабельников Дмитрий Валерьевич
Ленский Максим Александрович
Легаев Александр Иванович
Волкова Наталья Николаевна

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие
по дисциплине «Теоретические основы переработки полимерных
материалов» для студентов специальности 18.05.01 «Химическая
технология энергонасыщенных материалов и изделий» специализации
«Химическая технология полимерных композиций»

Издано в авторской редакции

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Алтайский государственный
технический университет им. И.И. Ползунова»,
656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46

Оригинал-макет подготовлен на кафедре
ХТЭМИ БТИ АлтГТУ

[В начало](#)