Ирмухаметова Г.С.

Основы технологии полимерных композиционных материалов

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ

Ирмухаметова Г.С.

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие для студентов специальности
«Химическая технология органических веществ»

Алматы
«Қазақ университеті»
2016

Аннотация

В учебном пособии освещаются такие темы как классификация, общие особенности структуры и свойства, теоретические основы получения и типы используемых связующих, наполнителей и добавок, основные технологические свойства и основные технологии получения полимерных композиционных материалов. Приведены контрольные вопросы на закрепление материала и описание лабораторных работ по основам технологии получения полимерных композиционных материалов.

В лабораторных работах представлены методики определения физико-механических свойств полимерных материалов, получение и характеристика слоистых, волокнистых и дисперсно наполненных материалов на основе полимерных смол.

Учебное пособие рекомендовано для студентов 3-4 курсов, обучающихся по специальностям «5В072100 - Химическая технология органических веществ», «5В060600 - Химия», и магистрантов специальности «6М072100 - Химическая технология органических веществ» и изучающих дисциплины по получению и переработке полимерных материалов.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 3
1 Классификация полимерных композиционных материалов (ПКМ), общие особенности структуры и свойств. 5
2 Матрицы для полимерных композиционных материалов (ПКМ) 12
2.1. Термопластичные пластмассы 13
2.2 Термореактивные пластмассы 14
2.3 Эластомеры 25
3 Наполнители, используемые при получении ПКМ 25
3.1 Основные характеристики дисперсных наполнителей 30
4 Добавки, применяемые для получения ПКМ 36
5 Теоретические основы получения ПКМ. 42
5.1 Смешение 42
5.2 Влияние фазовой структуры ПКМ на их свойства 43
5.2.1 Граница раздела 44
5.2.2 Межфазная связь 46
5.3 Виды и способы пластификации ПКМ. 49
5.3.1 Виды пластификации 50
5.3.2 Термодинамический аспект пластификации 53
5.3.3 Механизмы и эффективность пластифицирующего действия 53
6 Основные технологические свойства пластмасс. Из Шварца 61
7 Технология получения ПКМ 69
7.1 Технология процесса смешения 69
7.2 Измельчение и гранулирование 74
7.3 Технология введения наполнителя 76
7.4 Технология пластификации 78
7.5 Хранение и транспортировка 83
8 Способы формования ПКМ 87
8.1 Экструзия 87
8.2 Литье под давлением 99
8.3 Формование в прессформах 110
8.4 Сварка 111
8.5 Склеивание 111
8.6 Ориентационная вытяжка 114
ОПИСАНИЕ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ» 119
Лабораторная работа 1 119
Лабораторная работа 2 121
Лабораторная работа 3 123
Лабораторная работа 4 125
Лабораторная работа 5 128
Лабораторная работа 6 129
Лабораторная работа 7 130
Лабораторная работа 8 131
Вопросы рубежного контроля 132

Экзаменационные вопросы 136
Список литературы 137

ВВЕДЕНИЕ

С древнейших времен было известно то, что малые добавки волокна значительно увеличивают прочность и вязкость хрупких материалов. Во времена египетского рабства евреи добавляли солому в кирпичи, чтобы они были прочнее и не растрескивались при сушке на жарком солнце. Подобные технологии существовали у многих народов. Инки использовали растительные волокна при изготовлении керамики, а английские строители до недавнего времени добавляли в штукатурку немного волоса.

Еще в Древнем Египте люди использовали строительные материал, который содержал намного больший процент волокон, чем египетские кирпичи. Оболочки для египетских мумий делали из пропитанных смолой кусков ткани или папируса. Подобный материал (папье-маше) был очень популярен до середины 20 века, только вместо папируса используются куски бумаги. Из папье-маше делали рекламные макеты, игрушки, мебель.

В настоящее время существует очень большая группа материалов в которых успешно сочетаются свойства разнородных материалов. Так, очень часто в качестве строительного материала для изготовления мебели и других изделий используют композиционный материал – древесно-стружечные плиты (ДСП), состоящие из матрицы (синтетические смолы) и наполнителя (древесные стружки и опилки). При этом использование кождого компонента по отдельности, с обеспечением всех требуемых свойств, при производстве мебели не возможно. Или хорошо всем известный и распространенный композит в строительстве – железобетон. Сочетание бетона и железных прутьев позволяет создать материал, из которого сооружают конструкции (пролеты мостов, балки и т.п.), которые выдерживают большие нагрузки, вызывающие растрескивание обычного бетона.

Благодаря соединению двух разнородных матералов и сочетанию их свойств в одном композиционном материале, многие композиты превосходят традиционные материалы и сплавы по своим механическим свойствам и в то же время они легче. Использование композитов обычно позволяет уменьшить массу конструкции при сохранении или улучшении ее механических характеристик.

В настоящем учебном пособии будут рассмотрены композиты, в которых матрицей служат полимеры, так называемые полимерные композиционные материалы (ПКМ), которые являются одним из самых многочисленных и разнообразных видов материалов, а их применение в различных областях дает значительный экономический эффект.

1 КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (ПКМ), ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Композиционные материалы (композиты) – многокомпонентные материалы, состоящие, как правило, из пластичной основы (матрицы), армированной наполнителями, обладающими высокой прочностью, жесткостью и т.д. Между ними создается адгезионное или аутогезионное взаимодействие, которое обеспечивает монолитность материала. Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих. Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя, получают широкий спектр материалов с требуемым набором свойств.

Компонентами композитов могут быть самые разнообразные материалы – металлы, керамика, стекла, пластмассы, углерод и т.п. Так же существуют многокомпонентные композиционные материалы, в которых в одном материале сочетаются несколько матриц – полиматричные, или разные наполнители – гибридные. Наполнитель определяет прочность, жесткость и деформируемость материала, а матрица обеспечивает монолитность материала, передачу напряжения в наполнителе и стойкость к различным внtшним воздействиям. По своей природе матрица может быть *углеродной, керамической и металлической.* При создании, например, полимерных композитов используют полимерную матрицу. Наполнитель обычно представлен в виде волокон, листов или дисперсных частиц, которые обладают значительно более высокими физико-механическими свойствами по сравнению с полимерной матрицей.

Микроструктура остальных классов композиционных материалов характеризуется тем, что матрицу наполняют частицами армирующего вещества, а различаются они размерами частиц. В композитах, упрочненных частицами, их размер больше 1 мкм, а содержание составляет 20–25% (по объему), тогда как дисперсноупрочненные композиты включают в себя от 1 до 15% (по объему) частиц размером от 0,01 до 0,1 мкм. Размеры частиц, входящих в состав нанокомпозитов – нового класса композиционных материалов – еще меньше и составляют 10–100 нм.

В свете данного нами определения к ПКМ можно отнести:

1) наполненные полимеры, содержащие дисперсные или волокнистые минеральные и органические наполнители (мел, тальк, технический углерод, диоксид кремния (аэросил), дисперсные металлы, стеклянные сферы, мелко рубленные стеклянные волокна, монокристаллические «усы», синтетические волокна, диспергированные до малого размера твердые частицы других полимеров);

2) армированные полимеры, в полимерном связующем которых, определенным образом расположены упрочняющие полимерную матрицу непрерывные неорганические или органические волокна (стеклянные, борные, металлические, углеродные, органические полимерные волокна в виде

анизотропно или хаотично расположенных в массе связующего волокон, а также тканей различного переплетения, матов и т.п.);

3) смеси полимеров, не способных к взаимному растворению друг в друге, характеризующиеся определенным распределением частиц полимера одной природы в матрице другого полимера. К композиционным материалам на их основе относятся системы на основе двух полимеров линейного строения, двух сетчатых полимеров (взаимопроникающие сетки) и линейного и сетчатого полимеров (полувзаимопроникающие сетки).

К первым двум группам можно отнести большинство пластмасс резин, лакокрасочных материалов и защитных покрытий (наполненные полимеры); стеклопластики, органопластики, текстолиты (армированные полимеры). К материалам третьей группы относятся полимер-полимерные композиции, в которых наряду с минеральными дисперсными и волокнистыми наполнителями широко используются порошкообразные полимерные наполнители (в том числе полые сферические частицы) и армирующие материалы на основе синтетических волокон. Применение этих материалов имеет определенные преимущества. Наполненные полимерными наполнителями полимеры характеризуются повышенной ударной прочностью, меньшей плотностью, повышенной водостойкостью. Кроме того, коэффициенты термического расширения полимерных наполнителей и связующих очень близки, что создает дополнительный эффект упрочнения наполненной системы в результате снижения термических напряжений. Применение органических наполнителей дает также возможность использовать отходы, получаемые при переработке полимеров.

Классификацию композитов можно осуществить по следующим признакам [Кербер учебник]:

1. *По природе матрицы:*

- термореактивная;
- термопластичная;
- гибридная.

Термореактивная матрица — результат отверждения эпоксидных, эфирных, имидных, кремнийорганических и других олигомеров в процессе изготовления композита. Термопластичная матрица расплавляется для пропитки наполнителя, а затем охлаждается. К таковым можно отнести полиэтилен, полипропилен, полиариленсульфоны, -сульфиды, -кетоны и др. Гибридная матрица может сочетать термореактивные и термопластичные компоненты. Иногда композиты называют в соответствии с природой матрицы, например, эпоксиволокниты.

2. *По природе и форме наполнителя:*

- органические и неорганические вещества природного или искусственного происхождения;
- дисперсно-наполненные композиты;
- материалы на основе коротких и непрерывных волокон.

Химическая природа частиц весьма разнообразна: мел, слюда, оксиды металлов, стеклосферы, углерод в виде сажи или фуллеренов, аэросил, чешуйки

стекла или глины (монтмориллонит), каучукоподобные включения и др. Армирующие волокна могут быть стеклянными, углеродными, органическими. Известны также высокотермостойкие борные и карбидокремниевые волокна, которые чаше используются для армирования металлов.

Материалы на основе коротких штапельных или рубленых волокон имеют ту же природу, что и на основе непрерывных волокон.

Ранее существовали термины *ориентированные* и *неориентированные* материалы.

3. По структуре полимерных композитов:

- матричная для материалов на основе дисперсных и коротких волокнистых частичек;
- слоистая (двухмерная) *и* объемная (трехмерная) для армированных пластиков на основе тканых и нетканых материалов.

4. По степени ориентации наполнителя, анизотропии материала:

- хаотическое расположение частиц и волокон (непрерывных и коротких) — изотропная (или квазиизотропная) структура;
- однонаправленная ориентация волокон — резко выраженная анизотропия;
- перекрестная, ортотропная ориентация: 0 °, 90 ° — заданная анизотропия;
- косоугольная ориентация волокон под углами, отличающимися от 90 ° — заданная анизотропия;
- веерная структура, состоящая из слоев с различной ориентацией волокон — заданная анизотропия.

5. По методам изготовления материалов и изделий:

- одностадийные методы; экструзия и «мокрая» намотка, пултрузия (протяжка), вакуумное формование;
- двухстадийные методы предварительного получения пропитанных связующим неориентированных (премиксы) или ориентированных (препреги) волокнистых материалов (полуфабрикатов) с последующим формованием материала (ламината) методами «сухой» намотки, прессования, автоклавного формования.

6. По количеству компонентов:

- двухкомпонентные ПКМ;
- трехкомпонентные ПКМ, совмещающие дисперсные частицы и короткие волокна;
- поливолоконные гибридные ПКМ, совмещающие волокна с близкой (стеклоорганопластики) или, наоборот, существенно различной (стеклоуглепластики) деформативностью;
- полиматричные структуры, например, на основе сочетания термореактивных и термопластичных связующих.

7. По объемному содержанию наполнителя:

- 30-40% — неориентированные структуры;
- 50-75% — ориентированные структуры;
- 75-95% — высоко- и предельно наполненные органоволокниты.

8. По функциональности:

• однофункциональные (конструкционные);

• многофункциональные, способные к самодиагностированию (умные);

• многофункциональные, способные к самодиагностированию и самоадаптации («интеллектуальные»).

Обычно распространенное название полимерных композитов соответствует природе волокон — стекло-, угле-, органа-, боропластики и др. Для гибридных вариантов — стеклоуглепластики, органоборопластики и др.

Стеклопластики – полимерные композиционные материалы, армированные стеклянными волокнами, которые формуют из расплавленного неорганического стекла. В качестве матрицы чаще всего применяют как термореактивные синтетические смолы (фенольные, эпоксидные, полиэфирные и т.д.), так и термопластичные полимеры (полиамиды, полиэтилен, полистирол и т.д.). Эти материалы обладают достаточно высокой прочностью, низкой теплопроводностью, высокими электроизоляционными свойствами, кроме того, они прозрачны для радиоволн. Использование стеклопластиков началось в конце Второй мировой войны для изготовления антенных обтекателей – куполообразных конструкций, в которых размещается антенна локатора. В первых армированных стеклопластиках количество волокон было небольшим, волокно вводилось, главным образом, чтобы нейтрализовать грубые дефекты хрупкой матрицы. Однако со временем назначение матрицы изменилось – она стала служить только для склеивания прочных волокон между собой, содержание волокон во многих стеклопластиках достигает 80% по массе. Слоистый материал, в котором в качестве наполнителя применяется ткань, плетенная из стеклянных волокон, называется стеклотекстолитом.

Стеклопластики – достаточно дешевые материалы, их широко используют в строительстве, судостроении, радиоэлектронике, производстве бытовых предметов, спортивного инвентаря, оконных рам для современных стеклопакетов и т.п.

Углепластики – наполнителем в этих полимерных композитах служат углеродные волокна. Углеродные волокна получают из синтетических и природных волокон на основе целлюлозы, сополимеров акрилонитрила, нефтяных и каменноугольных пеков и т.д. Термическая обработка волокна проводится, как правило, в три этапа (окисление – 220° С, карбонизация – 1000–1500° С и графитизация – 1800–3000° С) и приводит к образованию волокон, характеризующихся высоким содержанием (до 99,5% по массе) углерода. В зависимости от режима обработки и исходного сырья полученное углеволокно имеет различную структуру. Для изготовления углепластиков используются те же матрицы, что и для стеклопластиков – чаще всего – термореактивные и термопластичные полимеры. Основными преимуществами углепластиков по сравнению со стеклопластиками является их низкая плотность и более высокий модуль упругости, углепластики – очень легкие и, в то же время, прочные материалы. Углеродные волокна и углепластики имеют практически нулевой коэффициент линейного расширения. Все углепластики хорошо проводят электричество, черного цвета, что несколько ограничивает области их применения. Углепластики используются в авиации,

ракетостроении, машиностроении, производстве космической техники, медтехники, протезов, при изготовлении легких велосипедов и другого спортивного инвентаря.

На основе углеродных волокон и углеродной матрицы создают композиционные углеграфитовые материалы – наиболее термостойкие композиционные материалы (углеуглепластики), способные долго выдерживать в инертных или восстановительных средах температуры до 3000° С. Существует несколько способов производства подобных материалов. По одному из них углеродные волокна пропитывают фенолформальдегидной смолой, подвергая затем действию высоких температур (2000° С), при этом происходит пиролиз органических веществ и образуется углерод. Чтобы материал был менее пористым и более плотным, операцию повторяют несколько раз. Другой способ получения углеродного материала состоит в прокаливании обычного графита при высоких температурах в атмосфере метана. Мелкодисперсный углерод, образующийся при пиролизе метана, закрывает все поры в структуре графита. Плотность такого материала увеличивается по сравнению с плотностью графита в полтора раза. Из углеуглепластиков делают высокотемпературные узлы ракетной техники и скоростных самолетов, тормозные колодки и диски для скоростных самолетов и многоразовых космических кораблей, электротермическое оборудование.

Боропластики – композиционные материалы, содержащие в качестве наполнителя борные волокна, внедренные в термореактивную полимерную матрицу, при этом волокна могут быть как в виде мононитей, так и в виде жгутов, оплетенных вспомогательной стеклянной нитью или лент, в которых борные нити переплетены с другими нитями. Благодаря большой твердости нитей, получающийся материал обладает высокими механическими свойствами (борные волокна имеют наибольшую прочность при сжатии по сравнению с волокнами из других материалов) и большой стойкостью к агрессивным условиям, но высокая хрупкость материала затрудняет их обработку и накладывает ограничения на форму изделий из боропластиков. Кроме того, стоимость борных волокон очень высока (порядка 400 $/кг) в связи с особенностями технологии их получения (бор осаждают из хлорида на вольфрамовую подложку, стоимость которой может достигать до 30% стоимости волокна). Термические свойства боропластиков определяются термостойкостью матрицы, поэтому рабочие температуры, как правило, невелики.

Применение боропластиков ограничивается высокой стоимостью производства борных волокон, поэтому они используются главным образом в авиационной и космической технике в деталях, подвергающихся длительным нагрузкам в условиях агрессивной среды.

Органопластики – композиты, в которых наполнителями служат органические синтетические, реже – природные и искусственные волокна в виде жгутов, нитей, тканей, бумаги и т.д. В термореактивных органопластиках матрицей служат, как правило, эпоксидные, полиэфирные и фенольные смолы, а также полиимиды. Материал содержит 40–70% наполнителя. Содержание

наполнителя в органопластиках на основе термопластичных полимеров – полиэтилена, ПВХ, полиуретана и т.п. – варьируется в значительно больших пределах – от 2 до 70%. Органопластики обладают низкой плотностью, они легче стекло- и углепластиков, относительно высокой прочностью при растяжении; высоким сопротивлением удару и динамическим нагрузкам, но, в то же время, низкой прочностью при сжатии и изгибе.

Важную роль в улучшении механических характеристик органопластика играет степень ориентация макромолекул наполнителя. Макромолекулы жесткоцепных полимеров, таких, как полипарафенилтерефталамид (кевлар) в основном ориентированы в направлении оси полотна и поэтому обладают высокой прочностью при растяжении вдоль волокон. Из материалов, армированных кевларом, изготавливают пулезащитные бронежилеты.

Органопластики находят широкое применение в авто-, судо-, машиностроении, авиа- и космической технике, радиоэлектронике, химическом машиностроении, производстве спортивного инвентаря и т.д.

Полимеры, наполненные порошками. Известно более 10000 марок наполненных полимеров. Наполнители используются как для снижения стоимости материала, так и для придания ему специальных свойств. Впервые наполненный полимер начал производить доктор Бейкеленд (Leo H.Baekeland, США), открывший в начале 20 в. способ синтеза фенолформальдегидной (бакелитовой) смолы. Сама по себе эта смола – вещество хрупкое, обладающее невысокой прочностью. Бейкеленд обнаружил, что добавка волокон, в частности, древесной муки к смоле до ее затвердевания, увеличивает ее прочность. Созданный им материал – бакелит – приобрел большую популярность. Технология его приготовления проста: смесь частично отвержденного полимера и наполнителя – пресс-порошок - под давлением необратимо затвердевает в форме. Первое серийное изделие произведено по данной технологии в 1916, это – ручка переключателя скоростей автомобиля «Роллс-Ройс». Наполненные термореактивные полимеры широко используются до настоящего времени.

Сейчас применяются разнообразные наполнители так термореактивных, так и термопластичных полимеров. Карбонат кальция и каолин (белая глина) дешевы, запасы их практически не ограничены, белый цвет дает возможность окрашивать материал. Применяют для изготовления жестких и эластичных поливинилхлоридных материалов для производства труб, электроизоляции, облицовочных плиток и т.д., полиэфирных стеклопластиков, наполнения полиэтилена и полипропилена. Добавление талька в полипропилен существенно увеличивает модуль упругости и теплостойкость данного полимера. Сажа больше всего используется в качестве наполнителя резин, но вводится и в полиэтилен, полипропилен, полистирол и т.п. По-прежнему широко применяют органические наполнители – древесную муку, молотую скорлупу орехов, растительные и синтетические волокна. Для создания биоразлагающихся композитов в качество наполнителя используют крахмал.

Текстолиты – слоистые пластики, армированные тканями из различных волокон. Технология получения текстолитов была разработана в 1920-х на

основе фенолформальдегидной смолы. Полотна ткани пропитывали смолой, затем прессовали при повышенной температуре, получая текстолитовые пластины. Роль одного из первых применений текстолитов – покрытия для кухонных столов – трудно переоценить.

Основные принципы получения текстолитов сохранились, но сейчас из них формуют не только пластины, но и фигурные изделия. И, конечно, расширился круг исходных материалов. Связующими в текстолитах является широкий круг термореактивных и термопластичных полимеров, иногда даже применяются и неорганические связующие – на основе силикатов и фосфатов. В качестве наполнителя используются ткани из самых разнообразных волокон – хлопковых, синтетических, стеклянных, углеродных, асбестовых, базальтовых и т.д. Соответственно разнообразны свойства и применение текстолитов.

Таким образом, принцип получения полимерных композиционных материалов заключается в создании заранее заданной комбинации двух различных фаз (наполнителя и матрицы) с помощью тех или иных технологических приемов. Получаемый материал может быть *изотропным или анизотропным* в зависимости от того, в какой форме применен в них наполнитель - в виде дисперсных частиц или армирующего волокна, ткани и т.п.

Контрольные вопросы:

1. Опишите виды полимерных композиционных материалов (ПКМ) и объясните их классификацию.
2. Объясните понятие полимерные композиционные материалы (ПКМ), приведите примеры (наполненные, армированные полимеры, смеси)
3. Перечислите виды композиционных пластиков и их применение (стеклопластики, углепластики, композиционные материалы с металлической матрицей и т.д.).
4. По каким признакам можно осуществлять классификацию композиционных материалов?
5. Какие существуют виды композитов как многокомпонентных систем?

2 МАТРИЦЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (ПКМ)

Разработка полимерных матриц для ПКМ — серьезная и важная проблема, поскольку многие свойства ПКМ определяются матрицей. В первую очередь именно матрица связывает волокна друг с другом, создавая монолитный конструкционный материал. Свойства ПКМ зависят от свойств связующих практически в такой же степени, как и от показателей армирующего каркаса. Насколько реализуются высокие механические свойства волокон, зависит от таких свойств матрицы, как способность обеспечить максимальную адгезию к поверхности наполнителя, (необходимое условие для совместной работы армирующих волокон и матрицы) и высокая прочность, обеспечивающая равномерное распределение напряжений между армирующими волокнами. Существует оптимальное соотношение между модулями упругости волокон и связующего, обеспечивающее их наилучшую совместную работу. Высокая адгезия к поверхности дисперсных частиц также является необходимым условием получения монолитного и упрочненного материала. Кроме того, к связующим предъявляются другие требования, такие как прочность, жесткость, пластичность, вязкость разрушения, ударная вязкость. Температурное поведение, ударная прочность, водо- и атмосферостойкость, химическая стойкость, трансверсальные (поперек волокон) механические свойства ПКМ решающим образом определяются полимерной матрицей и свойствами границы раздела фаз. Кроме того, при разработке связующих необходимо учитывать и их технологические свойства (время, кинетика отверждения, вязкость и давление переработки, смачиваемость армирующего материала, усадка и прочие), часто именно эти свойства могут оказаться решающими. Имеет значение и экологическое совершенство процессов получения и переработки препрегов (полуфабрикатов в виде пропитанных связующим лент и тканей) и изделий из ПКМ: наличие и токсичность применяемых растворителей и других компонентов.

Создание оптимальных для конкретных применений полимерных матриц ограничено не столько возможностями синтетической полимерной химии, сколько необходимостью строго количественно формулировать широкий комплекс весьма противоречивых требований к связующему. Например, достичь максимальной прочности композитов и определить соответствующие требования к механическим характеристикам матрицы сложно из-за разнообразия механизмов разрушения ПКМ и связано с необходимостью адекватно описывать процесс разрушения и испытывать образцы в условиях, отражающих реальную работу материала в изделии. В таблице 1 представлены требования к полимерным матрицам.

Таблица 1 - Требования к полимерным матрицам

Свойства пластика	**Свойства полимерной матрицы**
Теплостойкость	Высокая температура размягчения (стеклования)
Водо-, атмосферостойкость	Низкое водопоглощение, слабое изменение свойств при влагопоглощении

Прочность при растяжении вдоль волокон	Оптимальная прочность, высокая вязкость разрушения
Прочность при сжатии вдоль волокон	Высокая прочность и жесткость, высокая вязкость разрушения, оптимальная адгезия
Трансверсальная прочность, сдвиг	Хорошая адгезия, высокая прочность, большие удлинения
Ударная вязкость	Высокая ударная вязкость, оптимальная адгезия
Технологичность	Низкая вязкость связующего, повышенная жизнеспособность, нетоксичность, пониженная температура отверждения (переработки)

Все виды связующих, используемых для получения ПКМ, можно разделить на 3 основные группы термопластичные пластмассы (термоплатсы), термореактивные пластмассы (реактопласты) и каучуки или эластомеры.

2.1. ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ПЛАСТМАССЫ

Термоплаты при нагреве размягчаются и расплавляются, затем вновь затвердевают при охлаждении. Причем связующее вещество таких пластмасс не претерпевает необратимых химических превращений, и при повторном нагревании они вновь переходят в вязкотекучее состояние и могут использоваться для изготовления других деталей. Термопластичные полимеры имеют линейную и разветвленную структуры.

К термопластичным пластмассам на основе полимеризационных смол относятся: полиэтилен, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, полистирол, полиакриловые смолы (акрилаты), полиамидные смолы и др. Обычно они выпускаются как простые пластмассы (без наполнителя).

Полиэтилен — бесцветный роговидный продукт, жирный на ощупь, морозостоек (-60 -65°С), горюч, хорошо сохраняет форму даже при температуре +60°С, механически прочен, обладает высокими диэлектрическими свойствами, является самой легкой и наиболее водостойкой пластмассой. Применяется полиэтилен для изоляции различных кабелей и проводов.

Поливинилхлорид имеет высокую прочность, химически стоек и обладает диэлектрическими свойствами. Поливинилхлорид выпускается как пластифицированный (пластикаты), так и не пластифицированный (винипласты) в виде листов, труб, плиток, стержней и прутков.

Винипласт как электроизоляционный материал находит применение для гальванических ванн и изготовления баков кислотных и щелочных аккумуляторов.

Полистирол — бесцветная смола с хорошими антикоррозионными свойствами, является типичным высокочастотным диэлектриком. Полистирол применяется для изоляции кабелей, как прессматериал для изготовления различных электроизоляционных деталей.

Политетрафторэтилен или **фторопласт** является наиболее морозостойким пластиком, физико-механические свойства которого почти не изменяются при температуре до —195°С. Применяется он как диэлектрик и

антифрикционный материал. Выпускают два вида фторопластов: фторопласт-3 и фторопласт-4.

Полиакриловые смолы. К этой группе относятся полимеры акриловой и метакриловой кислот, сложных эфиров. Ценным техническим свойством полиакрилатов является их прозрачность и бесцветность, а также способность пропускать ультрафиолетовые лучи. Полиакриловые материалы выпускаются в виде листов органического стекла (авиационное, светотехническое, товарное, поделочное).

Полиамидные смолы выпускаются шести типов: капрон, анид, смолы № 54, № 68, АК-7 и П-6. Наибольшее применение из них в машиностроении находит капрон, который начинает вытеснять цветные сплавы, чугун и сталь.

Капрон (поликапролактам) представляет собой твердую высокоплавкую смолу белого или светло-желтого цвета, без запаха, с малым удельным весом (1,13— 1,15), температурой плавления 212—215°С. Капрон отличается исключительной стойкостью к щелочам, устойчив к бензину, спирту, бензолу, гигроскопичен, но в то же время вода для него является пластификатором и придает ему эластичность. Капрон применяется для изготовления искусственного волокна и технических изделий (подшипников скольжения, шайб, втулок, зубчатых колес, пленок, лент). Диэлектрические свойства капрона находятся в зависимости от влагосодержания, поэтому в электротехнике рекомендуется применять капрон, когда требуется высокая стойкость к маслам, высоким температурам и ударным нагрузкам. К пластическим массам на основе природных смол относятся изделия, изготовленные на основе эфиров целлюлозы. Наиболее распространенным видом таких пластиков является целлулоид, широко используемый для производства изделий народного потребления.

На основе асфальтов, битумов и пеков вырабатываются пластмассы черного цвета, применяемые для изготовления аккумуляторных баков, электро- и термоизоляционных изделий.

2.2 ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ПЛАСТМАССЫ

Термореактивные пластмассы (реактопласты) при нагреве переходят в вязкотекучее состояние и в результате химической реакции переходят в твердое, необратимое состояние. Отвержденный реактопласты нельзя повторным нагревом перевести вновь в вязкотекучее состояние. В процессе полимеризации под действием указанных факторов линейная структура полимера превращается в пространственную. Отдельные виды термореактивных смол (эпоксидные, полиэфирные) при введении в них отвердителя отверждаются при нормальной температуре.

Термореактивные полимеры довольно редко применяются в чистом виде, когда они содержат только структурирующие добавки. В качестве связующих в реактопластах используют олигомеры (молекулярная масса до 1500), в молекуле которых имеется более двух функциональных групп или ненасыщенные связи. В качестве армирующих наполнителей используются дисперсные, волокнистые и другие материалы, выбор которых определяется

назначением и условиями эксплуатации ПКМ и изделий из них. Благодаря различию в химической структуре связующих и широкому ассортименту отвердителей, инициаторов отверждения, модифицирующих добавок, использование различных армирующих наполнителей позволяет получать ПКМ с различными эксплуатационными характеристиками.

Фенолформальдегидные смолы

Фенолформальдегидные смолы (ФФС) получают реакцией поликонденсации фенолов и его гомологов с альдегидами. Обычно процесс получения осуществляется в две стадии. На первой стадии получают низкомолекулярные полимеры (олигомеры), которые способны растворятся в органических растворителях и плавиться при нагревании. Олигомеры используются в качестве связующего при производстве ПКМ, пленкообразующей основы лаков, клеящих составов и др.

При изготовлении композитов, сушке лаковых пленок и клеев под действием повышенной температуры и специальных добавок происходит реакция взаимодействия между молекулами олигомеров, приводящая к образованию пространственных полимеров. Происходит так называемый процесс отверждения, приводящий к получению неплавких и нерастворимых материалов, имеющих широкое промышленное применение.

ФФС относятся к самому дешевому и многотоннажному классу синтетических смол и обладают рядом ценных свойств по сравнению с другими смолами (атмосферо-, тепло-, термостойкость, высокие диэлектрические свойства, хорошая адгезия к армирующему наполнителю, высокая остаточная прочность после воздействия повышенных температур). Благодаря высокой огнестойкостью и низкой плотностью дыма при сгорании, ФФС используются в авиа-, ракетной, космической технике и судостроении. Однако серьезными недостатками ФФС считают хрупкость, присущую жесткоцепным полимерами и пористость, возникающую в процессе поликонденсации.

Несмотря на то, что процесс синтеза и отверждения ФФС является экологически не безопасным, отказаться полностью от их применения невозможно, т.к. среди новых видов связующих до сих пор нет таких, которые обладали бы вышеперечисленными свойствами.

Различают два вида ФФС – резольные и новолачные. Резольные смолы получают при взаимодействии избытка формальдегида (6:7) в щелочной среде. В случае, когда предполагается использовать получаемую смолу в производстве связующих для фенопластов, реакцию поликонденсации останавливают на стадии образования сравнительно низкомолекулярного продукта (молекулярная масса 400-1000). Полученный на этой стадии олигомер (резол) представляет собой аморфную твердую стекловидную массу янтарного цвета. При нагревании до 60-90 °С продукт переходит в текучее состояние, легко растворяется в спирте, ацетоне, бензоле [4].

При дальнейшем нагревании резола происходит увеличение молекулярной массы, появляются разветвленные структуры и пространственная сетка в объеме полимера (резитола). Полимер сохраняет способность к переходу в

вязкотекучее состояние и набуханию в растворителях. На этой стадии он еще способен к формованию под действием сравнительно невысокого давления. Степень отверждения на этой стадии составляет 50%. По мере увеличения степени отверждения продукт реакции (резит) полностью утрачивает текучесть и способность к набуханию в растворителях.

Новолачные смолы получают при избытке фенола (6:5) в кислой среде при взаимодействии с формальдегидом, при этом образуется соединение новолак с молекулярной массой 600-1300. Получаемые соединения не имеют метилольных групп и не могут вступать в реакцию отверждения при нагревании в отличие от резолов. Новолак можно перевести в резол при нагревании с формальдегидом. При этом образуются дополнительные метилольные группы в орто- и пара- положениях. Если нагревать новолак с гексаметилентетраамином (уротропином), то его можно непосредственно превратить в резит за счет введения в структуру полимера вторичных и третичных аминогрупп. Таким образом, в отличие от резольных смол, для перевода новолачной смолы в твердое состояние необходимо присутствие отвердителей.

В резольных смолах даже при комнатной температуре протекают реакции поликонденсации, что делает ограниченным их срок хранения. Новолачные смолы в присутствие влаги стабильны при хранении. Различия в строении молекул олигомерных резолов и новолаков приводит к различиям в их поведении при переработке. Скорость отверждения новолачных смол значительно выше, что уменьшает время пребывания из в вязкотекучем состоянии.

Фенол-формальдегидные связующие выгодно отличаются от эпоксидных высокой скоростью отверждения в форме, теплостойкостью, огнестойкостью, низким дымовыделением при горении, отсутствием влияния увлажнения на формоустойчивость, размеры и механические свойства изделий.

Основным композиционным материалом, получаемым на основе ФФС являются феноплаты. Они подразделяются на группы в зависимости от вида используемых наполнителей: пресс-порошки (содержат дисперсные наполнители, такие как древесная мука, микроасбест, каолин и т.д.), волокниты (содержащие волокнистые наполнители прессматериалы), слоистые пластики (содержат в качестве наполнителей ткани, бумагу, шпон, к ним относятся относятся гетинакс, текстолит, стеклотекстолит, асботекстолит.) и газонаполненные фенопласты. Изделия из фенопластов отличаются высокой стабильностью свойств; они хорошо противостоят воздействию повышенной температуры, воды, органических растворителей, слабых растворов щелочей и кислот, обладают диэлектрическими свойствами. Недостаток фенопластов — малая дугостойкость. В зависимости от наполнителя различают пресспорошки, волокнит и слоистые пластики.

Полиэфирные смолы

Ненасыщенные полиэфиры (ПЭС) – это гетеро- или карбоцепные термореактивные олигомеры и полимеры, содержащие сложноэфирные группы

и кратные углерод-углеродные связи. Ненасыщенные полиэфиры получают обычно полиэтерификацией дикарбоновых кислот гликолями, являющейся частным случаем равновесной поликонденсации. В результате реакции получают соединения, содержащие двойные связи, способные к дальнейшей полимеризации и сополимеризации с различными мономерами. В качестве сшивающего агента чаще всего используется стирол. Растворы ненасыщенных полиэфиров в непредельных мономерах называют ненасыщенными полиэфирными смолами. Широко известные полиэфирные смолы: полималеинаты и полифумараты, полиэфиракрилаты, форполимеры аллиловых эфиров многоосновных кислот.

Отвержденные ненасыщенные полиэфирные смолы являются твердыми, прозрачными или непрозрачными материалами. В отвержденном состоянии они устойчивы к действию минеральных и органических кислот, растворам солей, бензина, масел; нестойки к действию щелочей, горячих кислот, хлорированных углеводородов. В основном полиэфирные смолы применяют для получения стеклопластиков, реже органоволокнитов.

Эпоксидные смолы

Эпоксидные смолы (ЭС) – мономерные, олигомерные или полимерные соединения, в состав молекул которых входит не менее двух эпоксидных или глицидиловых групп. Получение проводится при конденсации в щелочной среде эпихлоргидрина или дихлоргидрина глицерина с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода (фенолы, амины, гликоли, кислоты), а также при прямом эпоксидировании непредельных соединений органическими пероксикислотами или перекисью водорода.

Как правило, эпоксидные полимеры выглядят в виде жидкости, отличаясь только по вязкости, которая при длительном хранении практически не изменяется. Все жидкие полимеры с небольшим молекулярным весом и макромолекулами, имеющими линейную структуру, хорошо растворяются в ацетоне или в спирте. При введении в полимер отвердителя получается высокомолекулярное соединение, образующее сетчатую (трехмерную) структуру. Качество затвердевшего эпоксидного полимера, необходимая температура и время отверждения зависят от выбора отвердителя, а также его количества.

Все эпоксидные группы имеют большую реакционную способность. Благодаря наличию в молекулах этих смол ароматических ядер или термостойких гетероциклов отвержденные образцы имеют теплостойкость около 300°С и могут длительно эксплуатироваться на воздухе при температурах до 250°С. Благодаря своим ценным свойствам эпоксидные полимеры нашли обширное применение в разных отраслях промышленности. Они очень прочны и достаточно легки, их удельный вес равен 1,14÷1,25г/см³, при затвердевании имеют малую усадку, не более 1%, а по отношению к металлу и другим материалам обладают высокой адгезией. Кроме этого, эпоксидные полимеры обладают высокой устойчивостью к воздействию на них химических реагентов (фосфорная кислота, соляная кислота, хлор и др.), а

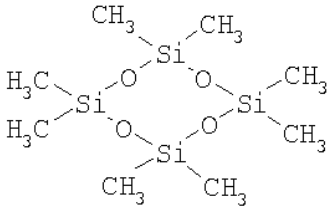
также отлично сочетаются с поливинилбутералем, фенолоальдегидными, карбамидными и другими полимерами.

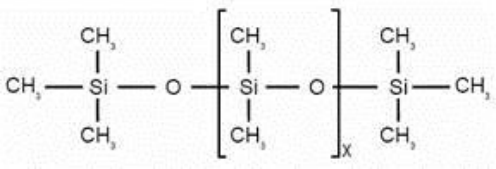
На сегодняшний день применение эпоксидных полимеров - пока еще дорогое удовольствие, поэтому основными областями их применения являются изготовление конструктивных стеклопластиков и клеев для клеевых пластмассовых, металлических, деревянных и бетонных конструкций. С помощью универсального клея холодного или горячего отверждения, в основу которого входят эпоксидные полимеры, создаются такие швы, которые весьма устойчивы против воды, действия щелочей и кислот, а также разнообразных химических растворителей.

Кремнийорганические связующие

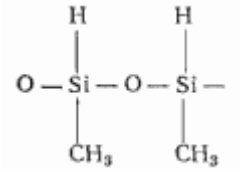
Кремнийорганические связующие представляют собой жидкости, каучуки и смолы разных молекулярных масс, содержащие кремний в основной цепи.

Силоксаны содержат атомы кремния, связанных кислородными мостиками: дисилоксан, трисилоксан; полисилоксаны, замкнутые циклы – циклосилоксаны.





Жидкости, в молекулах которых к каждому атому кремния присоединены одна метильная группа CH_3 и один атом водорода H нашли широкое применение для обработки (аппретирования) текстиля.



Ткани, обработанные ими, приобретают водоотталкивающие свойства. Более того, силиконовый аппрет не удаляется ни стиркой, ни химической чисткой.

Кремнийорганические смолы благодаря своим превосходным качествам находят разнообразное применение. Исключительная гидрофобность, термостойкость и другие ценные качества материалов на их основе позволили повысить надежность работы машин и оборудования, уменьшить их вес, сократить расход материалов и способствовали созданию новых более совершенных электроизоляторов, защитных покрытий и т.д. Ниже указаны основные области применения кремнийорганических смол.

Смолы для покрытий используются в производстве красок, лаков и эмалей для улучшения внешнего вида и защиты объектов от коррозии и от воздействия высоких температур (например, в случае металлических дымовых труб).

Связующие для слоистых материалов применяются для соединения в блоки большого числа слоев бумаги, ткани, асбеста или стеклоткани с целью

получения прочных, надежных листовых материалов – слоистых диэлектриков, используемых для изготовления электрических панелей, изоляторов и прокладок в высоковольтных трансформаторах.

Водоотталкивающие смолы применяют в составах для пропитки или обмазки каменной кладки и для получения водостойкого бетона.

Электроизоляционные материалы, сделанные из кремнийорганических смол, термостойки, устойчивы к озону и агрессивным средам. Переход на детали из таких смол позволяет улучшить технические характеристики и долговечность электрооборудования.

Кремнийорганические полимеры с большими молекулярными массами после соответствующей термической обработки сшиваются поперечными связями с образованием силиконового каучука, при дальнейшей вулканизации которого получаются эластомеры, почти неотличимые от резин, получаемых из натурального каучука. В зависимости от степени сшивания можно изменять свойства (эластичность, прочность, твердость и т.п.) получаемых материалов. Силиконовые резины эластичны при растяжении и по отскоку. Их можно отформовать в листы, трубы или изделия сложной формы, а также превратить в массу, затвердевающую при комнатной температуре. Они сохраняют эластичность при достаточно низких температурах, когда обычная синтетическая резина становится хрупкой, и при довольно высоких температурах, когда обычная резина превращается в клейкую массу. Они также не подвержены старению, воздействию погоды, воды, электричества, большинства кислот, щелочей, солей и масел. Некоторые примеры силиконовых резин рассмотрено в главе 2.3

Такие свойства полиорганосиликоновых эластомеров неоценимы для многих специальных целей. Неполный список изделий из них включает: прокладки и заглушки в домашних паровых утюгах и тостерах; изолирующие трубки для защиты свечей зажигания и электрооборудования в автомобилях, самолетах и судах; изоляционные втулки для конденсаторов и трансформаторов; изоляторы для наружной осветительной арматуры, электрических печей и нагревателей, моторов и навигационных систем; упругие уплотнители и замазки; покрытия для тканей из стеклянного и асбестового волокна и герметизирующих прокладок для самолетов, летающих на больших высотах.

2.3 ЭЛАСТОМЕРЫ

Эластомер — под этим термином понимают полимеры, обладающие в диапазоне эксплуатации высокоэластичными свойствами. Называют резиной или эластомером любой упругий материал, который может растягиваться до размеров, во много раз превышающих его начальную длину и, что существенно, возвращаться к исходному размеру, когда нагрузка снята.

Натуральный (НК) и синтетические изопреновые (СКИ). Плотность каучуков 910-920кг/м^3, предел прочности 24-34МПа, относительное удлинение 600-800%. По эластическим свойствам марка СКИ-3 превосходит большую часть известных ныне СК и практически равноценна НК. Кроме того,

выпускают изопреновый каучук пищевой СКИ-3п, СКИ-3с - для цветных изделий, СКИ-3НТП - для светлых тонкостенных изделий и др. Изопреновые каучуки применяются в производстве конвейерных лент, формовых изделий, губчатых медицинских и других изделий.

Бутадиеновый (СКД). Плотность каучука 900-920кг/м^3, предел прочности 13-16МПа, относительное удлинение 500-600% . Известны: СКД I и II групп, различающиеся по пластичности, а также СКДМ - маслонаполненный, с содержанием масла от 16 до 25 ч. (по массе), СКДП - содержащий 9-10 % пиперилена. СКД обладает высокими морозостойкостью и сопротивлением истиранию. Резиновые смеси на основе СКД плохо перерабатываются экструзией и каландрованием. Для улучшения этих свойств, к СКД добавляют НК и СКИ-3. Маслонаполненный СКД обладает лучшими пластоэластическими свойствами, а вулканизаты на его основе - комплексом улучшенных физико-механических свойств. Смеси на основе СКД характеризуются низкой клейкостью. СКД уступает НК по прочности вулканизатов.

Бутилкаучук (БК) обладает стойкостью к кислороду, озону и другим химическим реагентам. Каучук обладает высоким сопротивлением истиранию и высокими диэлектрическими характеристиками. По температуростойкости уступает другим резинам,. Основным физическим свойством БК является необычно высокая газо- и влагонепроницаемость. Камера шины из этого материала удерживает воздух в 10 раз дольше, чем камера из натурального каучука. Бутилкаучук широко применяют как каучук общего и специального назначения. В производстве РТИ из БК изготовляют паропроводные рукава, конвейерные ленты и резиновые технические детали, от которых требуются повышенные тепло-, паро-, озоно- и химическая стойкость. БК применяют для изготовления электроизоляционных резин, различных прорезиненных тканей и обкладки химической аппаратуры. Резины из БК используются в деталях доильных аппаратов и в пищевой промышленности.

Бутадиенстирольный (СКС) и бутадиенметилстирольные (СКМС) каучуки. Плотность каучука 919-920кг/м^3, предел прочности 19-32МПа, относительное удлинение 500-800% Резины на основе бутадиенстирольных и бутадиенметилстирольных каучуков имеют высокое сопротивление истиранию. Резины из этих каучуков широко применяются в производстве транспортерных лент для обкладочных резин, различных РТИ. Выпускаются специальные марки морозостойких каучуков с пониженным содержанием стирола или метилстирола: СКС-Ю, СКМС-10 и СКС-10-1.

Бутадиеннитрильный (СКН). Резины на основе СКН обладают высокой прочностью, хорошо сопротивляются истиранию, но по эластичности уступают резинам на основе НК, превосходят их по стойкости к старению и действию разбавленных кислот и щелочей. Бутадиеннитрильный - основной тип маслобензостойкого каучука, широко применяемого при изготовлении очень большого ассортимента РТИ. Нитрильные каучуки маслостойки в степени, соответствующей содержанию в них акрилонитрила. Промышленность РТИ применяет следующие типы каучуков: СКН-18,СКН-18М, СКН-26, СКН-26М, СКН-40М, СКН-40Т, СКН-18РВДМ, СКН-26РВДМ. В настоящее время

разработаны новые типы бутадиеннитрильных каучуков. К ним относятся: каучук с большим содержанием акрилонитрила, мягкого типа, получаемый с нетоксичным эмульгатором,- СКН-50СМ; модифицированный поливинилхлоридом - СКН-18ПВХ и др.

Этиленпропиленовые (СКЭП и СКЭПТ) сополимер этилена с пропиленом — представляет собой белую каучукообразную массу, которая обладает высокой прочностью и эластичностью, очень устойчива к тепловому старению, имеет хорошие диэлектрические свойства. Кроме СКЭП выпускают тройные сополимеры СКЭПТ.

Каучуки обладают комплексом ценных свойств (тепло-, свето- и озоностойкостью), позволяющих использовать их в производстве резин как общего, так и специального назначения. Стойки к действию сильных окислителей (HNOз, H2O2 и др.), применяются для уплотнительных изделий, диафрагм, гибких шлангов и т. д., не разрушаются при работе в атмосферных условиях в течение нескольких лет. Он используется для производства формовых и неформовых изделий, изоляции, герметиков для гидравлических систем. Такой каучук изготавливается из дешевых сырьевых материалов и находит многочисленные применения в промышленности. Этиленпропиленовый каучук имеет высокую воздухопроницаемость.

Хлоропреновый (ХК) или Найрит. Резины на основе наирита обладают высокой эластичностью, вибростойкостью, озоностойкостью, устойчивы к действию топлива и масел, хорошо сопротивляются тепловому старению. (Окисление каучука замедляется экранирующим действием хлора на двойные связи.)(масло -, бензо -, озоностойкость, негорючесть, повышенную теплостойкость), определяющих специфику его применения. Они не содержат серы в молекулярной цепи, более регулярны и кристаллизуются с большей скоростью. отличные динамические свойства. Наириты применяются в производстве клиновых ремней, формовой и неформовой техники, рукавов, лент и других РТИ. Резины на основе наирита с успехом используют для обкладки химической аппаратуры, подвергающейся действию щелочей, растворов солей и других агрессивных сред. Промышленностью выпускаются и жидкие наириты - которые используют для антикоррозионных и защитных покрытий.

Выпускаемые хлоропреновые каучуки могут быть разделены на две основные группы: модифицированные серой и модифицированные меркаптанами. К первой группе относятся наирит СР-50, наирит СР-100, наирит КР-50, которые содержат серу в молекулярной цепи, менее регулярны и имеют сравнительно невысокую скорость кристаллизации. Ко второй группе относятся наирит П, наирит НП, наирит ПНК, наирит НЕ. Освоено производство наиритов новых марок - ДФ, ДКР, ДН и др.

Хлорсульфированый полиэтилен (ХСПЭ) обладают повышенным сопротивлением истиранию при нагреве, озоно-, масло- и бензостойки, хорошие диэлектрики. Применяют как конструкционный и защитный материал (противокоррозионные, не обрастающие в морской воде водорослями и микроорганизмами покрытия), для защиты от воздействия излучения. Его

вулканизаты обладают отличной озоностойкостью, высоким сопротивлением износу и стойкостью к атмосферным воздействиям, низким водопоглощением, хорошими диэлектрическими показателями, высокой химической стойкостью. ХСПЭ используют для обкладки конвейерных лент, транспортирующих нагретые материалы. Рекомендуется применять его в производстве рукавов, ремней, теплостойких уплотнителей, прокладок, губчатых изделий, специальных видов прорезиненных тканей.

К недостаткам относятся сравнительно высокое теплообразование, значительные остаточные деформации и газовыделение при нагревании.

Уретановый (СКУ)/Полиуретановый обладают высокой прочностью, эластичностью, сопротивлением истиранию, маслобензостойкостью. Стоек к кислороду и озону, его газонепроницаемость в 10 — 20 раз выше, чем у НК. Уретановые резины стойки к воздействию радиации. Резины на основе СКУ применяют для автомобильных шин, транспортерных лент, обкладки труб и желобов для транспортировки абразивных материалов, обуви и др.

Полисульфидный (ПСК) или Тиокол. Устойчив к топливу и маслам, к действию кислорода, озона, солнечного света. Имеет высокую газонепроницаемость — хороший герметизирующий материал, хорошие характеристики старения, высокое сопротивление раздиру. Водные дисперсии тиоколов используют для герметизации железобетонных резервуаров. Механические свойства резины на основе тиокола невысокие.

Акрилатный (АК)/Полиакрилатный. Достоинством акрилатных резин является стойкость к действию серосодержащих масел при высоких температурах; их широко применяют в автомобилестроении. Они стойки к действию кислорода, достаточно теплостойки, обладают адгезией к полимерам и металлам. Отличительные свойства акриловых каучуков - это их высокая тепло- и маслостойкость. По теплостойкости они уступают только силоксановым и фторкаучукам. Общей особенностью СКУ является исключительно высокое сопротивление истиранию. По этому показателю они значительно превосходят не только все типы каучуков общего и специального назначения, но и многие металлы. Наряду с этим СКУ отличаются хорошей эластичностью.

Рекомендуется применять акрилатные каучуки для различных тепло- и маслостойких уплотнительных изделий (например, сальников, колец, прокладок), рукавов, диафрагм, защитных покрытий, гумирования аппаратуры, липких лент; для изготовления изделий, работающих в условиях истирания: различных формовых изделий, печатных валиков, обкладок трубопроводов и спускных желобов, по которым транспортируются абразивные материалы, и т. д. Недостатками являются низкая морозостойкость, невысокая стойкость к воздействию горячей воды и пара. СКУ на основе простых эфиров известны под марками СКУ-ПФ, СКУ-ПФЛ; на основе сложных эфиров - СКУ-8, СКУ-7, СКУ-8П, СКУ-7Л, СКУ-7П.

Фторкаучук (СКФ). Каучуки устойчивы к тепловому старению, воздействию масел, топлива, различных растворителей (даже при повышенных температурах), негорючи стойки к действию сильных окислителей (HNO_3,

H2O2 и др.), применяются для уплотнительных изделий, диафрагм, гибких шлангов и т. д., не разрушаются при работе в атмосферных условиях в течение нескольких лет.

Вулканизованные резины обладают высоким сопротивлением истиранию. Теплостойкость длительная. Резины из фторкаучуков широко применяют в авто- и авиапромышленности. Из фторкаучуков изготавливают уплотнительные и герметизирующие детали, предназначенные для работы в маслах и топливах при 200 °С и выше. Фторкаучуки нашли применение и в производстве рукавов, шлангов и трубок для горючих агрессивных жидкостей и газов, изоляции проводов и кабелей, эксплуатируемых в условиях высоких температур. Из фторкаучуков изготовляют губчатый материал, характеризующийся высокой стойкостью к агрессивным жидкостям и электрической прочностью в широком интервале температур. Широко используют также герметики из фторкаучуков. Недостатками является малая стойкость к большинству тормозных жидкостей и низкая эластичность.

Наиболее широкое промышленное применение нашли две марки фторкаучуков: СКФ-26 и СКФ-32, выпускается фторкаучук СКФ-26НМ для изготовления термомаслобензостойких герметиков.

Силоксановый или Силиконовый (СКТ). Плотность каучука 1700-2000кг/м 3 , предел прочности 35-80МПа, относительное удлинение 360%. СКТ — синтетический каучук теплостйкий. Их применяют как эластичные материалы специального назначения в различных отраслях промышленности, многих областях техники. Силоксановые резины используют для изготовления уплотнителей, мембран, профильных деталей для герметизации дверей и окон, кабин самолетов, а также гибких соединений, выдерживающих очень низкие температуры в высоких слоях атмосферы, значительные концентрации озона и солнечной радиации. Их сопротивление старению и диэлектрические характеристики также весьма высоки. Высокая теплостойкость резин из силоксанового каучука, позволяет применять их также для изготовления резинометаллических виброизоляторов (амортизаторов), антивибраторов воздухопроводов, оболочек свечей зажигания, уплотнителей прожекторов и т. п. Следует сказать также об оснащении силоксановым резинами промышленных печей и различных аппаратов, работающих при высоких температурах (башен для крекинга нефтепродуктов, газопроводов, рекуперационных установок и т. д.). Из резин на основе силоксанового каучука изготавливают теплостойкие рукава. Кроме того, повышенная стоимость таких резин окупается длительной работоспособностью их по сравнению с обычными резинами. В растворителях и маслах он набухает, имеет низкую механическую стойкость, высокую газопроницаемость, плохо сопротивляется истиранию. Выпускаются каучуки СКТ, СКТВ, СКТВ-1 и СКТН и др.

Фторсилоксановый или Фторсиликоновый (СКТФТ) Сочетает хорошие температурные характеристики силиконов с определенной химической стойкостью на маслах и топливах. Обеспечивает значительное расширение области применения силиконов. Из-за весьма ограниченных механических свойств рекомендуется применять фторсиликоны только в

неподвижных соединениях. Первичное применение нашли в топливных системах при температурах до +177 °С.

Эпихлоргидрин – современный эластопласт востребованный прежде всего ввиду превосходной газонепроницаемости при отличной устойчивости к нефтяным маслам. Устойчив к озону, окислению, атмосферным воздействиям и солнечному свету. К недостаткам следует отнести сложность механической обработки и возможность проявления коррозионной активности полимера.

Контрольные вопросы:

1. Матрицы для полимерных композиционных материалов (термопласты).
2. Какие методы получения термопластичных связующих вам известны?
3. Матрицы для полимерных композиционных материалов (реактопласты).
4. Приведите примеры реакций получения термореактивных связующих для ПКМ.
5. Какие требования предъявляются к полимерным связующим для создания композиционных материалов?
6. Какие представители класса эластомеров применяются в качестве связующего в ПКМ?

3 НАПОЛНИТЕЛИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПКМ

Существуют различные виды наполнителей, такие как волокнистые минеральные наполнители (стеклянные, борные, металлические, асбестовые, базальтовые волокна); дисперсные минеральные наполнители (карбонат кальция, мел, каолин (алюминий), тальк (магний), барит, аэросил (диоксид кремния) и др.; органические волокнистые наполнители (лубяные, целлюлозные, кожевенные, углеродные (н-р, ПАН) волокна, лигнин и т.д.; дисперсные наполнители органического происхождения (древесная мука, пробковая мука, кожевенная мука, отходы консервной промышленности и др.).

Под наполнением полимеров понимается их совмещение с твердыми, жидкими или газообразными веществами которые относительно равномерно распределяются в объеме и имеют четко выраженную границу с непрерывной полимерной фазой и матрицей. Наполнение полимеров - один из основных способов создания пластмасс, резин, лакокрасочных материалов, синтетических клеев и других полимерных материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами.

В результате наполнения получаются материалы, основные физические и механические свойства которых существенно отличаются от свойств матрицы. Прежде всего, наполнитель вводится с целью упрочнения матрицы, механизм которого зависит от типа наполнителя (дисперсный, волокнистый, тканый), их собственных свойств и химической природы поверхности. Под воздействием наполнителя происходят также изменения термических, электрических, теплофизических, фракционных и других свойств материала.

Из изложенного следует, что наполнение полимеров наполнителями различной природы нельзя сводить только к тому, что это способ модификации свойств полимера. Скорее это универсальный принцип создания полимерных композиционных материалов с особым, только им присущим комплексом физических и механических свойств, определяемым макро- и микрогетерогенностью системы и фазовыми взаимодействиями на границе раздела фаз полимер-наполнитель.

Выбор наполнителей полимерных материалов зависит от назначения материала, необходимости изменения определенных физико-механических характеристик и типа полимерной матрицы. В качестве наполнителей для производства ПКМ можно использовать практически все существующие в природе материалы (в том числе полимерные) после придания им определенной формы и размеров: в виде сфер, порошков с частицами нерегулярной формы и различным фракционным составом, чешуек, лент, волокон, жгутов, тканей, бумаги, матов, войлока и т.п., распределенных различным образом и в различных соотношениях с матрицей.

В связи с эффектами, достигаемыми при введении наполнителя в полимерную матрицу, существует условное разделение наполнителей на активные, т.е. усиливающие (в основном улучшающие физико-механические свойства) и неактивные, при введении которых происходит только изменение цвета материала и снижается его стоимость, ноне наблюдается заметного

улучшения свойств материала. Условность этого разделения очевидна, поскольку активность наполнителей - недостаточно четкое определение, так как наполнители могут существенно различаться по эффективности своего воздействия на те, или иные свойства полимерных композиционных материалов.

Следовательно, активными наполнителями могут служить только такие частицы, которые образуют с наполняемой средой лиофильную дисперсную систему (лиофильную суспензию). Для высокополярных наполняемых сред активными наполнителями могут быть только гидрофильные дисперсные, а для малополярных - олеофильные дисперсные тела (например, технический углерод - наполнитель для каучука).

Неактивные наполнители часто вводят для удешевления изделия путем замены части полимерного материала на более дешевый наполнитель. Наконец, некоторые дисперсные наполнители, не влияя на комплекс механических свойств, могут придавать материалу требуемые свойства. Так, например, при введении металлических порошков изменяется тепло- и температуропроводность; при использовании полых стеклянных или полимерных сфер снижается масса изделий при одновременном их упрочнении. При введении наполнителей можно направленно изменить также электропроводность и другие электрические свойства.

Совершенно очевидно, что нельзя говорить об активности наполнителя вообще, а следует относить ее к какому-то определенному свойству материала. В соответствии с этим было предложено [5] ввести понятие о структурной, кинетической и термодинамической активности наполнителей. Под структурной активностью понимается способность наполнителя оказывать влияние на структуру полимера, выражающееся в том, что при введении наполнителя происходит изменение молекулярной и надмолекулярной структуры полимера (степень кристалличности, размер, форма и распределение структурных единиц для кристаллизующихся полимеров, густота пространственной сетки для сшитых полимеров). Под кинетической активностью понимают способность наполнителя влиять на подвижность тех или иных кинетических единиц полимера и тем самым на релаксационный спектр и вязкоупругие характеристики. Наконец, термодинамическая активность - это способность наполнителя влиять на состояние термодинамического равновесия, фазовое состояние и на термодинамические параметры наполненного полимера.

Введение этих определений существенно для понимания процессов, происходящих при наполнении полимеров, хотя они не могут еще быть применены для количественной оценки влияния наполнителя на свойства. Степень этого влияния, как будет показано ниже, зависит не только от химической природы наполнителя, но и от его концентрации и химической природы полимера. Таким образом, один и тот же наполнитель может быть активен по отношению к одним и не активен по отношению к другим полимерам.

Таким образом, к требованиям, предъявляемым к наполнителям можно отнести: хорошая смачиваемость жидким полимером; способность совмещаться с полимером с образованием однородной массы (для дисперсных наполнителей); неизменность свойств при хранении и переработке; минимальная стоимость.

При выборе дисперсных наполнителей в первую очередь обращают внимание на размер частиц и распределением их по размерам. Очень важным параметром дисперсных наполнителей является их удельная поверхность. Эффективность действия таких наполнителей во многих случаях зависит от удельной поверхности, особенно в тех случаях, когда на поверхности наполнителя адсорбируются или взаимодействуют в ней ПАВ, диспергирующие агенты, модификаторы поверхности и др. Существенное значение, особенно для получения высоконаполненных композиций, имеет характер упаковки частиц наполнителя. Обычно для достижения минимального незанятого объема смешивают различные фракции наполнителя. При подборе фракций учитывают тот факт, что упаковка наиболее крупных частиц определяет общий объем системы. Более мелкие частицы занимают пустоты между более крупными и при этом суммарный объем не увеличивается.

Группа дисперсных наполнителей является наиболее разнообразной по свойствам. В качестве дисперсных порошкообразных наполнителей более или менее эффективно используются практически любые поддающиеся измельчению продукты как неорганического, так и органического происхождения. Известны авторские свидетельства на композиции с кожурой ореха кэшью, шелухой зернобобовых, плодовыми косточками, порошковым фторопластом и другие.

Из органических дисперсных наполнителей наибольшее распространение получила древесная мука, представляющая собой тонкоизмельченную и высушенную древесину волокнистой структуры. Она используется для производства пресс-порошков и алкидных линолеумов. Достоинство — низкая стоимость, хорошая пропитываемость растворами; недостаток — невысокая химическая и тепловая стойкость, гидрофильность.

В последние годы в качестве дисперсных наполнителей получают распространение порошкообразные синтетические полимеры, например, тонкодисперсный фторопласт, использующийся в качестве антифрикционного наполнителя для термореактивных матриц.

Из неорганических тонко- и среднедисперсных наполнителей наибольшее распространение получили сажа, мел, каолин и природный диоксид кремния.

Сажа используется в качестве эффективного структурирующего наполнителя ПЭНП, ПВХ, ПЭВП, ПП, ФФП, ЭС. Введение сажи способствует долговечности изделий, повышает их сопротивление светостарению.

Мел в виде тонко- и среднедисперсных фракций широко используется для наполнения полиолефинов и поливинилхлоридов. В количестве до 20 % его вводят, например, в полипропилен, используемый для производства пластмассовой мебели. Недостаток мела — гидрофильность и наличие кристаллизационной воды.

Каолин с размером частиц до 1 мкм используют в качестве структурирующей добавки светопрозрачных полимеров, а тонкодисперсную фракцию — для наполнения ПЭНП, ПЭВП, ЛПЭНП, ПВХ.

Асбест — продолжают применять для наполнения термо- и, значительно шире, реактопластов. Он повышает прочность пластмасс, увеличивает их сопротивляемость старению и горению. В качестве антипиренов используют также сульфаты бария и кальция.

Порошки металлов и их сплавов повышают электро- и теплопроводность пластмасс, улучшают их триботехнические характеристики.

Введение дисперсных наполнителей в сравнительно небольших количествах (до 10 %), как правило, способствует сохранению или даже некоторому повышению прочности полимерного материала. При концентрации более 10 % физико-механические свойства композита снижаются.

Зернистые наполнители морфологически представляют собой полые сферы, чешуйки, листочки размером до нескольких миллиметров. В отдельных случаях они оказывают армирующее действие. Чаще зернистые наполнители применяют для придания пластмассам специальных свойств, например, светоотражающих, для повышения коэффициента сцепления, для уменьшения плотности (стеклосферы).

Волокнистые наполнители используются для создания армированных ПКМ. По сочетанию прочности и модуля упругости армированные ПКМ с однонаправленной ориентацией волокон существенно превосходит все современные металлические конструкционные материалы. Кроме того, такие ПКМ обладают низкой плотностью (1300-2000 кг/м^3). Наиболее распространенными среди них являются силикатные волокна (стеклянные и керамические), углеволокна, хлопчатобумажные и синтетические волокна, а также отходы их производства, моноволокна в виде монокристаллов, усов оксидов металлов и металлоидов.

Волокна могут быть рублеными (коротко- и длинноволокнистые) и непрерывными в виде войлока или ровницы. Поэтому волокнистые наполнители могут проявлять свойства, как близкие к дисперсным, так и усиливающие (армирующие).

В зависимости от физико-химических свойств конкретного волокна прочностные свойства композита могут превышать аналогичные показатели полимерной матрицы в десятки и даже сотни раз.

Наиболее распространенным волокнистым наполнителем являются силикатные волокна (СВ). Они сравнительно недороги и доступны. На долю стеклопластиков приходится более 94% ПКМ, выпускаемых в мире. Производится достаточно широкая номенклатура стекловолокон, отличающихся по химическому составу, диаметру, прочности. К недостаткам стекловолокон относят их хрупкость и наличие аппретирующих покрытий, снижающих адгезию к полимеру.

Стекловолокно используют для усиления термопластов (ПА, ПП, ПФ, ПК, ПЭВП, ПВХ) и особенно термореактивных пластиков на основе эпоксидных смол, ненасыщенных полиэфиров и фенолоформальдегидных олигомеров.

В термопласты вводят до 40 %, а в реактопласты— до 80 % стекловолокна.

Углеродное волокно (УВ) получают высокотемпературной обработкой в среде инертного газа синтетических волокон из полиакрилонитрила, пека или других полимеров. Поэтому УВ эластичнее СВ, имеет более развитую поверхность и приобретает кроме прочности еще и свойства повышенной тепло- и электропроводности, износостойкости и антифрикционности.

Тканые наполнители производятся главным образом на основе хлопчатобумажных, стеклянных и углеродных тканей. Их используют для получения высокопрочных армированных анизотропных материалов. В зависимости от морфологии используют рулонные ткани, тканые ленты и шнуры, а также однонаправленные ленты, в которых несущие высокопрочные волокна «основы» соединены в непрерывную ленту редкими нитями «утка».

Нетканые наполнители используют в виде бумаги, картона, войлочных матов, сетки. Все они служат для пропитки, как правило, растворами полимерных связующих с последующей сушкой от растворителя и переработкой в изделия главным образом прессованием. Использование декоративной бумаги в качестве наружного слоя позволяет получать декоративные пластики, широко применяемые, например, в производстве мебели. Сетки и маты применяют также для производства материалов со специальными свойствами (пониженная плотность, контролируемая пористость, гибридность конструкции).

Очень важным является вопрос ориентации волокон в матрице. Благодаря этому получается материал с неодинаковыми в различных направлениях, анизотропными свойствами, в отличие, например, от изотропных металлов, стекол и пластмасс.

Ориентация волокон определяет переход от наполненных пластмасс к армированным пластикам. При этом меняется подход к композитам. Армированные пластики — это уже не наполненная пластмасса, а система ориентированных волокон, скрепленных полимерной матрицей.

По структуре волокнистые наполнители классифицируются на 4 группы: однонаправленные непрерывные, тканные, объемного плетения и нетканые (рис. 1).

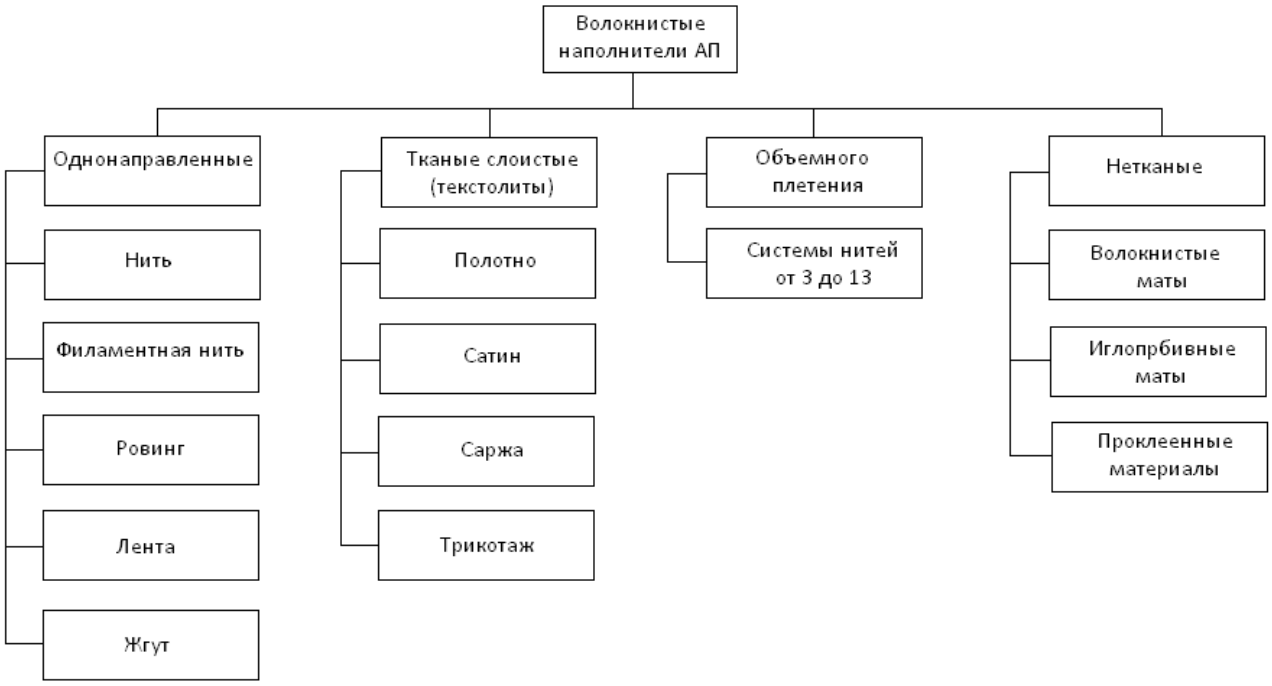


Рисунок 1. Основные виды и разновидности волокнистых наполнителей армированных пластиков (АП).

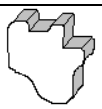
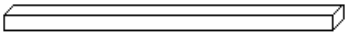
3.1 ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Размер частиц. Когда мы говорим о дисперсном наполнителе или порошкообразном состоянии вещества, то мы знаем, что речь идет о большом количестве мелких частиц. Точный размер частиц, начиная с которого его называют порошком, не определен. Обычно под высокодисперсными частицами понимают частицы размером не более 100 мкм. Форма частиц порошка может быть самой разнообразной. В связи с таким разнообразием форм частиц, очень трудно определять размеры частиц. Поэтому введена стандартная характеристика размера частицы – диаметр эквивалентной сферы (ДЭС), т.е. диаметр такой сферы, объем которой равен объему частицы. Средний размер частиц наиболее часто применяемых наполнителей может меняться от нескольких нанометров (ДЭС аэросила А300 = 7 нм, ДЭС технического углерода П267 = 28 нм) до нескольких десятков микрометров (ДЭС силикагеля ИКТ-9-7= 45 мкм, ДЭС мела L1 = 120 мкм). Размеры частиц могут быть измерены при помощи ситового анализа – сухого для крупных частиц и мокрого – для частиц, размеры которых меньше 150 мкм. Ситовой анализ дает не ДЭС, а минимальный геометрический размер частиц, проходящих через сито. Например, значения ДЭС для призматических частиц обычно в 1,2 – 1,4 раза больше, чем размер, полученный методом ситового анализа. Почти все промышленные минеральные наполнители являются фракционированными, т.е. после прохождения частиц наполнителя через набор сит. Качественный анализ наполнителей обычно заключается в оценке зернистости и характера распределения частиц по размерам.

Форма частиц большинства наполнителей различается чрезвычайно сильно. Наполнители могут иметь сферические (стеклосферы), кубические

(кальцит), призматические (полевой шпат, оксид бария), пластинчатые, чешуйчатые (каолин, слюда, тальк, графит) или игольчатые (силикат кальция, древесная мука) частицы. Кроме этого, многие наполнители имеют настолько сложную форму частиц, что ее невозможно описать любой простой классификацией. В таблице 2 представлены формы и основные параметры частиц наполнителя.

Таблица 2. Формы и основные параметры частиц наполнителя.

Класс частиц	Идеализированная форма частиц	Пример наполнителя
Сфера или близкая к сфкрической		Искусственные стеклянные шарики
Кубическая, призматическая		Кальцит, полевой шпат
Нерегулярная		Оксид кремния, оксид бария, технический углерод
Чешуйка, пластинчатая		Слюда, тальк, каолин, графит
Игольчатая, волокнистая		Волластонит, древесная мука

Одним из важнейших параметров дисперсных наполнителей является **удельная поверхность** ($S_{уд}$). Она определяется как площадь поверхности наполнителя, приходящаяся на единицу массы (измеряется в $м^2/г$ или $м^2/м^3$). Эффективность введения наполнителей в полимеры во многих случаях зависит от этого параметра.

В зависимости от метода измерения различают геометрическую и адсорбционную удельные поверхности. Геометрическую удельную поверхность ($S_{геом}$) частиц с простой формой (шар, куб, призма) можно рассчитать арифметически. Величина $S_{геом}$ наполнителей со сложной формой частиц также определяют расчетным путем, предварительно измерив размеры отдельных участков ее поверхности при помощи микроскопии. Например:

$S_{геом} = K \cdot x_m / dW$, [$м^2/г$]

где К – коэффициент пропорциональности, учитывающий форму частиц (для сфер К = 6, для призматических частиц К = 12, для пластин К = 18, для тонких частиц К = 18 – 30), dW – массовая доля данной фракции, x_m – среднее значение размера частиц (ДЭС) соответствующей фракции.

Из этого следует, что уменьшение размера частиц повышает удельную поверхность наполнителя. Например, для стеклянных сфер с плотностью 2,5 $г/см^3$ и с размером 10 мкм $S_{геом}$ = 0,24 $м^2/г$, для сфер с размером 10 нм $S_{геом}$ = 240 $м^2/г$.

Однако такой метод определения поверхности частиц сложной геометрической формы не дает точного определения ее размера. Это

происходит из-за того, что некоторые наполнители имеют большое количество пор и микропор или других видов несовершенства структуры, которые невозможно измерить при помощи микроскопа. Поэтому для определения удельной поверхности, близкой к истинному значению, определяют адсорбционную удельную поверхность.

Определение удельной адсорбционной поверхности ($S_{адс}$) основано на адсорбции поверхностью твердой частицы низкомолекулярных веществ. Принимают, что количество адсорбируемого вещества, необходимое для образования мономолекулярного слоя на частице наполнителя, пропорционально площади ее поверхности:

$S_{адс} = w/a_m \cdot N_a$, [м^2/г]

где w – площадь, занимаемая одной молекулой низкомолекулярного вещества, a_m – количество адсорбируемого вещества, необходимое для образования мономолекулярного слоя, N_a – число Авогадро.

Для определения количества адсорбата, образующего мономолекулярный слой на поверхности частиц наполнителя, используют теорию полимолекулярной адсорбции БЭТ (Браунауэра, Эммита и Теллера). Для этого экспериментально определяют зависимость количества адсорбированного вещества на исследуемой поверхности от его концентрации (от парциального давления его паров). Экстраполяцией этой кривой к бесконечно малой концентрации сорбата и с использованием теории БЭТ находят емкость адсорбционного монослоя на поверхности наполнителя, и рассчитывают $S_{адс}$. Стандартным является метод низкотемпературной адсорбции азота. Это метод довольно трудоемок. Для его упрощения строят градуировочный график зависимости количества адсорбированного вещества от удельной поверхности порошка при каких-то одинаковых условиях. Для построения такого графика используют порошки с известной $S_{адс}$, определенной по вышеописанному методу. Затем, измерив при этих условиях адсорбцию вещества исследуемым порошком, определяют его адсорбционную поверхность по полученному графику. В качестве сорбата используют различные низкомолекулярные вещества, в том числе и красителей. Последние удобны тем, что позволяют легко определять их адсорбцию по изменению интенсивности окраски их растворов после внесения в раствор наполнителя.

Значения удельной поверхности для различных наполнителей могут лежать в интервале от 0,3 м^2/г (удельная поверхность мела L_1) до 1100 м^2/г ($S_{адс}$ канальных саж = 100 – 1100 м^2/г, $S_{адс}$ аэросила А380 = 380 м^2/г)

Максимальна объемная доля наполнителя (φ_m). Величина φ_m характеризует максимальное количество наполнителя, которое можно ввести в полимер. Оно определяется как отношение истинного объема частиц наполнителя ($V_{нп}$) к общему объему, фактически занимаемому ими ($V_{общ}$) при максимально плотной упаковке частиц:

$\varphi_m = V_{нп}$ (истинный)/$V_{общ}$ (занимаемый)

Максимальное количество наполнителя, которое можно ввести в полимерный материал зависит от формы его частиц и характера их упаковки.

Для каждого вида упаковки характерно свое значение φ_m при их наиболее плотной упаковке.

Значения φ_m для различных способов упаковки сфер одинакового размера.

Характер упаковки сфер	φ_m
Гексагональная плотная	0,7405
Гранецентрированная кубическая	0,7405
Объемно-центрированная кубическая	0,6000
Простая кубическая	0,5236
Статистическая плотная	0,6370
Статистическая рыхлая	0,6010

В реальных ПКМ частицы всегда упакованы статистически, поэтому величина φ_m определяется в основном формой частиц. В этих условиях наибольшей величиной φ_m обладают сферы – 0,64. Любое отклонение формы частиц от сферической снижает φ_m. Чем более сложная форма частиц, тем меньше φ_m. Расширение распределения частиц по размерам увеличивает плотность их упаковки и φ_m благодаря тому, что мелкие частицы распределяются в пространстве между плотно упакованными крупными частицами (бимодальная упаковка). Кроме того, частицы низкотвердых наполнителей могут иметь повышенное значение φ_m за счет деформирования и разрушения частиц под действием внешних сил при смешении и занятия ими более выгодного пространственного расположения.

Для промышленно применяемых наполнителей φ_m обычно составляет 0,15 – 0,7 (φ_m каолина = 0,35, φ_m мела = 0,83). Следует отметить, что величина φ_m обычно определяется экспериментально. Теоретически φ_m трудно рассчитать из-за агломерации частиц и отклонения их формы от сферической.

Проще всего величину максимальной объемной доли наполнителей можно определить по масляному числу. Масляное число (М.ч.) – это минимальное количество масла (обычно дибутилфталата – ДБФ), необходимое для полного смачивания 100 граммов наполнителя (измеряется в мл/100 г). Измерение масляного числа происходит следующим образом. В смесительное оборудование помещают 100 г. наполнителя и, измеряя крутящий момент на приводящем валу мешалки, постепенно добавляют масло. В тот момент, когда весь наполнитель будет смочен маслом и все пустоты между частицами наполнителя будут заняты маслом, вязкость системы резко возрастает. Количество масла при этом в миллилитрах и называют масляным числом:

φ_m =(100/ $d_{нп}$)/(100/ $d_{нп}$+ М.ч.),

где $d_{нп}$ – плотность частиц наполнителя (г/см^3).

Коэффициент Эйнштейна (*kE*). Константа *kE* характеризует форму частиц наполнителя. Достаточно точным методом определения коэффициента Эйнштейна является реологический метод. Он заключается в построении зависимости эффективной вязкости жидкой среды от объемной доли частиц наполнителя, содержащегося в ней.

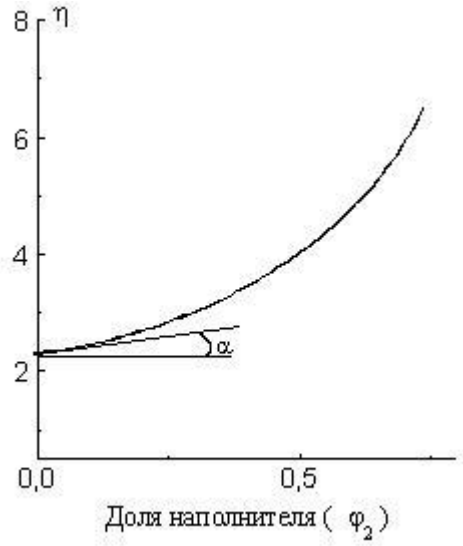


Рисунок 2. Зависимость вязкости жидкости от содержания в ней наполнителя $tg\alpha = kE$

Тангенс угла наклона начального участка кривой численно равен kE. Коэффициент Эйнштейна минимален для сфер и равен 2,5. Чем сложнее форма частиц и больше отличается от сферической, тем выше величина kE.

Оба рассмотренных выше параметра – коэффициент Эйнштейна и максимальная объемная доля наполнителя (φ_m) характеризуют форму частиц наполнителя. Чем сложнее форма частиц наполнителя, тем больше величина kE и меньше значение φ_m.

Прочность частиц наполнителя очень важна при создании ПКМ. Однако определить это свойство для очень мелких частиц невозможно. Поэтому физико-механические свойства наполнителей оценивают по **твердости**.

Существуют различные методы оценки твердости материалов, из которых шкала Мосса, широко используемая для сравнения твердости минералов, служит также показателем абразивной способности материалов (Таблица 3).

Таблица 3. Показатели твердости материалов по Мосса:

	Балл по шкале Мосса	Материал
Наиболее мягкий	1	Тальк
	2	Каолин, кипс, олово, ноготь
	3	Медь, золото
	5 – 5,5	Сталь, оконное стекло
	6 – 6,5	Полевой шпат, диоксидин титана
	7	Диоксидин кремния, диоксидин циркония
	9	Корунд, оксид алюминия
Наиболее твердый	10	Алмаз

По этому методу дисперсные частицы сравниваются по их способности оставлять царапины на гладкой твердой поверхности эталонных материалов. Шкала Мосса является относительной и нелинейной.

Контрольные вопросы:

1. В чем заключаются особенности структурной, кинетической и термодинамической активности наполнителей?
2. Какие требования предъявляются к наполнителям?
3. Какие существуют основные виды и разновидности волокнистых наполнителей?
4. Какие группы дисперсных наполнителей вам известны?
5. Какие основные параметры дисперсных наполнителей вам известны?

4 ДОБАВКИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПКМ

В настоящее время широкое применение полимерных композиционных материалов способствует развитию производства различных вспомогательных веществ, без которых невозможна ни переработка их в изделия, ни эксплуатация этих изделий. К ним относятся пластификаторы, стабилизаторы, антиоксиданты, антипирены, отвердители, вспенивающие добавки, поверхностноактивные вещества, аппреты, замасливатели, красители и пигменты.

Пластификаторы. Пластификаторами называют низкомолекулярные органические вещества, которые, будучи введенными в полимер на стадии его приготовления, уменьшают взаимодействие между соседними макромолекулами. Отсюда следует ряд условий, которым должен соответствовать пластификатор:

а) термодинамическая совместимость с полимером, обеспечивающая образование истинного раствора пластификатора в полимере;

б) нелетучесть;

в) отсутствие выпотевания из полимерной матрицы;

г) нетоксичность;

д) химическая стойкость;

е) температура разложения пластификатора не должна быть ниже температуры переработки полимера.

Перечисленные условия не всегда выполняются в полной мере, что сказывается на физических и технологических свойствах полимерного материала. Наибольший эффект пластификации достигается при использовании хорошо совместимых пластификаторов.

Уменьшая межмолекулярное взаимодействие, пластификатор изменяет и ряд физических свойств полимеров. Прежде всего возрастает деформируемость при определенном снижении прочности и твердости. Полимер становится мягче, эластичнее. Жесткий поливинилхлорид — винипласт при введении пластификаторов превращается в мягкий пластикат. Кроме того, несколько снижаются температуры размягчения и плавления.

Смазки и реологические добавки. Вещества этой группы входят в рецептурный состав пластических масс и смешиваются с другими компонентами (гранулы и порошки полимера, пигменты и прочее), как правило, непосредственно перед переработкой в изделия.

Смазки необходимы для предотвращения прилипания изделия к поверхности формующего инструмента. При остывании расплава смазки мигрируют к поверхности изделия, образуя защитный антиадгезионный слой. Таким образом, по механизму действия они существенно отличаются от пластификаторов. При расплавлении пластмассы вещества этой группы распределяются по всему объему расплава и влияют на его реологические свойства, т.е. они снижают его эффективную вязкость.

В качестве смазок используют чаще всего стеараты кальция или цинка, парафины, силиконы.

Например, нанесение одного процента олеиновой кислоты на поверхность гранул полипропилена уменьшает его вязкость на 40-60 %.

Количество смазок и реологических добавок не должно превышать минимально необходимого. Избыток таких добавок приводит к снижению прочности и химической стойкости пластмасс.

Замасливатели — вещества, которые используются для замасливания сухой нити при переработке волокнистых полимерных материалов. Замасливатели применяют в виде безводных масляных композиций или водных эмульсий. Массовая доля замасливателя на нити не должна быть больше 2%. В качестве замасливателей используют композиции из 3-5 компонентов, включающих синтетический воск, растительные масла, триэтаноламин, полиэтиленгликоль и др.

Пигменты и красители. Пигменты представляют собой тонкодисперсные порошки, как правило, неорганических нерастворимых красящих продуктов. Они, подобно дисперсным наполнителям, образуют с полимером гетерофазную систему. Пигменты могут вводиться в состав полимерного материала при его приготовлении непосредственно перед переработкой. В качестве пигментов используют диоксид титана, оксид цинка и хрома, кадмий, кобальт, оксиды железа, технический углерод и другие. Они влияют на физические свойства полимерных материалов, т.к. их содержится в них достаточное количество (2-5%).

В качестве красителей используют сложные органические соединения, растворяющиеся в полимерах. Красители вводятся в расплав полимера, как правило, перед его грануляцией. Благодаря высокой красящей способности, их содержание в полимерах невелико и составляет 0,01-1 %, вследствие чего они не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на физико-механические свойства, определяя главным образом светопропускание. В отличие от пигментов красители сохраняют прозрачность полимеров.

Стабилизаторы — специальные вещества, которые снижают скорость химических процессов, приводящих к старению полимеров. В зависимости от природы агрессивных агентов или физических факторов, обуславливающих старение полимеров, стабилизаторы подразделяют на антиоксиданты, светостабилизаторы, антирады и др.

К стабилизаторам предъявляются следующие требования: устойчивость к действию тепла и кислорода воздуха, совместимость с полимером, невысокая летучесть из полимера во время переработки и эксплуатации, стойкость к вымыванию из полимерного изделия, отсутствие токсичности.

Антиоксиданты — соединения, замедляющие окислительные процессы, приводящие к старению полимеров. Антиоксиданты способны обрывать разветвленное цепное окисление полимеров. Обычно их вводят в полимер в массовой доле 0,1-3% .

Светостабилизаторы — соединения, защищающие полимеры от действия света. Светостабилизаторы снижают скорость первичных фотохимических процессов и вторичных термических и фотохимических процессов, обычно их вводят в полимер в количестве 0,25-2%.

Антирады — соединения, повышающие стойкость полимеров к действию ионизирующих излучений. Антирады действуют как «энергетические губки», принимающие, поглощающие и рассеивающие энергию в виде тепла или флуоресценции, не претерпевая при этом существенных изменений. Механизм защитного действия антирадов окончательно не установлен.

Наибольшее применение находят следующие соединения: углеводороды (нафталин, антрацен, фенантрен, бензантрацен); амины (производные п-фенилендиамина, фенилнафтиламины); фенолы; фенотиазин и его производные; бензо- и нафтохиноны; гидрохинон, хингидрон; 2, 5-дифенил- и 2-(1-нафтил)-3-фе-нилоксазолы; гидрохинолин и 2, 2, 4-триметил-6-фенил-1, 2-ди-гидрохинолин и др. Антирады вводят в полимер в количестве 0,1-10% (масс. доля).

Антипирены — вещества, понижающие горючесть полимерных материалов. К антипиренам предъявляются следующие требования: совмещаться с полимером и не мигрировать на поверхность; не ухудшать химические и физические свойства; не разлагаться при переработке и эксплуатации полимера; быть нетоксичными, не выделять при горении токсичных продуктов, уменьшать дымообра-зование. Наибольшее распространение для полимеров получили антипирены: высокохлорированные парафины; гидроксид алюминия; соединения бора, фосфора; бромпроизводные ароматических углеводородов; смеси солей неорганических кислот с меламино- и фенолоформальдегидными смолами; амины никеля, цинка, кобальта; карбонаты и сульфаты аммония; соли молибдена, ванадия, селена; оксиды различных металлов; бромированные олигомерные продукты. Содержание антипирена подбирают для каждого вида полимера индивидуально, чаще всего оно составляет 5-15% в пересчете на активный элемент. Например, синергический состав для поликарбонатов и эпоксидных композиций может содержать 12-12,5% бромсодержащего компонента и 2-3% триоксида сурьмы. При этом образуются трудногорючие полимеры с кислородным индексом 39-40%. Для достижения эффекта снижения горючести в полимер вводят антипирены в количестве, эквивалентном содержанию в полимере 20% брома, 40% хлора, 5-6% фосфора, 12-25% азота.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — органические соединения, адсорбция которых из их растворов приводит к резкому снижению поверхностного натяжения на поверхности раздела раствора с газом, жидкостью или твердым телом. ПАВ подразделяют на две группы, различающиеся характером адсорбции дисперсных систем.

ПАВ применяются для обработки дисперсных и волокнистых наполнителей, для стабилизации пен, эмульсий, для улучшения смачивающей способности полимерными композициями различных субстратов, для придания антистатических свойств полимерным изделиям. Обычно ПАВ вводят в полимерную композицию в количестве 0,5-2% от массы полимера.

Аппреты— соединения, которые при нанесении на нити или ткани придают им специальные свойства (несминаемость, жесткость, негорючесть, гидрофобность и др.). В качестве аппретов используют крахмал, его

производные, растворы целлюлозы в щелочи и цинкатных растворах, эфиры целлюлозы, мочевино- или меламиноформальдегидные смолы, полиметилсилоксаны, латексы полиметилметакрилата, сополимеров винилхлорида, хлорсодержащих полимеров.

Отвердители — вещества, которые при взаимодействии с функциональными группами реакционноспособных олигомеров образуют сетчатые полимеры. Отвердители классифицируют по характеру действия:

—отвердители, молекулы которых входят в структуру образующегося полимера;

—катализаторы ускоряют взаимодействие олигомеров между собой или с отвердителем, но не входят в структуру образующегося полимера. Инициаторы вызывают отверждение олигомеров, содержащих ненасыщенные группы по механизму радикальной полимеризации.

В качестве отвердителей применяют полифункциональные соединения, такие как ди- и полиамины, фенолы, гликоли, ангидриды ди- и тетракарбоновых кислот, ди- и полиизоционаты, алкоксисиланы и др. Выбор отвердителей для конкретного связующего определяется типом функциональных групп отверждающегося олигомера. Количество отвердителя и олигомера обычно приближается к стехиометрическому.

Катализаторами отверждения являются третичные амины, кислоты Льюиса (эпоксидные олигомеры); кислоты, основания (феноло-, аминоформальдегидные олигомеры, полиуретаны); органические соли металлов, олово, титанорганические соединения и др. (кремнийорганические олигомеры).

Инициаторами отверждения являются органические пероксиды, диазосоединения и др. Инициаторы отверждения часто используют в сочетании с ускорителями, такими как третичные амины, алкилариламин, алифатические полиамины. Количество катализатора или инициатора в олигомере обычно составляет 0,1-5 %.

При выборе отверждающей системы для реакционноспособных олигомеров необходимо учитывать ее физико-химические и технологические свойства, токсичность, стоимость, влияние на процессы отверждения, реологические характеристики, а также комплекс свойств отвержденных материалов.

Вспенивающие добавки (порообразователи) — индивидуальные вещества или смеси, предназначенные для получения газонаполненных полимерных материалов посредствам создания в них системы открытых (сообщающихся) или закрытых (изолированных) ячеек, или пор. Вспенивающими добавками могут быть органические и неорганические твердые и жидкие вещества, которые разлагаются с выделением (азота, диоксида углерода, аммиака, водорода) при нагревании полимера или в результате химической реакции. Они называются газообразователями или химическими порообразователями. Водовымываемые порообразователи (NaCl, KC1) называют физическими. К порообразователям относятся также легкокипящие органические жидкости

(пентан, изопентан, метиленхлорид, гексан, гептан и др.), которые вспенивают полимер при его нагревании до температуры кипения жидкости.

В промышленности наибольшее применение находят твердые вспенивающие добавки. В качестве неорганических порообразователей применяют гидрокарбонат натрия, карбонат и гидрокарбонат аммония; смесь хлорида аммония с нитритом натрия и др. Органические порообразователи называют *порофорами.*

К вспенивающим добавкам предъявляется ряд требований: хорошая совместимость с полимером; выделение газа должно происходить постепенно и в узком интервале температур; высокое газовое число — большой объем газа, выделяющегося при разложении единицы массы вспенивающей добавки; стабильность при температуре термообработки полимера; близость температурного интервала максимального газообразования с температурой полного размягчения термопласта или отверждения реактопласта; нетоксичность; доступная цена и др.

При выборе вспенивающей добавки необходимо проанализировать с одной стороны: газовое число, начальную температуру разложения химических добавок или температуру кипения физических добавок, скорость и кинетику газовыделения и др. и с другой стороны: кинетику полимеризации или поликонденсации, температуры стеклования и текучести, газопроницаемость, параметры переработки полимерного композиционного материала. Содержание вспенивающих добавок обычно составляет 1-10% от массы полимера, в зависимости от необходимой плотности изделия.

При переработке полимерных композиционных материалов, особенно с волокнистыми наполнителями, большая роль принадлежит поверхностно-активным веществам, аппретам и замасливателям.

Антистатики и антисептики. Выпускаемые промышленностью полимеры являются диэлектриками. При изготовлении и эксплуатации изделий из полимеров на их поверхности возникают и накапливаются электрические заряды. Для предотвращения этого явления используются два основных приема. Первый — в полимер вводятся различные антистатические поверхностно-активные вещества, уменьшающие поверхностное сопротивление. Такие вещества в своем химическом строении имеют кратные связи (четвертичные аммониевые основания, амины и др.). Содержание вводимых антистатиков, как правило, не превышает 2 %.

Второй прием заключается во введении в полимерную матрицу электропроводящих наполнителей. Ими могут служить как металлы, так и их соединения (серебро, никель, медь). Требования к таким наполнителям: оптимальная дисперсность и отсутствие оксидной пленки на поверхности частиц.

Антисептики предотвращают развитие в полимерных материалах различных микроорганизмов, что особенно важно для изделий медико-биологического, пищевого назначения, а также для изделий, эксплуатирующийся в условиях тропического климата (требование тропикостойкости).

В качестве антисептиков используют органические соединения олова, меркаптаны, кремнефтористый натрий, тетрациклин, низин, ионы металлов. Содержание таких соединений в полимере измеряется долями процента.

Изложенные сведения свидетельствуют о том, что полимерные материалы являются сложными по составу композициями, в которых каждый компонент формирует то или иное требуемое качество материала и изделия. Вместе с тем каждый компонент композиции влияет и на другие свойства. Так, например, введение антистатика или смазки оказывает еще и пластифицирующее действие, порошковые антипирены влияют на материалы и как дисперсные наполнители и так далее.

Контрольные вопросы:

1. Какие добавки входят в рецептурный состав полимерных композиционных материалов?
2. Какова роль добавок для полимерных композиционных материалов?
3. Какие стабилизирующие добавки применяются для улучшения свойств полимерных композиционных материалов? Объясните механизм их действия.
4. Для чего добавляют пластификаторы при получении полимерных композиционных материалов?
5. Какие добавки применяются при получении вспененных композиционных материалов?
6. Для чего необходимо добавление антистатиков при получении полимерных материалов?

5 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПКМ

5.1 СМЕШЕНИЕ

Под смешением понимают технологический процесс, применяемый для получения целевых рецептурных составов с равномерно распределенными в них компонентами, различающимися между собой по химическому строению, физическому состоянию, свойствам, морфологии и назначению. Смешение широко используется для получения полимерных материалов (пластмасс, композитов), смесей полимеров, а также их модификации.

Поскольку в практических целях гомополимеры, то есть высокомолекулярные органические соединения с цепным строением макромолекул, состоящие только из продуктов химической реакции исходных мономеров, не применяются, а все промышленные полимеры обязательно содержат те или иные добавки, то можно уверенно считать, что операция смешения в том или ином виде присутствует в любом технологическом процессе производства ПМ.

В состав смеси могут входить два и более компонентов, один из которых является основным. Для полимерных материалов основным компонентом, независимо от его содержания в составе, является связующее, то есть полимер (олигомер).

Наполнители, пластификаторы и разнообразные добавки являются дополнительными компонентами.

Различают простое и диспергирующее смешение. В первом случае равномерность распределения компонентов не сопровождается уменьшением размера твердых или размягченных частиц. При диспергирующем смешении происходит измельчение твердых частиц и, соответственно, улучшается однородность их распределения.

В полимерных технологиях и простое, и диспергирующее смешение происходит при внешнем энергетическом воздействии — механическом, акустическом, электромагнитном, тепловом. Для этой цели служат смесители разнообразных конструкций

По характеру процесса различают смешение периодическое и непрерывное. При *периодическом* способе все компоненты вводятся в процесс одновременно или, что значительно реже, в определенной последовательности, начиная с полимера (олигомера) Достоинства периодического способа: универсальность по рецептуре, простота перехода от одного состава к другому, возможность быстрой корректировки составов варьирование длительности перемешивания. Разнообразие смесительного оборудования позволяет получать широкий ассортимент составов. Несмотря на значительный объем ручного труда, периодическое смешение получило широкое распространение в полимерной технологии.

При непрерывном смешении загрузка и разгрузка смесительного оборудования происходят одновременно и непрерывно. Сам процесс перемешивания сопровождается транспортированием смеси в рабочем

пространстве смесителя от зоны загрузки к разгрузочному узлу. Наиболее распространены одно-, двух- и многошнековые смесители непрерывного действия. В них компоненты смеси могут вводиться одновременно или последовательно на разных точках трассы транспортирования в рабочих органах этих машин. Требуемое качество смешения достигается за один проход компонентов (цикл) через смеситель.

Главные достоинства непрерывного смешения: высокая производительность, высокое качество смешения, возможность автоматизации процесса. Недостаток — узкая специализация по рецептуре получаемых смесей, ограниченность регулируемых параметров процесса (длительность пребывания материала в рабочей зоне машины, значения скоростей и давлений). Как правило, непрерывному смешению предшествует подготовительная стадия, реализуемая по периодической методике.

В зависимости от физического состояния компонентов смешение может происходить в сыпучем и твердом состоянии с получением порошкообразных составов и в вязкотекучем состоянии. В последнем случае (основной компонент) полимер (олигомер) может быть расплавленным или находиться в состоянии раствора, вязкость которого определяется содержанием, видом и свойствами дополнительных компонентов.

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 большей 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 ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ ПКМ НА ИХ СВОЙСТВА

С точки зрения химии поверхности частиц наполнителей основное значение имеет их свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение), определяющее адгезионные характеристики поверхности и ее смачиваемость. Большое значение имеет также наличие на поверхности тех или иных функциональных групп и их реакционная способность, т.е. возможность вступать в химическое взаимодействие с компонентами связующего или модификаторами поверхности. Важную роль играют также химическая стойкость наполнителей, теплоемкость, диэлектрическая проницаемость, электрические и оптические свойства и пр.

Полимерные композиционные материалы как гетерогенные двухфазные системы, в которых компоненты каждой фазы сохраняют свою индивидуальность, как правило, имеют одну непрерывную фазу, каковой является полимерная матрица (по М.Ричардсону - первичная непрерывная фаза). Распределение фаз в ПКМ очень существенно сказывается на их

свойствах. Непрерывные нити, волокна и ткани образуют вторичную непрерывную фазу, а дисперсные наполнители - вторичную дисперсную фазу.

Несмотря на многообразие свойств и типов связующих (матриц - первичных непрерывных фаз, и наполнителей - вторичных непрерывных или дисперсных фаз) общей чертой ПКМ, определяющей их свойства, является наличие границы между ними и образование; межфазных слоев на границе раздела фаз.

Образование межфазных слоев, как наиболее характерный результат существования границы раздела между двумя фазами в ПКМ, дает нам основания в последующих главах данной монографии рассматривать физико-химические основы наполнения с единой точки зрения, основанной на влиянии границы раздела полимер-твердое тело на свойства и структуру поверхностного (межфазного) слоя полимера и на его вклад в свойства всего материала.

5.2.1 Граница раздела

Известно, что для повышения адгезии на границе раздела компонентов в композите волокна подвергают поверхностной обработке, поскольку приложенную к матрице нагрузку нужно передать волокну, и поэтому оно должно быть надежно связано с матрицей. Особенности разрушения композита тоже зависят от прочности границы раздела. Слабая адгезия снижает жесткость и прочность композита, но обеспечивает более высокую вязкость. Напротив, повышение прочности границы раздела увеличивает жесткость и прочность, но часто приводит к хрупкому разрушению композита. Свойства границы раздела влияют и на другие характеристики материала, такие, например, как ползучесть, усталостное поведение и стойкость к действию химически активных сред [6].

Свойства границы раздела играют большую роль в композитах на основе непрерывных или коротких волокон, усов и частиц.

В некоторых композитах из-за химической реакции между матрицей и волокном на границе раздела появляется отдельная фаза. Однако чаще граница раздела может рассматриваться как плоский слой толщиной порядка нескольких атомов, в котором состав изменяется от матрицы до волокна. Таким образом, граница раздела обычно представляет собой область скачкообразного изменения состава, кристаллической и молекулярной структуры, механических и других свойств материала. Характеристики границы раздела определяются деталями перехода от матрицы к волокну и поэтому специфичны для каждой пары «матрица-волокно». Помимо химического взаимодействия, на свойства границы раздела влияет также поверхностная шероховатость волокна.

Смачиваемость

Адгезионная связь обусловлена взаимодействием волокна и матрицы раздел. Очевидно, для появления адгезии фазы должны иметь непосредственный контакт. В процессе создания композита матрица часто находится в жидком состоянии. Ключевую роль при создании межфазного контакта играет смачиваемость твердой поверхности, которая определяет степень взаимодействия с жидкостью. При хорошей смачиваемости жидкая

матрица растекается по наполнителю, охватывая неровности поверхности и вытесняя воздух.

Смачивание возможно, если вязкость матрицы не слишком высока и при этом уменьшается энергия системы. Рассмотрим изменение свободной энергии при распространении тонкого слоя жидкой матрицы по поверхности подложки. Поверхность границ раздела «твердое тело — газ», «жидкость—газ» и «твердое тело—жидкость» характеризуются свободной энергией в расчете на единицу площади $\gamma_{тг}$, $\gamma_{жг}$ и $\gamma_{тж}$ соответственно. Увеличение площади поверхности пленки жидкости на величину dA приводит к возрастанию энергии из-за образования новых поверхностей «твердое тело—жидкость» и «жидкость-газ». При создании этих поверхностей энергия возрастает на величину ($\gamma_{тж}\ dA + \gamma_{жг}\ dA$). При этом одновременно уменьшается площадь контакта твердой фазы с газом, и энергия уменьшается на величину $\gamma_{тг}dA$. Для самопроизвольного распространения жидкости по поверхности твердой подложки необходимо, чтобы при этом уменьшалась суммарная энергия. Это условие выполнено, если выполняется неравенство

$$\gamma_{тж}\ dA + \gamma_{жг}\ dA < \gamma_{тг}dA.$$

Деление на dA дает

$$\gamma_{тж} + \gamma_{жг} < \gamma_{тг}$$

Определим коэффициент смачиваемости следующим образом

$$КС = \gamma_{тг} - (\gamma_{тж} + \gamma_{жг}) \qquad (1)$$

Для гарантированного смачивания твердой подложки жидкостью этот коэффициент должен быть положительным. Как следует от уравнения 1, если величина $\gamma_{тг}$ близка или меньше, чем сумма $\gamma_{тж} + \gamma_{жг}$, подложка смачиваться не будет. Таким образом, эпоксидная смола, имеющая $\gamma_{жг}$ = 0,04 Дж/м^2, должна хорошо смачивать окись алюминия ($\gamma_{тг}$ = 1,1 Дж/м^2) и не должна смачивать полиэтилен ($\gamma_{тг}$ = 0,03 Дж/м^2).

Приведенный анализ демонстрирует важность величин поверхностных энергий, но не дает параметра, характеризующего непосредственные условия смачивания.

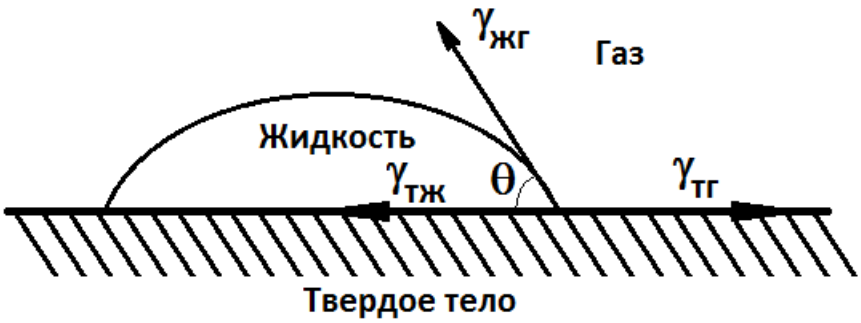


Рисунок 3. Капля жидкости, находящаяся в равновесии с твердой подложкой, θ - краевой угол смачивания; $\gamma_{тг}$, $\gamma_{тж}$, $\gamma_{жг}$,- поверхностная энергия контакта «твердое тело – газ», «жидкость – газ» и «твердое тело – жидкость» соответственно.

На рис. 3 изображена капля жидкости, нанесенная на твердую поверхность. Можно показать, что энергия границы равна поверхностным силам, действующим на пленку жидкости в расчете на единицу длины. Таким образом, размерность энергии (Дж/м^2) совпадает с размерностью поверхностных сил (Н/м). В состоянии равновесия сумма горизонтальных компонентов сил равна нулю:

$$\gamma_{\text{тг}} = \gamma_{\text{тж}} + \gamma_{\text{жг}} cos\theta,$$

Где θ - краевой угол смачивания (рис.3). Отсюда получаем

$$cos\theta = \frac{\gamma_{\text{тг}} - \gamma_{\text{тж}}}{\gamma_{\text{жг}}} \qquad (2)$$

Величина θ является энергетической характеристикой смачивания. Для контактного угла 180° капля сферическая и имеет лишь точечный контакт с твердым телом. Смачивание в этом случае отсутствует. Другой крайний случай $\theta = 0$ соответствует идеальному смачиванию. При промежуточных значениях θ ($0 < \theta < 180°$) качество смачивания возрастает при уменьшении θ. Часто считается, что жидкость не смачивает поверхность, если $\theta > 90°$.

5.2.2 Межфазная связь

Если матрица хорошо смачивает волокно, образуется их взаимная связь. Эта связь может иметь различную природу. Более того, одновременно может действовать сразу несколько механизмов образования межфазной связи. Например, связь может иметь механическую, электростатическую или химическую природу; ее механизм может изменяться в течение времени изготовления композита или при его эксплуатации. Например, электростатическая связь может заменяться химической при протекании химических реакций. Тип связи зависит от системы, от степени загрязнения поверхности и наличия поверхностно активных веществ (так называемых *аппретов)*. Теперь обсудим основные особенности различных механизмов адгезионной связи.

(а) Механическая связь

Образование механической связи двух поверхностей показано схематически на рис. 4а. Ясно, что связь тем сильнее, чем более неровной является граница раздела. Кроме того, на образование связи может благоприятно влиять усадка матрицы, приводящая к сжатию наполнителя.

Механическая связь наиболее эффективна, если внешняя сила параллельна границе раздела, другими словами, если она является сдвиговой. С другой стороны, когда граница раздела растягивается, прочность низка, если только нет большого количества поверхностных элементов, таких, как обозначенные буквой А на рис. 4а. Чисто механическая адгезионная связь встречается в композитах встречается очень редко; обычно она существует в сочетании с другими механизмами.

(б) Электростатическая связь

Электростатическая связь образуется между матрицей и наполнителем, если одна поверхность заряжена положительно, а другая – отрицательно (рис. 4б). Это ведет к электростатическому притяжению поверхностей, величина которого зависит от величины поверхностного заряда. Электростатическое взаимодействие действует эффективно только на малых расстояниях — порядка атомного размера. Поэтому необходимо, чтобы матрица и наполнитель находились в близком контакте. Поверхностное загрязнение и адсорбированные газы уменьшают эффективность этого механизма связи.

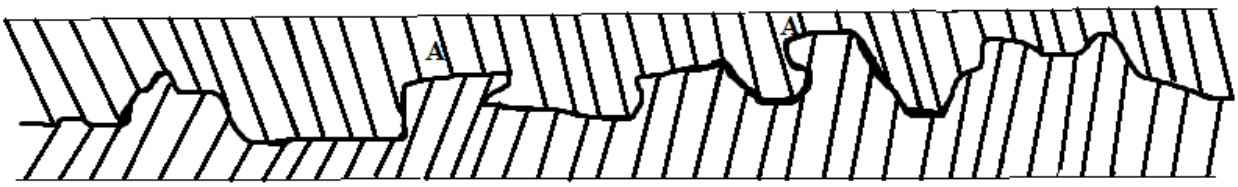
(в) Химическая связь

В композиционных материалах химическая связь формируется между некоторыми химическими группами на поверхности волокна (X на рис. 4в) и совместимыми группами (отмеченными буквой R) в матрице. Неудивительно, что общая сила химической связи зависит от количества связей на единицу поверхности и их типа.

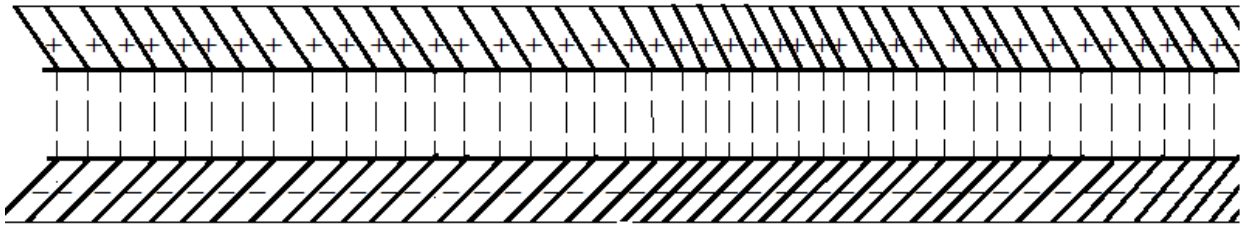
Считается, что химическая связь может образоваться за счет некоторых аппретов. Например, силаны обычно используются для образования связей между окисными группами на поверхности стекла и молекулами полимерной матрицы. На одном конце (А) силановой молекулы водородная связь формируется между оксидными силанольными группами стекла и частично гидролизованным силаном, а на другом конце (В) она реагирует с совместимыми группами полимера (рис. 4г).

(д) Диффузионная связь

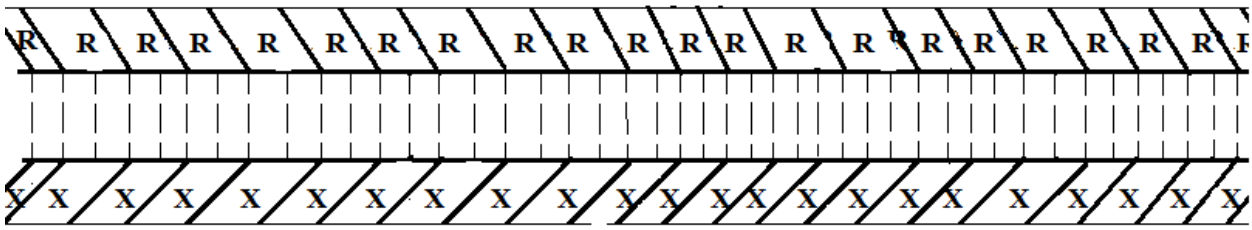
Между атомами или молекулами матрицы и наполнителя может проходить взаимная диффузия, в результате которой образовывается диффузионная связь. Для полимерных матриц этот тип связи может рассматриваться как следствие «переплетения» молекул (рис. 4д). Прочность связи в этом случае зависит от многих факторов, включая длину переплетения, степень сшивки и число молекул на единицу поверхности.



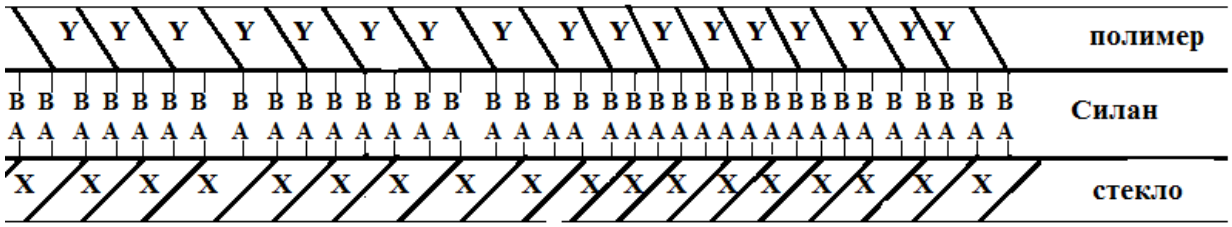
(а)



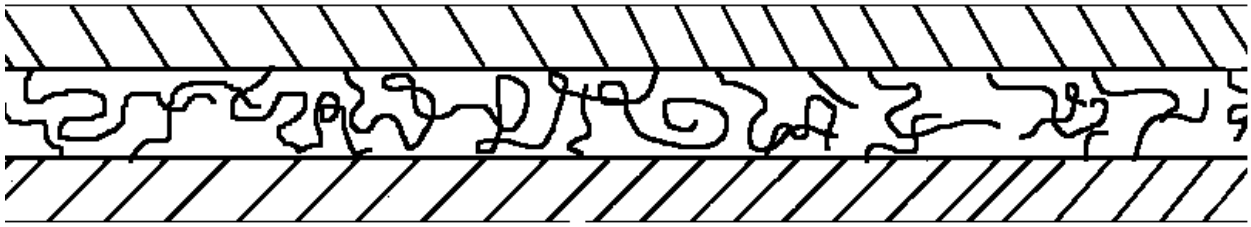
(б)



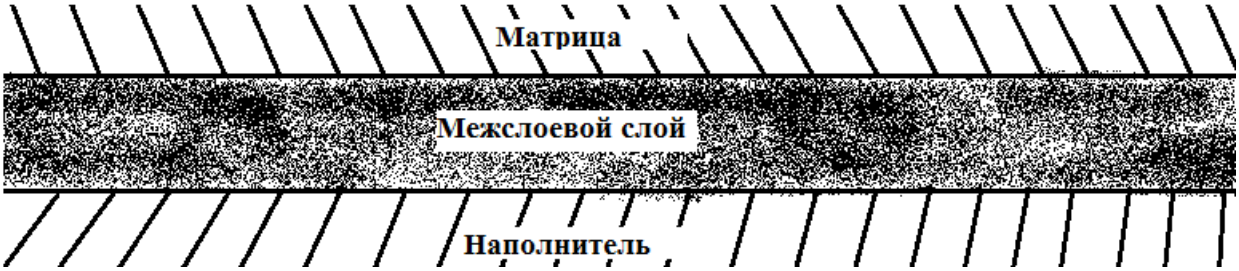
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 4. Схематический рисунок, иллюстрирующий образование межфазной связи, (а)- механическая связь (А- точка зацепления); (б)- электростатическая связь; (в)- химическая связь (R и X представляют совместимые химические группы); (г)- химическая связь, обусловленная силановыми аппретами; (д)- полимерная связь; (е)- диффузионная связь.

Для металлических и керамических систем интердиффузия компонентов может образовывать новую фазу различного состава и структуры (рис.4е). Межфазный слой может иметь механические свойства, отличные от свойств матрицы и наполнителя, и влиять на характеристики границы раздела. В

композитах на основе металлических матриц интердиффузный слой часто хрупок и имеет примерно стехиометрический состав AB, A_2B, A_3B, например, $CuAl_2$.

Одной из главных причин, по которой в композитах на основе керамических и металлических матриц образуются интердиффузные слои, является высокая температура формования. При высоких температурах скорость диффузии экспоненциально возрастает.

Интердиффузный слой может изменяться в течение эксплуатации, особенно при повышенных температурах. Уже сформированные слои могут продолжать расти, и в таком случае формируются многослойные интердиффузные слои.

5.3 ВИДЫ И СПОСОБЫ ПЛАСТИФИКАЦИИ ПКМ

Существенное значение для процессов переработки ПМ имеет также пластификация полимеров. Под *пластификацией* понимают повышение пластичности полимеров при их переработке и эластичности при эксплуатации. Сущность пластификации состоит в снижении температуры стеклования полимера T_c и расширении интервала $\Delta T = T_т - T_c$.

При пластификации уменьшается межмолекулярное взаимодействие и увеличивается молекулярная подвижность в полимере и результате образования новых связей полимер — пластификатор и собственно благодаря присутствию пластификатора.

В результате пластификации уменьшается модуль упругости, снижается температура текучести и вязкость полимеров, что позволяет перерабатывать жесткоцепные полимеры в изделия традиционными методами. В ряде случаев эти две задачи могут решаться одновременно.

Химическое строение, структура и физическое состояние полимера и пластификатора влияют на их совместимость, на процесс пластификации и его эффективность.

Наибольший эффект достигается при пластификации аморфных полимеров. В кристаллизующихся полимерах пластифицируется только аморфная часть, и эффективность пластификации зависит от степени кристалличности. Пластификация полимеров сетчатой структуры (реактопластов, сшитых термопластов, вулканизатов) определяется параметрами их структуры. При невысокой степени сшивания полимер способен удерживать большое количество пластификатора, и эффективность пластификации достаточно высока. С увеличением степени сшивания эффект пластификации снижается вследствие ограничения растворимости пластификатора в полимере, а также из-за уменьшения подвижности сегментов макромолекул между узлами сшивки.

Пластифицированные полимерные материалы выпускаются промышленностью в виде пластизолей и пластикатов. Пластизоли представляют собой концентрированные дисперсии полимеров в пластификаторах, а пластикаты — термопластичные полимерные материалы, полученные при пластикации полимера с пластификатором.

Наиболее распространенные пластификаторы – сложные эфиры фталевой кислоты (фталаты составляют ~ 80% всего объема выпускаемых в промышленности пластификаторов), алифатические дикарбоновых кислоты, фосфаты и низкомолекулярные полиэфиры. Применяют также хлорированные парафины, кремнийорганические жидкости, эпоксидированное соевое масло, парафины, продукты лесохимического производства и др. В промышленности широко используют фталаты и среди них ди(2-этилгексил)фталат, который применяют для пластификации ПВХ и эфиров целлюлозы. По свойствам к нему близки фталаты синтетических высших жирных спиртов фракций C_6-C_{10}, C_7-C_9, C_8-C_{10} нормального строения, а также изооктилового, изононилового и изодецилового спиртов; низкая летучесть последних трех пластификаторов позволяет использовать их для производства теплостойких композиций. Более высокая теплостойкость достигается при применении в качестве пластификаторов эфиров тримеллитовой и пиромеллитовой кислот [7].

Для получения морозостойких полимерных композиций используют эфиры алифатических дикарбоновых кислот, преимущественно адипиновой, себациновой и 1,10-декандикарбоновой.

Фосфатные пластификаторы сообщают полимерным композициям также огнестойкость (например, галогенфосфорсодержащие пластификаторы и триарилфосфаты) или морозостойкость и огнестойкость (триалкил- и алкиларилфосфаты).

5.3.1 Виды пластификации

Пластификатор с полимером может смешиваться в неограниченном (хорошо совмещается) и ограниченном (плохо совмещается) количествах. Хорошо совместимый пластификатор распределяется в полимере на молекулярном уровне, образует истинный раствор. Концентрация насыщенного истинного раствора пластификатора в полимере (предел совместимости) зависит от термодинамического сродства компонентов, режимов пластификации, метода переработки и условий эксплуатации. Если количество пластификатора в полимере превышает предел совместимости, то избыток пластификатора выделяется в виде капель в пластифицированном полимере при переработке, хранении и эксплуатации. Избыточное количество пластификатора в полимере выполняет роль смазки.

В зависимости от совместимости и распределения пластификатора в полимере различают пластификацию молекулярную (неограниченная смешиваемость полимера с пластификатором) и пластификацию ограниченно совместимыми пластификаторами. При *молекулярной пластификации* в полимер вводятся пластификаторы — низкомолекулярные твердые или жидкие органические соединения с высокой температурой кипения и низким давлением пара, которые экранируют и сольватируют функциональные группы в звеньях полимера и уменьшает межмолекулярное взаимодействие в полимере, снижают потенциальный барьер внутреннего вращения макромолекул, что приводит к увеличению гибкости цепей. В результате этого у полимера снижается температура стеклования, текучести и хрупкости, а также вязкость, прочность,

твердость и теплостойкость полимера при одновременном увеличении эластичности, деформации и ударной прочности. В качестве пластификаторов используются сложные эфиры фосфорной, фталевой и адипиновой кислот, хорошо совмещающиеся с полимерами.

Для полимеров с сильным межмолекулярным взаимодействием и жесткоцепных полимеров температура текучести T_m выше температуры разложения или близка к ней, что не позволяет перерабатывать их в изделия. Методом пластификации удается снизить T_m, вязкость и переработать такие полимеры традиционными методами.

Также к молекулярной пластикации можно отнести *внутреннюю пластификацию*, которая заключается в ослаблении межмолекулярных связей между цепями макромолекул полимера за счет изменения химической природы элементарных звеньев в них, что приводит к снижению концентрации полярных групп, обусловливающих образование этих связей.

Так, например, алкилирование иминогруппы в звеньях полиамида уменьшает вероятность возникновения водородных связей между макромолекулами и приводит к повышению пластичности полимера.

$$\begin{array}{lcl} \text{-C-NH-} & \longrightarrow & \text{-C-NR-} \\ \| & & \| \\ \text{O} & & \text{O} \end{array}$$

В тех случаях, когда стремятся улучшить перерабатываемость полимеров без изменения химической структуры и снижения физико-механических характеристик готовых изделий, используют так называемую *временную пластификацию.* При временной пластификации, вводимые в полимер модификаторы (реакционноспособные олигомеры, полимеры, твердые, плавкие при нагревании вещества) только на стадии переработки играют роль пластификаторов, улучшающих перерабатываемость материалов. После формования и охлаждения в результате химических превращений, стеклования или кристаллизации пластификатора в изделии образуется сетчатая или гетерогенная структура модифицированного полимера с высоким уровнем физико-механических характеристик (прочность, модуль упругости, теплостойкость).

Механическая пластификация осуществляется путем нагревания полимера в деформированном состоянии до температуры выше температуры стеклования и охлаждении под нагрузкой. При этом происходит распределение и ориентация макромолекул в одном (волокна) или двух (пленки) направлениях, сближение и уплотнение макромолекулярных цепей.

Особое место занимает введение в полимеры *пластификаторов-смазок.* Смазки по своему действию делят на внутренние и внешние. Внутренние смазки следует рассматривать как избыточное количество ограниченно совместимого пластификатора, выделяющееся в виде собственной микрофазы в объеме полимера и улучшающее его текучесть. Внешние (истинные) смазки имеют низкий предел совместимости с полимером (не более 1,5%). Введение внешних смазок практически не изменяет температуру стеклования и комплекс

физико-механических свойств полимеров, но облегчает их переработку. В присутствии внешних смазок наблюдается скольжение расплава полимера относительно твердой металлической поверхности по слою смазки, т. е. развивается так называемое пробковое, или стержневое, течение.

При введении пластификаторов можно наблюдать явление, обратное эффекту пластификации. Оно проявляется при небольших количествах (не более 10 %) совместимых пластфикаторов и сопровождается увеличением модуля упругости, прочности и снижением деформации полимера. Этот эффект получил название *антипластификации* и объясняется изменением структуры полимера и пластификатора, проявляющимся в уменьшении свободного объема и ограничении молекулярной подвижности системы. На практике с целью регулирования технологических и эксплуатационных свойств часто используют смеси пластификаторов различной природы и совместимости, т. е. различные виды пластификации одновременно.

При смешении пластификатора с полимером при пластификации полимеров процесс протекает по двум механизмам. Происходит диффузия молекул пластификатора в частицы полимерного материала. Этот процесс очень медленный, и завершенность его практически зависит от размеров частиц полимера, то есть от степени его диспергирования. И одновременно происходит капиллярное течение пластификатора. Этот процесс значительно быстрее диффузии.

В зависимости от характера распределения молекул пластификатора в полимере и образовавшейся при этом структуры различают молекулярную и структурную пластификацию. Возможно также их сочетание.

Молекулярная пластификация осуществляется при неограниченном совмещении пластификатора с полимером. Молекулы пластификатора распределяются между макромолекулами полимера и уменьшают взаимодействие между ними. В результате увеличивается подвижность молекулярных цепей и образуемых ими надмолекулярных структур. Температура стеклования полимера при этом снижается и зависит от концентрации введенного пластификатора. Температура текучести изменяется незначительно.

Структурная пластификация происходит при введении в полимер низкомолекулярных веществ, ограниченно совмещающихся или не совмещающихся с ним. В этом случае изменение механических и термомеханических свойств происходит, по-видимому, за счет воздействия пластификатора на границы раздела между относительно крупными элементами надмолекулярной структуры. В этом случае эффект взаимодействия молекул пластификатора с активными группами молекулярных цепей значительно слабее межмолекуляного взаимодействия в самом полимере. Молекулы пластификатора размещаются не среди молекулярных цепей, а на поверхности надмолекулярных структурных образований, увеличивая их подвижность.

Большинство пластифицируемых полимеров относятся к частично кристаллизующимся. Поэтому необходимо учитывать влияние кристаллической фазы на свойства полимера.

5.3.*2* Термодинамический аспект пластификации

Система «Полимер – Пластификатор» рассматривается в термодинамике как система «Полимер – Растворитель», в которой пластификатор играет роль растворителя. Поэтому очень часто термин «совместимость» используется как синоним терминов «растворимость» или «смешиваемость». Совместимость пластификатора с полимером – основное условие, определяющее эффективность, механизм пластификации и выбор компонентов при создании пластифицированного материала [8].

Совместимость полимера с пластификатором зависит от многих факторов, среди которых природа полимера и пластификатора, их соотношение в смеси, температура, давление, присутствие посторонних веществ и др.

Термодинамический подход к оценке совместимости базируется на втором законе термодинамики. Величина изобарно-изотермического потенциала G является мерой термодинамического сродства пластификатора с полимером. Истинный раствор пластификатора в полимере образуется только при уменьшении G, т. е. при условиях $\Delta H < 0$, $T\Delta S > 0$ или $\Delta H > 0$, $|\Delta H| < |T\Delta S|$. Знак и абсолютная величина ΔG позволяют оценить степень совместимости компонентов, а величины ΔH и ΔS – вклад энергетического и энтропийного факторов в процесс пластификации.

Следовательно, параметром совместимости можно считать образование истинного раствора пластификатора в полимере. Если полимер самопроизвольно набухает в пластификаторе, то это значит, что он с ним совмещается, т. е. происходит молекулярное диспергирование за счет термодинамического сродства пластификатора к полимеру. Если пластификатор не имеет термодинамического сродства к полимеру, он самопроизвольно в полимер не проникает, т. е. набухания не происходит. Однако при принудительном смешении на вальцах или в экструдере в результате затрат механической энергии пластификатор может коллоидно диспергироваться в полимере, но образующаяся эмульсия является термодинамически и агрегативно неустойчивой системой, взаимодействие между полимером и пластификатором отсутствует, и поэтому система расслаивается. Внешне расслаивание проявляется в выпотевании пластификатора – образовании на поверхности пластифицированного полимера жирного налета или капель. В прозрачных полимерных пленках микроскопические капли пластификатора становятся центрами рассеяния света, и материал мутнеет. Выпотевание пластификатора может происходить и под влиянием температуры, давления механических напряжений и т. д. При создании промышленных рецептур пластифицированных полимеров часто используют пластификаторы, ограниченно совместимые с полимером, часто в смесях друг с другом. Однако так же применяют как хорошо растворимые с полимером пластификаторы.

В качестве параметра, определяющего растворимость данного растворителя (пластификатора), можно использовать предложенный Гильденбрандтом корень квадратный из плотности энергии когезии, получивший название *параметр растворимости* δ:

$$\delta = \sqrt{E_K/V}$$

где $E_к$ – энергия испарения; V – мольный объем пластификатора или полимера.

Сопоставление значений параметров растворимости полимеров и пластификаторов позволяет в ряде случаев выбрать для полимера хороший (совместимый) пластификатор. Так. ПВХ (δ = 9,7) хорошо пластифицируется диоктилфталатом (δ = 8,91), дибутилфталатом (δ = 9,4), диоктилсебацинатом (δ = 8,7); ацетат целлюлозы (δ = 10,9) – диметилфталатом (δ = 10,5); полиамиды (δ = 13,6) – производными сульфонамида (δ = 11,0); акриловые полимеры (δ = = 9,2) – дибутилфталатом (δ = 9,4).

Совместимость пластификатора с полимером ухудшается при увеличении их молекулярных масс.

О совместимости пластификатора и полимера можно также судить по *параметру их взаимодействия* $\chi_{1,2}$, характеризующему энергию взаимодействия, отнесенную к одному молю пластификатора. При $\chi_{1,2}$ < 0,55 пластификаторы совместимы («хорошие», первичные) или частично совместимые с полимерами, а при $\chi_{1,2}$ > 0,55 можно говорить о частичной совместимости пластификатора («плохие», вторичные с полимерами.

Наиболее наглядно о совместимости можно судить по *диаграммам фазового состояния* в координатах «Температура – состав». Типичный вид диаграмм – на рисунке 5 [9].

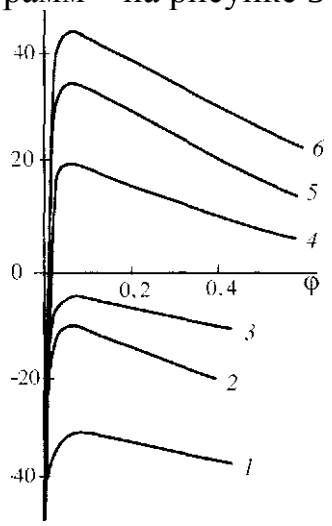


Рисунок 5. Фазовые диаграммы систем полистирол – фталаты: 1 – диметилфталат; 2 – диоутилфталат; 3- дигексилфталат; 4-диоктилфталаг; 5 – динонилфталат; 6 – дидецилфталат.

Это диаграммы с верхней критической температурой растворения (ВКТР) для системы полистирол – фталаты. При температурах $T>T_{кр}$ при любом составе смеси полимер и пластификатор образуют однофазный устойчивый раствор. При температурах $T<T_{кр}$ в определенной области составов смесь

распадается на две фазы, одна из которых представляет собой практически чистый пластификатор, другая – концентрированный раствор полимера в пластификаторе. С увеличением молекулярной массы, ван-дер-ваальсова объема пластификаторов, т. е. по мере перехода от метилового к дециловому эфиру фталевой кислоты, ВКТР возрастает от -28 °С до 56 °С. Низшие фтататы совмещаются с полистиролом в очень широком диапазоне температур, высшие – в значительно более узком. ВКТР для диметилфталата равна -28 С, что ниже температуры эксплуатации полимерных изделий, и любые количества пластификатора совместимы с полимером; для дидецилфталата ВКТР выше температуры эксплуатации (56 °С), и количество вводимого пластификатора ограничено температурой работы изделий.

В зависимости от типа пластификатора для каждого полимера $T_{кр}$ может находиться как выше, так и ниже температуры эксплуатации *($T_э$)* пластифицированного материала. Если $T_{кр} < T_э$, то можно вводить неограниченное количество пластификатора в полимер, при этом система будет однофазной и разделения компонентов не происходит.

При $T_{кр} > T_э$ количество пластификатора надо соотносить с предельной температурой эксплуатации во избежание выделения избытка пластификатора из пластифицированного полимера.

Пластификатор может быть полностью совместим с полимером при температурах переработки и ограниченно совместим в готовом изделии. В этом случае в готовом изделии происходит разделение компонентов и выделение фазы пластификатора.

Расслоение системы полимер – пластификатор и выделение фазы пластификатора может быть вызвано кристаллизацией полимера при охлаждении изделия или химической реакцией образования сетчатой структуры полимера.

При кристаллизации полимера пластификатор вытесняется из кристаллических областей и концентрируется в аморфной части. Общее количество пластификатора, рассчитанное на весь объем полимера, может превысить его предел совместимости с аморфной частью и тогда избыток пластификатора выделится в виде собственной фазы.

Химическая реакция образования трехмерной сетчатой структуры полимера сопровождается увеличением молекулярной массы и концентрации поперечных связей, что снижает предел взаиморастворимости исходных компонентов.

Все эти физико-химические процессы необходимо учитывать при выборе вида и количества пластификатора. Всегда желательно так выбирать исходные компоненты, их соотношение, условия приготовления и переработки композиций, чтобы не допустить

Фазовые диаграммы имеют большое практическое значение, т.к. позволяют при любой температуре и любом составе смеси определить будет ли образовываться устойчивая система или произойдет фазовое разделение. Разделение может проявиться через «выпотевание» капель пластификатора на

поверхности полимера, помутнение материала. А если пластификатор кристаллизующийся, то и в его выкристаллизации и разрушении материала.

Введение пластификатора в полимер значительно изменяет его механические свойства. Долгое время существовало представление о непрерывном понижении прочности полимера с увеличением содержания в нем пластификатора. Введение в полимер небольших количеств пластификатора приводит к повышению механической прочности. Но при дальнейшем увеличении количества пластификатора прочность полимера уменьшается, т. е. зависимость разрушающей прочности пластифицированного полимера от количества пластификатора носит экстремальный характер. Экстремальное значение прочности для каждого полимера зависит от химической природы пластификатора.

При исследовании взаимодействия ПВХ с пластификаторами разного химического состава было показано, что чем больше взаимодействие пластификатора с полимером, тем больше эффект увеличения разрушающего напряжения.

В настоящее время отсутствует единый подход к объяснению экстремальной зависимости прочности полимера от содержания в нем пластификатора. Наиболее аргументированным следует признать подход, основанный на предположении о возникновении упорядоченности в полимере при введении небольших количеств пластификатора, что и вызывает повышение жесткости полимера. Дальнейшее увеличение количества пластификатора не приводит к упорядочению структуры полимера: жесткость полимера уменьшается, прочность снижается. Существенное влияние на механические свойства пластифицированных полимеров оказывает механизм пластификации — характер распределения молекул пластификатора между макромолекулами полимера.

5.3.3 Механизмы и эффективность пластифицирующего действия

В том случае, если пластификатор термодинамически совместим с полимером, механизм пластифицирующего действия можно описать следующим образом: молекулы пластификатора, имея высокое сродство к полимеру, постепенно проникают внутрь любых структурных образований, постепенно разрушая их и, распределяясь среди макромолекул полимера, ослабляют взаимодействие последних между собой. Если полимер и пластификатор неполярные, то этот процесс имеет энтропийную природу, т.е. пластификатор действует как простой разбавитель. Если полимер и пластификатор полярные, то происходит взаимодействие между полярными группами (сольватация), вследствие чего взаимодействие между макромолекулами уменьшается. В этом случае этот процесс носит энергетический характер.

Вследствие уменьшения межмолекулярного взаимодействия повышается кинетическая гибкость цепей полимера, увеличивается свободный объем. В результате снижается температура стеклования полимера, расширяется области высокоэластического состояния, эластичность (способность к большим

обратимым деформациям) сохраняется при более низких температурах, падают прочность материала и модуль упругости.

Первое теоретическое рассмотрение процесса молекулярной пластификации было проведено Журковым. Он рассматривал процесс пластификации полимеров, имеющих полярные группы, полярными пластификаторами. Известно, что полярные полимеры имеют достаточно высокие температуры стеклования именно за счет реализации сильного межмолекулярного взаимодействия между цепями полимера по полярным группам, что приводит к сильному ограничению подвижности цепей, повышению их жесткости. Как выше уже говорилось, молекулы пластификатора, совместимого с полимером, проникают в межмолекулярное пространство и сольватируют полярные группы полимера, тем самым препятствую их взаимодействию друг с другом и увеличивая их подвижность. Очевидно в таком случае, что чем больше молей пластификатора будет введено в полимер, тем меньше останется полярных групп полимера, способных к межмолекулярному взаимодействию, тем сильнее снизится температура стеклования. Отсюда можно записать:

$$\Delta T_c = k \cdot n,$$

где ΔT_c ·- разность между T_c пластифицированного и непластифицированного полимера, характеризующая эффективность пластифицирующего действия, k·- коэффициент пропорциональности, n — число молей пластификатора.

Это уравнение называют *правилом Журкова* или *правилом мольных концентраций.* Это правило не всегда выполняется на практике, т.к. эффективность пластифицирующего действия зависит также от размера и формы молекул пластификатора, особенно если речь идет о неполярных или малополярных полимеров и пластификаторах.

Для пластификации неполярных и малополярных полимеров *Каргиным и Малинским* было предложено другое выражение:

$$\Delta Tc = k \cdot \varphi,$$

где k·- коэффициент пропорциональности, φ — объемная доля пластификатора.

Это уравнение получило название *правила объемных концентраций*. Такая зависимость связана с тем, что в случае неполярных полимеров и пластификаторов основную роль играют не энергетические факторы (взаимодействие между полярными группами), а энтропийные факторы: чем больше объем, занимаемый молекулами низкомолекулярного вещества в системе «Полимер — Пластификатор», тем больше подвижность полимерных цепей, тем ниже будет температура стеклования. Правило объемных концентраций тоже выполняется не всегда.

В том случае, когда пластификатор термодинамически не совместим с полимером (на фазовой диаграмме наблюдается очень узкая область совместимости или ее нет совсем при реальных температурах), то пластификация называется структурной и механизм пластифицирующего действия иной. Молекулы пластификатора, имеющие малое сродство к

полимеру, не проникают в межмолекулярное пространство, а попадают только в межструктурное пространство. Причем это не надмолекулярные структуры, имеющие флуктуационной характер (ассоциаты), а макроскопические структурные единицы, например, отдельные кристаллические области. В таком случае молекулы пластификатора адсорбируются на межструктурной поверхности раздела, образуя мономолекулярные слои, играющие роль своеобразной «смазки» между структурными элементами.

Вследствие этого подвижность этих структурных элементов увеличивается, изменяются деформационные свойства материала: повышаются прочность и модуль упругости за счет ориентации надмолекулярных структур под действием нагрузки вдоль оси действия силы.

Различие этих двух механизмов наглядно отражают зависимости температуры стеклования пластифицированного полимера от содержания пластификатора (рисунок 6). В первом случае температура стеклования монотонно снижается вплоть до температуры стеклования самого пластификатора. Во втором случае происходит резкое падение температуры стеклования полимера при введении в него долей процента структурного пластификатора, а затем T_c перестает изменяться, т.к. увеличение толщины слоя смазки не влияет на подвижность структур.

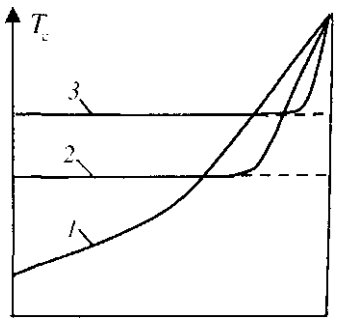


Рисунок 6. Изменение T_c при молекулярной (1) и структурной (2,3) пластификации.

Структурные и молекулярные пластификаторы – это разные вещества. К структурным относятся касторовое масло, хлорпарафин и др. К молекулярным – фталаты, фосфаты, себацинаты, олигоэфиры и др.

Основными факторами, влияющими на эффективность пластифицирующего действия, являются химическое строение полимера и пластификатора, их термодинамическая совместимость, объем и форма молекул пластификатора, их способность к конформационным превращениям (их гибкость).

Так, влияние природы полимера проявляется следующим образом: чем более жесткая цепь полимера, тем эффективность пластификатора (ΔT_c) больше. У полимеров с высокой жесткостью цепей (например, производные целлюлозы), температура стеклования которых лежит в области очень высоких температур и даже выше температуры термического разложения, введение 30-40% масс. пластификатора может привести к снижению T_c на 100 – 120 ºС. В то же время у каучуков — гибкоцепных полимеров – T_c которых и так низка (до –

70 ºС), введение пластификатора может привести лишь к небольшому снижению T_c на 10-20 ºС.

В качестве критериев эффективности наиболее часто используют снижение температуры стеклования T_c и текучести T_T полимера, его динамического модуля упругости и вязкости (5 из Кулезнева). T_c полимеров позволяет расширить температурную область высокоэластического состояния полимеров (полимер сохраняет эластичность при более низких температурах) и повысить морозостойкость. Уменьшение вязкости и T_T полимерных расплавов улучшает перерабатываемость. О влиянии пластификаторов на температуры стеклования и текучести полимеров можно судить по термомеханическим кривым.

Анализ влияния различных факторов, а также особенности переработки и эксплуатации полимерных пластифицированных материалов позволяют сформулировать *основные требования*, предъявляемые к пластификаторам:

- Молекулы пластификатора должны иметь оптимальные размеры, обеспечивающие, с одной стороны, их проникновение в межмолекулярное пространство полимера и снижение температуры стеклования, а с другой стороны, высокую температуру кипения и низкую летучесть.
- Оптимальной формой молекул пластификатора является удлиненная.
- Молекулы пластификатора должны быть способны к конформационным превращениям.
- Молекулярный пластификатор должен быть совместим с полимером в широком диапазоне температур переработки, хранения и эксплуатации.
- Пластификатор должен обладать высокой морозостойкостью, т.е. не кристаллизоваться в диапазоне температур переработки, хранения и эксплуатации.
- Пластификатор должен иметь по возможность низкую вязкость, что обеспечит снижение вязкости полимерного материала при его переработке.
- Требование нетоксичности или низкой токсичности.
- Требование химической совместимости с другими компонентами полимерного материала (не ускорять разложение компонентов).
- Специальные требования к пластификаторам, связанные с особенностями использования полимерного материала, могут быть очень разными, например, при эксплуатации полимерного материала в водной среде пластификатор очевидно не должен растворяться в воде; к нитроглицерину – пластификатору нитрата целлюлозы в составах баллиститных порохов – предъявляются не только требования по снижению T_c композиций, но и энергетические требования.

Существует ряд способов введения пластификаторов в полимер:

- Растворение полимера в растворе пластификатора (изготовление искусственной кожи, лакокрасочных материалов, полимерных пленок);
- Сорбция пластификатора из эмульсий или растворов полимером или полимерным материалом (пластификация производных целлюлозы, полиамидов);

- Добавление пластификатора к мономерам перед их полимеризацией или поликонденсацией (пластификация полиэфиров);
- Введение пластификатора в эмульсию полимера перед его переработкой (пластификация поливинилхлорида);
- Непосредственная переработка полимера с пластификатором (производство пластизолей).

В зависимости от способа введения пластификатора существенно изменяются его свойства.

Контрольные вопросы:

1. Какие виды технологического процесса смешения вам известны? Приведите примеры.
2. Каким образом процессы, протекающие на границе раздела фаз в полимерных композиционных материалах влияют на их свойства?
3. Какими свойствами должна обладать поверхность раздела фаз в полимерных композиционных материалах?
4. Какие виды пластификации вам известны? В чем особенность каждого вида?
5. Какие термодинамические параметры используются для оценки совместимости полимера и пластификатора?
6. Как можно оценивать совместимость полимера с пластификатором на основании фазовых диаграмм?
7. Объясните механизм пластифицирующего действия в полимерных композиционных материалах.

6 ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС

Технологические свойства пластмасс влияют на выбор метода их переработки. К технологическим свойствам пластмасс относят: текучесть, влажность, время отверждения, дисперсность, усадку, таблетируемость, объемные характеристики.

Текучесть характеризует способность материала к вязкому течению под полимера, выдавленной в течение 10 мин через стандартное сопло под давлением определенного груза при заданной температуре. Так для литья под давлением текучесть равна 1,2–3 г/10 мин, для нанесения покрытий используют полимеры с текучестью 7 г /10 мин. Текучесть реактопласта равна длине стержня в мм, отпрессованного в подогреваемой прессформе с каналом уменьшающегося поперечного сечения. Этот показатель текучести, хотя и является относительной величиной, позволяет предварительно установить метод переработки: при текучести по Рашигу 90–80 мм применяют литьевое прессование, при текучести 30–150 мм – прямое прессование.

Текучесть полимеров вследствие цепного молекулярного строения отличается от характера течения жидкостей, состоящих из низкомолекулярных веществ. Под текучестью понимают перемещение макромолекул в состоянии расплава относительно друг друга. Рассмотрим некоторые практические методы определения текучести полимеров.

Текучесть термопластов.

Показатель текучести расплава (ПТР). Замер ПТР стандартизирован в соответствии с *DIN ISO* 1133 (Deutsches Institut fur Normung – Институт стандартизации Германии) (ГОСТ Н 645) и может быть осуществлен почти для всех неармированных термопластичных полимеров. Испытание проводится в момент выбора способа переработки материалов и при контроле поступающего сырья. Изготовители сырья предоставляют необходимые данные, касающиеся максимально допустимых значений деструкции. Это важно в работе с полимерами, требующими обязательной предварительной сушки. ПТР позволяет оценить соответствие материала стандартам качества.

Текучесть по спирали. Еще одним используемым на практике тестом, хотя и внутрипроизводственным (в том числе и для реактопластов), является спиральный тест. Для него также справедливо правило: чем большая масса вытекает за определенный период времени, тем лучше текучесть материала, и тем меньше средняя молекулярная масса. Проведение подобного испытания допустимо только в том случае, если полимеры с одинаковым химическим строением перерабатываются в равных условиях.

Величина К (константа Фикенчера) и характеристическая вязкость. Для поливинилхлорида (ПВХ) величина *К* определяется в соответствии с *DIN53* 726. Она прямо пропорциональна характеристической вязкости, определяемой по текучести раствора ПВХ в растворителе. Исходя из характеристической вязкости, может быть рассчитана средняя молекулярная масса (для всех полимеров), а также величина *К* (по эмпирической формуле). В стандартах Института стандартизации характеристическая вязкость и величина *К*

сравниваются друг с другом, и действует следующая закономерность: чем больше величина *К*, тем выше молекулярная масса.

Текучесть реактопластов.

Характер течения реактопластов отличается от текучести термопластов. При отверждении реактопластов происходят два процесса:

• снижение вязкости за счет освобождающейся теплоты химической реакции;

• увеличение вязкости за счет начинающейся сшивки макромолекул.

К сожалению, способ проверки для одновременного замера обеих реакций отсутствует; необходимо использовать два метода измерения.

Текучесть по Рашигу. Определение текучести по Рашигу напоминает метод определения ПТР. В этом случае таблетированный термореактивный материал после расплавления в нагреваемой камере затекает в конический канал. Длина образующегося после отверждения стержня является критерием текучести. Тест стандартизирован в качестве испытания на текучесть в соответствии с *ASTM-D-569* (American Society for Testing and Materials – Американское общество по испытаниям и материалам).

Определение текучести в пластометре. При проведении этого испытания формовочная масса прессуется и отверждается в нагреваемом пластометре. В ходе теста в течение определенного времени замеряется крутящий момент на приводном двигателе ГОСТу 15882.

Тестирование текучести по стаканчику. Тест стандартизирован в соответствии с DIN53465. Стаканчик стандартизированных размеров изготавливается прессованием, и при этом определяется продолжительность процесса. Для оценки скорости и отверждения стаканчик прессуется при постоянном значении давления и неизменной температуре.

Все перечисленные здесь параметры служат для оценки качества и однородности полимерного сырья. Они определяются производителями полимеров.

Если переработчик в ходе приемки материала может проверить предоставленные данные, то тесты следует проводить**,** руководствуясь соответствующими стандартами. При проведении нестандартизированных испытаний, необходимо учесть характеристики используемого оборудования.

Многие производители для гарантии качества материала требуют от изготовителей пластмасс подробный протокол контроля.

Усадка характеризует изменение размеров при формовании изделия и термообработке:

Усадка изделий из реактопластов зависит от способа формования изделия и вида реакции сшивания: полимеризации или поликонденсации. Причем последняя сопровождается выделением побочного продукта - воды, которая под действием высокой температуры испаряется. Процесс усадки протекает во времени; чем больше время выдержки, тем полнее протекает химическая реакция, а усадка изделия после извлечения из формы меньше. Однако после некоторого времени выдержки усадка при дальнейшем его увеличении остается постоянной. Влияние температуры на усадку: усадка увеличивается прямо

пропорционально увеличению температуры. Усадка после обработки также зависит от влажности прессматериала и времени предварительного нагрева: с увеличением влажности усадка увеличивается, а с увеличением времени предварительного нагрева - уменьшается.

Усадка изделий из термопластов после формования связана с уменьшением плотности при понижении температуры до температуры эксплуатации.

Усадка полимера в различных направлениях по отношению к направлению течения для термо- и рекатопластов различна, т.е. полимеры имеют анизотропию усадки. Усадка термопластов больше усадки реактопластов.

Рассмотрим усадку на примере процесса переработки литье под давлением. При этом, размеры изделия при комнатной температуре получаются меньше, чем размер формы. Причины – технологическая и последующая усадка полимера.

Технологическая усадка. Разница между размером формы при комнатной температуре и размером остывшего готового изделия (в соответствии с *DIN* 16901 16 часов после изготовления), получила название технологической усадки (рис. 7).

Когда расплав полимера остывает и переходит из пластического состояния в твердое, начинается процесс усадки. Материал сжимается из-за разницы температур (вследствие естественного воздействие плотности расплава).

При образовании кристаллических областей усадка оказывается больше, чем у аморфных термопластов.

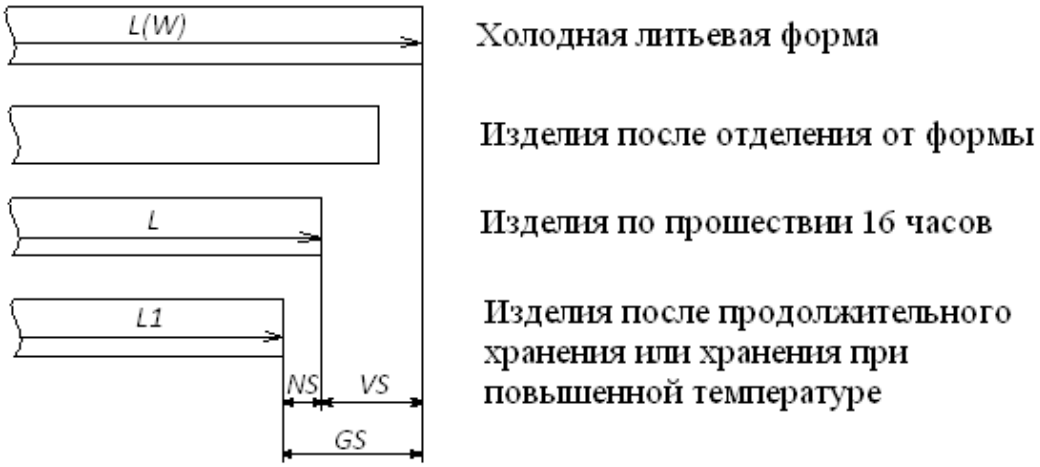


Рисунок 7. Схематическое изображение технологической, эксплуатационной и общей усадок.

При выдержке под давлением усадка, которая обычно составляет от 15 до 20 объемных процентов; компенсируются до значений, равных от 0 до 3%. Именно поэтому литник должен быть сконструировав таким образом, чтобы подпитка могла оставаться действенной до тех пор, пока хотя бы один из участков изделия сохраняет свою пластичность.

В одном изделии усадка редко бывает равномерной (изотропной). За счет ориентации и внутренних напряжений происходит неравномерная (анизотропная) усадка, которая в последствии может стать причиной перекоса.

Эксплуатационная усадка. К технологической усадке при продолжительном хранении изделий и их последующем нагреве добавляется еще и эксплуатационная. Вместе эти два типа усадки дают общую усадку. Усадка зависит не только от вида полимера, но и от других факторов (конструкция формы, технологические параметры формования). Поэтому в соответствующей литературе всегда принято приводить исключительно ориентировочные значения усадки.

Отдельными параметрами, не зависящими от вида полимера, воздействующими на усадку и перекос (коробление) изделия, являются следующие:

Температура литьевой формы. Вместе с увеличением температуры формы увеличивается технологическая усадка изделия, тогда как его эксплутационная усадка в значительной степени сокращается (рис. 8). Поэтому прецизионные литые изделия следует изготавливать при как можно более высоких температурах. В этом случае размеры изделия продолжительное время остаются стабильными. В процессе конструирования формы необходимо учитывать более высокую технологическую усадку.

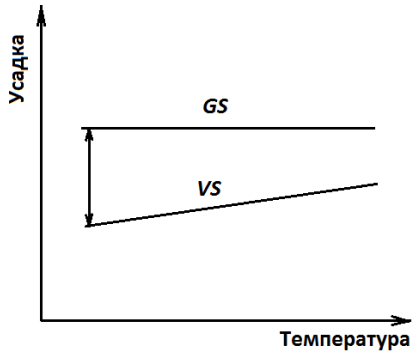


Рисунок 8. Усадка как функция температуры формы.

Давление. При высоком давлении общая усадка снижается. За счет изменения давления литья или подпитки возможно осуществление незначительных корректировок размеров изделия. Заметим, что при оптимальных параметрах технологического процесса это практически не оказывает влияния на эксплутационную усадку.

Длина пути течения. Вместе с увеличением продолжительности пути течения увеличивается и технологическая усадка, поскольку одновременно с увеличением длины канала сокращается давление внутри формы. На участке,

удаленном от впускного литника, технологическая усадка больше. Эксплутационная усадка практически не изменяется (рис. 9).

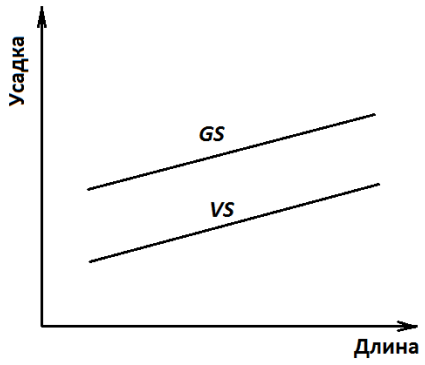


Рисунок 9. Зависимость усадки от длины литникового капала (постоянное сечение потока).

Толщина стенок изделия. Чем больше толщина стенок изделия, тем выше и давление в форме. Гораздо меньшее значение эксплуатационной усадки в этом случае снижается. При наличии значительных различий в толщине стенок формованного изделия следует ожидать его перекоса.

Армирование. С добавлением таких наполнителей, как стекловолокно, стеклянные шарики или тальк, возможно снижение; садки формовочной массы. При выборе подходящего армирующего наполнителя качество изделия в том, что касается его жесткости и прочности может быть в значительной степени улучшено.

Следует иметь в виду, что волокнистые армирующие наполнители могут привести к анизотропии усадки. Это значит, что значения усадки в направлении течения расплава меньше значении усадки перпендикулярно к направлению течения расплава. Такая усадка, зависимая от направления, может вызвать перекос изделия, поэтому при конструировании изделия и выборе точки впрыска се необходимо принять во внимание.

Ориентации. При переработке полимеров (особенно термопластов) происходит ориентация макромолекул в направлении течения материала. Такая ориентация молекул при охлаждении фиксируются. Чем быстрее происходит охлаждение, тем труднее исключить (релаксировать) такую ориентацию. Наряду с различием в ориентации на разных участках неоднородных по сечению и длине изделий возникает структурная неоднородность и развиваются внутренние напряжения.

Наличие температурных перепадов по сечению и длине детали ведет к еще большей структурной неоднородности и появлению дополнительных напряжений, связанных с различием скоростей охлаждения, кристаллизации, релаксации, и различной степенью отверждения.

Неоднородность свойств материала (по указанным причинам) не всегда допустима и часто приводит к браку (по нестабильности физических свойств, размеров, короблению, растрескиванию). Снижение неоднородности молекулярной структуры и внутренних напряжений удается достигнуть

термической обработкой готового изделия. Однако, это может также стать причиной перекоса изделия. Более эффективно использование методов направленного регулирования структур в процессах переработки. Для этих целей в полимер вводят добавки, оказывающие влияние на процессы образования надмолекулярных структур и способствующие получению материалов с желаемой структурой.

При заполнении формующей полости расплавом полимера то макромолекулы вытягиваются в направлении течения.

Если при последующем воздействии на изделия теплом ориентированные макромолекулы возвращаются в исходное положение,

Прочность изделия в направлении ориентации молекул выше, чем поперек ему (рис. 10). Механические свойства изделия (рис. 11) зависят от направления ориентации молекул (анизотропия). Полимерные материалы с высокой вязкостью расплава более склонны к ориентациям, чем расплавы с низкой вязкостью.

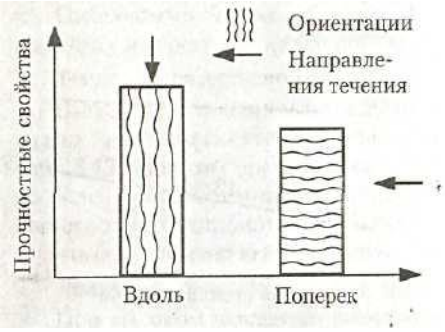


Рисунок 10. Зависимость прочностных свойств от ориентации.

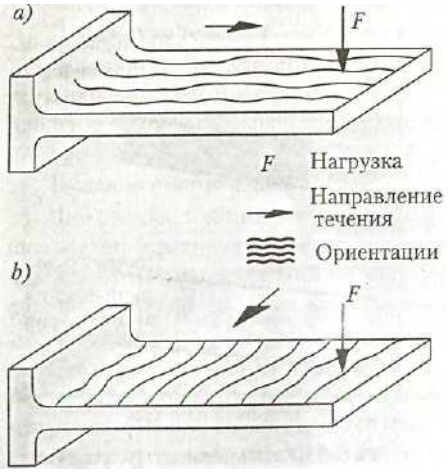


Рисунок 11. Влияние ориентации при механической нагрузке.

Напряжения. Внутренние напряжения в изделии, не подвергающемуся внешней нагрузке, возникают в процессе охлаждения за счет различных изменений объема внутри него. Такие изменения объема могут быть вызваны различной скоростью охлаждения (кристаллизацией) и ориентацией молекул. Внутренние напряжения накладываются на напряжения, возникающие в ходе

эксплуатации изделия. Это общее напряжение может быть меньше или больше, чем внутренние.

Содержание влаги и летучих веществ. Содержание влаги в прессматериалах и полимерах увеличивается при хранении в открытой таре из-за гигроскопичности материала или конденсации ее на поверхности. Содержание летучих веществ в полимерах зависит от содержания в них остаточного мономера и низкокипящих пластификаторов, которые при переработке могут переходить в газообразное состояние.

Оптимальное содержание влаги: у реактопластов 2,5 – 3,5%, у термопластов - сотые и тысячные доли процента.

Гранулометрический состав оценивают размерами частиц и однородностью. Этот показатель определяет производительность при подаче материала из бункера в зоны нагрева и равномерность нагрева материала при формовании, что предупреждает вздутия и неровности поверхности изделия.

Молекулярная масса и степень полимеризации

Информационная значимость их двух величин **в** том, что с возрастанием их значений до определенной степени возрастают механические свойства материала и тем самым улучшаются его эксплуатационные характеристики. Растет температура плавления термопластов и улучшается их химическая стойкость, но при этом понижается текучесть расплавов, имеющая большое значение для процессов переработки. Например, сверхвысокомолекулярный полиэтилен уже не может быть переработан литьем под давлением или экструзией, а только прессованием или спеканием.

Насыпная плотность, плотность заполнения, степень уплотнения, удельный объем

Технологичное полимерное сырье подлежит дозировке, причем решение об использовании объемного или весового дозирования принимается на основании **сыпучести**. При хорошей сыпучести выбор, как правило, делается в пользу объемной дозировки, в то время как весовая дозировка обеспечивает большую точность в процессе работы. **Насыпная плотность** обозначает вес брутто полимера г/см^3. Если при этом масса испытывает нагрузку, получается **плотность заполнения**. Под **степенью уплотнения**, характерной для реактопластов, понимают отношение кажущегося удельного веса к насыпной плотности формовочной массы. Замер этих трех параметров осуществляется в соответствии со стандартом *DIN 53* 466. Удельный объем – величина, определяемая отношением объема материала к его массе; насыпная плотность - величина обратная удельному объему. Этот показатель определяет величину загрузочной камеры прессформы, бункера и некоторые размеры оборудования, а при переработке пресспорошков с большим удельным объемом уменьшается производительность из-за плохой теплопроводности таких порошков.

Таблетируемость – это возможность спрессовывания прессматериала под действием внешних сил и сохранения полученной формы после снятия этих сил.

Контрольные вопросы:

1. Каким образом технологические свойства пластмасс могут влиять на выбор метода переработки?
2. В чем заключается особенность текучести полимерных расплавов? Какие показатели используют для определения текучести пластмасс?
3. Какие условия влияют на усадку полимерных материалов? С чем связана усадка пластмасс?
4. Опишите виды усадок, возникающих в полимерных материалах?
5. Какие основные технологические параметры необходимо определять во время входного контроля качества полимерного сырья?

7 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПКМ

Знания в области технологии ПКМ важны с той точки зрения, что конечным критерием этого является умение сделать правильный выбор, т. е. создать правильный технологический процесс и изделие высокого качества.

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 [10,11,12].

7.1 ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА СМЕШЕНИЯ

Любой технологический процесс получения изделий включает в себя процесс приготовления и подготовки сырья, основным из которых является процесс смешения.

Смешение сыпучих материалов осуществляется в барабанных, вибрационных и пневматических смесителях. Наибольшее применение получили процессы с применением барабанных устройств без принудительных метателей.

На таких машинах осуществляют предварительное смешение гранулированных и порошкообразных полимеров с дисперсными наполнителями, бесцветных и окрашенных полимерных материалов, порошкообразных олигомеров с минеральными наполнителями, гранулированных полимеров с жидкими добавками.

В барабанных смесителях без перемешивающих устройств, процесс смешения происходит всегда в результате сложения движения двух потоков сыпучего материала. Первого – принудительного, υ_n, совпадающего с вектором окружной скорости барабана, и второго – свободного, υ_c, вызванного движением частиц в результате их гравитационного падения (рис. 12).

Для интенсификации смешения применяют барабаны не только цилиндрической (рис. 13, *а)*, но и более сложных форм. Смеситель, у которого ось вращения расположена по диагонали цилиндра («пьяная бочка»), обеспечивает (рис. 13, *б)* более сложную траекторию движения частиц (радиальную и осевую); в биконическом (смесителе с вращением в вертикальной (рис. 13, *в)* и в горизонтальной плоскости (рис. 13, *д)* реализуется встречное движение потоков; в V-образном смесителе (рис. 13, *г*) обеспечивается дополнительно встряхивание сыпучего материала, а в шестигранном барабане (рис. 13, *е*) этот эффект усилен.

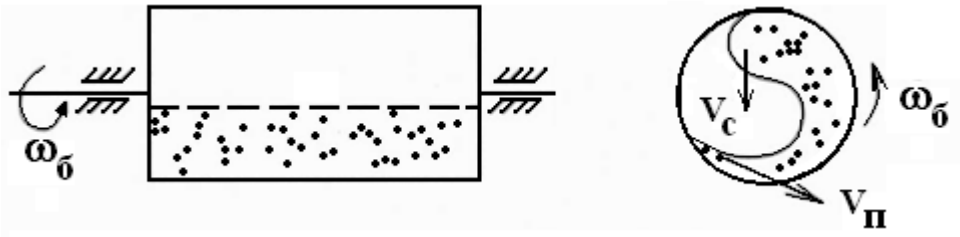


Рисунок 12. Схема смешения сыпучих компонентов во вращающемся барабане мешалки.

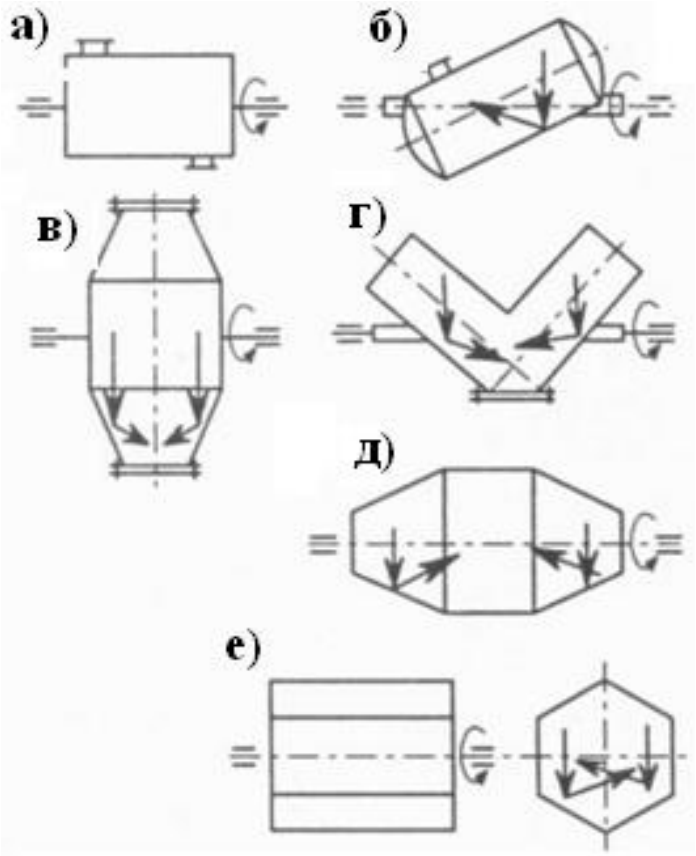


Рисунок 13. Схемы барабанных смесителей без перемешивающих устройств.

Объемы барабанных смесителей могут измеряться кубометрами, окружная скорость их вращения невелика и не превышает 1,0 м/с.

Из принципа действия барабанных смесителей понятно, что обязательным условием их работы является наличие свободного объема в заполненном состоянии. Обычно коэффициент заполнения барабанных смесителей составляет 0,5-0,6.

В некоторых конструкциях горизонтальных барабанных смесителей используют перемешивающие устройства, например, в виде спирали, устанавливаемой на вращающемся валу (рис. 14). Благодаря разному направлению винтовых линий в смесителе образуются встречные потоки сыпучих компонентов, что существенно ускоряет процесс их гомогенизации.

Смешение компонентов полимерных материалов в вязкотекучем состоянии осуществляется в смесителях, конструкция которых реализует

требуемый режим перемешивания, а именно турбулентный или ламинарный. Известно, что характер течения определяется числом Рейнольдса (Re). Ламинарный режим определяется интервалом Re = 1–10, переходная область – 10 < Re <10^3, область устойчивой турбулентности – Re >10^3.

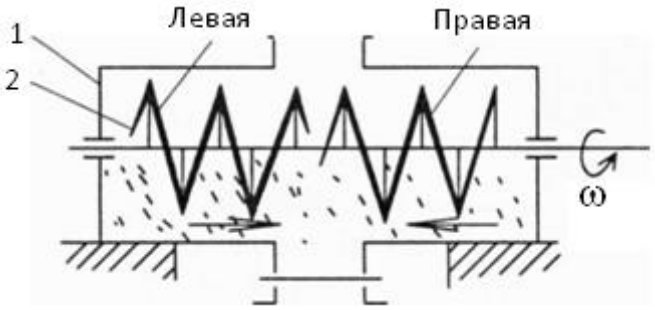


Рисунок 14. Схема смесителя с неподвижным барабаном (1) и вращающейся гребковой спиралью (2) с правой и левой винтовой линией.

Перемешивание растворов происходит в турбулентном режиме, характерном для низковязких сред. При этом используются типовые *рамные, якорные, рамно-якорные, пропеллерные и турбинные мешалки* и их сочетание [13,14].

В технологии полимерных материалов широко применяются одно- и двухстадийные скоростные смесители. На них осуществляют перемешивание порошков и гранул термопластов с порошковыми наполнителями, с пигментами, твердыми и жидкими добавками и пластификаторами. В условиях интенсивной турбулентности частицы полимера под действием трения нагреваются и размягчаются, что облегчает диффузию жидких компонентов в полимер или обеспечивает налипание твердых частиц на поверхность гранул (метод опудривания).

Принципиально скоростной смеситель (рис. 15) состоит из рабочей камеры (1) с мешалкой (2), которая вращается электромеханическим приводом (3). При окружных скоростях > 5 м/с в сыпучем материале (4) возникают циркуляционные потоки, а при дальнейшем возрастании скорости материал переходит в состояние кипящего слоя, обеспечивающего интенсивное перемешивание, сопровождающееся нагревом частиц.

Вязкотекучие пастообразные смеси приготавливают в лопастных смесителях. Применительно к полимерным системам качество длительность процесса существенно зависят от скоростных параметров смешения, конфигурации лопастей, температуры в рабочей камере, направления вращения лопастей. Схематическое устройство двухлопастного смесителя для вязких полимерных смесей представлено на рис. 16, *а.* В массивном корпусе *1* вращаются однонаправленно или встречно две лопасти *2*. В перемешиваемой среде они создают интенсивное турбулентное движение. В зазоре между лопастью и корпусом (рис. 16, *б)* характер движения среды ламинарный, причем по толщине зазора *h* окружная скорость изменяется от $\upsilon=\omega\cdot r$ (r – радиус лопасти) до нуля. Таким образом, в зазоре на перемешиваемую среду действует

напряжение сдвига (τ), численное значение которого составляет $\tau = \eta \cdot \upsilon / h$ где η·— вязкость смеси.

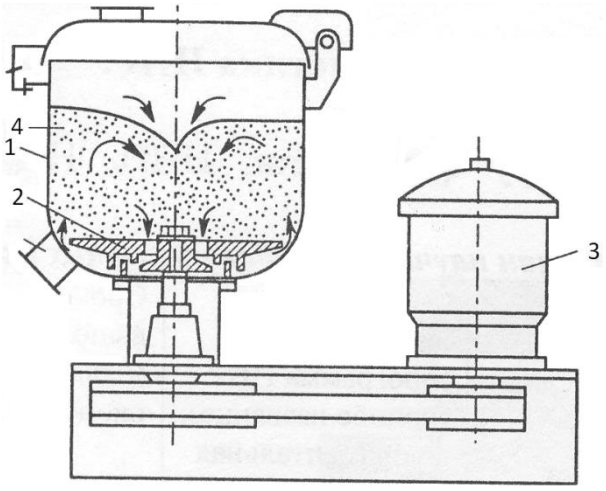


Рисунок 15. Схема одностадийного скоростного смесителя.

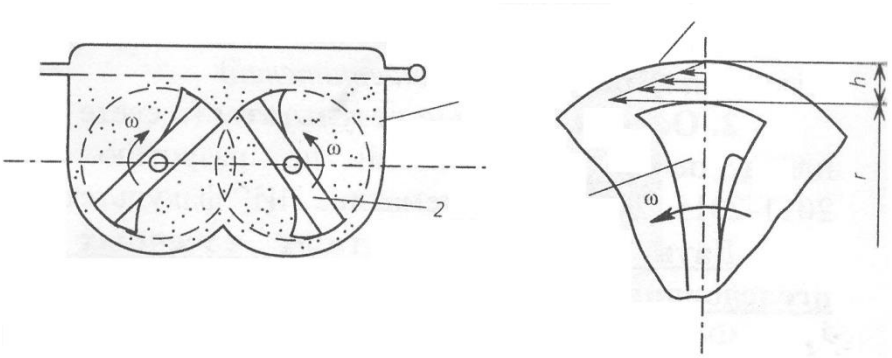


Рисунок 16. Схема 2 – лопастного смесителя: 1 – корпус; *2* – лопасть.

Высоковязкие (но не утратившие текучести) полимерные материалы подвергаются смешению в замкнутых рабочих объемах при одновременном воздействии давления и нагревания. Смешение расплавов полимеров протекает, как правило, при ламинарном режиме или в условиях слаборазвитой турбулентности (Re = 10–20). Расплавы наполненных полимеров, то есть полимерных материалов, характеризуются числом Рейнольдса Re = 1. Их течение происходит в ламинарном режиме.

Смешение высоковязких сред является следствием послойной деформации сдвига, в результате которой происходит увеличение поверхности раздела компонентов. Чем меньше толщина таких слоев, тем выше качество смешения. Наиболее эффективно сдвиговые напряжения реализуются в узких (тонких) зазорах между неподвижной поверхностью рабочей камеры смесителя и выполняющей вращательное или поступательное движение поверхностью рабочего элемента. Таким элементом может быть шнек или ротор.

Соответственно и смесители могут быть одно-, двухшнековые, шнековые с осциллирующим (осевым) движением или роторные.

Наиболее часто в качестве смесителей высоковязких сред используются одношнековые машины (экструдеры). Наиболее подробно процесс экструзии будет рассмотрен в главе 8.

Валковые смесители (вальцы) применяются для гомогенизации высоконаполненных композитов с практически утраченной текучестью.

Вальцевание применяется для приготовления композиционных термо- и реактопластов. Их используют для введения в термопластичные полимеры и реакционноспособные олигомеры (РСО) дисперсных и волокнистых наполнителей, пигментов, пластификаторов, отвердителей (в РСО), различных добавок. При вальцевании полимеры, как правило, не переходят в вязкотекучее состояние. Особенно широко вальцевание используется в технологии поливинилхлоридов, фено- и аминопластов.

Вальцевание осуществляется в зазоре между двумя вращающимися навстречу друг другу цилиндрическими валками 1 и 2 (рис. 17). Смесь 3 загружается в рабочее пространство валков и под действием силы трения об их поверхность затягивается в клиновый рабочий зазор. В части материала, находящейся над зазором, возникает циркуляционное движение, способствующее гомогенизации смеси. Если угловые скорости одинаковых по диаметру валков равны, то траектории циркуляционных потоков симметричны. Для интенсификации процесса изменяют соотношение частоты вращения валков. При $\omega_2 > \omega_1$ эпюра циркуляционных потоков смещается в сторону тихоходного валка (ω_1). Эпюра скоростей потока в зазоре по оси O_1O_2 становится неравновесной, причем $\upsilon_2 > \upsilon_1$. Это приводит к появлению в вальцуемом материале сдвиговых напряжений, способствующих ускоренной гомогенизации смеси. Отношение $\upsilon_{MAX}/\upsilon_{MIN}$ называется фрикцией (f). Ее значение может изменяться в интервале f = 1 – 6.

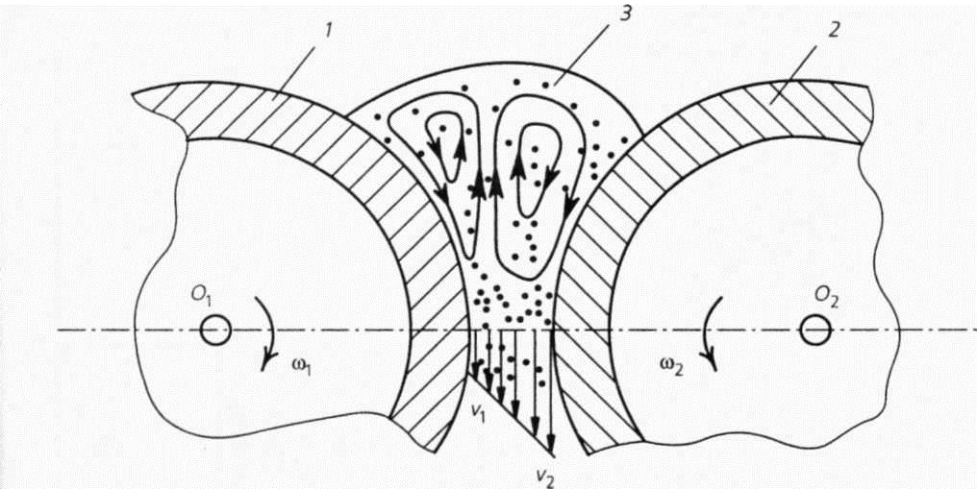


Рисунок 17. Схема движения полимерного материала 3 в зазоре между валками 1 и 2 вальцов.

Смешение на вальцах может происходить по периодическому или непрерывному способу.

При периодическом вальцевании материал после загрузки (рис. 18, а) налипает на оба валка (рис. 12, б) и многократно проходит через рабочий зазор, постепенно гомогенизируясь, при этом он переходит на один из валков (рис. 12, в). Этот момент считается завершающим вальцевание, после которого с помощью ножей вальцованная масса срезается (рис. 12, г).

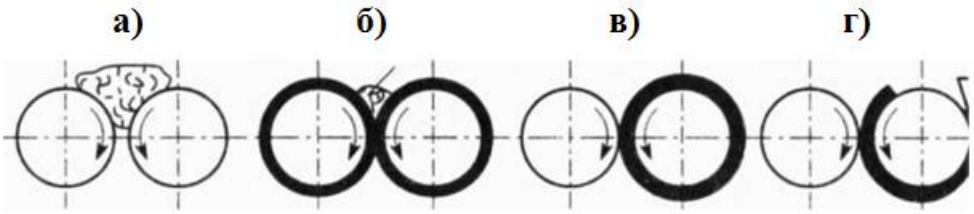


Рисунок 18. Схема смешения вальцеванием периодическим способом: а – загрузка; б – вальцевание; в – конец вальцевания; г – срезание массы.

Таким образом, качество смешения зависит от конструкции смесителя, скорости вращения мешалки и времени смешения. В свою очередь, выбор конструкции мешалок зависит от вязкости исходного жидкого компонента и наполненной композиции.

7.2 ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ И ГРАНУЛИРОВАНИЕ

Измельчение - это процесс уменьшения размеров частиц твердых тел преимущественно за счет механического воздействия. В процессе измельчения всегда получаются зерна различной величины.

Если по каким-то причинам, например, для исключения проблем в процессе дальнейшей переработки материала, требуется отделение крупной фракции материала от мелкой, следует ввести стадию рассеивания. Причины, вызывающие необходимость измельчения, многообразны. Так, например, увеличение удельной поверхности позволяет добиться лучшего распределения добавок в процессе смешения. Кроме того, измельчение позволяет улучшить условия сушки, способствует равномерности дозировки, ускорению расплавления и так далее.

В зависимости от типа вещества при измельчении могут быть использованы различные Технологические установки. Хорошо зарекомендовали себя следующие измельчающие машины: валковая дробилка, молотковая дробилка, бегуны, дисковая ударно-отражательная мельница, ножевая дробилка, стержневая мельница и вальцовая мельница [15].

При помощи дробилок измельчают хрупкие материалы. Для тонкого дробления используются мельницы. Решающим фактором при выборе соответствующего измельчающего оборудования является состояние материала и его зернистость. Воздействие перечисленных здесь машин на материал различно. Так, например, при использовании валковой дробилки измельчение

достигается за счет давления, в ножевой дробилке – посредством среза, а в стержневой мельнице – за счет ударного действия и трения.

Более подробно рассмотрим ножевую дробилку, которая имеет особое значение для измельчения пластмасс – она часто используется для измельчения возвратных технологических отходов и встречается на большинстве предприятий. Как показано на рис. 19, в жестком литом корпусе закреплены четыре неподвижных ножа, а днище выполнено в виде сита.

Материал загружается через верхнюю открытую шахту. Далее он охватывается ножами, установленными на вращающемся роторе, и разрезается, попадая в зазор между ними и неподвижными ножами, закрепленными в корпусе. Этот процесс длится до тех пор, пока частицы не достигнут размера, позволяющего им пройти через ячейки сита. Скорость ножей ротора составляет приблизительно от 12 до 14 м/с. Зазор между ножами, как правило, регулируется в диапазоне от 0,25 до 0,5 мм. Различные варианты ножевых дробилок могут обладать производительностью от 10 до 2500 кг/ч.

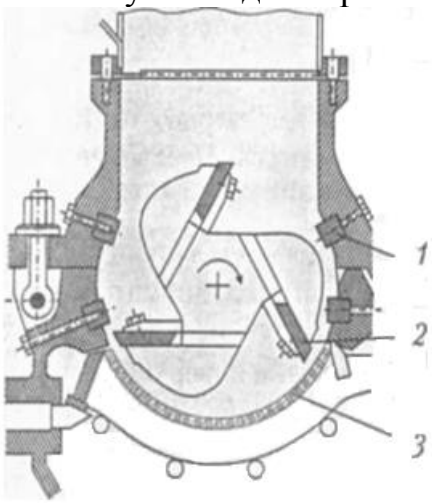


Рисунок 19. Ножевая дробилка: *7* – неподвижный нож; 2 – подвижный нож; 3 – сито.

Получение гранулята возможно двумя различными методами - горячей резкой и холодным гранулированием. При использовании метода горячей резки применяют экструдер с многоканальной головкой. Пластифицированная полимерная масса, выходящая из многоканальной головки, отсекается (отрезается) вращающимся перед головкой ротационным ножом и отбрасывается (центрифугируется) за счет центробежной силы. Решетка головки и нож размещены в закрытом корпусе, куда для охлаждения гранулята вдувается холодный воздух, иногда для тех же целей создается кольцо из водяного тумана. Для сильно прилипающих в расплавленном виде термопластов (ПЭВД) горячая резка может быть проведена под водой. После завершения этого процесса гранулят сушится и засыпается в мешки (закладывается на хранение в силосы).

Поскольку частицы после среза еще достаточно горячие, то гранулят всегда имеет форму шарика или линзы. Для изготовления цилиндрического

гранулята выходящие из головки прутки (стренги) отдельно друг от друга протягиваются через ванну с холодной водой и охлаждаются.

Далее, тянущим устройством, например, ленточным питателем, стренги направляются в гранулятор, где за счет поворотного ножевого вала разрезаются на гранулы длиной в 2-3 мм. Такой метод получил название холодное гранулирование.

На рынке полимерной промышленности предлагается очень большое количество самых различных машин, однако в последнее время наибольшим спросом пользуются автоматические установки, работающие в непрерывном режиме. Это объясняется большей производительностью и экономичностью подобных машин, а также более высоким качеством получаемого материала.

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; длинноволокнистые 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 (ω =10 м/с) и тихоходные (ω = 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 [16].

Для высоковязких сред (расплавы, пасто- 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 (вальцах). Ввести большое количество наполнителя [до 30— 50 % (об.)] и осуществить качественное смешение удается на смесителях специальной конструкции (смеситель типа "Фарслл" 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. В таблице 4 приведены основные типы смесителей для наполнения полимеров различной вязкости.

Таблица 4. Основные виды смесителей для получения дисперсно-наполненных композиций на основе жидких полимерных систем с различной вязкостью.

	Мономеры	Олигомеры	Низковязкие полимеры	Высоковязкие полимеры
	Растворы полимеров			
Вязкость	$10^{-3} – 10^{-1}$, Па·с		$10^{-1} – 10,3^{1}$, Па·с	$10,3^{1} – 10^{5}$, Па·с
Основные виды смесителей	Пропеллерные, турбинные, лопастные, якорные		Пропеллерные, ленточные, турбинные, лопастные, якорные, рамные, шнековые, роторные, дисковые, валковые	Ленточные, рамные, шнековые, роторные, дисковые, валковые

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

Волокнистые и листовые 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, слоистых, нетканых и объемных 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, предотверждается, 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 волокниты. 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, удается 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.

7.4 ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАСТИФИКАЦИИ

Существует несколько основных способов введения пластификаторов в полимеры: растворение полимера в жидком пластификаторе (производство пленок, искусственной кожи, покрытий); сорбция пластификатора полимером (производство материалов на основе ПВХ, ПА, целлюлозы); добавление

пластификатора к мономерам (олигомерам) перед их полимеризацией или поликонденсацией (пластификация реактопластов); введение пластификатора в эмульсию полимера перед его переработкой (производство ПВХ-пластикатов); непосредственная переработка полимера с пластификатором (производство изделий из целлюлозы, пластизолей); смешение порошкообразных полимеров и пластификаторов (производство труб, листов из ПВХ).

В зависимости от содержания пластификатора и метода смешения получают два основных вида материалов: пластизоли и пластикаты.

Получение пластизолей. Пластизоль — это дисперсия порошкообразного полимера в пластификатор, включающая в себя различные модифицирующие добавки (стабилизаторы, антиоксиданты, наполнители. ПАВ. красители и т. д).

На практике пластизоли по вязкости классифицируют как низковязкие (1—3 Па·с), средневязкие (10—15 Па·с) и высоковязкие 110^2— 10^3 Па·с).

Создание пластизолей обусловлено необходимостью переработки в изделия плохо растворимых и нестойких при нагревании полимеров. Пластизоли обладают относительно высокой текучестью при больших напряжениях сдвига и невысоких температурах, что позволяет изготовлять из них изделия относительно сложной формы. При этом для них характерна очень высокая вязкость или даже полная нетекучесть при низких напряжениях сдвига, благодаря чему изготовленные изделия не теряют формы до затвердевания пластизоля. Отформованные изделия из пластизоля подвергают желатинизации (гелеобразованию) при нагревании, в результате чего пластизоль затвердевает во всем объеме без нарушения однородности системы. Некоторые пластизоли затвердевают в результате испарения дисперсионной среды. Для приготовления пластизолей используют специальные марки полимеров и органические жидкости, в которых эти полимеры не набухают при комнатной температуре, но набухают при нагревании. Наиболее часто используют промышленные пластификаторы. Поскольку практически не существует таких пластификаторов, в которых полимеры совершенно не набухали бы при комнатных температурах, при хранении пластизоля происходит частичная желатиниизация, что приводит к росту вязкости и частичной потере текучести пластизолем. В результате по истечении некоторого времени, называемого жизнеспособностью пластизоля, материал уже нельзя переработать по стандартной (пластизольной) технологии. Жизнеспособность пластизоля зависит также от скорости седиментации частиц полимера в пластификаторе. Известно значительное количество различных пластизолей, однако широкое промышленное применение нашли только пластизоли на основе поливинилхлорида.

Для производства поливинилхлоридных пластизолей применяют гомо- и сополимеры винилхлорида с молекулярной массой 150 000 – 180 000. В производстве особопрочных изделий используют пластизоли на основе более высокомолекулярных полимеров. Пастообразующий поливинилхлорид получают суспензионной или эмульсионной полимеризацией винилхлорида. При суспензионной полимеризации может образоваться полимер с частицами двух различных морфо логических типов: 1) индивидуальные глобулярные

частицы со средним диаметром 1—3 мкм; распределение частиц по размеру может быть мономодальным (диаметр около 1 мкм) или полномодальным; 2) неоднородные пористые комки неправильной формы. Пластизоли па основе суспензионного полимера первого тина обладают малой вязкостью и жизнеспособностью до 6 месяцев.

В состав пластизоля обычно входит 40—150% пластификатора (от массы полимера). Для приготовления пластизоля пригодны обычные первичные и вторичные пластификаторы, применяемые в композициях на основе поливинилхлорида. Растворяющая способность вторичных пластификаторов (по отношению к поливинилхлориду) при комнатной температуре меньше, чем первичных. Поэтому приготовленные на них пластизоли имели бы большую жизнеспособность. Однако вторичные пластификаторы плохо совмещаются с поливинилхлоридом, что не дает возможности ввести их в композицию в необходимых количествах. Поэтому на практике чаще пользуются смесями первичных и вторичных пластификаторов. Смеси обычно готовят на основе октил- и децилфталатов, различных фосфатов, жидких хлорированных парафинов, метилацетилрезорцинолеата, тетрагидрофурфурилолеата и полимерных пластификаторов. Следует отметить, что хлорированные парафины придают изделиям высокую стойкость к кислотам и щелочам. Для регулирования вязкости используют разбавители или загустители. Наиболее эффективно вязкость снижают летучими разбавителями, в которых полимер не набухает даже при нагревании, а также полярными органическими летучими жидкостями, способными частично сольватировать полимер. Для этой цели применяют парафиновые, терпеновые и ароматические углеводороды, спирты, диизобутил- и метилизобутилкетон. Пластизоли с большим содержанием летучих разбавителей называются органозолями.

Механизм желатинизации состоит в следующем. При повышении температурыры пластификатор медленно проникает в частицы полимера, которые увеличиваются в размере. Агломераты распадаются на первичные частицы. В зависимости от прочности агломератов распад может начаться при комнатной или повышенной температуре. По мере увеличения температуры до 80 – 100 °С вязкость пластизоля сильно растет, свободный пластификатор исчезает, а набухшие зерна полимера соприкасаются. На этой стадии, называемой преджелатинизацией, материал выглядит совершенно однородным, однако изготовленные из него изделия не обладают достаточными физико-механическими характеристиками. Желатинизация завершается лишь тогда, когда пластификатор равномерно распределится в поливинплхлориде, и пластизоль превратится в однородное тело. При этом происходит сплавление поверхности набухших первичных частиц полимера и образование пластифицированного поливинилхлорида. Желатинизацию характеризуют температурой, при которой завершается процесс. Изделия из пластизоля, подвергнутого нагреванию при этой температуре, обладают максимальными физико-механическими характеристиками. В зависимости от конкретных требований пластизоли могут быть изготовлены с высокой или низкой жизнеспособностью. Пластизоли с высокой жизнеспособностью (4—6 мес.) в

технике иногда называют товарными, или специальными. Их можно транспортировать на большие расстояния и затем перерабатывать распылением, окунанием, ротационным формованием и другими методами. Пластизоли с жизнеспособностью 2–6 недель называют техническими. Их перерабатывают на месте изготовления преимущественно в кожу искусственную. Материалы с оптимальными жизнеспособностью и способностью к желатинизации производят из поливинилхлорида с молекулярной массой 15 000–180 000. Наличие в полимере низкомолекулярных фракций или глобул диаметром менее 1 мкм и повышение температуры хранения выше 25 °С снижают жизнеспособность пластизоля.

Существует два способа производства пластизолей: одностадийный и многостадийный. Одностадийный процесс осуществляют в турбосмесителе и вращении мешалки с частотой 800—1800 об/мин. Этим способом изготовляют пластизоли из суспензионного поливинилхлорида с индивидуальными глобулярными частицами. Смеситель охлаждается водой, чтобы температура пластизоля не превышала 26–28 °С. Крупнодисперсные компоненты предварительно измельчают в среде пластификатора на краскотерке. Длительность смешения одной партии 15–30 мин. Многостадийный процесс используют при получении пластизоля на основе эмульсионного поливинилхлорида и комков суспензионного поливинилхлорида. На первой стадии полимер с жидкими компонентами и предварительно перетертыми крупнодисперсными стабилизаторами и пигментами перемешивают в тихоходном смесителе. Гомогенизацию полученной высоковязкой массы осуществляют преимущественно на трехвалковых краскотерках с охлаждаемыми валками. Для созревания пластизоля выдерживают при комнатной температуре в емкости любой конструкции в течение 2–24 ч. Для удаления из пластизоля воздуха созревшую массу вакуумируют при перемешивании в планетарных смесителях со съемной чашей.

Пластизоли перерабатывают следующими методами: макание, заливка в формы, ротационное формование, экструзия, распыление, трафаретная печать и шпредингование. Маканием перерабатывают пластизоли низкой или средней вязкости, которые начинают течь при достаточно больших напряжениях сдвига (оставаясь твердыми при малых). Они также должны обладать достаточно высокой жизнеспособностью, т. к. время пребывания пластизоля в ванне может быть продолжительным. Маканием получают перчатки, пипетки, втулки, прокладки и др. Этим методом наносят антикоррозионные легкоснимаемые покрытия на запасные части машин и инструменты. Изделия из металлов плакируют пластизолем, содержащим адгезив. Покрытия из пластизоля предотвращают разлетание осколков при взрыве стеклянных флаконов с аэрозолями. Также существуют два способа переработки пластизолей заливкой в формы: заливка в открытые формы и заливка с выливанием («обратное макание»). Этим методом перерабатывают пластизоли низкой или средней вязкости, имеющие псевдопластичный или близкий к ньютоновскому характер течения. Формы для заливки штампуют из алюминия или получают гальваническим методом из слоев серебра, никеля и меди. Заливку в открытые

формы осуществляют на конвейере, лента которого проходит вначале заливочную машину, а затем печь и участок охлаждения. Способ пригоден для производства монолитных изделий. Иногда используют закрытые формы, куда пластизоль нагнетается под давлением через узкое отверстие. При заливке с выливанием пластизоль помещают в предварительно нагретую до 80 —100 С форму, где выдерживают некоторое время, достаточное для того, чтобы пристенный слой материала образовал пленку. После этого избыток жидкого пластизоля сливают, а форму с прилипшей к ней пленкой помещают в печь для желатинизации. Готовое изделие после частичного охлаждения легко удаляется из формы. Метод применяют для изготовления емкостей, сапог и др. полых изделий. Ротационным формованием изготовляют емкости, манекены, куклы, поплавки и другие полые изделия. Для этого дозированную порцию пластизоля загружают в металлическую форму, которую герметично закрывают и приводят во вращение в трех взаимно перпендикулярных плоскостях, одновременно нагревая в печи. После окончания желатинизации пластизоля форму переносят в охлаждающую камеру для охлаждения материала. Затем форму останавливают, открывают и извлекают готовое изделие. Экструзией пластизоля получают главным образом изоляцию для проводов и эластичные профили. Для переработки пластизоля этим методом применяют специальные экструдеры с удлиненным шнеком, снабженным мелкой нарезкой. Температура цилиндра экструдера должна быть около 150 °С, а температура на выходе из мундштука — около 180 °С. Самопроизвольное вытекание пластизоля из машины предотвращают сеткой, установленной перед мундштуком. Распылением перерабатывают пластизоли с вязкостью, уменьшающейся от 1000 до 11 пз·сек/м (от 10 000 до 110 пз) с ростом скорости сдвига от 0,1 до 150 сек$^{-1}$. Процесс осуществляют с помощью пневмонасосов со степенью сжатия, например, 24:1 через пистолет безвоздушного распыления. Распыление применяется для нанесения покрытий, защищающих днище кузова автомобиля от коррозии и истирания, а также для изоляции от шума. На этом же оборудовании можно шприцевать пластизоль через пистолет в виде жгута на сварные швы для их герметизации. Жгут желатинизируют при 130 – 140 °С. Осуществляют также распыление пластизоля в постоянном электрическом поле высокого напряжения. При таком распылении частицы пластизоля попадают в зону коронирующего отрицательного электрода, приобретают заряд и под действием сил электрического поля осаждаются на противоположно заряженном электроде, роль которого выполняет покрываемое изделие. При этом способе распыления потери материала на рассеивание в воздухе значительно снижаются.

При трафаретном методе нанесения пластизоля на трикотажные перчатки на поверхность прижатой к перчатке металлической матрицы с рисунком одним ракельным (резиновым) ножом надвигается пластизоль, другой нож, проходя в обратном направлении вдавливает пластизоль в трафаретную матрицу. При ее подъеме пластизоль остается на поверхности перчатки, которая двигается далее в печь для желатинизации.

Получение пластикатов. Пластикат – технологическое название термопластичных материалов, полученных при пластикации полимера с пластификатором. Основным полимером для получения пластикатов яаляется ПВХ. Такие продукты на основе ПВХ, которые обладают высокой эластичностью в широком диапазоне температур от -60 до +100 градусов. Композиция для приготовления пластикатов, как правило содержит: 100 полимера, 20–80 пластификатора, 2–5 стабилизатора, а в некоторых случаях и 0,1-3 красителя. Пластикаты, окрашенные в различные цвета, выпускаются в виде гранул, листов, лент, пленок.

Получение пластиката включает в себя три основные стадии: смешение, пластикацию и грануляцию. Смешение компонентов осуществляется в смесителях ленточного, Z-образного или турбинного типа при высоких скоростях (до 1200 об/мин) до определенной температуры разогрева смеси, исключающей слипание частиц полимера, после чего горячую смесь выгружают на вальцы в экструдер или смеситель Бенбери и пластицируют в вязкотекучем состоянии. После смешения и пластикации материал в виде лент, жгутов, листов поступает на грануляцию, где получают гранулы готового пластиката размером 3–5 мм.

Наибольший интерес представляет введение пластификатора непосредственно в процессе формования изделий. При экструзии изделий из пластифицированных материалов пластификатор (твердый или жидкий) загружается одновременно с полимером в загрузочный бункер или загрузочную зону экструдера. В нагревательном цилиндре экструдера при повышенных температурах происходит пластикация полимера с пластификатором, и в формующую головку поступает готовый пластикат, из которого формуется изделие. Этим способом получают гибкие шланги, трубки и различные профили.

Пластикаты используются для изготовления оболочек, электропроводов, плиток для полов, материалов для облицовки стен, обивки мебели, упаковки пищевых продуктов, для производства искусственной кожи и обуви. Прозрачные гибкие трубки из пластиката применяют в медицинских системах жизнеобеспечения и переливания крови.

Пластикаты обладают диэлектрическими свойствами, водонепроницаемостью, маслостойкостью и стойкостью ко многим органическим растворителям.

Пластикаты имеют ряд своих недостатков, сюда следует отнести их склонность к потере эластичности и уменьшению морозостойкости в процессе эксплуатации. Представлен широкий ассортимент материалов из пластиката: это материалы для кабелей и шлангов, всевозможные изоляционные материалы, изделия медицинского назначения, оконные уплотнители.

7.5 ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА

Хранение небольшого количества полимерного сырья является проблемой, с которой не редко сталкиваются перерабатывающие предприятия, например,

получающие изделия литьем под давлением или прессованием. Обычно оно осуществляется в мешках по 25 кг, уложенных в штабеля, исключительно в сухих помещениях. Мешки следует переносить в производственные помещения за один-два дня до начала переработки – это позволит избежать осаждения влаги на гранулят.

При переработке большого количества полимерного гранулята определенного типа производители пластмасс поставляют его на переработку в четырех или восьмиугольных картонных контейнерах, покрытых полиэтиленовой пленкой и вмещающих до 1000 кг сырья. Некоторые полимеры, например, поликарбонат (ПК) и полиамид (ПА) перед началом переработки нуждаются в сушке, поскольку в противном случае значительно ухудшаются его прочностные свойства

Кроме того, изделия из невысушенных ПК, ПА и полиметилметакрилата (ПММА) имеют весьма неприглядный внешний вид из-за образующихся на них полос и пузырьков.

Сушку необходимо осуществлять либо в сушильном шкафу при температуре 110–120 °С располагая материал на пластинах слоем до 3 см, либо в сушилках с сухим воздухом (рис. 20), которые встраиваются в современные пневмотранспортирующие установки. Для отвода влаги из полимерного гранулята используется теплый сухой воздух, циркуляция которого осуществляется до тех пор, пока не будет, достигнута заданная остаточная влажность материала. Поглощенная воздухом влага отделяется в осушителе. При превышении точки росы воздуха (то есть при достаточном осушении насыщенного влагой воздуха), которая составляет приблизительно – 30 °С, устройство автоматически переключается на другой резервуар с осушителем, что позволяет вести процесс в непрерывном режиме.

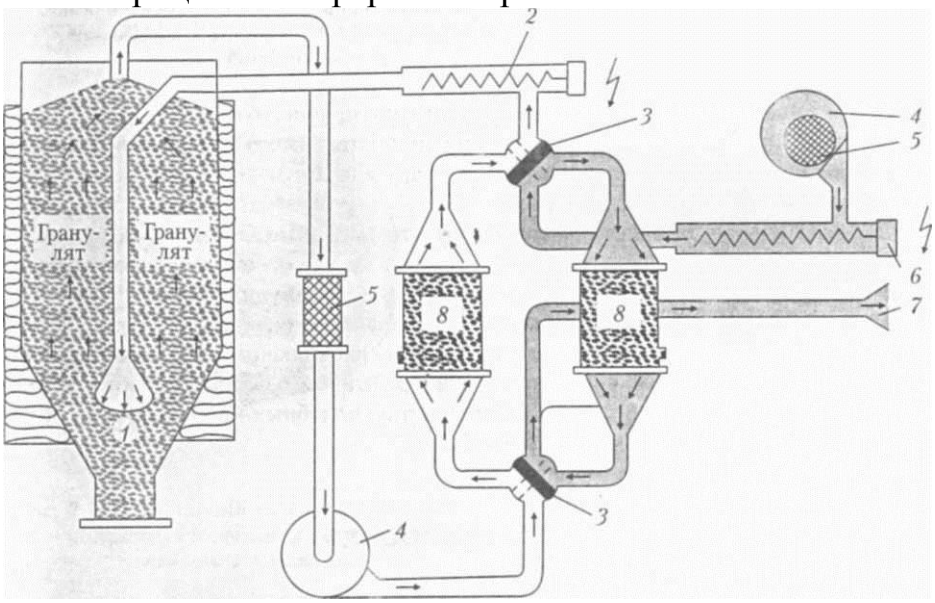


Рисунок 20. Бункерная сушилка: 1 – форсунка для выхода воздуха; 2 – теплообменник; 3 – разделитель; 4 – вентилятор; 5 – микрофильтр; 6 – нагреватель воздуха; 7 – вытяжная магистраль; 8 – резервуар для осушителя.

Прессовочные массы по возможности необходимо переработать в течение 6 месяцев, поскольку продолжающаяся конденсация полимеров ухудшает их текучесть. Сроки хранения полимеров в помещениях с достаточно высокой температурой сокращают дополнительно. Это относится ко всем полимерам, полученным поликонденсацией, и ненасыщенным полиэфирным смолам.

Необходимо строго выполнять все технологические инструкции производителей полимерного сырья. Для хранения очень большого количества полимеров предпочтительно использовать силосы объемом до 150 $м^3$.

Транспортировка гранулированных пластмасс и пресс-материалов на перерабатывающие предприятия, как правило, осуществляется в эластичных контейнерах или цистернах. При разгрузке полимерное сырье перелается по трубопроводам (пневмотранспортом) в силосы. Загрузка полимерных материалов в мешки требует ручной труда, что, учитывая постоянно увеличивающиеся размеры перерабатывающих машин, становится все более нерентабельным. Поэтому для транспортировки материалов внутри предприятия также используются пневматические транспортирующие устройства. Здесь следует различать установки подачи под давлением, нагнетательные и вакуумные транспортные установки (всасывающего действия).

Выбор конкретного способа обычно осуществляется с учетом длины пути транспортирования и производительности транспортирующего средства. Производительность установки может быть увеличена за счет повышения рабочего давления. Кроме того, материал может быть подан непосредственно в силос без использования сепаратора Вакуумные транспортные установки действуют без избыточного давления, что обеспечивает отсутствие пыли. Этот метод проще, следовательно, и дешевле. Зачастую на предприятии используются как подача под давлением, так и вакуумная транспортировка или их сочетание.

Помимо этого, различают также аэрозольную и летучую транспортировки. При использовании летучей подачи скорость воздуха составляет от 16 до 22 м/с, и отдельные частицы материала при этом перемещаются внутри трубы по зигзагообразной траектории. При аэрозольной подаче по трубе целые группы частиц различной гранулометрии перемещаются с относительно небольшой скоростью (<10 м/с). Преимущество аэрозольной подачи состоит в том, что в ходе транспортировки ограничено расслоение порошкообразных наполненных смесей с высоким содержанием смазок и стабилизаторов.

Пневмотранспортная установка, кроме силоса, состоит также из разгрузочного устройства, предназначенного для подачи полимерной массы в транспортный трубопровод, генератора воздушного потока, а также устройства, которое отделяет подаваемый материал от воздуха.

При конструировании подобной установки следует предусмотреть и устройство разгрузки мешков.

Перемещение полимерного порошка или гранулята вследствие аэродинамического сопротивления может ускоряться воздухом; ускорение в

зависимости от размеров гранул достигает 50%, а для порошка – 90% от скорости воздуха.

Контрольные вопросы:

1. Какие виды смесителей применяются в технологии получения полимерных композиционных материалов?
2. Какие виды смесителей применимы для смешения вязкотекучих пастообразных смесей?
3. Какие виды смесителей применимы для смешения сыпучих гранулированных смесей?
4. Какие виды смесителей применимы для смешения высоковязких смесей?
5. Какое оборудование используется для измельчения и гранулирования при получении полимерных композиционных материалов?
6. Какие технологические способы применяются для введения наполнителей при получении полимерных композиционных материалов?
7. Опишите технологию получения пластизолей для переработки в готовые изделия.
8. Каковы особенности получения пластикатов, перечислите стадии их получения?
9. Опишите особенности хранения и транспортировки сырья и готовых изделий из полимерных материалов?

8 СПОСОБЫ ФОРМОВАНИЯ ПКМ

Переработка пластмасс в изделия осуществляется одним из следующих способов: экструзией, литьем под давлением, формованием в прессформах, формованием в штампах, вакуумным и пневматическим формованием, сваркой, склейкой, механической обработкой.

На выбор способа оказывает влияние вид пластмасс (термореактивные или термопластичные), конфигурация и геометрические размеры изделия, вязкость или текучесть пластмассы и т. д. [11].

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

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.

Шнековый (червячный) смеситель действует следующим образом (рис. 21). Подготовленный состав из бункера через загрузочное отверстие поступает в материальный цилиндр 1, захватывается вращающимся шнеком 2 и транспортируется к выходу из цилиндра, который завершается головкой *3* для выдавливания стренгов (тонких прутков). Пластикация полимерного материала происходит в винтовом канале шнека, конструкция которого зависит от технологических особенностей процесса смешения [15].

Глубина винтовой нарезки по длине шнека не одинакова. Ее значение определяется состоянием полимерного материала в конкретном сечении материального цилиндра. По мере продвижения материала вдоль цилиндра от его загрузочного отверстия частицы смеси сначала нагреваются и уплотняются, затем расплавляются, после чего расплав гомогенизируется и подготавливается к процессу продавливания через отверстия в головке. Таким образом, большинство смесей на основе термопластичных полимеров переводятся из твердого состояния в расплавленное в три стадии, отражаемые устройством винтовой нарезки типового шнека в виде участков, называемых зонами (рис. 22): I — загрузки или питания, II — плавления или сжатия и III — дозирования. В одношнековом смесителе движение материала в зоне питания происходит за счет сил трения между полимерной массой, стенкой цилиндра и шнеком. В этом случае действительна следующая формулировка: «Чем меньше коэффициент трения между шнеком и полимером, и чем выше коэффициент трения между стенкой материального цилиндра и полимером, тем лучше проходит процесс движения материала».

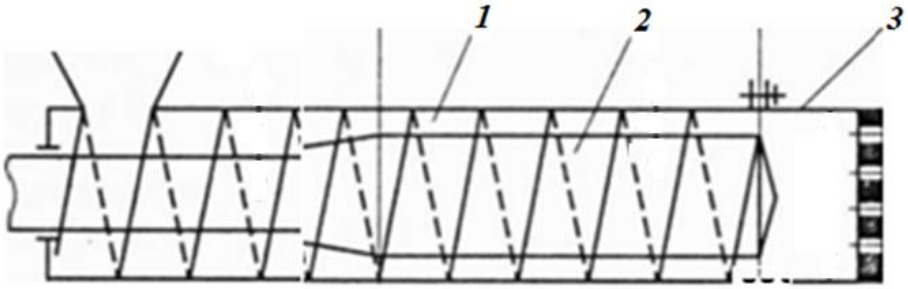


Рисунок 21. Принципиальная схема одношнекового смесителя с головкой: *1* — материальный цилиндр; 2 — шнек; *3* — головка стренговая.

Рисунок 22. Разделение шнека на три стадии технологического процесса.

В зависимости от природы полимера, технологических режимов переработки применяются шнеки различного профиля, в частности с различным характером изменения глубины *h* нарезки по длине шнека (рис. 23).

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)* (рис. 23). 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 х 20 означает следующее: ЧП — червячный пресс, *D* ~ 45 мм, *L/D* — 20.

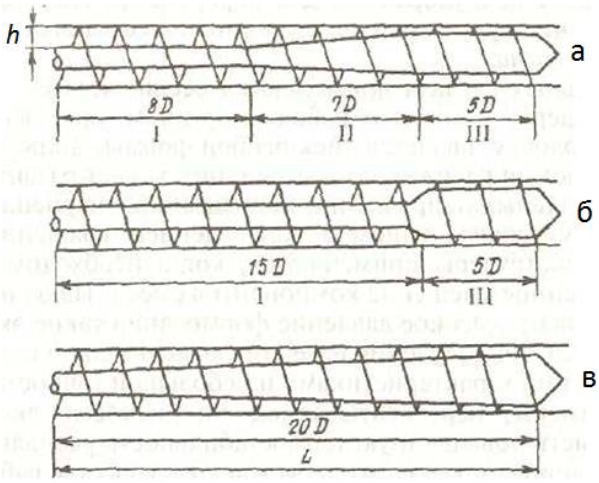


Рисунок 23. Основные типы шнеков:

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

Важными параметрами, характеризующими работу шнека, являются следующие (рис.24):

- длина L и диаметр D, а также отношение длины к диаметру *(L/D);*
- глубина нарезки в начале и конце шнека (h_1 и h_2)
- длины отрезков с различной глубиной нарезки (L_1, L_2, L_3);
- ширина гребня (e);
- шаг витка (t);
- угол винтовой нарезки (q>); (рис. 4).

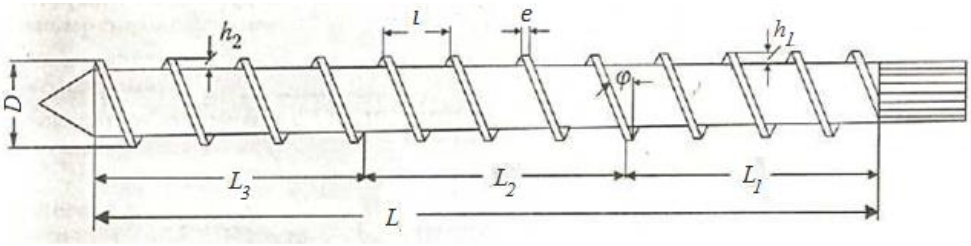


Рисунок 24. Устройство шнека

Данные о диаметре и соотношении длины и диаметра *(L/D)* — величины, по которым может быть дана оценка производительности экструдера**.**

Крутящий момент шнека и его диаметр являются параметрами, характеризующими конструкцию экструдера. Таким образом, экструдеры четко классифицируются по производительности и изготавливаются только со шнеками определенного диаметра.

Общепринятые размерные параметры шнеков: диаметр – 45, 60, 90, 120, 150, 200, 250 мм; длина от 20 до 30D.

Глубины нарезки (h_1, и h_2) определяют коэффициент сжатия шнека; они необходимы для уплотнения полимерной массы при переходе в состояние плавления.

Зона загрузки. На этом участке винтового канала (вблизи загрузочного отверстия) полимерный материал находится в твердом и размягченном состоянии. Под действием гидростатического давления в канале шнека частицы смеси уплотняются и образуют, так называемую пробку, соприкасающуюся с поверхностью материального цилиндра и шнека (рис. 25,1).

При вращении шнека пробка перемещается в осевом направлении, причем движение сопровождается ее трением как о поверхность материального цилиндра $F_ц$ так и о поверхность канала шнека $F_ш$. Условие движения пробки относительно материального цилиндра формулируется в виде неравенства моментов сил трения $M(F_ц) > M(F_ш)$.

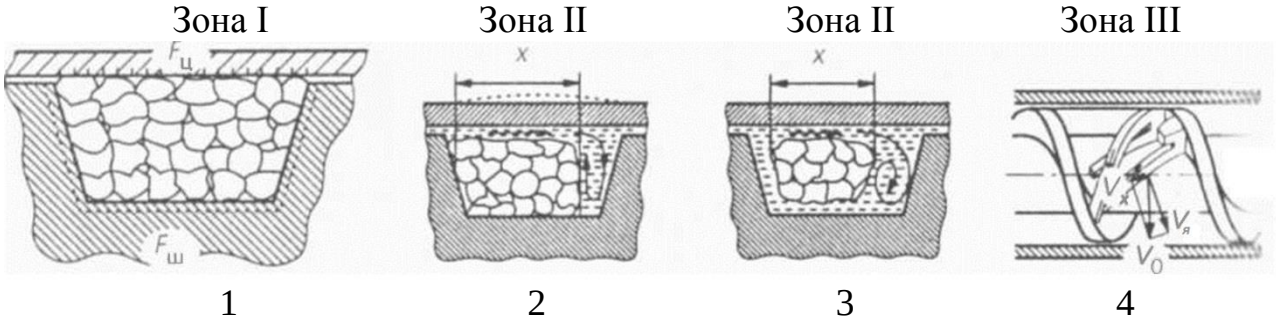


Рисунок 25. Схема процесса превращений полимерного материала в цилиндре одношнекового смесителя (по рисунку 8): 1 – зона I; 2 и 3 – зона II; 4 – зона III.

Качественно и упрощенно эти условия можно понимать так: если трение материала о поверхность шнека будет больше, чем о поверхность цилиндра, то материал налипнет на шнек и будет вращаться вместе с ним, не перемещаясь по цилиндру.

Способ реализации условия движения пробки состоит в регулировании значения коэффициента трения материала о поверхность цилиндра и шнека. Для увеличения трения полимерного материала о цилиндр его рабочую поверхность делают шероховатой, а в отдельных случаях применяют рифление. Известны варианты, когда на рабочей поверхности материальных цилиндров изготавливают продольные канавки. В то же время поверхность винтового канала шнека шлифуется или полируется. Более эффективным является метод варьирования температуры. Температурная и зависимость коэффициента трения $\mu_{тр}$ при скольжении полимерного материала по стальной поверхности

имеет сложный характер. Для большинства крупнотоннажных термопластов (ПЭНП, ПЭВП, ПП, ПС, ПММА, ПВХ, ПА, ПФА) при увеличении температуры выше стандартной (T=20 °C) коэффициент трения сначала несколько снижается, а затем, как правило, вблизи температуры размягчения резко увеличивается, достигая максимального значения. Таким образом, возможно эффективное регулирование величины $\mu_{тр}$ и, следовательно, силы трения созданием соответствующих температур на поверхностях материального цилиндра и шнека.

Необходимость формирования пробки из нерасплавленного полимера и соблюдение условия движения пробки отражаются и на конструкции зоны загрузки (питания) материального цилиндра. Для предупреждения преждевременного расплавления полимерного материала вблизи загрузочного отверстия в материальном цилиндре предусматривают охлаждающие устройства (змеевики, каналы для воды и пр.).

Образование пробки и ее функционирование оказывают существенное влияние на процесс пластикации смеси. При нормальном температурном режиме в цилиндре смесителя непрерывно существует пробка, проталкиваемая силами трения и создающая таким образом продольную относительно оси цилиндра толкающую силу, которая обеспечивает движение полимера по зонам не только плавления, но и, частично, дозирования. Для создания требуемого толкающего усилия пробка должна иметь достаточную длину. Следовательно, протяженность пробки зависит от физико-химических свойств полимерного материала и, прежде всего, от значения температуры размягчения и плавления, от тепло- и температуропроводности материала, а также от его гранулометрии и морфологии частиц. Именно эти обстоятельства определяют как конструкцию этого участка шнека, так и температурный и скоростной режимы зоны загрузки (питания).

Зона плавления (рис. 25, зона II). На этом участке происходит практически полный переход размягченного полимерного материала в расплав. По мере движения полимера по этой зоне увеличивается толщина слоя расплава, который, скапливаясь у задней толкающей стенки винтового канала (рис. 25, 2-3), постепенно разрушает, а точнее расплавляет пробку. Считается, что при оттеснении материала пробки ее высота остается примерно постоянной, а ширина *X* постепенно уменьшается. При движении по зоне II сплошность пробки нарушается. Она дробится на частицы, окруженные расплавом полимера, реологические особенности которого начинают определять характер движения смеси в пластикаторе. В конструкции шнека это отражается на глубине винтового канала, которая существенно уменьшается. Таким образом, в зоне давления глубина канала является переменной величиной, уменьшающейся от зоны I к зоне III.

Длина зоны плавления шнека зависит от свойств перерабатываемого полимерного материала.

Чем уже температурный диапазон начала и завершения плавления перерабатываемого полимера, тем короче зона плавления шнека. Для

кристаллизующихся полимеров используют шнеки с короткой зоной плавления, для аморфных — с более длинной.

Уменьшение глубины винтового канала по длине зоны плавления способствует сжатию расплава, которое оценивается параметром, называемым степенью сжатия шнека $K = V_З/V_Д$, где $V_З$ и $V_Д$ — объемы винтового канала в зонах загрузки (питания) и дозирования.

Зона дозирования (рис. 25, зона III). Здесь происходит окончательное расплавление частиц пробки, перемешивание и гомогенизация расплава, который таким образом оказывается подготовленным к дальнейшему технологическому использованию. Глубина винтового канала шнека в зоне дозирования существенно меньше, чем в зоне загрузки (питания). Это делается для создания давления на материал и реализации в нем сдвиговых напряжений, способствующих повышению однородности расплава. Движение расплава в зоне дозирования происходит по сложным закономерностям, теоретическое постижение которых на настоящий момент трудно считать завершенным.

Полагают, что зона дозирования шнека работает подобно гидравлическому насосу с постоя иным объемным расходом, реализуемым за счет движущего действия толкающей стенки винтового канала и осложненным влиянием сил вязкого трения расплава о поверхности шпека и материального цилиндра. Экспериментально установлено, что в результате совместного действия указанных выше эффектов расплав перемещается в канале шнека по сложной винтовой траектории, вычисляемой геометрическим сложением векторов скоростей движения - продольного по каналу $\upsilon_я$ и циркуляционного $\upsilon_х$ в поперечном оси канала направлении (рис. 25,4). Продольное течение определяет производительность экструдера, циркуляционное — обеспечивает гомогенизацию расплава.

На длину зоны дозирования существенное влияние оказывают вид и состав полимерного материала. Для смесей на основе термостабильных полимеров (ПЭНП, ПЭВП, ПП, ПС) зона дозирования может составлять до 0,4 длины шнека. При переработке пластмасс с низкой термостабильностью (ПВХ и его сополимеры) этот участок может сокращаться до 0,1 длины шнека.

Технологически для каждой группы полимеров желательно использовать смеси гель со шнеком, оптимизированным по его свойствам, что, по понятным причинам, весьма непросто. Нередко применяют так называемые универсальные шнеки, но при этом, как правило, опытным путем устанавливают тепловой режим материальною цилиндра и частоту вращения шнека.

Движение по винтовому каналу шнека в условиях значительных сдвиговых напряжений сопровождается диспергированием частиц наполнителя. Наиболее отчетливо этот эффект проявляется для длинно- (до 50 мм) и коротко- (до 10 мм) волокнистых наполнителей. Оптимальная длина l смесительного шнека диаметром d для диспергирующего смешения составляет l= (14 - 20)d.

Давление, возникающее в головке экструзионного агрегата, также оказывает существенное влияние на качество смешения. Установлено, что при возрастании давления в головке с 2 до 8 МПа коэффициент неоднородности

смеси уменьшается в 2,5-3 раза, однако пропорционально этой величине снижается и производительность смесителя.

Содержание наполнителя в приготавливаемом составе оказывает существенное влияние на процесс его гомогенизации в одношнековом смесителе. При объемном наполнении более 30 % высоковязкая смесь движется в зоне дозирования не в ламинарном, а в так называемом поршневом режиме, причем расплав полимерного компонента образует как бы смазочный слой на границе с поверхностью цилиндра и винтового канала шнека. Это ограничивает технологические возможности одношнековых смесителей [17].

Двухшнековые экструдеры находят все более широкое применение в промышленности пластмасс благодаря ряду важных достоинств.

Поскольку транспортирование материала в таком смесителе происходит не за счет сил трения, а принудительным его проталкиванием под действием согласованно вращающихся шнеков, то морфология и агрегатное состояние полимерного материала не влияют на производительность машины. Поэтому двухшнековые экструдеры могут перерабатывать порошковые и гранулированные материалы, высоконаполненные композиции с дисперсным и коротковолокнистым наполнителями, расплавы или пасты, прилипающие к шнеку, и создавать значительные давления на полимерные смеси в зоне выхода из материального цилиндра.

Кинематический двухшнековый экструдер (рис. 26) состоит из материального цилиндра 1, двух шнеков 2, как правило, с параллельными осями вращения, формующей головки 4 и механической передачи с электродвигателем *3*.

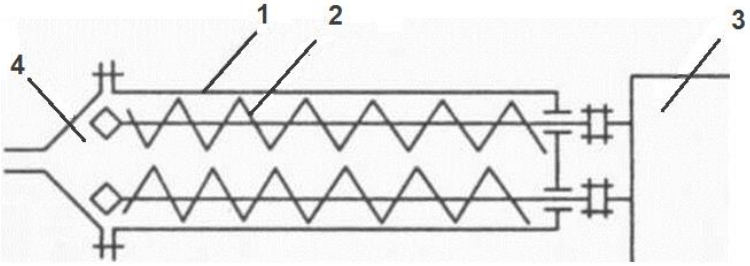


Рисунок 26. Схема двухшнекового экструдера с головкой.

В современных двухшнековых экструдерах часто используются так называемые сегментальные шнеки, состоящие из шлицевого сердечника, на который надеваются втулки-сегменты с различной геометрией нарезки. Такая конструкция позволяет гибко изменять устройство шнековой пары, оптимизируя его по свойствам перемешиваемых компонентов.

Рост давления в цилиндре экструдера

Давление внутри цилиндра возникает из-за противодействия, которое встречает на своем пути материал, перемещаемый шнеком.

Причиной противодействия становится узкий участок между материальным цилиндром и экструзионной головкой, а также размер и форма выходного канала (фильеры) последней.

Для получения однородного расплава в материальном цилиндре экструдера необходима определенная величина давления. Максимальное давление устанавливается на каком-либо из участков материального цилиндра. Оттуда давление воздействует, в том числе, и на зону загрузки экструдера, то есть в направлении, противоположном направлению подачи, что приводит к возникновению противопотока. В современных экструдерах контроль производства осуществляется с помощью датчика давления, установленного между концом шнека и формующей головкой.

Рост давления в двухшнековых экструдерах со встречным движением шнеков начинается лишь в последних витках зоны дозирования. Оно достигает своего максимума на участке дросселирования между цилиндром и экструзионной головкой. В двухшнековых экструдерах с узконаправленным вращением шнека обеспечивается лучшее распределение давления в цилиндре экструдера, хотя и здесь наиболее высокого значения давление массы достигается в конце материального цилиндра.

Экструзионные головки

Головка - это формообразующий инструмент. Она устанавливается на конце материального цилиндра и сконструирована таким образом, чтобы расплав полимера принимал желаемую форму сечения.

Головка разделена на три части:

- входная зона;
- переходный участок или участок распределения расплава;
- прямолинейная направляющая зона.

В первой зоне расплав переходит от круглого сечения цилиндра к сечению канала, который приблизительно повторяет внешние контуры профиля. На переходном участке расплаву придается форма профиля.

Прямолинейная направляющая зона служит только для успокоения потока расплава.

Формующие головки для изготовления труб и профилей

Для изготовления труб и полых профилей используются головки, во внутренних гнездах которых устанавливаются дорны. Дорн жестко фиксируется в головке в специальных держателях с радиально расположенными спицами.

Для того чтобы потоки, разделяемые дорнодержателями, могли вновь объединиться, за держателем следует зона сжатия, которая, как правило, исполнена простым уменьшением диаметра проточного канала (рис. 27).

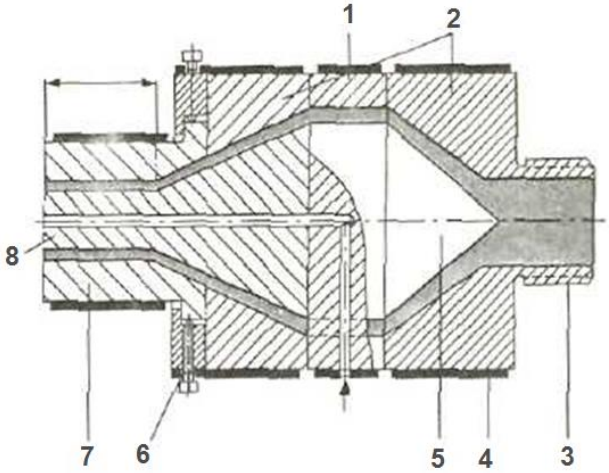


Рисунок 27. Дорн экструзионной головки для производства труб: *1* – держатель дорна; 2 – корпус; *3* – крепежный элемент; *4* – нагревательный элемент; 5 – наконечник дорна; *6* – центрирующий элемент; 7 – фильера; *8* – дорн.

Одинаковая по всему периметру толщина стенки трубы обеспечивается радиально регулируемыми пинтами. Подаваемый через отверстие в витке сжатый воздух способствует ее последующей калибровке.

На экструзионных головках с ситом участок держателя дорна выполнен в виде короба; расплав течет изнутри наружу.

Полимерные профили, изготовленные методом экструзии, делятся на три группы:

1. Профили с полыми камерами (полые профили).
2. Открытые профили.
3. Сплошные стержневые профили.

В соответствии с этим сконструированы и головки.

К конфигурации профиля предъявляются следующие требования:

• поперечное сечение профиля должно быть как можно более простым;

• следует всячески избегать скоплений материалов (застойных зон);

• по возможности, должна поддерживаться одинаковая толщина стенок (равнотолщинность);

• если при изготовлении профиля невозможно избежать различной толщины стенок, то создаваемое поперечное сечение должно быть симметричны Е; таким образом, могут быть компенсированы внутренние напряжения, появляющиеся за счет различий в скорости охлаждения.

На рис. 28 представлены возможные варианты профилей.

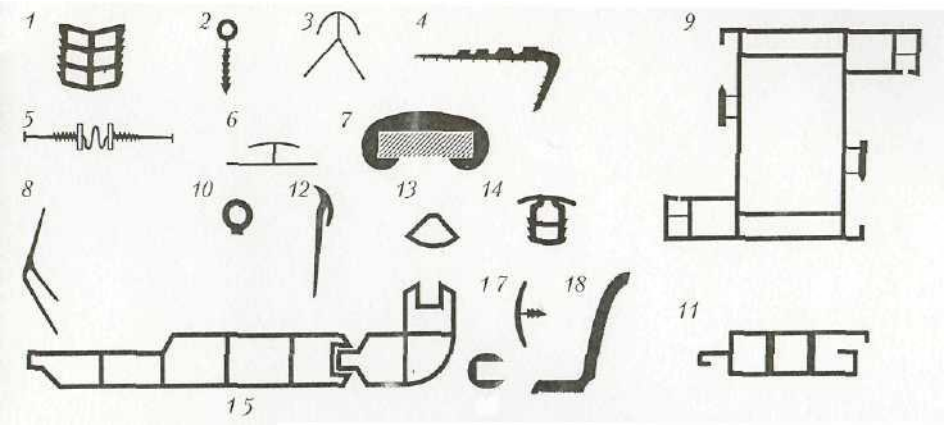


Рисунок 28. Примеры профилей, полученных методом, экструзии из пластифицированного и непластифицированного ПВХ:

1 – шовный профиль; 2 – обводка; *3* – соединительный профиль; *4* – кромка ступенчатого замка; 5 – растягивающийся профиль, используемый в строительстве; 6 – соединительный профиль; *7* – профиль поручня перил; *8* – плинтусовая рейка; *9* – профиль окна из ПВХ; *10* – профиль шланга; *11* – профиль свертывающихся жалюзи; *12* – краевая планка; *13* – профиль изоляции пола; *14* – шовный профиль; *15* – профиль шпунтовой стенки с угловым профилем; *16* – изоляционный профиль; *17* – накладка на стол; *18* – планка, используемая при изготовлении мебели

Экструзионные головки в производстве плоских пленок и листов

Для изготовления плоских пленок и листов используются экструзионные головки, в которых поток расширяется в поперечном направлении. Ширина потока в этом случае может быть до 3 м.

Сложность конструирования такой оснастки состоит в том, чтобы добиться равномерной скорости потока расплава по всей ширине формующей щели при его выходе из головки. Данную проблему решают щелевые головки малой габаритной длины с упругой дроссельной планкой, которая и выравнивает скорости потока. Когда используются головки подобной конструкции (рис.29), поток расплава, выходящий из цилиндра экструдера, попадает в круглый поперечный канал. Оттуда расплав вытекает через продольный шлиц, минуя дроссельную планку. Скорость потока может быть откорректирована на любом участке регулировочными винтами (их количество может варьироваться). Последнюю возможность корректировки дают губки щелевой головки, которые, кроме того, обеспечивают необходимую гладкость поверхности расплава и выступают в роли прямолинейной направляющей.

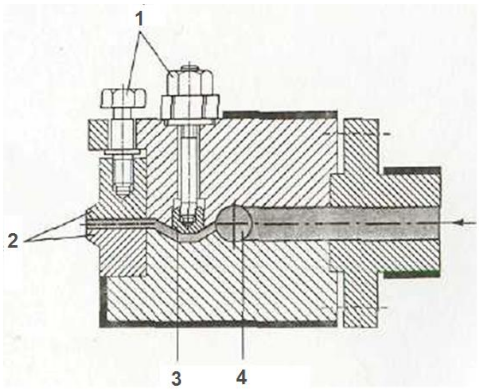


Рисунок 29. Плоскощелевая головка: 1 – регулировочные винты; 2 – губки; 3 – упругий элемент дросселя; 4 – распределительный канал

Экструзионные головки для получения рукавной пленки методом раздува

В головках, используемых для получения рукавных пленок методом раздува, расплав полимера по технологическим причинам, как правило, разворачивается под углом в 90°, выходит вверх или вниз и раздувается в пленочный рукав.

При производстве пленки в виде бесшовного рукава малого и среднего диаметра, а также при работе с термочувствительными полимерами с положительной стороны зарекомендовала себя угловая экструзионная головка с дорном и радиальным обтеканием (рис. 30). При использовании головки подобной конструкции поток попадает на дорн сбоку и обтекает его в кольцевом или конхоидном канале. Различия в направлениях течения корректируются за счет создания благоприятных условии для одной части потока и препятствования другой его части. Другой вид экструзионных головок для получения рукавных пленок методом раздув: (особенно для пленок ПВХ) — угловая головка с центральной подачей расплава.

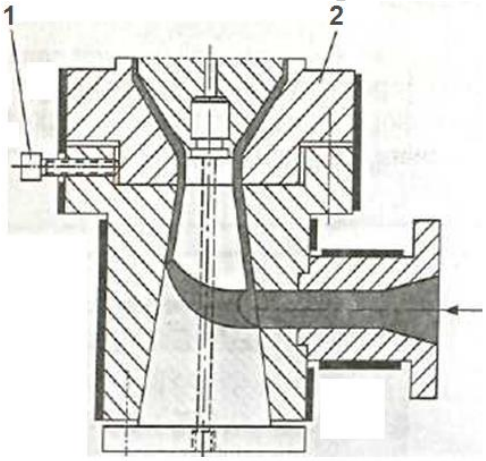


Рисунок 30. Головка для получения рукавной пленки с боковой подачей расплава: 1 – центрирующий винт; *2* – регулируемый подводящий канал

Головки для нанесения изоляции экструзией

При облицовке полимерами используются угловые головки, через которые и протягивается материал, подлежащий облицовке.

Пожалуй, наиболее известный пример подобного рода операций — наложение оболочек на кабели и изоляция проводов (рис. 31).

Для первичной изоляции провода, как правило, используются головки с внутренней облицовкой. Если изоляцию необходимо наложить на несколько скрученных или уже изолированных проводов, применяют метод внешней облицовки.

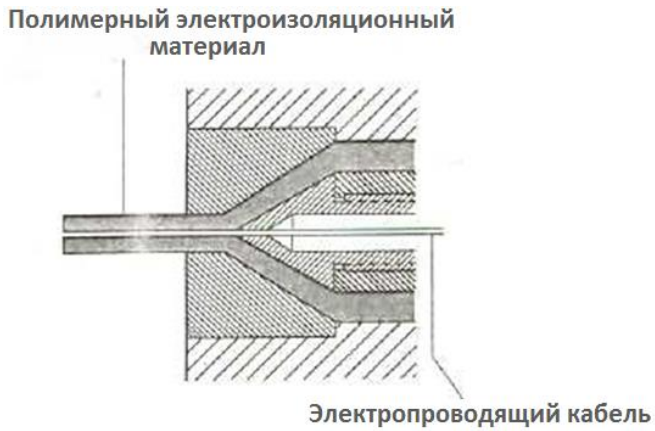


Рисунок 31. Принцип облицовки кабеля: облицовка внутри головки.

Оборудование, входящее в состав экструзионных линий

После того как за счет формующего инструмента расплаву полимера будет придана определенная форма, она должна сохраняться вплоть до кристаллизации (затвердевания) расплава. Затем экструдат переходит на приемное устройство со скоростью, соответствующей производительности экструдера (если это погонажное изделие, то оно наматывается или разрезается на отрезки определенной длины). Элементы последующего оборудования могут быть абсолютно различны.

1. Калибровочное оборудование. Цель калибровки - сохранение заданного профиля сеченая экструдата вплоть до затвердевания расплава полимера.

2. Охлаждающее оборудование. Охлаждения экструдата в процессе калибровки, как правило, бывает недостаточно, поэтому после выхода из калибровочного устройства его необходимо охлаждать дополнительно. В качестве охлаждающих сред используются вода и воздух. Толстостенные изделия интенсивно охлаждают с помощью водяных бань и душей. Для профилей с незначительной толщиной стен, а также для плоских пленок и листов, вполне достаточно воздушного охлаждения. *В* этом случае применяются воздушные души, щелевые или кольцевые форсунки и свободные воздушные участки.

3. Приемные устройства. За участком охлаждения следует приемное устройство, которое захватывает экструдат и с постоянной скоростью отводит его с экструдера**.** При этом скорость отвода согласована с производительностью экструдера. Для обеспечения вытягивания экструдируемого изделия без проскальзывания к экструдату должно быть приложено соответственное усилие нажима**.**

4.*Намоточные устройства.* Гибкие экструдаты, как правило, наматывают. Наряду с такими классическими наматываемыми изделиями, как пленки и кабели, в твердом состоянии наматываются также мягкие профили и трубы малого и среднего диаметра.

5. Устройства, используемые для разделительной резки. Жесткие и ломкие погонажные изделия перед храпением пли транспортировкой обычно

разрезают на отрезки одинаковой длины с помощью пил, отрезного инструмента или специальных ножниц.

Все производственное оборудование, используемое для изготовления изделий определенного вида (начиная с полимерного гранулята или порошка), объединено понятием экструзионная линия.

В состав экструзионной линии входят: экструдер, формующая головка, калибровочное, охлаждающее, приемное, наматывающее оборудование, а также оборудование, используемое для разделительной резки.

Нередко в экструзионной линии используются и другие установки, например, приборы для измерения толщины стенок, маркировочные устройства (для тиснения на трубах необходимой информации), штамповочное оборудование или устройства формовки трубопроводных муфт.

Кроме того, в состав линии можно включить устройства для приема изделий, например, вакуумные всасывающие рукава для приемки листов, качающиеся желоба (лотки) для труб и штабелирующее устройство. Существуют различные виды экструзионных линий для производства труб, для изготовления листов и плоских пленок, для производства пленок методом экструзии рукава с раздувом, для облицовки, для вторичной переработки, для производства нитей, сеток, покрытий подложек, гранулята. Рассмотрим подробнее производство трубы

Экструзионная линия для изготовления труб и профилей состоит из экструдера, трубной экструзионной головки, калибровочного устройства, участка охлаждения, гусеничного или роликового тянущего устройства, устройства для разделительной резки и качающегося желоба.

Для экструзии профилей и труб используется пластифицированный и нспласти-фицированный ПВХ, ПЭ, ПП, ПА, ПС, АБС, ПММА и ПФ.

Для переработки гранулята применяется одношнековый экструдер, а для переработки порошкового ПВХ — двухшнековый.

Кроме того, тип экструдера, как и все остальные составляющие экструзионной линии, зависит от вида погонажного изделия.

При изготовлении труб малого и среднего диаметра используются вакуумные калибровочные устройства, тогда как трубы большого диаметра могут быть изготовлены только с использованием калибровки сжатым воздухом с пробкой.

В качестве охлаждающих участков при изготовлении труб, как правило, выступают водяные бани или камеры с несколькими распределенными по периметру трубы водяными душами.

Маркировка трубы выполняется после охлаждения изделия. Она осуществляется тиснением или оттиском и предполагает нанесение фирменного (товарного) знака, обозначение размера, номинального давления или знака качества. Затем гусеничное приемное устройство захватывает трубу и передает на качающийся желоб (лоток). При изготовлении труб большого диаметра приемное устройство оснащено большим количеством «гусениц» (до 12), которые равномерно распределяются по всему диаметру трубы.

За приемным устройством следует устройство разделительной резки. Изготовление профилей из жестких полимерных материалов схоже с изготовлением труб малого диаметра. Поскольку толщина стенок труб, как правило, невелика, достаточно использовать устройство вакуумной калибровки с водяным охлаждением. В некоторых областях (например, в производстве профилей оконных рам) высокая конкуренция заставляет производителей искать пути повышения производительности. Один из путей — замена стандартного калибровочного участка несколькими последовательными калибровочными узлами, длина которых составляет от 600 до 700 мм. Часто в таких случаях водяная баня заменяется охлаждающим туннелем, внутри которого размещены несколько вентиляционных (воздушных) щелей. В зависимости от чувствительности профилей звенья цепи гусеничного приемного устройства покрываются резиной или пенорезиной. Сплошные профили калибруются за счет непосредственно прилегающих к экструзионной головке термостатируемых калибровочных насадок.

8.2 Литье под давлением

Литье под давлением – метод формования изделий из полимерных материалов, заключающийся в нагревании материала до вязкотекучего состояния и передавливании его в закрытую литьевую форму, где материал приобретает конфигурацию внутренней полости формы и затвердевает. Основными технологическими параметрами процессов литья под давлением являются температура расплава $T_р$, температура формы $T_ф$, давление литья $P_л$, давление в форме $P_ф$, 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 мат риала определяет специфику физико-химических процессов, сопровождающих нагревание и перевод в твердое состояние этих видов пластмасс.

К основным достоинствам литья под давлением относятся: универсальность по видам перерабатываемых пластиков, высокая производительность в режиме автоматизированного процесса, высокая точность получаемых изделий, возможность изготовления деталей весьма сложной геометрической формы, недостижимой при использовании любых других технологий. Кроме того, литьем под давлением производят изделия армированные, гибридные, полые, многоцветные, из вспенивающихся пластиков и др. Метод позволяет формовать изделия массой от долей грамма до десятков килограммов. Известны примеры производства литьем под давлением деталей механизмов ручных часов (масса 0,006 г), оконных блоков и даже фрагментов ванных комнат с установленной арматурой (масса до 150 кг).

Органической особенностью метода является его цикличность, что, в общем, сдерживает производительность этого процесса, по сравнению с непрерывными технологиями. Принципиально, суть технологии литья под давлением состоит в следующем (рис. 32). Расплав полимера подготовлен и накоплен (l = пот) в материальном цилиндре литьевой машины (в данном

случае – червячного типа) к дальнейшей подаче в сомкнутую форму (позиция а). Далее, материальный цилиндр смыкается с узлом формы, а пластикатор (в данном случае – невращающийся червяк) осевым движением со скоростью $V_{ос}$ перемещает расплав в форму (позиция б). В результате осевого движения червяка форма заполняется расплавом полимерного материала, а пластикатор смещается в крайнее левое (на рисунке) положение (позиция в, $l = 0$). Далее расплав в форме застывает (или отверждается – в случае реактопластов) с образованием твердого изделия (позиция г). Материальный цилиндр продолжает оставаться в сомкнутом с системой формы положении. В этой ситуации червяк начинает вращаться с $V_ч$ = пот, подготавливает и транспортирует расплав в переднюю зону материального цилиндра и при этом отодвигается назад. После накопления требуемого объема расплава (расстояние l = пот) вращение червяка прекращается ($V_ч = 0$). Он занимает исходное к дальнейшим действиям положение. После завершения процесса затвердевания (отверждения) пластмассы форма размыкается, и изделие удаляется из нее (позиция д). Для облегчения съема изделия материальный цилиндр может к этому моменту отодвинуться от узла формы. Далее цикл литья под давлением повторяется.

Из изложенного следует ряд принципиальных положений, которые определяют не только технологию процесса, но и устройство оборудования и оснастки. К ним относятся следующие:

1. Конструкция литьевой машины (термопластавтомата) обязательно включает: блок подготовки расплава и его подачи в форму (инжекционный узел); блок запирания (и размыкания) формы в виде прессового устройства с ползуном (узел смыкания); блок привода, обеспечивающего все виды движения подвижных устройств оборудования и оснастки; устройство управления литьевой машиной, реализующее требуемую последовательность взаимодействия блоков, силовых и кинематических узлов, а также температурные, скоростные, нагрузочные параметры, обеспечивающие оптимальный режим работы оборудования.

2. Термопластавтоматы являются сложными и недешевыми устройствами, насыщенными современными техническими решениями.

3. Применение термопластавтоматов для реализации технологии литья под давлением требует квалифицированного технико-экономического обоснования, главные элементы которого: крупнотиражность и геометрическая сложность изделия, доступность и достаточность по технологическим, физико-механическим и эксплуатационным свойствам полимерного материала, выбранного для производства.

Литье осуществляется или в *режиме интрузии,* или в *инжекционном режиме*.

При интрузионном режиме расплав постепенно подается в форму вращающимся шнеком до заполнения ее на 70 – 80 %, а затем оставшаяся часть дозы впрыскивается в форму за счет поступательного движения шнека. При инжекционном режиме вращение шнека ведется только в период набора дозы материала и его пластикации в инжекционном цилиндре литьевой машины, а

подача расплава в форму осуществляется только за счет поступательного движения шнека. Режим интрузии используется при изготовлении крупногабаритных толстостенных изделий; инжекционный процесс получил более широкое распространение.

Для литья под давлением используются в основном гранулированные термопласты (реже – порошкообразные) с показателем текучести расплава от 2 до 30 г/10 мин. Перед литьем под давлением необходимо удалить из материала избыток влаги и летучих, так как их присутствие в расплаве приводит к образованию пор в готовом изделии и трещин на его поверхности. При переработке полимеров, имеющих склонность к гидролитической деструкции (полиамиды, полиэфиры), даже следы влаги приводят к снижению молекулярной массы, а следовательно и эксплуатационных показателей изделий.

Современные термопластавтоматы (ТПА) представляют собой сложные технические устройства, оснащенные разнообразными средствами автоматизированного управления параметрами технологического процесса. Нередко их называют литьевыми машинами (ЛМ) или реактопластавтоматами (РПА) в зависимости от вида основного перерабатываемого материала.

Конструкции термопласт автоматов весьма разнообразны. Основными классификационными признаками ТПА являются усилие запирания формы (кН), то есть смыкания формы, создаваемое прессовым блоком, и объем впрыска или мощность, выражаемая числом кубических сантиметров расплава, которые могут быть подготовлены машиной для однократной подачи в литьевую форму. Выпускаемые промышленностью серийные термопласт автоматы, как правило, объединены в типоразмерные ряды по двум, указанным выше параметрам.

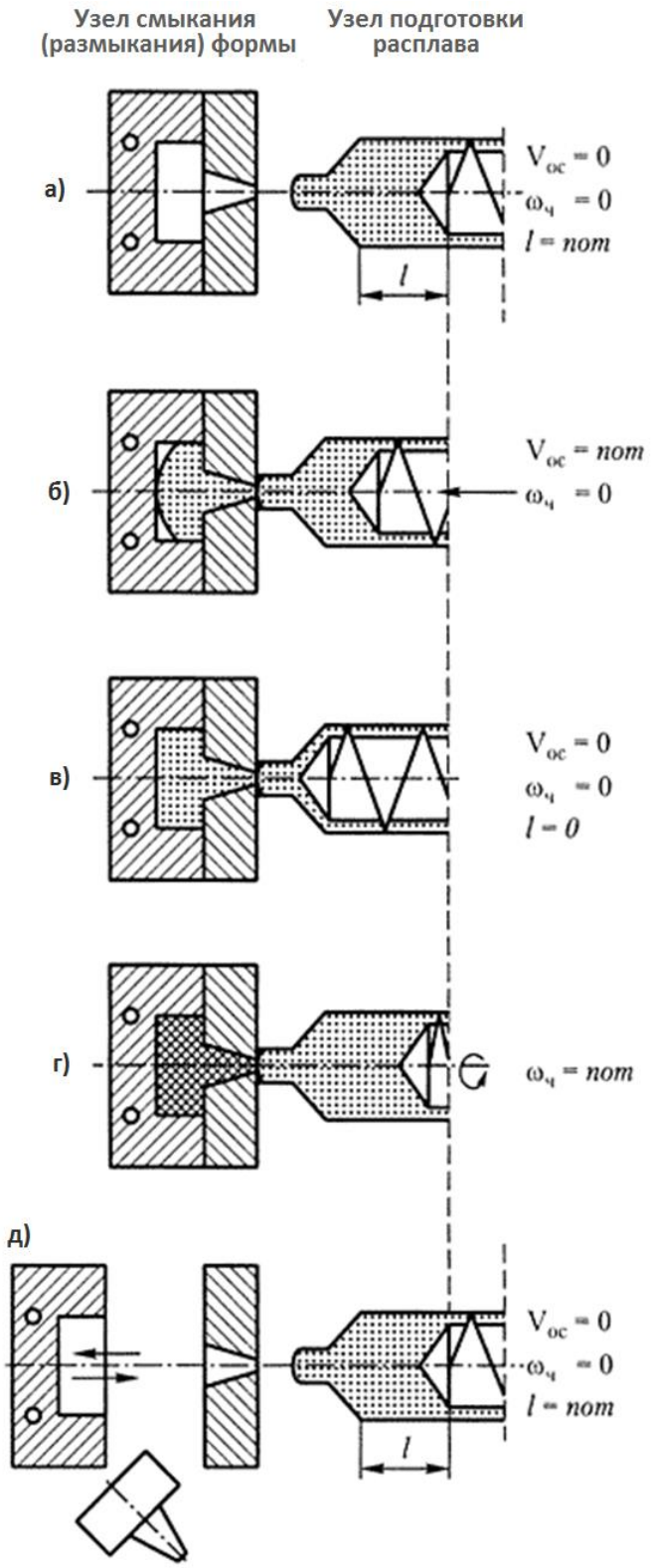


Рисунок 32. Принципиальная схема процесса литья под давлением

Кроме того, ТПА подразделяются по технологическим и основным конструктивным признакам:

- по способу пластикации – на одно-, двухчервячные, поршневые и червячно-поршневые
- по особенностям пластикации – на ЛМ с совмещенной и раздельной пластикацией (предпластикацией);

• по количеству пластикаторов – с одним, двумя и более пластикационными узлами;

• по числу узлов запирания формы (узлов смыкания) – одно-, двух- и многопозиционные (ротационные, карусельные);

• по конструкции привода – электро- и гидромеханические, электрические;

• по расположению оси цилиндра узла пластикации и плоскости разъема литьевой формы - горизонтальные, вертикальные, угловые (рис. 33).

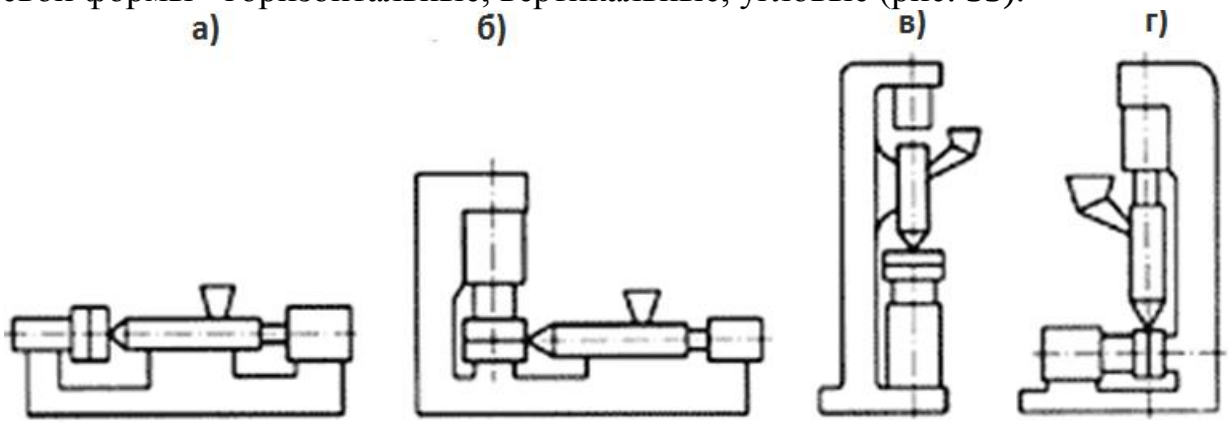


Рисунок 33. Типы литьевых машин.
а — горизонтальные; б — угловые с вертикальной прессовой частью; в — вертикальные; г — угловые с горизонтальной прессовой частью

Угловые ТПА используются для литья крупных изделий с затрудненным извлечением из формы. Возможны два типа таких машин:

• с горизонтальным пластикатором и вертикальным разъемом формы;

• с горизонтальным разъемом формы и вертикальным узлом инжекции. Вертикальные ЛМ наиболее удобны при производстве некрупных, в том числе армированных, деталей (обычно до 0,5 кг) в съемных формах.

Наибольшее распространение получили горизонтальные одночервячные с совмещенной пластикацией ТПА. Они обеспечивают объемы впрыска от 4 см3 до 70 000 см3 при усилии запирания формы от 25 до 60 000 кН. Принципиальная схема такого ТПА представлена на рис. 34.

Все функциональные блоки и устройства ТПА располагаются на жесткой раме (рис. 34, поз. 22). Гранулированный полимерный материал из бункера 1 поступает в материальный цилиндр 2, захватывается вращающимся шнеком 3 и транспортируется в направлении мундштука 8. При этом гранулированный материал нагревается, уплотняется в пробку и под действием тепла от трения о поверхность винтового канала червяка и поверхность цилиндра, а также за счет тепла от наружных зонных электронагревателей 4 пластицируется, то есть расплавляется под давлением, и, пройдя через обратный клапан б, накапливается в зоне дозирования материального цилиндра. Под действием возникающего при этом давления червяк отодвигается вправо, смещая плунжер 25 и хвостовик с имеющимся на нем (условно) концевым выключателем 26. Установкой ответного выключателя на линейке 27 регулируют отход червяка и, следовательно, подготовленный к дальнейшим действиям объем расплава в

зоне дозирования и мундштука 8. После срабатывания концевых выключателей 26 и 27 вращение червяка прекращается – требуемая доза расплава подготовлена. Далее, гидроприводом 5 пластикационный, называемый также и инжекционным, узел сдвигается влево до смыкания мундштука с литниковой втулкой, установленной в стойке 9- К этому моменту завершает смыкание частей прессформы 11 я 12 прессовый узел Л М. Он представляет собой, по сути, горизонтальный рычажно-гидравлический пресс, состоящий из задней 17 и передней 9 плит-стоек, соединенных, как правило, четырьмя колоннами 10 и 14, по которым смещается вправо (смыкание) и влево (размыкание) ползун 13. Ползун приводится в движение от рычажно-гидравлического механизма 15, 16.

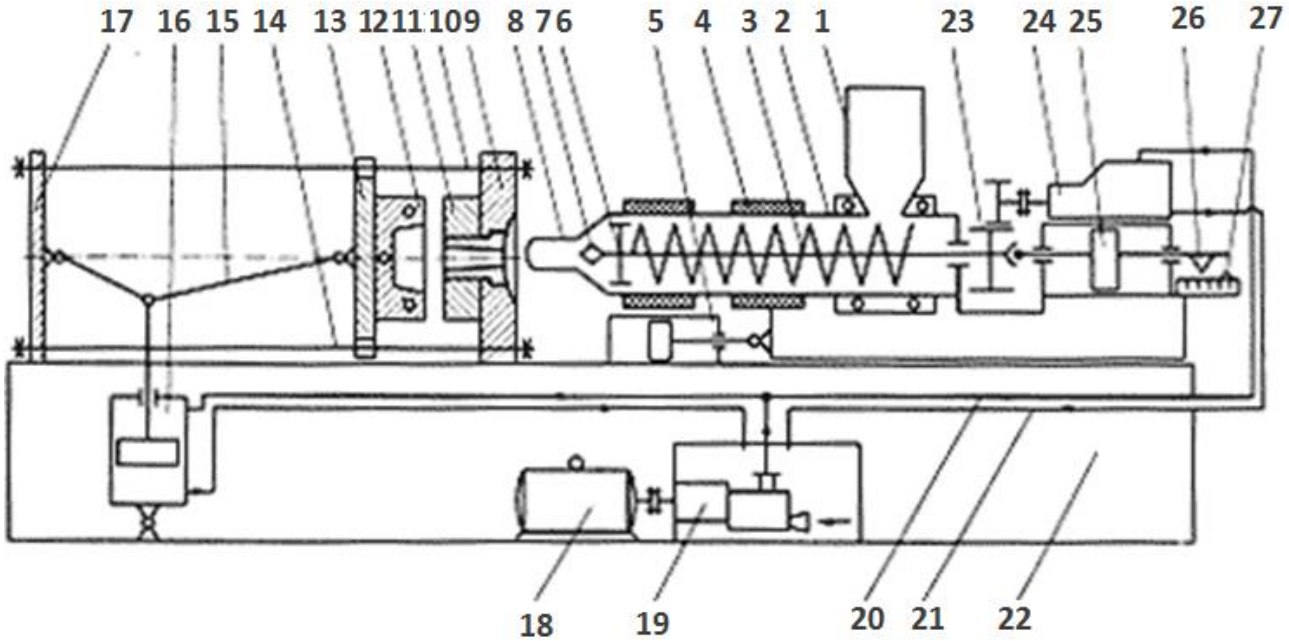


Рисунок 34. Схема термопластавтомата с червячной пластикацией

После приведения всех блоков в исходное состояние создается давление в гидроприводе 25 осевого движения червяка, который, действуя аналогично поршню, инжектирует расплав полимера из материального цилиндра в пресс-форму, где и образуется изделие. Наконечник 7, установленный на червяке, способствует уменьшению образования застойных зон после впрыска. В период формообразования изделия червяк приводится во вращение для подготовки следующего объема впрыска. После охлаждения расплава до заданной температуры форма раскрывается, и изделие с помощью выталкивателей или применением робототехнических устройств удаляется из рабочей зоны литьевой машины.

Все подвижные узлы ТПА обеспечиваются энергоносителем от главного привода, состоящего из электродвигателя 18, насосного блока 19, установленного в маслосборнике, и системы трубопроводов высокого 20 и низкого 21 давления. Для вращения червяка в данной схеме служит гидродвигатель 24 с зубчатой передачей 23.

К достоинствам машин описанного типа относят высокую производительность, универсальность по видам перерабатываемых материалов,

удобство управления и обслуживания, а также надежность в эксплуатации. Определенный недостаток таких ТПА, впрочем, как и всех термопластавтоматов с совмещенной пластикацией, состоит в существенных потерях при осевом движении червяка от трения материала о стенки цилиндра, что затрудняет достижение высоких скоростей впрыска.

Рассмотрим более подробно основные стадии процесса. Процесс литья под давлением является циклическим. Цикл состоит из следующих стадий: загрузка сырья в пластикационный цилиндр литьевой машины и подготовка расплава (пластикация), смыкание формы, заполнение формы расплавом, выдержка под давлением в форме, выдержка без давления в форме, раскрытие формы и извлечение изделия.

Загрузка сырья проводится через загрузочный бункер и окно в цилиндре литьевой машины. В пластикационном цилиндре проводятся нагрев материала до перехода в вязкотекучее состояние, уплотнение и гомогенизация расплава. Под гомогенизацией понимается перемешивание, приводящее к равномерному распределению температуры по массе, что обеспечивает равномерную плотность и вязкость расплава. Условия пластикации не должны приводить к заметной деструкции материала.

Необходимая температура расплава создается за счет двух источников тепла: внешнего обогрева цилиндра и перехода в тепло работы сил трения, возникающих при деформировании материала вращающимся шнеком. Температура расплава должна обеспечивать необходимую вязкость для заполнения формы, но при этом не должна протекать деструкция материала. Обычно вязкость расплава, необходимая для литья под давлением, достигается у аморфных полимеров при температуре на 100 – 150 °С выше температуры стеклования, а у кристаллических полимеров, как правило, при температурах, на несколько градусов превышающих температуру плавления. Максимально возможной является температура расплава на 30 – 40 °С ниже, чем температура деструкции. Чем выше вязкость расплава материала, тем больше разница между температурой деструкции и предельной температурой расплава, так как при пластикации и впрыске происходит дополнительный нагрев материала.

Разница между температурой нагревателей по зонам пластикационного цилиндра обычно составляет 10 – 20 °С, увеличиваясь от зоны загрузки к соплу. Для низковязких материалов температура сопла устанавливается ниже, чем в зоне дозирования, чтобы предотвратить вытекание расплава.

Поскольку с ростом температуры снижается термостабильность расплава, то необходимо учитывать, что продолжительность пребывания материала в пластикационном цилиндре не должна быть больше времени термостабильности расплава при данной температуре.

Нагнетаемый шнеком расплав при закрытом сопле накапливается в зоне дозирования, и за счет развивающегося в материале давления шнек перемещается назад. Скорость отхода шнека регулируется путем создания в гидроцилиндре узла впрыска противодавления. Чем больше противодавление, тем выше плотность расплава и более однородна его температура. Кроме того, с ростом противодавления увеличивается нагрев материала в зоне дозирования за

счет сдвиговых деформаций. Однако с ростом противодавления уменьшается пластикационная производительность литьевой машины, т. е. уменьшается количество материала, переводимого в расплав в единицу времени.

Если пластикационная производительность литьевой машины невелика, то за счет увеличения времени подготовки новой дозы расплава приходится увеличивать время пребывания отливки в форме, что снижает производительность оборудования.

Заполнение формы расплавом (впрыск) начинается после подготовки необходимой дозы расплава и смыкания формы. Под действием усилия, развивающегося в гидроцилиндре узла впрыска, шнек движется вперед и через сопло и литниковую систему подает расплав в формующую полость. Создаваемое наконечником шнека давление затрачивается на вязкое течение расплава и входовые эффекты, обусловленные вязкоупругими свойствами расплавов полимеров. Поэтому давление в форме существенно ниже, чем давление, развиваемое шнеком [18].

Температура расплава, поступающего в форму при впрыске ($T_{рв}$), выше, чем температура в сопле ($T_{спл}$) из-за диссипации энергии вязкого течения. Степень перегрева пропорциональна сумме перепадов давлений в каналах сопла и литниковой системы, обратно пропорциональна теплоемкости (c_p) и плотности расплава (p_p);

$$\mathrm{T_{рв}} = \mathrm{T_{спл}} + \frac{\sum \Delta \mathrm{P_{спл}} + \sum \Delta \mathrm{P_{л}}}{\mathrm{c_p}\rho_\mathrm{p}}$$

В формующей полости давление снижается по мере удаления от места впуска расплава.

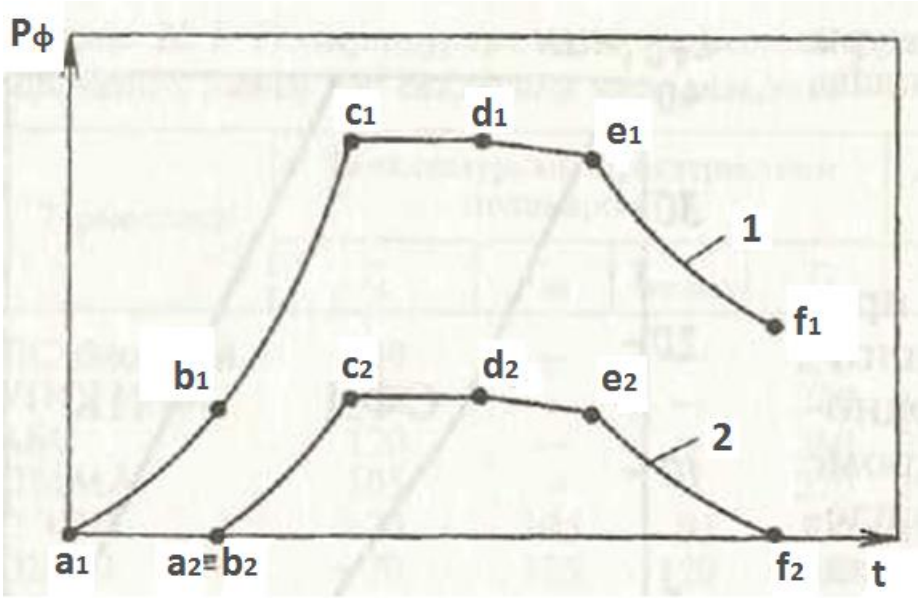


Рисунок 35. Изменение давления на входе в формующую полость (1) и у ее дальней стенки *(2)* в течение цикла литья под давлением термопласта.

На рис.35 показано изменение давления на входе в формующую полость и в точке, максимально удаленной от впуска, в течение цикла литья. Обе кривые имеют одинаковый характер, однако давление в конце формующей полости создается только после ее заполнения, поэтому на кривой 2 точка a_2 совпадает с точкой b_1. Давление, возникающее при течении полимера в полости формы, расходуется лишь на преодоление сопротивления при его течении. Разность между давлением в начале формы P_1 и в конце формующей полости P_2 определяет величину потерь давления в форме при ее заполнении.

На начальном участке кривой *1* в период времени t_1 (участок a_1b_1) давление в форме на входе увеличивается по мере поступления расплава в формующую полость. К моменту *b* расплав достигает конца формующей полости, и там также начинается рост давления. Но на участке *bc* скорость роста давления существенно выше, так как происходит уплотнение расплава, продолжающееся до тех пор, пока давление в гидроцилиндре узла впрыска не достигнет заданного значения $P_л$ (точка *c)*.

Заполнение формы может характеризоваться двумя режимами: режим постоянной скорости течения и увеличивающегося давления на входе в сопло и режим убывающей скорости течения.

Движение расплава термопласта в полости формы сопровождается охлаждением расплава при соприкосновении со стенкой, так как температура его выше, чем температура формы. На стенках формы образуется канал с толщиной стенок 5 из высоковязкого неподвижного материала (рис. 36). Внутри этого канала течет расплав. По мере заполнения толщина пристенного слоя в ранее заполненной части формы постоянно возрастает. При заполнении в режиме *P*= const неподвижный слой имеет большую толщину, чем при заполнении в режиме *Q* = const, но в обоих случаях вблизи литника толщина пристенного слоя мало меняется по мере поступления расплава, так как температура расплава на входе в форму высокая.

Характер движения расплава по формующей полости связан с конструкцией формы. При литье плоских изделий с постоянной толщиной через литник, лежащий в плоскости формы, заполнение идет последовательным движением расплава по уровням, равноудаленным от литника (рис. 37)

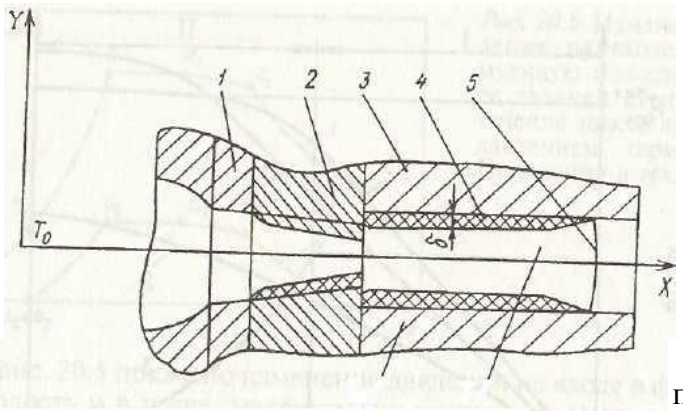


Рис.36. Схема формирования пристенного слоя при заполнении формы расплавом:

1 — сопло; *2* — литниковая втулка; *3* — форма; *4* - пристенный слой полимера; *5* — фронт течения расплава

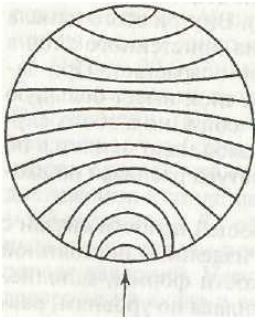


Рис. 37. Схема перемещения фронта потока при заполнении формы типа “диск”

Искажение концентрической формы окружностей на противоположном от впуска конце формующей полости связано с влиянием стенок на распределение скоростей в потоке.

При заполнении формы поток перемещается последовательным растягиванием фронтальной пленки (рис. 38) и продвижением новых порций вдоль неподвижных слоев уже застывшего полимера на стенке формы. Скорость частиц в центре (точка *К)* потока полимера выше, чем скорость его фронта. Частицы полимера входят в форму с большей скоростью, чем движется фронт потока. При приближении к фронту потока скорость частиц, движущихся параллельно общему направлению течения, постепенно снижается, а при достижении фронта становится равной его скорости. Частица смещается по линии фронта к стенке формы; соприкасаясь с ней, затормаживается и некоторое время скользит вдоль стенки, увлекаемая движением вышележащих слоев. По-видимому, этот эффект и приводит к ориентации пристенного слоя в направлении заполнения формы расплавом. Продвижение фронта потока по форме сопровождается нарастанием давления на тех участках формы, которые поток прошел, что приводит к разглаживанию волн, образовавшихся на поверхности.

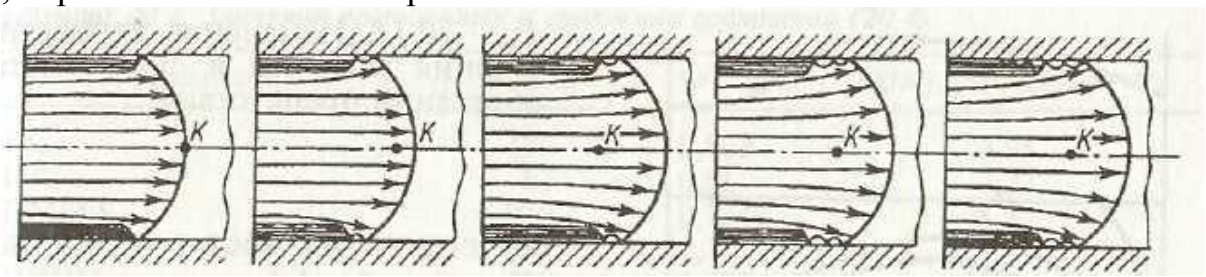


Рис. 38. Схема движения полимера при заполнении формы во фронтальном режиме

Если скорость заполнения формы мала, то поверхностные слои могут охладиться до того, как волны разгладятся, и на поверхности изделия останутся их следы.

Если толщина впуска литникового канала намного меньше толщины изделия (точечные впуски), то процесс заполнения идет с высокой скоростью, и расплав полимера поступает в полость формы в виде отдельной непрерывной струи, которая, хаотически пульсируя, продвигается вперед (рис. 39). Поверхность струи похожа на поверхность экструдата, выдавливаемого из

капиллярного вискозиметра при высоких скоростях сдвига. Струйное заполнение формы отражается на качестве поверхности изделия и на его свойствах: плохая свариваемость струи с последующим потоком расплава приводит к образованию поверхностных дефектов и непрочных мест в изделии. Струйный эффект снижается при увеличении температуры расплава или формы.

Выдержка под давлением необходима для компенсации уменьшения объема (усадки) материала в форме в результате его постепенного охлаждения. В течении времени выдержки под давлением (включающего в себя и время заполнения формы) расплав продолжает подаваться в центральную часть изделия через литниковую систему и давление в форме остается практически постоянным. Процесс подачи расплава прекратиться в момент затвердевания впускного литника, что соответствует охлаждению материала в литнике до температуры затвердевания (на 5—10 °С ниже, чем температура текучести) для аморфных или до температуры кристаллизации (как правило, $T_{кр}$ на 5—10 °С ниже, чем $T_{пл}$) для кристаллических термопластов. После завершения выдержки под давлением сопло отводится от литниковой втулки формы.

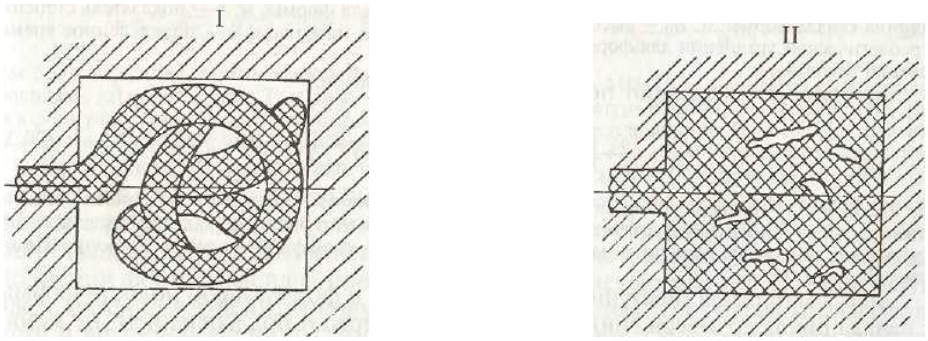


Рис. 39. Схема заполнения формы при струйном режиме:
I — укладка струи в полости формы; II — уплотнение отрезков струи в полости формы

Если какой-то из элементов литниковой системы застывает раньше, чем материал в центре изделия, то подпитка не будет завершена и изделие получится с раковинами и утяжинами. Если для застывания литника требуется большее время, чем для застывания центральной части изделия (тонкостенные изделия), то при раскрытии формы за литником вытягивается незатвердевший материал. Чтобы избежать этого, приходится увеличивать время охлаждения, снижая тем самым производительность.

Охлаждение без давления завершает процесс формирования структуры изделия в форме (см. рис. 5, участок *ef*). На этой стадии скорость охлаждения выше, чем в период выдержки под давлением. Причем чем длительнее выдержка под давлением, тем меньше разница в скорости охлаждения на последней стадии. Давление в форме на участке *ef* также падает более интенсивно, так как процесс тепловой усадки уже не компенсируется новыми порциями расплава, но к моменту раскрытия формы и извлечения охлажденного изделия в форме сохраняется сравнительно большое остаточное давление. Если продолжительность выдержки под давлением сократить до

времени, меньшего, чем время затвердевания литника, то произойдет вытекание расплава из формующей полости через незатвердевший литник. Давление резко снижается до такого значения *P*, при котором прекращается истечение полимера из формы. Значение *P* зависит от средней температуры в объеме полимера, достигнутой к моменту отвода сопла от литника. Дальнейшее охлаждение происходит без изменения массы изделия, и давление изменяется только за счет понижения температуры. При этом в форме к моменту раскрытия сохраняется меньшее остаточное давление, чем при длительной выдержке под давлением.

Продолжительность охлаждения изделия в форме связана с толщиной изделия и его формой, температуропроводностью полимерного расплава, перепадом температур, а также с температурой в центре изделия в момент его извлечения из формы.

Полная продолжительность охлаждения изделия в форме $t_{охл}$ представляет собой сумму времени охлаждения под давлением (т. е. времени выдержки под давлением t_B) и времени охлаждения без давления.

Продолжительность охлаждения без давления определяет уровень остаточного давления в форме $P_{ост}$. Если величина $P_{ост}$ превышает прочность материала в момент съема изделия с температурой $T_ю$ то при раскрытии формы может произойти деформация (и даже поломка) изделия.

8.3 ФОРМОВАНИЕ В ПРЕССФОРМАХ

Формование в прессформах – наиболее широко распространенный способ изготовления изделий из термореактивных пластмасс. Прессование производится на гидравлических прессах под давлением 10 – 25 МН/м^2 (100 – 250 кгс/см^2). Прессматериал поступает в нагретую до 130 – 200°С прессформу. Под действием температуры и давления прессматериал размягчается и заполняет всю полость прессформы, которая через некоторое время, достаточное для отверждения материала, раскрывается, и изделие выталкивается.

Формование в штампах применяется для изготовления изделий незамкнутого контура (стекла кабин, обтекателей, козырьков и др.) из листовых термопластов (винипласта, органического стекла, полиэтилена). При формовке детали выдерживают в штампах под определенным давлением до температуры 40 – 45°С. Затем отформованное изделие охлаждается в штампе для фиксации полученной им конфигурации. Для получения поверхности лучшего качества применяют штампы, изготовленные из дерева или песчано-клеевой массы, а рабочие поверхности пуансона и матрицы оклеивают замшей или байкой.

Вакуумное и пневматическое формование используется для изготовления деталей сложной пространственной формы (колпаков и деталей для оптики и светотехники) из листового термопласта (органического стекла) с достаточно высокими оптическими свойствами так как во время формования предварительно подогретый материал не скользит по оформляющей поверхности ‘штампа. Роль пуансона или матрицы выполняет упругая среда – атмосферное давление или сжатый воздух. Вакуумное и пневматическое формование применяется также при изготовлении крупногабаритных изделий и

из некоторых термореактивных пластмасс с высокопрочными наполнителями (стеклянным волокном, стеклянной тканью).

8.4 СВАРКА

Сварка как – метод обработки пластмасс применяется для соединения деталей из термопластов контактным методом с присадочным материалом или без него.

Термопласты, имеющие ограниченную пластичность при нагревании (винипласт, фторопласты и др.) свариваются с применением присадочного материала в виде прутков или пасты. Реактопласты (например, стеклопластики) свариваются с присадочным материалом ТВЧ и без него или ультразвуком.

Присадочные материалы в виде прутков, подогретые горячим воздухом, а присадочные пасты в холодном состоянии плотно укладываются в паз между соединяемыми деталями. После этого детали прижимают друг к другу и прогревают.

Без присадочного материала свариваются термопласты, приобретающие высокую пластичность в нагретом состоянии (полиэтилен, полиамиды и др.). В этом случае свариваемые поверхности, тщательно пригнанные, прижимают друг к другу под давлением 0,2 – 0,3 МН/м^2 (2 – 3 кгс/см^2) и прогревают токами высокой частоты, ультразвуком или другим способом. Взаимная диффузия макромолекул приводит к соединению свариваемых поверхностей с прочностью, равной прочности основного материала.

8.5 СКЛЕИВАНИЕ

Склеивание является одним из способов соединения пластмасс между собой, а также с металлом и другими материалами. Клеевое соединение прочнее, надежнее и экономичнее соединений на заклепках. Органическое стекло также хорошо склеивается 3%-ным раствором полиметилметакрилата в дихлорэтане, однако склеенная им поверхность становится матовой, что является существенным недостатком. Прочность клеевого соединения зависит от правильного подбора клея, качества подготовки склеиваемых поверхностей, толщины клеевой пленки, точности соблюдения режимов склеивания, конструкции соединения.

Значение склеивания постоянно возрастает, что обусловлено следующими причинами:

1.Высокая доля изделий из полимеров плохо или совсем неподдающихся сварке.

2.Соединяются изделия, выполненные из различных материалов, сочетание которых возможно только посредством склеивания. Кроме того, изделия должны соответствовать техническим и декоративным требованиям, например, при изготовлении мебели и отделке помещений в автомобилестроении и строительстве.

3.Экономичность такого способа при проведении монтажных работ.

Клеевые соединения выполняются с помощью клея. В соответствии с *DIN* 16921 действительно следующее определение:

Клеи - это неметаллические материалы, с помощью которых стыкуемые детали связываются друг с другом за счет адгезии поверхностей, При этом структура соединяемых деталей значительно не изменяется.

Прочность сцепления клеевого соединения определяется адгезией и когезией**.** Под адгезией понимают силы связи в местах контакта поверхностей, подлежащих склеиванию изделий и клея. Когезия здесь – это силы связи внутри самого клея. Адгезия основана на действии молекулярных сил или сил химического взаимодействия между клеем и стыкуемым изделием, которые объясняются концентрацией положительных или отрицательных зарядов на поверхностях. Вещества с подобными скоплениями называются полярными, а вещества, в основном ведущие себя нейтрально – неполярными.

Когезия же в большей степени основывается на сцеплении самих молекул, то есть исключительно на межмолекулярном взаимодействии различной природы.

Отсюда можно вывести два основных требования, предъявляемые к клеям и стыкуемым изделиям: клеи должны обладать высокой собственной прочностью и проявлять значительную склонность к соединению с подлежащей склеиванию поверхностью. Склеиваемые изделия также должны обладать достаточной прочностью и склонностью к соединению.

Существуют две основных причины, по которым не все полимеры склеиваются одинаково хорошо, не все из них могут быть соединены одним и тем же клеем и по единой технологии: химическое строение полимеров (и клеев) и их растворимость.

По химическому строению полимеры можно разделить на полярные и неполярные. Полярность – это предпосылка для образования электромагнитных взаимодействий. Кроме того, химическое строение определяет поверхностное натяжение материалов; оно, в свою очередь, является признаком смачиваемости. Растворимость может стать причиной диффузии клеев внутрь объема стыкуемого изделия, что создает дополнительные силы связи между ними.

Таким образом, способность к склеиванию определяют следующие свойства: полярность, хорошая смачиваемость и растворимость. В современных условиях клей можно изготовить из различных полимеров и на первый план выдвигаются материалы, обладающие полярностью.

Термоклеи (клеи-расплавы) наносятся в виде расплава. Склеивание происходит сразу же после нанесения, то есть еще до того, как температура упадет ниже точки плавления или температуры текучести. Однако возможно и охлаждение клея, а в случае использования растворителя – его испарение и повторное расплавление непосредственно перед склеиванием. Существует ряд химически отверждаемых клеев, которые расплавляются в момент стыковки.

Принцип отверждения ***термореактивных клеев*** основан на связывании макромолекул после склеивания. Реакции отверждения те же самые, что и при образовании полимеров (полимеризация, полиприсоединение или поликонденсация). При этом, как правило, образуются сшитые макромолекулы. Химические реакции могут запускаться с помощью отверждающих систем

(отвердители, ускорители) или нагрева. В случае применения отвердителей, речь идет о двух- или многокомпонентных клеях. В прочих методах отверждения (схватывания) запуск реакции (чаще всего полимеризации) обеспечивается наличием влаги или кислорода. Клеи, схватывающиеся под воздействием влаги, называются *анаэробными* (например, цианакрилаты), а благодаря кислороду – *аэробными* (например, производные метакриловой кислоты). Термореактивные клеи наиболее важны в конструктивной инженерии.

Контактные клеи технического применения чаще всего содержат растворители, которые перед стыковкой должны испариться (открытое время). Склеивание возможно только после того, как клей станет сухим на ощупь. После сопряжения деталей, дополнительная корректировка невозможна.

Также существуют контактные клеи без растворителей, которые используются при изготовлении этикеток, лейкопластыря, самоклеющихся пленок и т. д.

Технология склеивания

Сразу за подготовкой поверхности следует процесс склеивания, начинающийся с нанесения клея. При этом следует следить за равномерным смачиванием стыкуемых поверхностей и равномерной толщиной наносимого клея. При склеивании отдельных деталей нанесение клея осуществляется с помощью ручных инструментов (кисть, шпатель), тогда как в условиях серийного производства используются специальные устройства и машины для нанесения клея. Механическое нанесение клея чаще всего осуществляется напылением клеевыми «пистолетами», которые в зависимости от структуры клея оборудуются различными форсунками (с круглым выходным отверстием, плоскощелевая или поворотная струйная). Диаметры форсунок составляют от 0,8 до 3,0 мм, а давление распыления от 2 до 5 бар.

В ходе непрерывных производственных процессов, например, при изготовлении комбинированных материалов, флокированных пленок и так далее, клеи наносятся валками, а также в соответствии с технологиями литья или нанесения покрытий. При этом соблюдается наиболее точное соответствие необходимой толщины слоя клея (от 10 до 200 мкм). Нанесение клея с помощью валков позволяет наносить клеевое покрытие с обеих сторон детали, а также полосами.

Если стыкуемые поверхности шероховаты или изогнуты, рекомендуется наносить клей с использованием метода литья. Оба метода предусматривают регулировку толщины наносимого слоя за счет вязкости клея, скорости течения и ширины зазора (между валком и стыкуемой поверхностью или зазора литьевой ванны).

В случае использования двух- или многокомпонентных клеев, следует обращать внимание на однородность смешения компонентов. Смеси изготавливаются вручную или механически с помощью дозирующих и смесительных установок.

Для нанесения термоклеев (клеев-расплавов) используются особые устройства. Подобные машины наряду с устройством нанесения оборудованы плавильным агрегатом, температура которого должна регулироваться в соответствии с типом используемого клея.

При использовании двух- или многокомпонентных клеев стыковка деталей может осуществляться напрямую. При работе с клеями, содержащими растворители, или стыкуемыми деталями, поверхности которых не должны подвергаться легкому растворению, необходимо контролировать испарение растворителя перед стыковкой (время испарения растворителя). Если же поверхности подвергают легкому растворению, то перед стыковкой необходимо выдержать лишь определенное время (открытое время), чтобы растворитель сохранил необходимую эффективность. Для контактных клеев особое значение имеет время испарения растворителя. Стыкуемые поверхности следует соединять только после того, как клей перестанет образовывать нити (тест на пальце). Пористые или растворимые стыкуемые детали при использовании дисперсионных клеев могут частично впитывать растворители или диспергаторы, чтобы впоследствии вновь отдать их.

Вес клеи после соединения стыкуемых деталей требуют фиксирующего давления или давления прижима, прилагаемого до тех пор, пока процесс отверждения в основном не будет завершен (исключение контактные клеи). Отверждение зависит от времени и температуры. Поэтому необходимо строго придерживаться инструкций производителей клеев. Для фиксации клеевого шва прижимом па рынке предлагаются различные устройства.

Время прижатия следует особенно тщательно выдерживать при использовании термореактивных клеев, поскольку их отверждение происходит за счет зависимых от времени химических реакций. Термореактивные клеи часто схватываются, если используется нагрев (охлаждение). Нагревание значительно сокращает время отверждения.

Воздух в производственных помещениях, где осуществляется склеивание, по возможности должен быть обеспылен. Кроме того, присутствие паров растворителей требует эффективной вентиляции.

При работе с растворителями и отвердителями персонал должен строго соблюдать меры безопасности (ношение спецодежды, перчаток и защитных очков). Клеи, а в особенности клеи с растворителями, могут быть огнеопасны!

После завершения процесса склеивания до того момента, пока клеевой шов может быть нагружен, следует выдержать некоторое время. Это время выдержки может длиться до одной недели. Здесь также необходимо соблюдать рекомендации производителей клеев.

При точном соблюдении технологии склеивание полимеров и других материалов можно рассматривать как эффективный метод, с помощью которого создаются полноценные неразъемные соединения.

8.6 ОРИЕНТАЦИОННАЯ ВЫТЯЖКА

Процесс заключается в том, что полимерные пленки, листы, ленты из термопластичных аморфных или кристаллических полимеров при нагревании

подвергаются вытяжке – деформированию в одном или двух направлениях с последующим охлаждением. Ориентированные пленки, листы, ленты получают несколькими способами.

Одноосная вытяжка получения одноосно-ориентированных изделий. Метод заключается в растяжении предварительно сформованных заготовок при помощи тянущих или сдавливающих валков, а также с помощью зажимов (клуппов). Первый способ непрерывный, последний – периодический.

Двухосная вытяжка получения двухосно-ориентированных изделий тремя способами: 1) одноосно-ориентированную пленку еще раз растягивают в перпендикулярном направлении; 2) изотропную, неориентированную пленку растягивают одновременно в двух взаимно перпендикулярных направлениях; 3) рукавную пленочную заготовку растягивают и раздувают одновременно.

Первый способ получил название "последовательная, или раздельная, двухосная ориентация", второй способ – «одновременная двухосная ориентация». Это наиболее распространенный способ. Реже применяются способы одновременной ориентации листов и предварительно сформованной экструзионной рукавной пленки.

Технологическая схема получения одноосно-ориентированных пленок и лент непрерывным способом представлена на рис. 40 а.

Полимерные гранулы пневмотранспортом 1 дозированно подаются в бункер *2* одношнекового экструдера *3*. В цилиндре экструдера происходят нагревание полимера, его плавление и гомогенизация. Далее расплав полимера продавливается через систему фильтрующих сеток либо в переходник *4*, либо в дозирующий насос. После этого расплав поступает в формующую плоскощелевую головку 5 и выходит в виде широкой ленты расплава *6*. Благодаря достаточной формоустойчивости расплав сохраняет свою плоскую форму к моменту охлаждения на холодной поверхности приемного барабана *8*. Барабан вращается в направлении движения пленки *6*. Для удержания пленки на гладкой поверхности охлаждаемого барабана *8* вблизи поверхности пленки находится электрод 7 высокого напряжения. Пленка приобретает электрический заряд, противоположный заряду поверхности барабана, и плотно прижимается электростатическими силами к его поверхности.

Охлажденная пленка *9* поступает в агрегат для продольной (одноосной) ориентационной вытяжки *12*. Деформирование пленки в этом агрегате происходит за счет большей скорости движения пленки на выходе, чем на входе в него. Входя в агрегат *12* с линейной скоростью V_1, пленка удерживается прижимными валками *10* от возможного проскальзывания и далее с этой же скоростью проходит по поверхности вращающихся валков *11*, где и нагревается в зоне /предварительного подогрева. После этого пленка поступает на ориентирующие валки *13*, где дополнительно разогревается нагревателем *14*. Разогретая таким образом до необходимой температуры вытяжки Т, пленка растягивается в промежутке между двумя валками *13* за счет того, что линейная скорость V_2 вращающихся валков 15 выше, чем V_1. На валках 15 пленка равномерно охлаждается и прижимными валками *16* транспортируется из

агрегата. Одноосно-ориентированная пленка 17 может служить как полуфабрикатом, так и самостоятельным изделием.

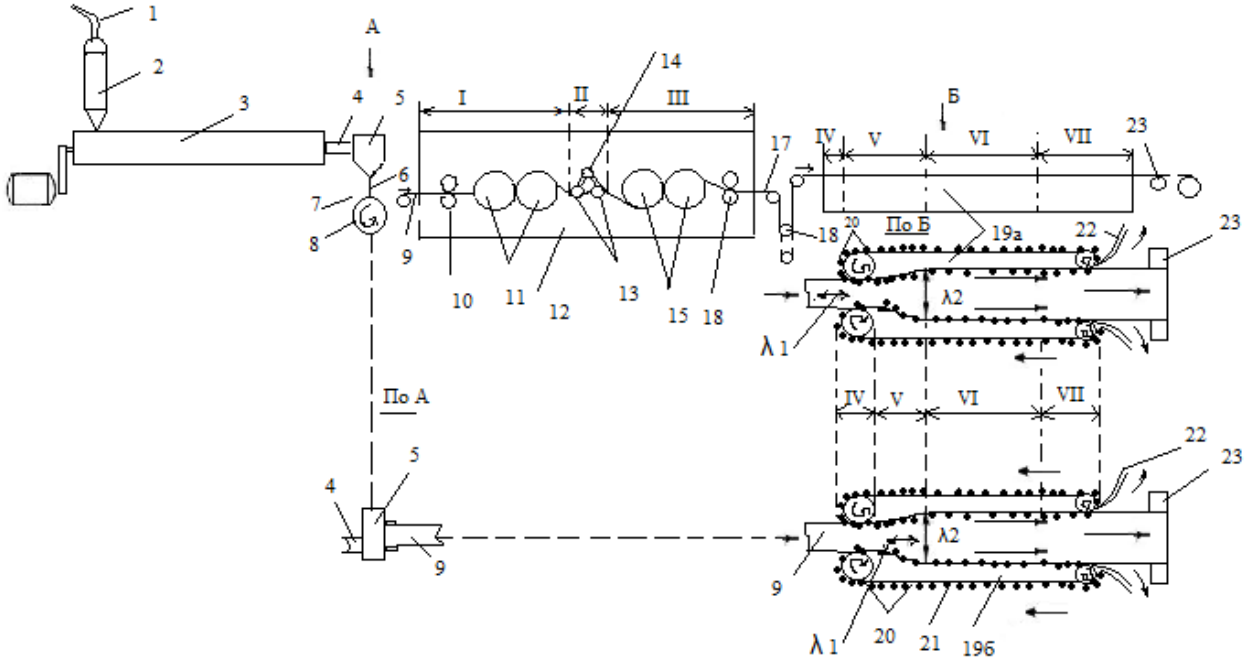


Рис. 40. Схема одноосной, а также последовательной (раздельной) *(а)* и одновременной *(б)* двухосной ориентации плоской пленочной заготовки: *1* - патрубок пневмотранспорта; *2* - бункер; *3* - экструдер; *4* - переходник (либо насос); *5* - щелевая головка; *6* - пленочный расплав; 7 - электрод электростатического прижима пленки; *8* - охлаждающий, формующий барабан (стрелка — направление вращения барабана); *9* - изотропная пленка; *10, 16* - прижимные валки; *11* - нагревательные, медленно вращающиеся валки; *12* - агрегат для продольной (одноосной) ориентации; *13* - ориентирующие валки; *14* - нагреватель; *15* - быстровращающисся охлаждаемые валки; *17* - одноосно-ориентированная пленка; *18* - компенсатор; *19а* - агрегат для поперечной (двухосной) ориентации; *19б* - агрегат для одновременной двухосной ориентации; *20* - клуппы (зажимы); *21* - движущаяся непрерывная цепь; *22* - обрезанная кромка пленки; *23* - устройство для намотки пленки

Зоны: I - подогрева; II - ориентации; III - охлаждения с релаксацией; IV - подогрева; V - двухосной ориентации; VI - термофиксаиии; VII - охлаждения; *X* - степень вытяжки по длине; X_2 - по ширине пленки

Пленки из кристаллических полимеров в процессе обработки обычно проходят также стадию термофиксации. В этом случае на дополнительных валах производится интенсивный быстрый прогрев пленки для ускорения кристаллизации полимера с сохранением ориентированной структуры. Такие ориентированные и термофиксированные (закристаллизованные) пленки, ленты обладают пониженной усадкой.

Последовательная двухосная ориентация пленок представлена на рис. 2 а. Заготовка *17* проходит через компенсатор *18,* благодаря которому сглаживаются возможные колебания скорости подачи пленки. Пленка входит в агрегат *19а* для растяжения ее по ширине. Здесь пленка с двух сторон захватывается зажимами (клуппами) *20* (см. вид «По *Б»)* и направляется в зону предварительного прогрева IV; в последующей зоне V она растягивается по ширине и одновременно дополнительно разогревается. После зоны V двух-

осноориентированная пленка из аморфных полимеров (ПС) охлаждается на открытом воздухе в зоне VI, а из кристаллизующихся полимеров — поступает в зону термофиксации, где происходит кристаллизация. Охлаждение проходит в зоне VII на воздухе. Агрегат *19а* иногда называют ширильной рамой. Выходя из агрегата *19а,* клуппы *20* освобождают края пленки, которые тут же обрезаются и в виде отходов *22* идут на переработку. Оставшаяся плоская пленка с минимальной разнотолщинностью наматывается на барабан с помощью намоточного устройства *23.*

Одновременная двухосная ориентация пленок и тонких листов осуществляется по схеме, показанной на рис. 2, *б,* на агрегате *19б,* который имеет более сложную конструкцию.

Изотропная пленка *9* поступает в зону IV, захватывается клуппами и предварительно подогревается. В зоне V она разогревается до температуры вытяжки и одновременно происходит ее вытяжка по ширине за счет движения зажимов по направляющим и вытяжка по длине — за счет увеличения расстояния между соседними зажимами. В этом случае зажимы вытягивают пленку в двух направлениях. Остальные операции аналогичны схеме, приведенной на рис. 2 а.

Оба процесса непрерывны. Ширина ориентированной пленки ограничена и определяется конструкцией агрегата.

Ориентация рукавной экструзионной пленки осуществляется непрерывно по мере ее экструзии. Для этого после получения сложенного рукава пленка вновь нагревается и либо последовательно раздувается и растягивается, либо это происходит одновременно.

Контрольные вопросы:

1. Какие способы формования используются для переработке термопластов и какие для реактопластов?
2. Какие виды шнеков используются при переработке методом экструзии? Ответ поясните.
3. На какие зоны делится материальный цилиндр в экструдере при переработке гранулированных смесей?
4. Какие виды экструзионных формующих головок вам известны?
5. Из каких основных стадий состоит процесс литья под давлением?
6. Какие типы литьевых машин вам известны?
7. Опишите поведение расплава при впрыске его в пресс-форму литьевой машины?
8. Какие виды прессования применяются при формовании полимерных композиционных материалов?
9. Какие виды склеивания вам известны? Опишите технологию склеивания полимерных материалов.
10. Для чего применяется ориентационная вытяжка при формовании полимерных композиционных материалов?
11. Опишите технологию одноосной ориентационной вытяжки полимерных

пленок.

ОПИСАНИЕ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»

Лабораторная работа 1
Определение относительного удлинения при растяжении и разрыве

Как правило, все резины подвергаются испытанию на растяжение, доводимое до разрыва образца. Это испытание позволяет достаточно полно оценивать свойства резины и служит основным видом контроля качества резины, правильности смешения, соблюдения режима вулканизации.

Испытание резин на растяжение и разрыв осуществляется на разрывной машине с маятниковым силоизмерителем. В настоящее время машины такого типа - самые распространенные и являются универсальным видом оборудования для подобных испытаний.

Для вырубания образцов из резиновых пластин применяются шанцевые ножи. Вырубание образцов производят на прессе с рычажным приводом.

Образцы вырубают из пластин толщиной (2 ± 0,3) или (1 ± 0,2) мм. Образцы представляют собой двухсторонние лопатки (рис. 1).

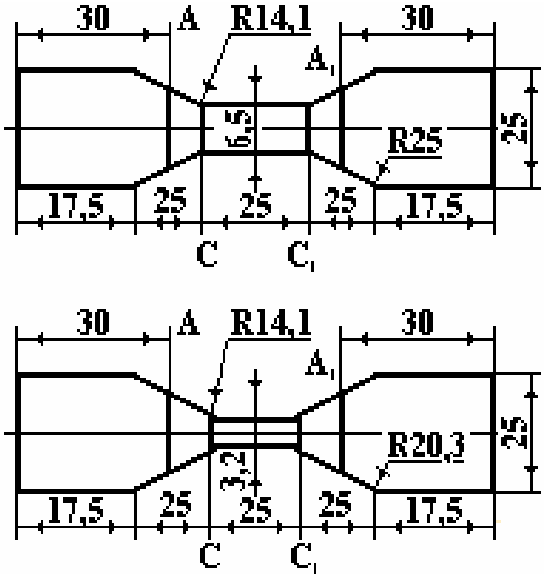


Рисунок 1. Форма образцов.

Такая форма обеспечивает надежное закрепление образца в зажимах разрывной машины и его разрушение на рабочем участке С - C_1 в зоне однородной деформации.

Перед испытанием необходимо осмотреть образцы и промаркировать их. Метки рабочего участка С - C_1 и наружные метки А - A_1 наносят контрастной специальной краской, не вызывающей изменения свойств резин.

Длина рабочего участка стандартной лопатки 25 мм, длина участка А - A_1 равна 50 мм. Поверхность образцов должна быть гладкой и не иметь повреждений.

Толщину образцов замеряют контактным микрометрам не менее чем в трех местах рабочего участка. Расчетной величиной является среднее

арифметическое из результатов всех замеров. При проведении испытаний, связанных с разрушением образца, за расчетное значение принимают минимальный результат. Точность измерения толщины образцов устанавливается соответствующими стандартами на методы испытаний. Толщина рабочего участка образца может колебаться в пределах 0,1 мм. Параллельно испытуемые образцы могут отличаться по толщине не более чем на 25 % от минимального значения. Ширина рабочего участка образца-лопатки соответствует ширине вырубного ножа и может быть равной (6,5 ± 0,3) или (3,2 ± 0,3) мм при одинаковых остальных размерах.

Перед испытанием проверяют исправность разрывной машины, скорость движения нижнего зажима, точность установки стрелок на нуль. Образец закрепляют в зажимах строго по меткам А - A_1 так, чтобы большая ось образца совпадала с направлением растяжения. Приводят в действие механизм растяжения, фиксируя нагрузки, соответствующие заданному удлинению 100, 200, 300 % и т.д. После разрыва образца записывают значение нагрузки, соответствующее положению неподвижной стрелки, и значение удлинения по шкале удлинений. При фиксировании значений любых показателей глаза должны находиться на одном уровне с делением шкалы. При разрыве вне рабочего участка результаты испытаний не учитываются. Скорость разрыва 200 мм/мин

Через одну минуту после разрыва замеряется с точностью до 0,5 мм длина рабочего участка сложенного образца. Число испытуемых образцов от каждой пробы должно быть не менее пяти.

Пользуясь расчетными формулами, вычисляют значения следующих показателей:

1 Предел прочности при разрыве

$$\sigma_z = \frac{P_z}{S_0} \qquad (1)$$

и условные напряжения при заданном удлинении

$$\sigma_\varepsilon = \frac{P_\varepsilon}{S_0} \qquad (2)$$

где P_z и P_ε - нагрузки, соответствующие удлинению в момент разрыва и заданному удлинению; S_0 – первоначальное сечение образца:

$$S_0 = b_0 h_0, \qquad (3)$$

где b_0 , h_0 - первоначальные ширина и толщина образца.

2 Относительное удлинение при разрыве

$$\varepsilon_z = \frac{l_z - l_0}{l_0} 100 \qquad (4)$$

где l_z - длина рабочего участка образца в момент разрыва; l_0 - первоначальная длина рабочего участка.

3 Относительное остаточное удлинение

$$\theta = \frac{l_1 - l_0}{l_0} 100 \qquad (5)$$

где l_1 - длина рабочего участка образца после "отдыха" в течение одной минуты.

4 Истинные напряжения при заданном удлинении

$$\sigma_\varepsilon = \sigma_\varepsilon(\frac{\varepsilon}{100} + 1) \qquad (6)$$

Исходные данные, результаты замеров и расчетов заносятся в табл. 1. Средние значения определяют только для конечных результатов. При этом учитывают образцы, предел прочности которых отклоняется от среднего значения не более чем на 10 %. По данным испытания (средним значениям) вычерчивают кривую растяжения в координатах напряжение-удлинение.

Таблица 1. Механические свойства резин.

№ образца	Предел прочности при разрыве, Н/м^2	Условное напряжение при заданном удлинении, Н/м^2	Относительное удлинение при разрыве, %	Относительное остаточное удлинение, %	Истинное напряжение при разрыве, Н/м^2	Истинное напряжение при заданном удлинении, Н/м^2

Отчет

1. Описание основного содержания экспериментальной части.
2. Схема прибора для испытаний.
3. Основные расчетные формулы.
4. Вычисленные результаты.
5. Графические зависимости.

Контрольные вопросы

1. Способ определения предела прочности резины при разрыве.
2. Относительное остаточное удлинение при разрыве и растяжении.

Лабораторная работа № 2
Получение резольного лака и исследование его свойств

Цель занятия: получение резольного лака и исследование его свойств.

Исходные материалы. Фенол –18,8 г., формалин (40%-ный раствор)– 17,5 г., аммиак (25%-ная аммиачная вода)–3 мл, смесь спирта и бензола в соотношении 1:1 – из расчета 1 г смолы на 1 мл растворителя.

Оборудование. Колба круглодонная на 250 мл с обратным холодильником и механической мешалкой, водяная баня, термометр, фарфоровая чашка., колба плоскодонная на 250 мл со шлифом, холодильник пришлифованный; банка с

притертой пробкой на 250 мл, плитка для определения скорости отверждения; ареометр; калиброванный вискозиметр Оствальда.

1. Получение олигомеров резольного типа

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и термометром, помещают фенол, формалин и аммиак. Реакционную смесь нагревают на водяной бане. Когда температура реакционной смеси поднимется до 85—90°С, начинается экзотермическая реакция.

После 1—1,5 ч нагревания реакционная смесь мутнеет и разделяется на два слоя: верхний—водный слой и нижний—смолообразный продукт поликонденсации. Смолообразный слой по мере дальнейшего нагревания быстро увеличивается в объеме. Как только будет ясно видно разделение двух слоев, нагревание прекращают, колбу снимают и содержимое ее выливают в фарфоровую чашку. После охлаждения смеси верхний водный слой (надсмольную воду) сливают, нижний же слой — продукт конденсации — упаривают в фарфоровой чашке в сушильном шкафу, доводя постепенно температуру до 100°С. Получается стеклообразная масса светло-желтого цвета —резол, хорошо растворимый в спирте, в смеси спирта с бензолом. Выход 130% из расчета на фенол.

2. Приготовление лака и исследование его свойств

Резол помещают в колбу и заливают указанным количеством растворителя. Время от времени взбалтывая, смесь оставляют стоять при комнатной температуре на 2—3 ч. Если по истечении этого времени резол еще не растворился, осторожно подогревают смесь с обратным холодильником на водяной бане при 50—60° С до полного растворения*

Охлажденный до комнатной температуры лак применяют для пропитки различных материалов (хлопчатобумажной ткани, высокопористой бумаги), определив предварительно скорость отвержения лака, вязкость и сухой остаток.

2а. Определение скорости отвержения

Скорость отвержения лака характеризуется временем, необходимым для испарения растворителя, удаления летучих и отвержения смолы до стадии резита. Для этого сорта лака время желатинизации на плитке при 150° С не более 100 сек.

1 г лака наносят на середину нагретой до 150°С плитки. Одновременно включают секундомер. Лак равномерно распределяют по поверхности плитки шпателем и перемешивают со скоростью 90—100 штрихов в минуту вдоль и поперек плитки. Отмечают время, при котором улетучиваются летучие продукты и полимер затвердевает. Отмечают консистенцию полимера (твердая, резиноподобная или мягкая).

2б. Определение плотности лаков

Для технических измерений достаточно воспользоваться ареометром. Для этого равномерно перемешанную пробу лака наливают в стеклянный цилиндр достаточной высоты. Определение плотности производится при 20° С или при температуре, указанной на ареометре. Подогрев или охлаждение осуществляются с помощью водяной бани. Затем в цилиндр медленно

опускают чистый сухой ареометр и после установления равновесия отсчитывают показание.

Лаки с повышенным содержанием полимера склонны к образованию пленки на поверхности, что приводит к неправильным показаниям ареометра. Поэтому при измерении рекомендуется слегка покачивать цилиндр с лаком. Воздушные пузыри также могут дать искаженные результаты.

2в. Определение вязкости лака.

Для определения абсолютной вязкости лака измеряют время истечения определенного его объема из калиброванного вискозиметра.

10 мл лака отмеряют пипеткой и заливают в широкое колено вискозиметра Оствальда, погруженного в термостат с температурой 25°С±0,1°С. С помощью резиновой груши, закрепленной на узком колене, в вискозиметр засасывают до верхней метки лак и засекают секундомером время истечения его от верхней метки до нижней. Измерение повторяют несколько раз, причем расхождения не должны превышать 0,2 сек. Время истечения лака не должно быть менее чем 40 сек.

Расчет вязкости в сантипуазах производят по формуле:

$$\eta = K\rho t,$$

где *К*– константа вискозиметра, *р*–плотность лака при 25 ^{0}С, г/см^3, *t*-время истечения, сек.

Если известно время истечения жидкости из калиброванного вискозиметра, искомую константу определяют по формуле

$$K = \frac{K_Г t_0}{t_Г},$$

где *К*—константа вискозиметра; $K_Г$—константа градуированного вискозиметра; $t_г$—время истечения жидкости из градуированного вискозиметра, сек; $t_о$—время истечения жидкости из используемого вискозиметра, сек.

При измерении вязкости особое внимание следует обращать на поддержание точной температуры, так как изменение температуры на 0,1° вызывает изменение вязкости приблизительно на 1%. Время истечения лака не должно быть менее 40 сек. Для этого вязкость по Оствальду при 20°С равно около 2000– 4000 спз.

2с. Определение сухого остатка в лаке.

Навеску 1–2 г лака помещают во взвешенный бюкс и высушивают при 100° С в термостате до постоянного веса с точностью до второго знака после запятой. Затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Содержание сухого остатка у определяют по следующей формуле:

$$y = \frac{a100}{b},$$

где *а* - вес остатка после сушки, г; *b*–вес лака, г.

Лабораторная работа № 3
Изготовление текстолитовых заготовок на основе резольного лака

Цель занятия: изготовление текстолитовых заготовок на основе резольного лака.

Исходные материалы: резольный лак (на основе фенолоформальдегидного резола) с 50%-ным содержанием связующего — 30 г; ткань хлопчатобумажная ткань — 30 г.

Оборудование. Эмалированная ванна, стеклянные палочки — 2, сушильный шкаф.

1. Пропитка ткани резольным лаком

Ткань, нарезанную на куски, погружают в эмалированную ванну с лаком, после чего двумя стеклянными палочками осторожно снимают с поверхности ткани избыточный лак. Пропитанную лаком ткань подвешивают на воздухе при комнатной температуре в течение первых 15—20 мин. Затем отправляют образцы в сушильный шкаф с температурой 50—60° С и сушат 60—80 мин. Во время пропитки необходимо следить за тем, чтобы ткань пропитывалась равномерно по всей своей толщине.

После сушки отношение веса смолы к весу ткани должно быть 1:1. Для контроля необходимого соотношения проводят испытания пропитанного материала

2. Определение скорости отвержения лака, нанесенного на наполнитель, по растворимости в ацетоне.

Для характеристики скорости отвержения смолообразного полимера используется определение его растворимости в ацетоне, если промежуточные продукты отвержения растворимы в ацетоне. Предварительно необходимо сделать следующие определения:

1) увеличение веса образца после пропитки и высушивания при 100° С в течение 5 мин
2) содержание полимера в лаке, %;
3) убыль веса пропитанного материала при его сушке.

Из бумаги, хлопчатобумажной или стеклянной ткани вырезают образец размером 10Х15 см и пропитывают его равномерно лаком до поглощения 50±5% лака. Пропитанный образец оставляют на 15 мин подсохнуть на воздухе и затем определяют точное содержание в нем полимера после сушки при 100° С в течение 5 мин. Взвешивание производят после охлаждения в эксикаторе и результаты записывают в следующем порядке:

а — вес пропитанного материала, г;

б — вес материала, г;

(а–б) —вес полимера в пропитанном материале, г;

К —содержание полимера в пропитанном материале, %:

$$K = \frac{(a-b)100}{a},$$

Из середины пропитанного материала вырезают прямоугольник размером 5Х15 см, который, в свою очередь, разрезают на образцы — полосы шириной по 20 мм. На конце каждого образца пробивают отверстие и образцы нумеруют 1, 2, 3, 4…. и взвешивают каждый образец (начальный вес — $g_н$).

Образцы высушивают в сушильном шкафу при 120° С соответственно 5, 15, 30 и 45 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают снова ($g_т$). Содержание полимера в каждом образце после отвержения рассчитывают по формуле:

$$C,\% = \frac{g_Н - g_Т}{g_Н}100 .$$

Образцы после высушивания выдерживают в ацетоне в течение 10 мин, снова высушивают на воздухе и взвешивают. Полученные значения весов обозначают соответственно g_1, g_2, g_3, g_4…. Разница в весе $g_т$– g_1,= $g_а$, составляет вес ацетонорастворимого полимера.

Содержание ацетонорастворимого полимера рассчитывают по формуле

$$C_a,\% = \frac{g_a}{K}100 .$$

Форма записи

№ образца	Время отвержения, мин	$g_н$	$g_т$	$g_а$	$C_а$ г

3. Определение содержания полимера в пропитанном материале и потери в весе при отвержении

Содержание полимера в текстолитах (а также стеклотекстолитах и гетинаксах) определяют следующим образом.

Из пропитанной лаком ткани (или бумаги) вырезают образцы размером 5х5 см и определяют вес каждого (а). Одновременно определяют вес такого же по размеру, но не пропитанного лаком образца наполнителя (б). Разность а—б равна весу поглощенного материалом полимера.

Потеря в весе при отвержении определяется после сушки пропитанного образца при 150° С в течение 15 мин или более до постоянного веса (с). Для каждого определения берут по 3 образца. Расчет производят по формулам:

$$K = \frac{(a-b)100}{a},\ P = \frac{(a-c)100}{a},$$

где К–содержание полимера в образце, %; Р – потери в весе при отвержении, %.

Лабораторная работа №4
Получение слоистого пластика на основе бумаги

Приборы и реактивы: эпоксидная смола ЭД-20, раствор полиамида (ПА) в спирте (10%-ный), фильтровальная бумага, фарфоровая чашка, бюкс, фольга, зажимы, гидравлический пресс ПГЛ5, стекло или кристаллизатор.

Получение ПА (найлона 6,6) поликонденсацией адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (равновесный процесс)

Реактивы: адипиновая кислота, гексаметилендиамин, этиловый спирт, дистиллированная вода, инертный газ.

Приборы и посуда: стеклянные стаканы (3 шт), воронка бюхнера, капельная воронка, трехгорлая колба емкостью 100 $см^3$ с механической мешалкой, трехгорлая колба емкостью 250 $см^3$, термометр на 300°С, баня со сплавом Вуда, шпатель, часовое стекло.
Порядок работы: 1) получение АГ-соли, 2) проведение поликонденсации;

Методика работы

Навеску 21,9 г (0,192 моль) адипиновой кислоты растворяют в 170 $см^3$ этилового спирта, раствор отфильтровывают на воронке Бюхнера и переливают в трехгорлую колбу емкостью 250 $см^3$, снабженную механической мешалкой. Одновременно 17,4 г гексаметилендиамина (0,15 моль) растворяют в смеси из 45 $см^3$ этилового спирта и 16,5 $см^3$ дистиллированной воды. Полученный раствор диамина отфильтровывают и постепенно в течение 15 мин. вводят при интенсивном перемешивании в раствор кислоты. После этого перемешивание продолжают в течение 2 ч. (при комнатной температуре). Образовавшийся осадок отделяют декантацией, фильтруют на воронке Бюхнера, промывают дважды этиловым спиртом и сушат на воздухе. Полученный продукт – полигексаметилендиамид (соль АГ) представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. 183°С.

Для получения полимера 2,5 г. соли АГ помещают в пробирку для поликонденсации и нагревают на бане со сплавом Вуда (или на солевой бане) при 220°С в постоянном токе инертного газа. После 1-го часового нагревания температуру повышают до 250°С и поддерживают ее в течении 4 часов. После окончания реакции полимер извлекают из пробирки.

Синтез N-метоксиметилированного найлона – 66

10 г найлона-66 растворяют при температуре 60°С при перемешивании в 30 г 90% муравьиной кислоты (обращаться очень осторожно) и к полученному раствору добавляют раствор 10 г параформальдегида в 10 г метанола, нагретого до 60°С и добавляют незначительное количество твердого едкого натра или КОН, после чего раствор становится прозрачным. Скорость прибавления раствора параформальдегида в первую мин. должна быть очень незначительной, чтобы не вызывать осаждения полиамида, а затем ее увеличивают так, чтобы всю операцию завершить за 3 мин.

Через 10 мин. после начала прибавления формальдегидного раствора быстро добавляют еще 10 г этанола и реакцию продолжают 30 мин. Затем раствор выливают в 250 мл смеси ацетона с водой (50/50 по объему) и постепенно добавляют конц. водный раствор аммиака, высаживающий – метоксиметилированный полиамид в виде белого и мелкого порошка. После фильтрования полиамид тщательно промывают водой и высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 40°С.

Методика приготовления 10% раствора ПА в этиловом спирте

Навеску ПА (5г) взвешивают на технических весах. Этиловый спирт из расчета приготовления 10%-го раствора ПА взвешивают в колбе на технических весах, затем в ту же колбу помещают навеску ПА.Для интенсификации растворения полимера содержимое колбы можно подогреть на водяной бане с обратным холодильником при температуре ≤60-70°С. Ориентировочное время растворения – 3 ч.

Методика работы по получению слоистого пластика

Навеску эпоксидной смолы ЭД-20 (~5 г) взвешивают на аналитических весах в фарфоровой чашке. В бюкс взвешивают на аналитических весах 10%-ный раствор ПА в этиловом спирте, количество которого рассчитано согласно заданию преподавателя (рекомендуемые массовые соотношения ПА:ЭД-20 = 1:3; 1:4; 1:5). Затем раствор ПА выливают в фарфоровую чашку с эпоксидной смолой и тщательно перемешивают.

Бумагу нарезают прямоугольниками или квадратами ориентировочным размером соответственно (6×10) или (6×6) см. в количестве 6-10 штук. Приготовленные образцы взвешивают на аналитических весах, а затем раскладывают на стекле или в кристаллизаторе пропитывают приготовленным раствором. Рекомендуемые массовые соотношения бумага:связующее 1:6 или 1:7.

Пропитанную бумагу укладывают на фольгу стопкой, сверху накрывают другим слоем фольги, зажимают сформованный препрег зажимами и помещают в нагретый термошкаф или нагретую пресс-форму гидравлического пресса ПГЛ5 при давлении 20-50 МПа.

Рекомендуемые условия отверждения:

температура 80-100°С;

время 0,5-1 ч.

Слоистый пластик освобождают от фольги и анализируют.

Определение количества ацетонорастворимых фракций (степени связывания эпоксидной смолы).

Навеску полимера 0,5-1 г, взвешенную на аналитических весах, помещают в кальку, содержимое сворачивают конфеткой, помещают в колбу с обратным холодильником. В колбу наливают ацетон и нагревают в течение 1 часа. Затем навеску сначала сушат на воздухе, а потом в термошкафу при Т=60°С до постоянной массы.

Количество ацетонорастворимых фракций рассчитывают по формуле:

$$\gamma = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_2} 100\%$$

где α_2 – масса навески после экстракции;

α_1 – масса навески до экстракции.

Степень связывания эпоксидной смолы рассчитывают по формуле в ЭСПА:

$$\beta = 100 - \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)A}{\alpha_1 B} 100\%$$

где А – масса связующего в навеске;

В – масса ЭД-20 в навеске.

Степень связывания эпоксидной смолы в слоистых пластиках рассчитывают по формуле:

$$\gamma = 100 - \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)P}{RB} 100\%$$

где Р – масса связующего в слоистом пластике, г;

R – масса связующего в образце;

В – масса ЭД-20 в слоистом пластике.

Задание:

1. Написать реакции, протекающие в системе и представить принципиальную схему образования сетчатого полимера.
2. Определить степень связывания эпоксидной смолы.
3. Определить зависимость степени связывания эпоксидной смолы во времени процесса отверждения.
4. Определить зависимость степени связывания эпоксидной смолы при разных соотношениях СПА и ЭД-20.
5. Определить зависимость степени связывания эпоксидной смолы от температуры отверждения (в этом случае необходимо не менее 3-х термошкафов с установленными в них разными температурами).

Определить параметры пространственной сетки.

Работа №5.
Способы получение наполненных материалов на основе фенол-формальдегидных смол

Реактивы:

Фенол	1 моль
Формалин (40% раствор)	1,16 моль
Аммиак (25% раствор) или NaOH, $Ba(OH)_2$	1,5 мл
Древесная мука 15-20% по фенолу	
Глицерин 2,5% по фенолу	

Оборудование:

Трехгорлая колба	1 шт.
Обратный холодильник	1 шт.
Нагреватель	1 шт.
Тефлоновая подложка	2 шт.
Механическая мешалка	1 шт.
Плитка	1 шт.

1. **Метод физико-механического перемешивания.**

В реакционную колбу загружают раствор фенола с формалином и перемешивают, после растворения фенола в смесь добавляют катализатор. Реакционную смесь устанавливают в водяную баню при температуре 90-95°С и нагревают необходимое время. Реакцию проводят до образования двухслойной жидкости. В полученный раствор добавляют древесную муку и глицерин, перемешивают в течение 5-10 минут. После получения однородной гомогенной смеси ее выливают в тефлоновую форму и полученную полимерную композицию высушивают. После этого проверяют растворимость композиции в ацетоне, спирто-бензольной смеси, бензоле, горячей воде.

Высушенную композицию помещают в высушенный шкаф и выдерживают при температуре 60-120°С до полного отверждения.

2. **Метод поликонденсационного наполнения**.

В реакционную колбу загружают фенол и формалин и перемешивают, после растворения фенола в смесь добавляют катализатор, необходимое количество древесной муки и глицерин. Реакционную смесь устанавливают в водяную баню при температуре 90-95°С и нагревают необходимое время. Полученную гомогенную смесь выливают в тефлоновую форму и высушивают. Проверяют растворимость полимерного композиционного матерала в различных растворителях: ацетон, спирто-бензольная смеси, бензол, горячая вода.

Высушенную композицию помещают в высушенный шкаф и выдерживают при температуре 60-120°С до полного отверждения.

Задание:

1. Написать реакцию получения фенол-формальдегидных смол.
2. Объяснить изменение растворимости композиционных материалов после отверждения.
3. Сделать вывод о качестве композиционного материала, полученного двумя способами.

Лабораторная работа №6
Исследование влияния параметров пропитки и отверждения связующего на свойства микропластика

Приборы и реактивы: колба с притертой пробкой емкостью 100 мл, мерный цилиндр, секундомер, пинцет, аналитические весы, рамочка для закрепления микропластика, эпоксидная смола марки ЭД-20 или ЭД-40, отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА), гексаметилендиамин (ГМДА), ацетон, вискозная некрученая нить;

Приготовление раствора связующего

С помощью стеклянной палочки взять навеску ЭС 20-30 г, поместив ее в сухую колбу емкостью 100 мл. По разности масс пустой и колбы с навеской рассчитать точную массу навески. Мерным цилиндром отмерить 50 мл ацетона и растворить навеску смолы в ацетоне, закрыв колбу пробкой и взболтав ее содержимое. Рассчитать необходимое количество отвердителя из расчета 10-15% ПЭПА (ГМДА) от массы смолы. Поместить отвердитель в раствор смолы и перемешать до полного растворения.

Методика работы

Образцы нитей длиной 1 м сворачивают колечком, затем готовят раствор связующего. Образцы нитей помещают с помощью пинцета в раствор связующего. Время пропитки 20, 30, 40 минут (по заданию преподавателя). По истечении времени пропитки колечки разматывают, закрепляют на рамочке и оставляют для отверждения (время и температура отверждения по заданию преподавателя).

Обработка результатов эксперимента

Изучаемые характерис-тики	Исходная (непропитанная нить)	Нить после пропитки связующим					
		Время пропитки				Параметры отверждения	
		20 мин	30 мин	40 мин	50 мин	Темпера-тура	время
Разрывная нагрузка, сН/текс							
Относительное удлинение, %							
Скорость разрыва 100 мм/мин							

Задание:

1. Построить графики зависимости прочности и удлинения микропластика от параметров пропитки и отверждения;
2. Сделать вывод о влиянии связующего на физико-механические показатели микропластика, сравнив их с такими же показателями для исходной (непропитанной) нити.

Лабораторная работа № 7
Изготовление стеклотекстолита на основе полиэфирной смолы

Исходные материалы: жидкая полиэфирная смола — 20 г; отвердитель – 2% от массы смолы.

Оборудование: плоскодонная колба на 300 мл; обратный холодильник; термошкаф.

Методика работы:

Полиэфирную смолу смешивают в колбе с отвердителем.

Стеклоткань, содержащую замасливатель, нагревают до 200°С в термошкафу для удаления замасливателя, так как его присутствие снижает адгезию.

Пропитку ткани лаком в лабораторных условиях производят в фарфоровом стакане, снимая избыток лака двумя стеклянными палочками.

Сушат пропитанную ткань при комнатной температуре. Определяют содержание связующего по нижеописанной методике. Содержание связующих должно быть в пределах 25—35%, летучих — 1 %.

Методика определения содержания полимера в пропитанном материале и потери массы при отверждении.

Содержание полимера в текстолитах (а также стеклотекстолитах и гетинаксах) определяют следующим образом.

Из пропитанной лаком ткани (или бумаги) вырезают образцы размером 15×15 си и определяют массу каждого (a). Одновременно определяют массу такого же по размеру, но пропитанного лаком образца наполнителя (b). Разность a-b равна массе поглощенного материалом полимера.

Потеря в массе при отверждении определяется после сушки пропитанного образца при 150°С в течение 15 мин или более до постоянной массы (c). Для каждого определения берут по 3 образца. Расчет производят по формулам

$$K = \frac{a-b}{a}100; \qquad P = \frac{a-c}{a}100$$

где K – содержание полимера в образце, %; P – потери в массе образца при отверждении, %.

Остаточное содержание летучих до 3% допускается, оно обеспечивает материалу необходимую пластичность.

Полосы пропитанной ткани укладывают в пакеты нужной толщины, которые обкладывают с обеих сторон целлофаном. Пакеты прессуют между плитами пресса. Выдержка 10 мин на 1 мм толщины изделия. Давление прессования 35—50 кг/см^2 увеличивается постепенно.

Лабораторная работа 8
Механические испытания пластмасс

Цель работы: практическое освоение метода механического испытания пластмасс и ознакомление с испытательным оборудованием.

Оборудование: разрывная машина.

Предварительная подготовка

1 Изучить основные методы механических испытаний пластмасс.

2 Ознакомиться с применяемым для испытаний оборудованием и приборами.

Порядок выполнения работы

1 Ознакомиться с инструкцией по охране труда и технике безопасности при работе на разрывной машине.

2 Подготовить образцы для проведения испытаний.

3 С помощью соответствующих инструментов измерить рабочие участки образцов.

4 Произвести испытания материалов на растяжение.

5 По результатам испытаний рассчитать прочность полимерных материалов.

Методические указания

Механические испытания пластических масс определяют те или иные свойства полимерных материалов, позволяющие оценить поведение материала в поле механических сил. Испытания проводятся по унифицированным методикам, что позволяет сравнивать поведение различных пластмасс в одинаковых условиях.

Подавляющее большинство механических характеристик полимерных материалов существенно зависит от условий испытаний - времени нагрузки, скорости нагружения, температуры. Поэтому механические свойства пластмасс приходится оценивать множеством показателей, используя большое количество методов испытаний и разнообразную аппаратуру.

Аппаратура для механических испытаний пластмасс разделяется на следующие группы:

• разрывные универсальные машины;

• приборы для испытания на удар;

• приборы для определения твердости;

• машины и приборы для испытания на усталость;

• машины для испытаний на длительную прочность, ползучесть и релаксацию;

• машины для испытания на трение и износ;

• приборы для термомеханических испытаний и определения хрупкости.

Вся испытательная аппаратура должна иметь минимальную инерционность при установленных режимах испытаний, так как она влияет на способность аппаратуры достоверно фиксировать измеряемую величину. Форма и размеры образцов для механических испытаний предусматриваются в соответствующих стандартах и технических условиях на пластмассы, и выбирать их нужно, учитывая вид и величину измеряемой деформации, анизотропию и другие особенности испытуемых материалов. Полученные в результате механических испытаний характеристики применяют для контроля материала при выпуске серийной продукции, его инженерной оценке (при выборе материала для создания изделий), а также для конструкторских расчетов изделий.

Определение прочности

1 Испытание полимерных материалов на растяжение проводят согласно ГОСТ 11262-80. Сущность метода состоит в испытании образца пластмассы на растяжение, при котором определяют:

• разрушающее напряжение при растяжении, Н/м2;
• предел текучести при растяжении, Н/м2;
• условный предел текучести, Н/м2;
• относительное удлинение при разрыве, %;
• относительное удлинение при пределе текучести, %.

Для испытания применяют образцы типов 1, 2 и 3 (рис. 1). Выбор типа образца предусматривается в стандартах или ТУ на материал. Размеры образцов указаны в табл. 1. Образец типа 1 применяют для испытания пластмасс с высоким относительным удлинением при разрыве (полиэтилен, пластифицированный ПВХ). Образец типа 2 применяют для испытания большинства материалов (термореактивные, термопластичные и слоистые материалы). Образец типа 3 в форме полоски применяют для испытания стеклопластиков.

Все образцы изготавливают формованием или механической обработкой полуфабрикатов или специальных заготовок.

Они должны иметь гладкую ровную поверхность без вздутий, сколов, трещин, раковин и других видимых дефектов.

Количество образцов, взятых для испытаний от одной партии материалов в каждом выбранном направлении должно быть не менее пяти.

Испытание проводят при скорости раздвижения захватов испытательной машины, предусмотренной в стандартах или технических условиях на пластмассу. При выборе скорости следует руководствоваться тем, чтобы время от момента приложения нагрузки к образцу до момента его разрушения было не менее 1 мин при испытании материалов, имеющих предел текучести, и не менее 30 с - для материалов, не имеющих предел текучести.

Перед испытанием замеряют толщину и ширину образца в его рабочей части с точностью до 0,1 мм не менее чем в трех местах. В расчет принимается наименьшая площадь поперечного сечения. Если результаты измерений толщины и ширины рабочей части различаются больше, чем на 0,2 мм, то образец заменяют другим.

Перед испытанием на образец наносят метки, ограничивающие его базу и положение кромок захватов. Метки должны быть расположены симметрично на расстояниях, величины которых приведены в табл. 1. Нанесение меток не должно приводить к изменению свойств образца и к его разрушению по меткам.

Образец закрепляют в захваты испытательной машины по меткам, определяющим положение кромок захватов на образце, так, чтобы исключить скольжение его в процессе испытания, при этом разрушение его не должно происходить в месте закрепления. Продольная ось образца должна совпадать с осью захватов и направлением движения подвижного захвата. Скорость разрыва 50 мм/мин.

В процессе растяжения замеряют нагрузку и удлинение непрерывно или в момент достижения предела текучести и разрушения.

В расчет принимают результаты, полученные на образцах, разрушившихся в пределах рабочей части.

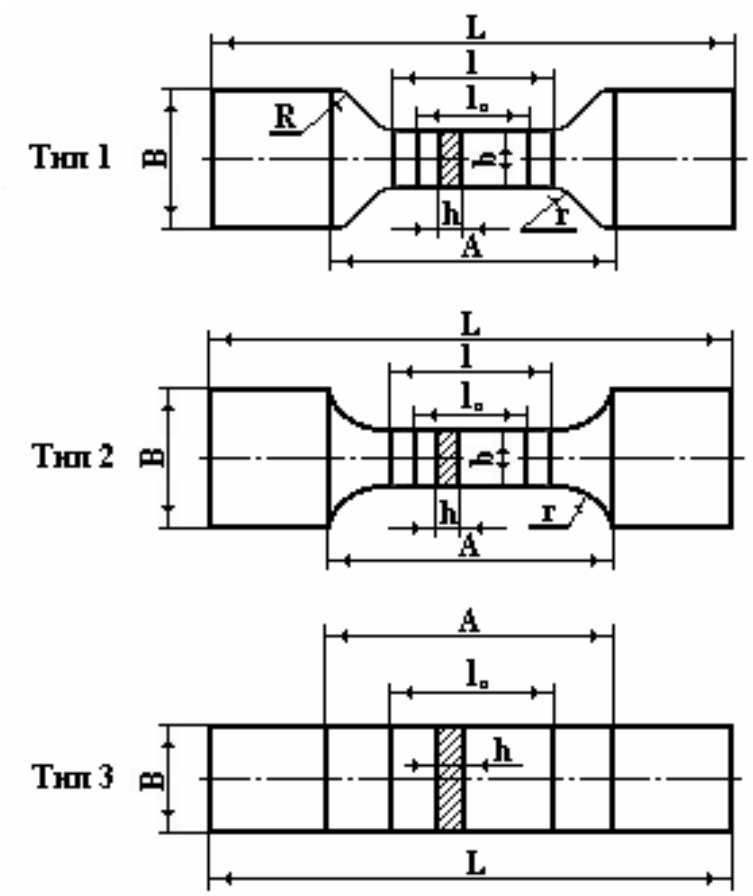


Рисунок 1. Типы образцов.

Таблица 1. Параметры образцов, испытываемых на растяжение

Типы образцов	Обозначение	Размеры образцов		
		1	2	3
1 Общая длина, мм	*L*	115	150	150
2 Ширина головки, мм	*B*	25 ± 1	20 ± 0,5	-
3 Длина рабочей части, мм	*l*	33 ± 1	60 ± 0,5	-
4 Ширина рабочей части, мм	*b*	6 ± 0,5	10 ± 0,5	15 ± 0,5
5 Размеры закруглений, мм	*R* *r*	25 ± 1	-	-
6 Расстояние между метками А, определяющими положение кромок захватов на образце, мм		80 ± 5	115 ± 5	100 ±2
7 Толщина рабочей части, мм	*h*	1 - 2	3 - 4	0,5 - 6
8 Длина базы, мм	l_0	252 ± 1	50 ± 0,5	50 ± 1

Разрушающее напряжение при растяжении $\sigma_р$ и предел текучести при растяжении $\sigma_т$ в Н/м^2 вычисляют по формулам (1) и (2):

$$\sigma_р = P_р / bh \qquad (1)$$

$$\sigma_т = P_{тр} / bh \qquad (2)$$

где $P_р$ - нагрузка, при которой образец разрушился, Н; $P_{тр}$ - нагрузка в момент достижения предела текучести, Н; b и h - ширина и толщина рабочей части образца, м.

Относительное удлинение при разрыве $\varepsilon_р$ и относительное удлинение, соответствующее пределу текучести $\varepsilon_{тр}$ в % вычисляют по формулам (3) и (4):

$$\varepsilon_р = \frac{\Delta l_p}{l_0} 100 \qquad (3)$$

$$\varepsilon_{тр} = \frac{\Delta l_{тр}}{l_0} 100 \qquad (4)$$

где $\Delta l_р$, $\Delta l_{тр}$ - приращение длины базы образца при разрыве и при пределе текучести, соответственно, м; l_0 – начальная база образца м.

За результат испытания принимают среднее арифметическое всех параллельных определений.

Характеристику разброса данных оценивают по величине среднего или стандартного отклонения.

Среднее отклонение вычисляют по формуле (5):

$$\Delta X = (\sum(x - x_{cp}))/N \qquad (5)$$

Величина стандартного отклонения σ рассчитывается из соотношения (6):

$$\sigma = \sqrt{(\sum(x^2 - N x_{ср}^2)/(N-1)} \qquad (6)$$

где X - величина показателя каждого образца; $x_{ср}$ - величина среднего арифметического значения из результатов испытания параллельных образцов; $\Sigma(x - x_{ср})$ - сумма абсолютных величин разностей.

Вопросы рубежного контроля

Рубежный контроль 1. Понятие о полимерных композиционных материалах (ПКМ). Виды композиционных пластиков и их применение (стеклопластики, углепластики, композиционные материалы с металлической матрицей и т.д.). Матрицы для полимерных композиционных материалов (термопласты). Матрицы для полимерных композиционных материалов (реактопласты). Классификация наполнителей. Дисперсные наполнители.

Основные характеристики дисперсных наполнителей (размер частиц, форма частиц, удельная поверхность, коэффициент Энштейна и т.д.). Волокнистые наполнители для ПКМ. Слоистые наполнители для ПКМ. Зернистые наполнители для ПКМ. Дисперсные наполнители (неорганические, полимерные и др.). Основные принципы получения и типы наполнителей.

Влияние наполнителей на механические свойства полимеров и полимерных материалов. Армированные ПКМ. Классификация армирующих наполнителей. Стекловоликнистые армирующие элементы. Углеволокнистые армирующие элементы. Органиволокнистые армирующие элементы. Бороволокнистые армирующие элементы. Базальтоволокнисиые армирующие элементы. Керамиковолокнистые армирующие элементы. Граница раздела,

смачивание. Методы измерения адгезионной прочности. Процессы, протекающие на поверхности раздела наполнитель – матрица.

Рубежный контроль 2. Пластификация как метод структурной модификации полимеров. Влияние пластификаторов на температуру стеклования и текучесть полимеров. Совместимость пластификаторов с полимерами. Механизм пластификации. Влияние пластификаторов на свойства полимеров. Отверждение пластмасс. Механизм отверждения полимеров. Жесткость и прочность ПКМ.

Смеси полимеров. Методы оценки совместимости полимеров в растворе. Совместимые и несовместимые полимеры. Определение взаимной растворимости полимеров. Структура и механические свойства смесей полимеров. Технология получения дисперсно-наполненных пластических масс. Оборудование для подготовки и смешения наполнителя в производстве ПКМ.

Технология получения армированных пластиков: прессование. Технология получения армированных пластиков: намотка. Основные области применения полимерных композиционных материалов.

Экзаменационные вопросы

1. Виды полимерных композиционных материалов (ПКМ) и их классификация.
2. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) (наполненные, армированные полимеры, смеси)
3. Волокнистые наполнители для ПКМ (стеклянные, органические, углеродные и др. волокна).
4. Виды дисперсных наполнителей для получения ПКМ.
5. Виды волокнистых наполнителей для получения ПКМ.
6. Виды слоистых и зернистых наполнителей для получения ПКМ.
7. Дисперсные наполнители (неорганические, полимерные и др.).
8. Наполнители, используемые при получении ПКМ.
9. Основные виды связующих ПКМ.
10. Термореактивные полимеры как полимерная матрица для создания ПКМ.
11. Термопластичные полимеры как полимерная матрица для создания ПКМ.
12. Основные принципы получения и типы наполнителей.
13. Влияние наполнителей на механические свойства полимеров и полимерных материалов.
14. Механическая прочность и долговечность полимеров.
15. Армированные ПКМ.
16. Процессы, протекающие на поверхности раздела наполнитель – матрица.
17. Адгезия, смачивание.
18. Пластификация как метод структурной модификации полимеров.
19. Влияние пластификаторов на температуру стеклования и текучесть

полимеров.

20. Совместимость пластификаторов с полимерами.
21. Механизм пластификации.
22. Влияние пластификаторов на свойства полимеров.
23. Отверждение пластмасс.
24. Механизм отверждения полимеров.
25. Жесткость и прочность ПКМ.
26. Вспенивание пластмасс.
27. Ламинарная теория смешения полимеров.
28. Диффузионная теория смешения полимеров.
29. Старение и стабилизация пластмасс.
30. Усадка полимер и способы ее устранения.
31. Соединение полимера с полимером: сварка, напыление.
32. Каково влияние наполнителей на свойства полимеров и полимерных материалов? Приведите примеры.
33. Технология получения дисперсно-наполненных пластических масс.
34. Соединение полимера с полимером: сварка, металлизация.
35. Опишите механизм смешения полимеров и его особенности.
36. Литье под давлением: заполнение формы расплавом.
37. Опишите технологию смешения полимеров, приведите примеры оборудования для смешения полимеров.
38. Опишите технологию переработки полимеров методом экструзии. Приведите примеры шнеков.
39. Опишите технологию переработки полимеров методом экструзии с применением различных шнековых гоовок.
40. Каковы особенности переработки полимеров методом литья под давлением?
41. Опишите технологию получения армированных пластиков методом намотки.
42. Опишите технологию получения слоистого пластика на основе бумаги в лабораторных условиях. Какие исходные материалы были использованы?
43. Опишите получение стеклотекстилита на основе полиэфирной смолы. Как можно определить содержание полимерного связующего в стеклотекстолите.

Список литературы:

1. Берлин А.А., Пахомова Л.К. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов (обзор). – Высокомолекулярные соединения. Том (А) 32, 1990, № 7. – С.101-107.
2. Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материалы. – Соросовский Образовательный Журнал. 1995, № 1. – С.57-65.
3. Кербер М.Л. Композиционные материалы. Соросовский Образовательный Журнал. 1999, № 5. – С.33-41.
4. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А., Крыжановский В.К., Куперамн А.М., Симонов-Емельянов И.Д., Халиулин В.И., Бунаков В.А. Полимерные композиционные материалы: структура,свойства, технология: учеб. Пособие. – 3-е испр. изд. / под ред. А.А.Берлина. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 560 с., ил.
5. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – Москва: Химия, 1991, 260 с.
6. Захарова И.М., Базаров Ю.М. Методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Основы технологии полимерных композиционных материалов». ГОУ ВПО Иван. гос. хим-технол. ун-т. – Иваново, 2007, 40 с.
7. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е., Пластификаторы для полимеров. – М.: Химия, 1982. 200 с., ил.
8. Козлов П. В., Панков С. П., Физико-химические основы пластификации полимеров. – М.: Химия, 1982. – 224 с., ил.
9. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Издание 4-е, переработанное и дополненное. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
10. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. – Л.: Химия, 1977.– 368 с.
11. Ковалев В. Г. Основы технологии изготовления деталей из пластмасс. Учебное пособие по курсу “Технология приборостроения”. − Москва,1998. – 60 с.
12. В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко Производство изделий из полимерных материалов. – Санкт-Петербург: Профессия, 2004
13. Богданов В.В. Смешение полимеров. Ленинград: Химия, 1982. – 109 с.
14. Мэтьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология: Пер. с англ. Баженова С.Л. – Москва: Техносфера, 2004. – 408 с.
15. Шварц О., Эбелинг Ф.-В., Фурт Б.Ж. Переработка пластмасс. под общ. Ред. Паниматченко А.Д. – СПб.: Профессия, 2005. – 320 с.
16. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и получения полимеров. – Москва.: Химия, 1985, 367 с.
17. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс. – Москва: Химия, 2004. – 600 с.
18. Тадмор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров: Пер. с англ./ под ред. Р.В. Тонера. – Москва: Химия, 1984. – 627 с.