

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тамбовский государственный технический университет»

**В.Е. ГАЛЫГИН, Г.С. БАРОНИН,
В.П. ТАРОВ, Д.О. ЗАВРАЖИН**

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Рекомендовано Учёным советом университета в качестве
учебного пособия для студентов, обучающихся по направлениям
150100 – Материаловедение и технологии материалов,
151000 – Технологические машины и оборудование,
261700 – Технология полиграфического и упаковочного производства*



Тамбов
• Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ» •
2012

УДК 678(075)
ББК Л710.5я73
С568

Рецензенты:

Заслуженный деятель науки и техники РФ,
доктор химических наук, профессор ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
В.И. Вигдорович

Доктор технических наук,
профессор ФГБОУ ВПО «СГТУ им. Ю.А. Гагарин»
Т.П. Устинова

С568 Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов : учебное пособие / В.Е. Галыгин, Г.С. Баронин, В.П. Таров, Д.О. Завражин. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 180 с. – 100 экз. ISBN 978-5-8265-1141-1.

Учебное пособие знакомит с перспективными, наиболее распространенными в промышленности методами производства и переработки полимерных, композиционных и углеродонаполненных материалов, влиянием технологических параметров на свойства и качество материала, получаемых изделий, на производительность оборудования.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 150100 – Материаловедение и технологии материалов, 151000 – Технологические машины и оборудование и 261700 – Технология полиграфического и упаковочного производства. Может быть полезно аспирантам, научным сотрудникам, выполняющим исследования и разработки в области получения и переработки полимерных и композиционных материалов.

УДК 678(075)
ББК Л710.5я73

ISBN 978-5-8265-1141-1

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»), 2012

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в быстро развивающемся мире резко увеличился спрос на полимерные и композиционные материалы с высокими эксплуатационными свойствами. Трудно себе представить полноценную работу заводов, электростанций, котельных, учебных заведений, электрической бытовой техники, которая нас окружает дома и на работе, современных вычислительных машин, автомобилей и много другого без использования этих материалов.

В широком смысле переработку полимеров и композиционных материалов на их основе можно рассматривать как некую инженерную деятельность, связанную с превращением исходных материалов в требуемые изделия. Большинство методов, применяемых в настоящее время в технологии переработки полимеров и композиционных материалов, являются модифицированными аналогами методов, используемых в керамической и металлообрабатывающей промышленности.

В настоящее время разработано множество процессов и методов, основными из которых являются каландрование, отливка, прямое прессование, литьё под давлением, экструзия, пневмоформование, термоформование, вспенивание, армирование, формование из расплава и твёрдофазное формование.

Перед тем, как непосредственно перейти к рассмотрению современных способов и методов переработки полимерных и композиционных материалов в изделия, необходимо сказать, что же представляют собой полимеры, какие они бывают и где могут использоваться, т.е. какие конечные изделия могут быть получены из полимеров и композиционных материалов? Роль этих материалов очень велика и мы должны понять необходимость их переработки.

Пособие состоит из пяти разделов: полимеры – высокомолекулярные соединения; композиционные полимерные материалы; переработка полимерных материалов; получение основных изделий из полимерных материалов методом экструзии; твёрдофазные технологии переработки полимеров и полимерных композиционных материалов.

Настоящее пособие разработано по Федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы», проект П702 от 20.05.2010 «Разработка методов твердофазной технологии создания и обработки углеродонаполненных полимерных материалов с заданными физико-механическими свойствами» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

1. ПОЛИМЕРЫ – ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ [1 – 7]

1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИМЕРАХ

Полимеры (высокомолекулярные соединения) – сложные вещества с большой молекулярной массой (от нескольких тысяч до нескольких миллионов), молекулы которых – макромолекулы, состоят из многочисленных одинаковых или различных звеньев, соединённых между собой химическими связями.

При таких больших размерах макромолекул свойства полимера определяются не только химическим составом этих молекул, но и их взаимным расположением и строением.

К полимерам относятся многочисленные природные соединения: белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, крахмал, каучук и другие органические вещества, а также соединения, синтезированные человеком – полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, капрон, лавсан и др.

Термин «полимерия» был введён в науку И. Берцелиусом в 1833 г. для обозначения особого вида изомерии, при которой вещества (полимеры), имеющие одинаковый состав, обладают различной молекулярной массой, например этилен и бутилен, кислород и озон. Такое содержание термина не соответствует современным представлениям о полимерах. «Истинные» полимеры к тому времени ещё не были известны.

Химия полимеров как наука возникла в связи с созданием А.М. Бутлеровым теории химического строения. А.М. Бутлеров изучал связь между строением и относительной устойчивостью молекул, проявляющейся в реакциях полимеризации. Дальнейшее своё развитие она получила главным образом благодаря интенсивным поискам способов синтеза каучука.

С начала 20-х годов XX века развиваются и теоретические представления о строении полимеров. Вначале предполагалось, что такие биополимеры, как целлюлоза, крахмал, каучук, белки, а также некоторые синтетические полимеры, сходные с ними по свойствам (например, полиизопрен), состоят из малых молекул, обладающих необычной способностью ассоциировать в растворе в комплексы коллоидной природы благодаря нековалентным связям (теория «малых блоков»).

Автором принципиально нового представления о полимерах был немецкий химик Г. Штаудингер. Он показал, что полимеры представляют собой соединения, состоящие из больших молекул, атомы которых связаны между собой ковалентными связями. Для описания

таких молекул ввёл в науку понятие «макромолекула». Выдвинул теорию цепного строения макромолекул, которую в дальнейшем дополнил понятиями разветвлённой макромолекулы и трёхмерной полимерной сетки.

1.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Мономер – низкомолекулярное соединение (вещество), из которого в результате химической реакции полимеризации или поликонденсации образуется полимер. Подавляющее большинство мономеров, участвующих в полимеризации, принадлежит к одному из следующих двух классов: 1) соединения, полимеризующиеся вследствие раскрытия кратных связей $C = C$, $C \equiv C$, $C = O$, $C \equiv N$ и др. (олефины, диеновые и ацетиленовые углеводороды, альдегиды, нитрилы и др.); 2) соединения, полимеризующиеся вследствие раскрытия циклических группировок, например оксиды олефинов, лактамы, лактоны.

Мономерами для поликонденсации могут быть любые соединения, содержащие в молекулах не менее двух реагирующих (функциональных) групп, например диамины, дикарбоновые кислоты, аминокислоты, гликоли. При этом из бифункциональных соединений образуются линейные полимеры, из соединений с функциональностью больше двух – разветвлённые и пространственные (сетчатые) полимеры.

Примеры мономеров: этилен, пропилен, стирол, бутадиев, капролоктам.

Степень (коэффициент) полимеризации (поликонденсации) – число повторяющихся звеньев в макромолекуле.

Степень полимеризации в полимерах может быть от нескольких единиц до сотен тысяч и даже миллионов.

Зная степень полимеризации, можно определить молекулярную массу макромолекулы полимера:

$$M_m = nM_3, \quad (1.1)$$

где M_m – молекулярная масса макромолекулы; M_3 – молекулярная масса структурного (мономерного) звена; n – степень полимеризации.

Структурное звено – группа атомов, многократно повторяющаяся в макромолекуле полимера.

Примеры структурных звеньев: полиэтилен CH_2 ; полистирол $CH_2-CH-C_6H_5$.

Мономерное звено – структурное звено, соответствующее строению молекулы мономера.

Примеры мономерных звеньев: полиэтилен CH_2-CH_2 ; полистирол $CH_2-CH-C_6H_5$.

Конфигурация и конформация макромолекул. Конфигурация – пространственное распределение атомов в макромолекуле, определяемое длинами соответствующих связей и значениями валентных углов. Конфигурация характеризует «химическую структуру» макромолекулы. Она не может быть изменена без хотя бы одной перестановки связи или углов, т.е. химической реакции.

Конформация представляет собой физическую характеристику макромолекулы, производную от конфигурации. Конформация – временное расположение в пространстве атомов и атомных групп, образующих макромолекулу. Определённой конфигурации соответствует набор конформаций макромолекулы, изменяющихся непрерывным или прерывным образом только за счёт внутреннего теплового движения.

Гибкость макромолекулы – способность обратимо (без разрыва химических связей) изменять свою форму. Причина гибкости – внутримолекулярное вращение по множеству σ -связей в цепной макромолекуле. В зависимости от условий и своего строения цепная макромолекула может принимать форму клубка, вытянутой цепи, спирали, складчатой ленты и т.п. Геометрическая форма макромолекул (линейная, разветвлённая или пространственная (сетчатая)) при этом не изменяется.

Особое свойство полимеров, обусловленное гибкостью макромолекулы, проявляется при его деформировании. В отсутствие внешних воздействий равновесным состоянием гибкой макромолекулы является форма рыхлого клубка (максимум энтропии). При деформации полимера макромолекулы распрямляются, а после снятия деформирующей нагрузки, стремясь к равновесному состоянию, они снова сворачиваются в клубок за счёт поворотов вокруг σ -связей в результате теплового движения. Таким образом, гибкость макромолекулы является причиной возникновения особого свойства полимеров – их *эластичности*, т.е. способности полимеров проявлять высокие обратимые деформации.

Различают термодинамическую и кинетическую гибкость.

Термодинамическая гибкость. Вращение звена вокруг ковалентной связи может быть представлено как его переход из одной потенциальной «ямы» в другую с преодолением энергетического барьера. Разница энергий между потенциальными «ямами» определяет термодинамическую гибкость макромолекулы, т.е. вероятность реализации той или иной конформации. Величина энергетического барьера характеризует кинетическую гибкость макромолекулы, т.е. скорость перехода из одной конформации в другую.

Если разность между минимумами потенциальной энергии $\Delta E < kT$ (kT – тепловая энергия), цепь статистически гибкая. Так как

соотношения *транс*- и *гаиш*-конформаций примерно одинаковы, то цепь выглядит, как статистический клубок. Когда ΔE уменьшается по сравнению с kT , гибкость растёт. Когда ΔE приближается по значению к kT , цепь локально становится жёсткой, но на больших масштабах всё равно будет выглядеть, как клубок.

Если игнорировать детали размером меньше некоторой характерной длины l_p , то макромолекула будет выглядеть, как непрерывная гибкая цепь (рис. 1.1). Параметр l_p – персистентная длина цепи. Для полиэтилена

$$l_p = l_0 \exp(\Delta E/kT), \quad (1.2)$$

где l_0 – величина в несколько ангстрем.

В персистентном механизме гибкости полимерной цепи поворотная изомеризация несущественна, и изменение конформации осуществляется за счёт деформации валентных углов.

Кинетическая гибкость. Как было сказано выше, соседние углеродные связи одна относительно другой могут занимать *транс*- или *гаиш*-положение. Время τ_p , которое требуется для перехода из одного энергетического состояния в другое, зависит от высоты энергетического барьера U , разделяющего эти состояния. Если U чуть больше kT – барьер не играет существенной роли и изомеризация (переход из *транс*-конформера в *гаиш*-конформер и обратно) происходит за время $\tau_0 \sim 10^{-11}$ с. В этом случае цепь динамически гибкая. Если $U \gg kT$, τ_p (время перехода) становится экспоненциально большим:

$$\tau_p = \tau_0 \exp(U/kT), \quad (1.3)$$

где τ_p – персистентное время; τ_0 – период колебания атомов в молекуле ($\sim 10^{-13}$ с).

Можно найти молекулы очень гибкие со статистической точки зрения (т.е. разность между *транс*-, *гаиш*-переходами $\ll kT$), имеющие высокий барьер вращения (например, макромолекулы с гибким остовом



Рис. 1.1. Макромолекула

и громоздкими боковыми группами). Такие молекулы имеют вид клубка, «замороженного» в одном конформационном состоянии.

Гибкость макромолекулы зависит от химической природы ковалентных связей основной цепи и характеристик боковых групп (размера, полярности и т.п.). На основании этих факторов полимеры делят на гибко- и жёсткоцепные.

Свободу внутримолекулярного вращения по σ -связям в цепных макромолекулах и, следовательно, степень их гибкости ограничивают внутри- и межмолекулярные взаимодействия (водородные связи, диполь-дипольные взаимодействия и т.п.), а также объёмные заместители (R).

Для полимера данной химической структуры гибкость определяется молекулярной массой и длиной макромолекул, возрастая по мере увеличения этих параметров.

Гибкоцепные полимеры (например, полиэтилен, полибутадиен, полиизопрен, поливинилхлорид) характеризуются широким набором возможных конформаций от свёрнутых до выпрямленных. Возможность перехода из одной конформации в другую определяет специфические свойства таких полимеров, в первую очередь, *высокоэластичность*, способность к ориентации и образованию надмолекулярных кристаллических структур.

Конформационный набор жёсткоцепных полимеров, к которым относятся, например, полиимиды и ароматические полиамиды, ограничен стержнеобразными конформациями, в результате чего эти полимеры легко формируют анизотропные как твёрдые, так и жидкие системы, а также жидкокристаллическое состояние.

Количественными характеристиками гибкости служат статистический сегмент и персистентная длина.

Статистический сегмент – это минимальный отрезок цепи, на протяжении которого положение в пространстве конечного звена перестаёт зависеть от положения начального. Персистентная длина – это минимальный отрезок цепи с постоянной кривизной, на протяжении которого угол между касательными к начальной и конечной точке становится равным 67° . Очевидно, что чем больше эти параметры, тем меньше гибкость макромолекулы. Как правило, статистический сегмент в два раза превышает персистентную длину.

Экспериментально величины статистического сегмента и персистентной длины макромолекулы определяют методами светорассеяния и вискозиметрии.

В живой природе именно за счёт гибкости биополимеров возникают такие структурные образования, как α -спирали в полипептидах, двойные спирали в нуклеиновых кислотах и т.д., которые лежат в основе жизнедеятельности растительных и животных организмов.

1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

По происхождению полимеры делятся на три группы: природные, искусственные и синтетические.

Природные образуются в результате жизнедеятельности растений и животных и содержатся в древесине, шерсти, коже. *Примеры природных полимеров*: протеин, целлюлоза, крахмал, шеллак, лигнин, латекс.

Искусственные полимеры получают путём обработки природных полимеров при их выделении, очистке, модификации, при этом структура основных цепей остаётся неизменной. *Примером искусственного полимера является* целлулоид, представляющий собой нитроцеллюлозу, пластифицированную камфорой для повышения эластичности.

Природные и искусственные полимеры сыграли большую роль в современной технике, а в некоторых областях остаются незаменимыми и до сих пор, например в целлюлозно-бумажной промышленности.

Синтетические полимеры получают в результате синтеза из низкомолекулярных веществ. Они не имеют аналогов в природе. *Примеры синтетических полимеров*: полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, фторопласт, капрон и др.

По химическому составу все полимеры подразделяются на органические, элементоорганические, неорганические.

Органические полимеры образованы с участием органических радикалов (CH_3 , C_6H_5 , CH_2). Это смолы и каучуки.

Элементоорганические полимеры содержат в основной цепи органических радикалов неорганические атомы (Si, Ti, Al), сочетающиеся с органическими радикалами. В природе их нет. Искусственно полученный представитель – кремнийорганические соединения.

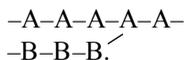
Неорганические полимеры состоят из оксидов Si, Al, Mg, Ca и др. Углеродный скелет отсутствует. К неорганическим полимерам относятся керамика, слюда, асбест.

По числу мономерных звеньев в цепи полимеры классифицируют на гомополимеры и сополимеры. Гомополимеры состоят из одинаковых звеньев (например, $-\text{A}-\text{A}-\text{A}-$), а сополимеры – из двух или более звеньев (например, $-\text{A}-\text{B}-\text{C}-$).

Сополимеры подразделяют на статистические $-\text{A}-\text{B}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-\text{B}-\text{B}-$ (имеют нерегулярное расположение звеньев) и чередующиеся $\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-$ (имеют регулярное расположение звеньев).

Различают блок-сополимеры и привитые сополимеры. Блок-сополимеры имеют длинные последовательности звеньев каждого типа $\sim\text{AAAAABBBBBBAAAAA}\sim$ и в названии указываются составляю-

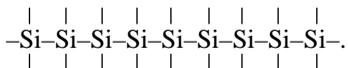
щие звенья [например, поли (стирол–блок–метилакрилат)]. Привитые сополимеры основную цепь имеют из звеньев одного мономера, а боковую – из звеньев другого мономера:



По составу главной цепи макромолекулы полимеры делятся на гомоцепные и гетероцепные. Гомоцепные полимеры имеют главную цепь, состоящую из одинаковых атомов. Если она состоит из атомов углерода, то такие полимеры называют карбоцепными (полиэтилен, полистирол и др.):



Если главная цепь состоит из атомов кремния, то полимеры называют кремнийцепными:



Гетероцепными называют полимеры, главная цепь которых состоит из разных атомов. К гетероцепным полимерам относятся простые эфиры, например полиэтиленгликоль:



По структуре макромолекулы полимеры делятся на линейные, разветвлённые, сетчатые или пространственные. Макромолекулы линейной структуры представляют собой совокупность мономеров, соединённых ковалентными связями в длинные цепи. Молекулы таких полимеров химически инертны по отношению друг к другу и связаны между собой лишь силами Ван-дер-Ваальса. При нагревании вязкость таких полимеров уменьшается и они способны обратимо переходить сначала в высокоэластическое, а затем и в вязкотекучее состояния. Поскольку единственным следствием нагрева является изменение пластичности, линейные полимеры называют термопластичными. Не следует думать, что термин «линейные» обозначает прямолинейные, наоборот, для них более характерна зубчатая или спиральная конфигурация, что придаёт таким полимерам механическую прочность. Термопластичные полимеры можно не только плавить, но и растворять, так как связи Ван-дер-Ваальса легко рвутся под действием реагентов.

Если в основной цепи макромолекулы возникают боковые ответвления – более короткие, чем основная цепь, но состоящие из повторяющихся мономерных звеньев, то такие структуры называют раз-

ветвлёнными (полимеры акриловой и метакриловой кислот, поливинилхлорида и др.). Возникновение боковых ответвлений цепи объясняется появлением свободных валентностей. Как правило, с повышением температуры полимеризации разветвлённость макромолекулярных цепей увеличивается.

Иногда боковые ответвления в макромолекулах расположены редко, имеют большую длину и состоят из звеньев, одинаковых со звеньями основной цепи. Такие полимеры называют привитыми полимерами. Прививка осуществляется к макромолекуле готового полимера. Однако прививка часто существенно отличается по характеру звеньев от структуры исходного полимера. В этом случае полимеры называют привитыми сополимерами.

Разветвлённые (привитые) полимеры более прочны, чем линейные. Контролируемое разветвление цепей служит одним из основных промышленных методов модификации свойств термопластичных полимеров.

Цепи макромолекул в пространственных полимерах связаны между собой силами основных валентностей с помощью поперечных мостиков, образованных атомами или группами атомов. Даже при редком расположении полимерных связей эти полимеры неспособны растворяться в органических растворителях, но набухают в них. Значительно меньше и пластичность таких полимеров при повышенной температуре по сравнению с пластичностью линейных полимеров. Эти полимеры носят название сетчатых полимеров в отличие от трёхмерных полимеров с частым расположением большого количества поперечных мостиков. Различие между сетчатыми и трёхмерными полимерами в основном сводится к плотности сшивок.

Сетчатая структура характерна тем, что цепи связаны друг с другом, а это сильно ограничивает движение и приводит к изменению как

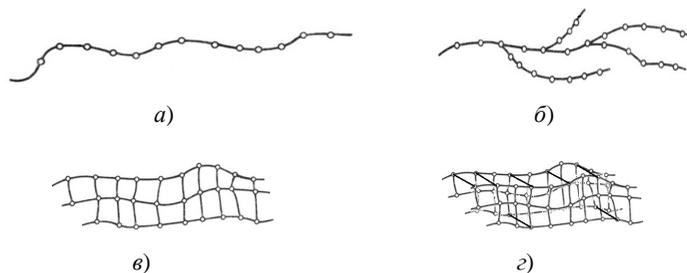
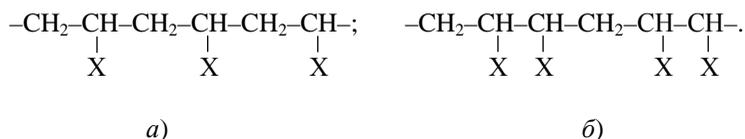


Рис. 1.2. Химические структуры полимеров:
a – линейная; *b* – разветвлённая; *c* – сетчатая; *d* – пространственная

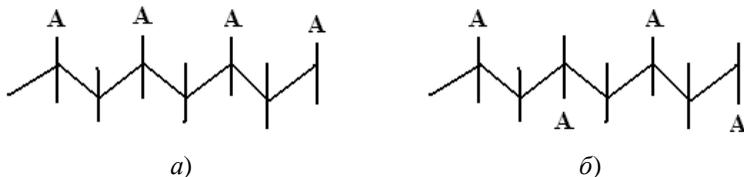
механических, так и химических свойств. Обычная резина мягка, но при вулканизации серой образуются ковалентные связи типа S–O, и прочность растёт. Полимер может приобрести сетчатую структуру и спонтанно, например под действием света и кислорода, произойдёт старение с потерей эластичности и работоспособности. Наконец, если молекулы полимера содержат реакционноспособные группы, то при нагревании они соединяются множеством поперечных прочных связей, полимер оказывается сшитым, т.е. приобретает пространственную структуру. Таким образом, нагрев вызывает реакции, резко и необратимо изменяющие свойства материала, который приобретает прочность и высокую вязкость, становится нерастворимым и неплавким. Вследствие большой реакционной способности молекул, проявляющейся при повышении температуры, такие полимеры называют *терморективными*. Нетрудно представить, что их молекулы активны не только по отношению друг к другу, но и к поверхностям инородных тел. Поэтому терморективные полимеры, в отличие от термопластичных, обладают высокой адгезионной способностью даже при низких температурах, что позволяет использовать их в качестве защитных покрытий, клеев и связующего компонента в композиционных материалах.

Полимеры бывают *регулярного* и *нерегулярного* строения. Если в цепи полимера наблюдается монотонное чередование звеньев, т.е. соблюдается дальний порядок звеньев по цепи, то полимер построен регулярно. Нарушение этого порядка ведёт к нерегулярности строения цепи полимера. Различают *структурную регулярность* и *стереорегулярность*. Структурная регулярность имеет место у полимеров, все звенья и все заместители которых расположены в пространстве в определённом порядке. Например, если звено полимера содержит заместитель (X), то возможны следующие варианты присоединения звеньев друг к другу, обеспечивающие структурную регулярность или нерегулярность цепи:



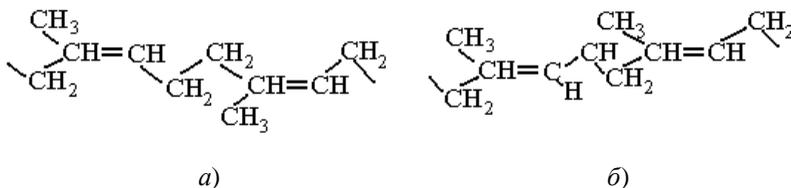
Вариант (а) называют «голова к хвосту», а вариант (б) – «голова к голове». Если звенья вдоль цепи соединены друг с другом только определённым образом (или а, или б), то полимер является структурно-регулярным, если же соединение звеньев произвольное, то полимер – нерегулярный.

Стереорегулярными называют полимеры, у которых все заместители расположены в пространстве определённым образом. Например, в полимерной цепи возможна *ld*-оптическая изомерия, обусловленная наличием асимметрических (хиральных) атомов углерода. Возможно существование регулярных изотактических (*a*) и синдиотактических (*б*) полимеров:



Если же расположение заместителей произвольное, то полимер является нерегулярным, такие полимеры называют атактическими.

Другой случай стереорегулярности – существование *цис*- (*a*) и *транс*-полимеров (*б*) (заместитель группа CH_3):



Если все заместители вдоль цепи расположены в *цис*-положении или в *транс*-положении, то полимер имеет стереорегулярное строение, если же положение заместителей произвольное, то полимер – нерегулярный.

Структура макромолекул определяется способом производства полимера. При обработке полимеров (нагрев, растворение и т.д.) структура макромолекул почти не изменяется, и нельзя, например, нерегулярный полимер сделать регулярным.

В зависимости от способов получения все высокомолекулярные вещества (полимеры) подразделены на 4 класса: А, Б, В и Г. Полимеры класса А получают полимеризацией, класса Б – поликонденсацией, класса В – модификацией природных полимеров, класса Г – деструктивной и простой перегонкой находящихся в природных условиях органических веществ.

Высокомолекулярные вещества класса Г – это природные и нефтяные битумы, каменноугольные или торфяные дёгти, пеки и масла.

Они являются сложной смесью высокомолекулярных соединений. Поэтому в настоящем пособии вещества класса Г не рассматриваются.

Полимеры класса В имеют сравнительно ограниченное применение для изготовления строительных пластмасс в силу ряда отрицательных свойств. Особую группу составляют полимеры, получаемые методом химической модификации природных полимеров (целлюлоза, казеин, каучуки, растительные масла) для улучшения их свойств. Под модификацией в данном случае понимают целенаправленное изменение структуры полимера путём изменения состава его функциональных групп, образования дополнительных боковых цепей и сшивок, изменения полярности и фазового состава. Практически этот метод получения полимеров используется при переработке целлюлозы (получение нитроцеллюлозы и карбоксиметилцеллюлозы) и растительных масел (олифы).

Большой интерес представляют два основных класса синтетических полимерных веществ – А и Б, на использовании которых базируется современное производство пластических масс. Эти два ведущих класса синтетических полимеров обладают большим разнообразием технических свойств, чрезвычайно ценных для их строительного применения, и имеют практически неограниченную сырьевую базу для их производства.

В зависимости от своей конечной формы и назначения полимеры можно классифицировать на пластики, эластомеры, волокна и жидкие смолы. Если полимер под действием давления и температуры принимает жёсткую и прочную форму изделия, его называют пластиком. Типичными примерами являются полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат (плексиглас).

Эластомерами называют полимеры, полученные после вулканизации каучуковых продуктов и обладающие хорошей деформируемостью и высокой прочностью. Типичные примеры эластомеров – натуральный, синтетический и силиконовый каучуки.

Полимеры превращают в «волокна» вытяжкой в нитеподобные материалы, длина которых в 1000 раз превышает их диаметр. Типичным примером является лавсан.

Полимеры, используемые в качестве адгезивов, герметиков, уплотнителей и пр. в жидкой форме, называют жидкими смолами, например промышленные эпоксидные адгезивы и полисульфидные уплотнители.

1.4. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ

По характеру структуры полимеры делят на кристаллические – с дальним порядком расположения молекул и аморфные, имеющие лишь ближний порядок в расположении атомов и молекул.

Молекулярная структура (химический состав и последовательность соединения атомов в молекуле) не определяет однозначно поведение полимерного материала. Свойства полимера зависят также от его надмолекулярной структуры – способа упаковки макромолекул в пространственно выделенных элементах. Размеры, форма таких элементов и их взаимное расположение в материале определяют надмолекулярную структуру полимера и его свойства.

Структура аморфных полимеров. Структура аморфных полимеров первоначально описывалась моделью Вайнштейна, схематически представленной на рис. 1.3.

Согласно этой модели, аморфный полимер состоит из участков размером $20...40 \text{ \AA}$ с почти правильной (параллельной) укладкой макромолекул.

Позднее на основании электронно-микроскопических исследований была создана модель аморфных полимеров Иеха. Согласно этой модели, аморфный полимер – это совокупность доменов (кластеров) диаметром $40...100 \text{ \AA}$, в центре которых находятся наиболее упорядоченные области $20...40 \text{ \AA}$; пограничные области протяженностью $10...20 \text{ \AA}$ содержат концы полимерных цепей, складки и петли. Пространство между доменами ($10...50 \text{ \AA}$) заполнено проходными цепями (т.е. участками макромолекул, принадлежащих одновременно двум или более доменам) и клубками макромолекул.

Между описанными моделями имеется определённое сходство. И в первой и во второй моделях структурная организация аморфных полимеров имеет два основных признака: 1 – наличие упорядоченных областей, чередующихся с областями беспорядка и 2 – малые размеры упорядоченных участков.

Структура кристаллических полимеров. Кристаллическое состояние получается в процессе кристаллизации жидкого полимера (раствора или расплава), макромолекулы которого имеют *регулярное строение*. Такие полимеры называют *кристаллизующимися* (т.е. они могут легко кристаллизоваться). Все звенья и все заместители в таком полимере расположены в пространстве в определённом порядке. Кристаллические полимеры обычно содержат как кристаллическую, так и аморфную фазы. Многие свойства полимеров зависят от соотношения аморфной и кристаллической фаз – *степени кристалличности*.



Рис. 1.3. Модель Вайнштейна структуры аморфного полимера

Согласно проведённым исследованиям, основным признаком структурной организации кристаллических полимеров являются *пластинчатые монокристаллы – ламели*, в которых макромолекулы укладываются перпендикулярно широкой плоскости кристаллов. Толщина ламели обычно составляет 100...150 Å, а ширина и длина могут достигать нескольких микрометров.

Длина кристаллизующейся макромолекулы намного превышает толщину ламели и, чтобы уложиться в кристалл, макромолекула должна многократно сложиться. В зависимости от температуры, концентрации полимера и природы растворителя (при кристаллизации из раствора), молекулярной массы полимера складывание макромолекул происходит по-разному (рис. 1.4).

При регулярном складывании (*а*) цепь макромолекулы после выхода из ламели сразу же возвращается обратно в соседнее положение, образуя на поверхности правильную петлю, содержащую 5–6 атомов цепи. В этом случае растут идеальные (совершенные) монокристаллы (*в*).

Однако в реальных кристаллах складывание макромолекулы в ламелях происходит нерегулярно (*б*, *г*): на поверхности ламели образуются петли различной длины, возвращение молекулы в ламель происходит в любой её точке (даже на других гранях). Часть макромолекул вообще не возвращается в ламель, а составляет аморфную фазу на её поверхности или переходит в соседние ламели, соединяя их между собой связками – *проходными цепями*. Связь между ламелями может осуществляться и за счёт зацепления двух петель от разных ламелей.

Кристаллизация полимеров в условиях, близких к равновесным, или в условиях, когда складывание цепей подавляется, приводит к формированию монокристаллов, построенных из выпрямленных цепей – *пакетных кристаллов*. В них макромолекулы уложены «как карандаши в коробке».

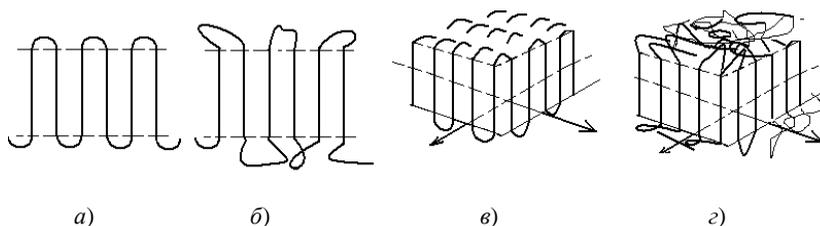


Рис. 1.4. Складывание макромолекул в ламелях:

а, в – регулярное; б, г – нерегулярное

В *глобулярных монокристаллах* узлы решётки образуются отдельными макромолекулами в свёрнутых конформациях – *глобулами*. Обязательным условием кристаллизации таких структур является одинаковый размер свёрнутых молекул. По этой причине формирование глобулярных кристаллов характерно только для биополимеров, которые как раз и отличаются монодисперсностью. Примером глобулярных монокристаллов может служить вирус табачной мозаики.

1.5. ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ АМОРФНОГО ПОЛИМЕРА

Твёрдому агрегатному состоянию полимера могут соответствовать два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное. Кристаллическое состояние получается в процессе кристаллизации *регулярного* полимера. При охлаждении же расплавленных полимеров, макромолекулы которых имеют нерегулярное строение (некристаллизующиеся полимеры), образуется твёрдое аморфное состояние, которое называют *стеклообразным состоянием полимера*. Находясь в нём, полимер напоминает по виду и свойствам обычное силикатное (оконное) стекло: отсюда и название – *органическое стекло*.

Стеклообразное состояние является единственно возможным твердым состоянием для некристаллизующихся полимеров. Процесс стеклования происходит не при строго определённой температуре (как кристаллизация), а в некоторой температурной области, охватывающей диапазон в $5...10$ °С. В ней у полимера постепенно теряются свойства, характерные для жидкого состояния, и приобретаются свойства твёрдого тела. Среднюю температуру этой области называют *температурой стеклования* $T_{ст}$.

Процесс кристаллизации полимеров должен происходить очень медленно, так как требуется определённое время для укладки макромолекул в ту или иную кристаллическую решётку. Если *кристаллизующийся полимер* охлаждать быстро, то он не успевает закристаллизоваться и переохлаждается. При дальнейшем охлаждении такой полимер также переходит в стеклообразное состояние, при этом $T_{ст} < T_{кр}$, где $T_{кр}$ – температура кристаллизации.

У полимера в стеклообразном состоянии возможны лишь колебательные движения атомов, входящих в состав цепи (валентные и деформационные). Вращение звеньев и перемещение цепей как единого целого отсутствуют.

При нагревании полимера выше $T_{ст}$ начинает проявляться внутреннее вращение звеньев вокруг С–С-связей, цепи макромолекул приобретают способность под действием теплового движения или внеш-

ней нагрузки скручиваться и раскручиваться (менять свои конформации). Такое состояние аморфного полимера называют *высокоэластическим*. Полимеры в высокоэластическом состоянии (каучуки, эластомеры) способны к очень большим (до 700%) обратимым деформациям под действием относительно небольших нагрузок – *высокоэластическим деформациям*.

При дальнейшем нагревании линейного полимера (цепи такого полимера не «сшиты» поперечными связями – сеткой) реализуется подвижность цепей как единого целого. Макромолекулы приобретают способность при действии самой малой нагрузки перемещаться друг относительно друга, т.е. течь. Полимер переходит в *вязкотекучее состояние*. Такой переход осуществляется в некоторой области температур, среднюю температуру которой называют *температурой текучести* T_T .

Указанные три состояния аморфных полимеров называют физическими состояниями. Они отличаются друг от друга не характером взаимного расположения макромолекул (структурой), как отличаются друг от друга фазовые состояния, а лишь характером теплового движения частиц, составляющих полимер: атомов, звеньев, макромолекул. В стеклообразном состоянии возможны лишь колебательные движения атомов. В высокоэластическом состоянии, наряду с колебаниями, становится возможным и вращение звеньев вокруг σ -связей. И, наконец, в вязкотекучем состоянии реализуется возможность перемещения макромолекул относительно друг друга.

Для аморфных линейных полимеров с высокой молекулярной массой термомеханическая кривая имеет три участка, соответствующие трём физическим состояниям (рис. 1.5).

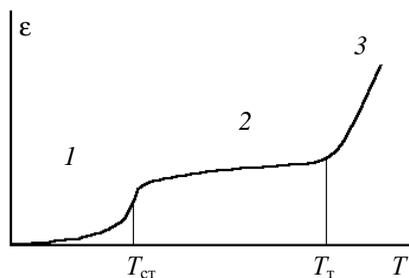


Рис. 1.5. Термомеханическая кривая аморфного линейного полимера

Первый участок (1) соответствует стеклообразному состоянию, для которого характерны малые деформации (ϵ), второй (2) – высокоэластическому состоянию с большими обратимыми деформациями. На эти деформации накладывается (при длительном действии нагрузки) деформация течения, которая с повышением температуры увеличивается. При достаточно высоких температурах перемещения цепей как единого целого настолько облегчаются, что наступает истинное течение полимера. Полимер переходит в вязкотекучее состояние. Этот переход сопровождается резким увеличением деформации (участок 3).

Температуры $T_{ст}$ и T_t соответствуют средним значениям интервалов температуры, при которых происходит переход от одного физического состояния полимера в другое.

В зависимости от свободного объёма полимерное вещество находится в одном из физических состояний: стеклообразном, высокоэластическом, вязкотекучем. Переходы из одного состояния в другое происходят без выделения или поглощения теплоты.

Ниже $T_{ст}$ межмолекулярное притяжение исключает повороты вокруг связей, однако оно недостаточно сильно, чтобы исключить такие повороты под действием внешней нагрузки.

Полимеры под нагрузкой проявляют низкую жёсткость и ползучесть. Низкая жёсткость является результатом обратимых поворотов вокруг связей и искажений углов между связями при кратковременном действии нагрузки. При длительном действии нагрузки деформация, по сути, является результатом необратимых поворотов вокруг связей и называется вынужденной высокоэластической деформацией. Вытянутые молекулы представляют одну из разновидностей неравновесных структур.

Надмолекулярные структуры термопластов ниже $T_{ст}$ зависят от условий обработки и охлаждения материала и обычно оказываются неравновесными. Сохранение неравновесных структур в изделиях является характерной особенностью термопластов. Получение одно- или двухосной ориентации в полимерных плёнках используют для повышения прочности; полимерные волокна с ориентированной структурой образуют важную группу высокопрочных волокон.

Переход неравновесных структур в равновесные сопровождается короблением и усадкой изделий во время эксплуатации. Для уменьшения этого недостатка используют термическую стабилизацию – *отжиг* при температурах, превышающих максимальные температуры эксплуатации.

Надмолекулярные структуры, в которых растягивающие напряжения от внешней нагрузки действуют вдоль валентных связей, отличаются большой жёсткостью. Подобные структуры образуются после очень большой вытяжки полимерных волокон.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятия «полимер»?
2. Что характеризует степень полимеризации?
3. Отличие мономеров для полимеризации от мономеров для поликонденсации.
4. Чём обусловлена гибкость макромолекулы?
5. В чём состоит особенность искусственных полимеров?
6. Чём отличаются атактические, изотактические и синдиотактические полимеры?
7. Особенности термопластичных и термореактивных полимеров.
8. Модели структуры аморфных полимеров.
9. Структуры кристаллизующихся полимеров.
10. Физические состояния полимеров.

2. КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ [8 – 10]

2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Композиционными материалами (КМ) называются материалы, составленные из двух или более компонентов и имеющие выраженную границу раздела между ними.

Компонент, содержание которого в композиционном материале больше, называется *основой* или *матрицей*. Компонент или компоненты, распределённые в матрице, называются *наполнителем* или наполнителями.

Матрица в КМ обеспечивает монолитность материала, передачу и распределение напряжения в наполнителе, определяет тепло-, влаго-, огне- и химстойкость материала.

Наполнитель в КМ выполняет армирующую роль и воспринимает основную долю нагрузки материала.

Композиционные материалы относятся к классу конструкционных материалов.

Конструкционными материалами называются материалы, предназначенные для изготовления деталей и узлов механизмов машин, конструкций, зданий и сооружений, упаковки и т.п., способные нести механическую (статическую или динамическую) нагрузку, отвечая при этом определённым требованиям к величине нагрузки, длительности её воздействия, к величине деформации, теплостойкости и др.

Все конструкционные материалы делятся на три типа:

1. Металлические конструкционные материалы – сплавы на основе железа, никеля, меди, алюминия, магния, титана, молибдена, вольфрама, ниобия и др.

2. Неметаллические конструкционные материалы – пластические массы, керамика, огнеупоры, стекло, резина, древесина, бетоны, некоторые горные породы.

3. Композиционные конструкционные материалы.

Металлические и неметаллические КМ в большинстве своём являются композиционными материалами.

2.2. КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В зависимости от типа матрицы композиционные материалы подразделяются на:

1. Полимерные КМ.

2. Металлические КМ – матрица на основе сплавов алюминия, магния, меди и других материалов, армированная борными, углеродными или карбид кремневыми волокнами, а также стальной, молибденовой или вольфрамовой проволокой.

3. Углеродные КМ – матрица на основе углерода, армированного углеродными волокнами, так называемые углерод-углеродные КМ.

4. Керамические КМ – матрица на основе керамики, армированная углеродными, карбидкремневыми волокнами и другими жаростойкими волокнами.

5. Комбинированные (полиматричные) материалы, имеющие две или более матриц.

Наполнителем в композиционном материале может быть твёрдое, жидкое или газообразное вещество неорганического (минерального), органического (растительного, животного) или искусственного (синтетического) происхождения.

Наибольшее распространение получили композиционные материалы с твёрдым наполнителем.

В качестве твёрдого наполнителя в композиционном материале используются:

1. Тонкодисперсные частицы (порошковый наполнитель).

2. Волокна, в том числе и нитевидные кристаллы (волокнистый наполнитель).

3. Плёнки, пластинки (слоистый наполнитель).

4. Комбинации наполнителей различной природы (гибридные композиционные материалы).

Путём подбора состава и свойств наполнителя и матрицы (связующего), их соотношения, ориентации наполнителя можно получать материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств.

Наибольшее распространение в качестве упаковочного материала получили полимерные композиционные материалы.

2.3. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Матрица в полимерных КМ может быть на основе термореактивных (эпоксидных, полиэфирных, фенолоформальдегидных и др.) или термопластичных (полиэтилен, полипропилен, полиметилметакрилат и др.) полимерных материалов. В качестве наполнителя могут использоваться порошкообразные, волокнистые или листовые материалы.

Полимерную композицию, содержащую наполнитель в виде тонкодисперсных частиц, называют премиксом, или полимерным компандом. Композиции, наполненные непрерывными волокнами, тканью, бумагой или другими волокнистыми материалами, принято называть препрегами.

Полимерный композиционный материал при формовании изделий находится в вязкотекучем или вязкотекучем и частично высокоэластическом состоянии, а при эксплуатации – в стеклообразном или частично кристаллическом состоянии.

В зависимости от характера процессов, приводящих к фиксации формы получаемых изделий, полимерные композиционные материалы делят на термопластичные (термопласты) и термореактивные (реактопласты).

Есть принципиальная разница между полимером и полимерным материалом. Для того чтобы полимер стал материалом, в большинстве случаев в него необходимо вводить различные химические добавки, улучшающие его химические свойства, термо- и светостабильность, атмосферо- и погодоустойчивость, водостойкость. Как правило, в большинство полимерных материалов вводят наполнители – вещества неорганической природы.

В общем виде структуру полимерного композиционного материала можно представить состоящей из одной непрерывной полимерной фазы (матрицы) и одной или более дисперсных фаз (наполнителя), определённым образом распределённых в матрице.

Таким образом, принцип получения КМ заключается в создании заранее заданной комбинации двух различных фаз (наполнителя и матрицы) с помощью тех или иных технологических приёмов.

2.4. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Полимеры и КМ на их основе относятся к особому классу, особому состоянию вещества, получившему название *Soft matter* – мягкая материя. К таким веществам обычно относят полимеры, коллоиды, жидкие кристаллы, гели и т.д. В чём же их отличие от «обычных» твёрдых тел? Если в кристаллическом или аморфном твёрдом теле энергия взаимодействия между составляющими его атомами или молекулами, связанными ковалентными связями, намного превышает тепловую энергию, $U \gg kT$, то для *Soft matter* $U \approx kT$. Для полимеров это энергия взаимодействия макромолекул, межцепные взаимодействия. Следствием этого оказывается то, что силы, связывающие молекулы, малы и конфигурация молекулярных и мезоскопических структур легко изменяется под воздействием внешних сил. Так же легко при внешнем воздействии изменяются физические свойства таких веществ. Таким образом, одной из характерных особенностей материалов *Soft matter* являются их выраженные сенсорные свойства. Что касается собственно полимеров, то для них характерны:

- относительно слабые межмолекулярные взаимодействия;
- разнообразии типов связей;
- широкое распределение размеров и формы молекул;
- множественность типов химической структуры;
- флуктуации конформаций и координат молекул;
- наличие растворителей, разбавителей, наполнителей;
- зацепления;
- множество степеней свободы;
- иерархичность архитектуры / структуры на разных масштабных уровнях.

В обычных материалах неоднородность проявляется на атомных размерах, и физика явлений имеет квантово-механическую природу. Говоря об искусственных средах – полимерных КМ, имеются в виду смеси, составленные из таких обычных веществ и имеющие как регулярную, так и случайную, неупорядоченную структуру. Основное внимание будет сосредоточено на явлениях, связанных с такой вторичной неоднородностью. Это означает, что масштаб неоднородности искусственных сред достаточно велик для того, чтобы в каждой точке выполнялись обычные локальные материальные уравнения, свойственные веществу, заполняющему объём вокруг этой точки.

Хотя большинство результатов верно и для случая плавного изменения материальных параметров, будет подразумеваться простейшая модель композиционного материала – матрицы, наполненной какими-либо включениями.

2.5. СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

При изготовлении КМ конструкционного назначения основной целью наполнения является получение усиленного полимерного материала, т.е. материала с улучшенным комплексом физико-механических свойств. Достигается это как введением волокнистых армирующих наполнителей, так и тонкодисперсных наполнителей, рубленого стекловолокна, аэросила и др. При создании КМ со специальными свойствами наполнители, как правило, вводятся для того, чтобы придать материалу не механические, а желаемые электрофизические, термические, сенсорные и другие свойства. При этом частицы наполнителя тем или иным способом распределяются в полимерной матрице.

По характеру распределения компонентов композиты можно разделить:

- на матричные системы;
- статистические смеси;
- структурированные композиции.

На рисунке 2.1 изображены типичные структуры композитов и распределение наполнителя в матрице.

В матричных (регулярных) системах частицы наполнителя располагаются в узлах регулярной решётки (*a*). В статистических системах компоненты распределены хаотично и не образуют регулярных структур (*б*). К структурированным композитам относят системы, в которых компоненты образуют цепочечные, плоские или объёмные структуры (*в*, *г*).

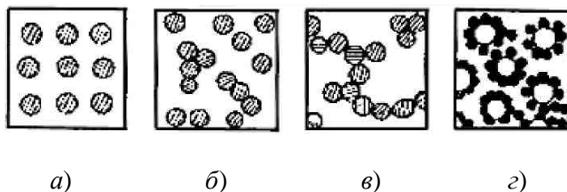


Рис. 2.1. Структуры композитов и распределение наполнителей в матрице

2.6. ТОПОЛОГИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ (КОМПОЗИТОВ)

Под топологией КМ понимается форма частиц дисперсной фазы, их размеры, а также распределение дисперсной фазы по объёму дисперсионной среды. Сюда также входят размер включений, расстояние между ними, координаты центров включений, угол ориентации в пространстве неизомерных включений (т.е. включений, размер которых в одном либо двух выделенных направлениях намного превышает размер в других направлениях, например волокна, пластины).

КМ на основе одноосно-ориентированных непрерывных волокон или тканей (рис. 2.2) легко поддаются анализу. В направлении вдоль волокон (в плоскости слоёв ткани) электропроводность КМ $\sigma_{\text{eff},1} \leq p\sigma_f + (1-p) < \sigma_t$ (верхняя граница Винера), в перпендикулярном направлении $1/\sigma_{\text{eff},2} \leq p/\sigma_f + (1-p)/\sigma_t$ (нижняя граница Винера). Здесь σ_f и σ_t – электропроводность наполнителя и матрицы, p – объёмная доля наполнителя. Эти выражения имеют общий характер, поскольку соответствуют эффективной проводимости двухфазной системы при последовательном и параллельном действии фаз и являясь оптимальными при условии, что известны лишь объёмные доли каждой фазы. Нетрудно показать, что для слоистых композиционных материалов продольная проводимость σ_1 всегда выше, чем проводимость σ_3 в направлении, перпендикулярном слоям. Действительно, для пачки слоёв толщиной d_i и проводимостью σ_i продольная проводимость равна $\sigma_1 = \sum d_i \sigma_i$, а поперечная проводимость $1/\sigma_3 = \sum d_i / \sigma_i$. Средняя продольная проводимость $\sigma_{\text{eff},1} = \sigma_1 / \sum d_i$. Средняя поперечная проводимость $\sigma_{\text{eff},3} = \sum d_i / \sigma_3$. Используя неравенство Коши–Буняковского, получаем, что $\sigma_{\text{eff},3} < \sigma_{\text{eff},1}$.

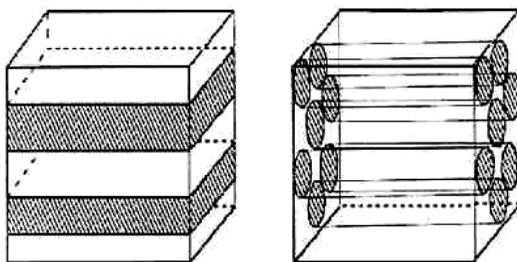


Рис. 2.2. Микрогеометрия укладки наполнителя параллельными слоями (слева), определяется верхней границей Винера; перпендикулярными слоями (справа) – нижней границей Винера

Верхняя и нижняя границы Винера определяют область значений электропроводности КМ при данном соотношении параметров матрицы и наполнителя независимо от формы частиц и способа приготовления КМ. В действительности границы Винера дают слишком грубую оценку проводимости, так как не учитывают топологии композита, контактов между частицами наполнителя и другие факторы, но позволяют оценить диапазон изменения проводимости и других транспортных характеристик (например, теплопроводности) для конкретной пары компонентов КМ.

Некоторые топологические характеристики ряда часто встречающихся структур композиционных материалов приведены в табл. 2.1.

2.1. Геометрическая структура гетерогенных систем

Геометрическая характеристика	Характеристика направленности	Характеристика размерности
Регулярные структуры		
Параллельные слои	Анизотропия сильная	Двумерная
Параллельные волокна в матрице	Анизотропия сильная	Одномерная
Шаровые включения в матрице	Анизотропия слабая	Трёхмерная
Взаимопроникающие каркасы	Анизотропия слабая	Трёхмерная
Нерегулярные структуры		
Хаотически ориентированные волокна в матрице	Изотропия	Трёхмерная
Хаотически ориентированные контактирующие волокна	Изотропия	Трёхмерная
Преимущественно ориентированные волокна в матрице	Анизотропия	Трёхмерная
Случайно расположенные шаровые включения в матрице	Изотропия	Трёхмерная
Статистическая смесь изомерных полиэдров	Изотропия	Трёхмерная

2.7. НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

При изготовлении КМ конструкционного назначения основной целью наполнения является получение усиленного полимерного материала, т.е. материала с улучшенным комплексом физико-механических свойств. Достигается это как введением волокнистых армирующих наполнителей, так и тонкодисперсных наполнителей, рубленого стекловолокна, аэросила и др.

При создании КМ со специальными свойствами наполнители, как правило, вводятся для того, чтобы придать материалу не механические, а другие, например, электрофизические свойства.

Первыми проводящими полимерными материалами были наполненные графитом или техническим углеродом композиции на основе фенолформальдегидных и некоторых других терморезистивных смол, использовавшиеся для изготовления резисторов. Вслед за ними появились наполненные техническим углеродом проводящие эластомеры, вначале на основе натурального, а затем - синтетического каучуков. В настоящее время для придания полимерным материалам специальных электрофизических свойств используется целая гамма наполнителей различной природы, как дисперсных, так и волокнистых.

Дисперсные наполнители. К дисперсным наполнителям, используемым для придания материалу специальных электрофизических свойств, относятся сажа, графит, порошки металлов, рубленые волокна для электропроводящих, порошки металлов и ферриты для магнитных КМ, порошки сегнетоэлектриков (например, титанат бария) для сегнетоэлектрических КМ. Ещё одной группой дисперсных наполнителей, которые всё чаще используются в настоящее время, являются полимеры в форме дисперсных частиц.

Порошки металлов. При введении в полимер порошков металлов (Cu, Al, Ni, Zn, Au, Ag) достаточно высокая электропроводность достигается только при их высоких концентрациях, поскольку на поверхности частиц многих из доступных металлов в большинстве случаев присутствует окисная плёнка, препятствующая переносу носителей между частицами наполнителя. Кроме того, плотность металла намного превышает плотность полимера, что сильно утяжеляет композит. Всё это привело к тому, что данный тип наполнителя используют лишь в отдельных случаях, например для придания КМ магнитных свойств, а также в электропроводящих клеях, применяемых в электронной промышленности с целью избежать пайки деталей. В последнем случае для достижения необходимых величин проводимости приходится использовать коллоидное серебро, причём в достаточно высо-

ких концентрациях (до 70% мас.), что ограничивает область применения таких клеев.

Использование специальных способов смешения или применение частиц металла необычной формы (в виде чешуек, лепестков, дендритов и т.д.) позволяет снизить их концентрацию, необходимую для достижения определённых уровней проводимости. Цены на порошки металлов зависят от типа металла, его химической чистоты, формы и размера частиц.

Графит. Известно, что кристаллическая решётка графита состоит из набора плоскостей, в каждой из которых углеродные атомы образуют сетку правильных шестиугольников со стороной 1,418 Å (рис. 2.3).

Расстояние между плоскостями сопряженных π -связей гораздо больше (3,35 Å), поэтому плоскости сравнительно слабо связаны друг с другом и графит легко расслаивается. Плотность графита составляет 2,0...2,1 г/см³. Электропроводность графита в плоскости слоёв носит металлический характер и достигает величины $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Электропроводность в направлении, перпендикулярном слоям, в сильной степени зависит от совершенства структуры монокристалла, наличия примесей и ряда других факторов. Величина анизотропии электропроводности колеблется в довольно широких пределах: от 250 до 10^4 . Используемый в качестве электропроводящего наполнителя природный графит имеет поликристаллическую структуру с большим содержанием аморфного углерода, поэтому электропроводность таких графитов невелика. Кроме того, частицы графита не обладают способностью

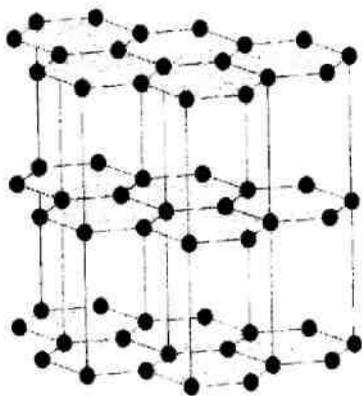


Рис. 2.3. Структура графита

образовывать цепочечные структуры, поэтому увеличение электропроводности композита достигается при введении больших концентраций наполнителя, что ухудшает физико-механические свойства материала. По этим причинам природный графит, хотя он и очень дешёвый (менее 0,5 долларов/кг), не рассматривался ранее в качестве перспективного электропроводящего наполнителя. Однако полученные в последнее время данные по новым способам наполнения могут изменить эту точку зрения.

В последнее время было обнаружено, что введение в графит сильных акцепторов электронов (SbF_5 , AsF_5), образующих так называемые интеркалированные, или слоистые, соединения графита, приводит к увеличению его электропроводности до величин, превышающих электропроводность лучшего из проводников – меди. Использование таких соединений в качестве электропроводящих наполнителей представляется для некоторых случаев чрезвычайно интересным.

Технический углерод (сажа). Наиболее широко используемым электропроводящим наполнителем является сажа (технический углерод). Рентгенографические исследования частиц сажи показали, что они состоят из отдельных небольших кристаллических ячеек, построенных по типу графита. Расположение углеродных атомов в слое такое же, как и в графите, а расстояние между слоями больше, чем в кристаллах графита. Места выхода торцов параллельных слоёв на поверхности частиц обладают повышенной энергией и, следовательно, большей адсорбционной способностью. Именно этим обусловлена способность частиц сажи образовывать цепочки и сетчатые структуры – это свойство называют «структурностью» сажи. Активные участки на её поверхности могут адсорбировать и посторонние компоненты (например, кислород); их наличие ухудшает «структурность» сажи. По этой причине электропроводность сажи обычно увеличивается с уменьшением концентрации летучих веществ. Другим фактором, определяющим проводимость сажи, является величина удельной поверхности, зависящая от размеров и пористости частиц.

Таким образом, эффективный в качестве электропроводящего наполнителя технической углерод – сажа должна обладать следующими характеристиками: большой удельной адсорбционной поверхностью, высокой пористостью и малым размером частиц, низким содержанием летучих примесей, высокой степенью структурности (рис. 2.4).

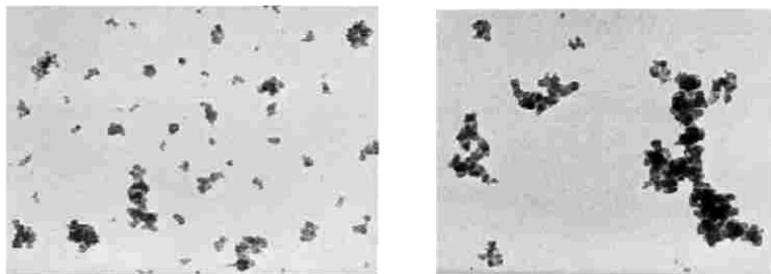


Рис. 2.4. Структуры сажи:
низкоструктурная – слева; высокоструктурная – справа

Выпускаемый в промышленности технический углерод имеет средний диаметр частиц от 10 до 300 нм. Плотность составляет величину $\sim 2 \text{ г/см}^3$, электропроводность разных сортов сажи колеблется в широких пределах. Самые распространённые марки имеют электропроводность от 1 до $100 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Цена сажи различных марок, используемых для электропроводящих материалов, составляет 0,5...0,8 долларов/кг.

Фуллерены и фуллерит. Известны две кристаллические аллотропные модификации углерода: графит и алмаз. В 1960-х гг. было объявлено о существовании третьей аллотропной модификации углерода – карбине, структура которого представляет собой упаковку одномерных линейных цепочек. Высказано мнение, что карбин является неким полимером из атомов углерода, который, строго говоря, нельзя рассматривать как кристаллическое вещество.

Однако интерес к углеродным структурам никогда не угасал и в 1973 году Бочвар и Гальперин теоретически, а в 1985 году Крото с сотрудниками экспериментально показали возможность существования стабильной молекулы, состоящей из 60 атомов углерода. Затем были обнаружены молекулы, состоящие из большего или меньшего числа атомов углерода, но наиболее стабильны из них – C_{60} и C_{70} (рис. 2.5). Имеющие форму замкнутой поверхности молекулы C_{60} и C_{70} и другие впоследствии стали называть фуллеренами, в честь американского архитектора и изобретателя Ричарда Фуллера, получившего в 1954 г. патент на строительные конструкции в виде фрагментов многогранных поверхностей, которые можно использовать в качестве крыш больших зданий (цирки, выставочные павильоны и т.д.).

Атом углерода имеет электронную оболочку s^2p^2 . Такая оболочка обеспечивает довольно устойчивые связи, когда соседние атомы образуют пяти- и шестиугольники, из которых формируются кластеры углерода. Каркас молекулы C_{60} состоит из 12 правильных пятиугольников и 20 неравносторонних шестиугольников (рис. 2.5). Эти шестиугольники имеют длинные стороны 1,44 Å и короткие 1,39 Å. Координационное число атома углерода в фуллерене равняется трём. Каждый атом углерода, располагаясь на сферической поверхности молекулы C_{60} , имеет две одинарные и одну двойную связь.

В 1990 году Кретчмер и Хуффман с сотрудниками впервые обнаружили, что молекулы C_{60} могут образовывать твёрдые кристаллы (новую кристаллическую аллотропную модификацию углерода получившую название фуллерит). Молекулы C_{60} в фуллерите кристаллизуются в гранецентрированную кубическую (ГЦК) решётку. С этого времени среди физиков и химиков вспыхнул бум исследовательских работ, направленный на выяснение структуры замкнутых молекул и кластеров

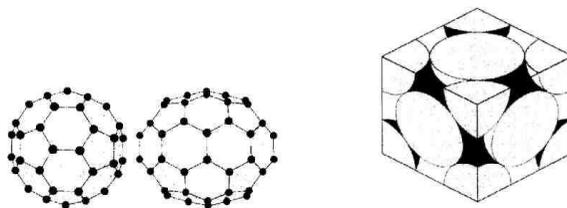


Рис. 2.5. Структура молекул C_{60} и C_{70} . Элементарная ячейка гранцентрированной кубической решётки фуллерита

углерода, их физических свойств, методов получения и т.д. Оказалось, что плотность фуллерита $1,7 \text{ г/см}^3$, т.е. это самая рыхлая модификация углерода. Фуллериты являются полупроводниками с шириной запрещённой зоны от 1,5 до 1,95 эВ. С помощью интеркаляции, т.е. внедрения атомов в полости решётки твёрдого C_{60} можно добиться у фуллерита металлических свойств. Обнаружены сверхпроводники на основе интеркаллированных соединений фуллерита. К настоящему времени синтезированы соединения C_{60} с другими элементами. Соединения такого типа называют фуллеридами.

Фуллерены, получаемые в основном испарением графита в электрической дуге, оказались на перекрестке различных научных дисциплин и отраслей человеческой деятельности. Они имеют отношение к физике, химии, математике, биологии, медицине и архитектуре. Неослабевающий интерес поддерживается перспективами применения фуллеренов, фуллеритов и фуллеридов в технике, электронике, энергетике и машиностроении.

Титанат бария. Самым распространённым сегнетоэлектрическим наполнителем, т.е. наполнителем, имеющим спонтанную поляризацию, является титанат бария ($BaTiO_3$), который получают сплавлением титанового ангидрида и карбоната бария. Он выпускается в виде порошка серого или тёмно-жёлтого цвета или в виде кристаллов, имеющих форму куба или восьмигранника.

Титанат бария представляет собой диэлектрик с электропроводностью $10^{-11} \dots 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и высоким уровнем диэлектрической проницаемости (порядка 2–3 тыс). Плотность титаната бария составляет $5,6 \dots 5,9 \text{ г/см}^3$. Титанат бария находит наиболее широкое применение в эпоксидных компаундах электротехнического назначения, обладающих стабильными диэлектрическими свойствами при высокой диэлектрической проницаемости и низких диэлектрических потерях.

Ферриты. Основным продуктом для получения ферритов является оксид железа Fe_2O_3 . Другими компонентами, входящими в состав ферритов, являются оксиды или карбонаты цинка, марганца, стронция, свинца и других металлов, определяющие жёсткость ферритов. Плотность ферритов составляет величину $5...6 \text{ г/см}^3$. Магнитные свойства зависят от состава феррита, условий получения и дефектности структуры (пористости).

Наноразмерные наполнители. В последние годы всё более важную роль начинают играть наполнители с размером частиц от нескольких нанометров до десятков нанометров, применяющиеся для приготовления нанокомпозитов. Наиболее часто используются следующие типы наноразмерных наполнителей:

- органоглины на основе монтмориллонита Montmorillonite organoclays (MMT);
- углеродные нановолокна Carbon nanofibers (CNFs);
- углеродные нанотрубки Carbon nanotubes [многостенные (MWNTs), тонкие (SDNTs) и одностенные (SWNTs)];
- наноксид кремния (N-silica);
- наноксид алюминия Nanoaluminum oxide (Al_2O_3);
- наноксид титана (TiO_2);
- нанометаллические частицы.

Волокнистые и слоистые наполнители. Для получения КМ с электрофизическими свойствами используются углеродные, металлические и композитные волокна.

Углеродные волокна. Уникальные свойства углеродных волокон определяют благоприятную перспективу их промышленного использования. Свойства углеродных волокон определяются видом исходного сырья, условиями получения, дополнительными специальными обработками и другими факторами.

Основные исходные материалы для получения углеродных волокон – органические волокна (полиакрилонитрильные и гидратцеллюлозные). Углеродные волокна получаются из них специальной термической обработкой, при которой происходит окисление и карбонизация. В зависимости от температуры обработки могут меняться прочность и электрические свойства получаемых волокон. Переход от органического волокна к углеродному в ходе высокотемпературной термической обработки сопровождается образованием фактически нового полимера с развитой пространственной структурой сетки, где все полимерные молекулы химически связаны между собой. Кроме этого происходят существенные изменения в характере распределения электронов в макромолекулах. Если исходные волокна представляют собой

диэлектрики, то углеродные волокна – это ярко выраженные проводники с электропроводностью на уровне $10^{-1} \dots 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

К замечательной особенности углеродных волокон относится их низкая плотность. Она составляет $\sim 2 \text{ г/см}^3$.

Металлические волокна. Промышленность выпускает широкий ассортимент металлических волокнистых наполнителей, способных удовлетворить любым требованиям, возникающим при изготовлении металлополимерных композиций. Преимуществами металлических волокон являются высокая электропроводность, её однородность по длине и диаметру волокна, строго контролируемые форма поперечного сечения (которая может быть задана очень сложной) и размеры. Недостатками металлических волокон являются высокие стоимость и плотность. Стоимость колеблется в среднем от 2 до 100 долларов за килограмм.

Свойства металлических волокон определяются как исходным материалом, так и технологией изготовления. Форма волокон, однородность их сечения, шероховатость поверхности и её состав определяются технологией производства волокон, тогда как их химические, физические и механические свойства практически не отличаются от свойств исходного материала.

Для производства волокон помимо процессов волочения, применяемых в производстве проволоки в течение многих десятилетий, в настоящее время используются новые перспективные методы: нанесение металлов гальваническим способом или напыление металлов из паровой фазы на подложку, разложение неорганических соединений, формование из суспензии. С помощью обычных методов текстильной переработки из металлических волокон получают жгуты, пряжу, нити, нетканые материалы, плетёные и тканые изделия.

Композитные волокна. В последние годы всё большее распространение получает метод модификации волокон путём введения в его состав значительных количеств минеральных наполнителей (до 60% об.). В качестве таких наполнителей используют карбонат кальция, силикаты (асбест, каолин, тальк), окиси и высокодисперсные порошки металлов, сажу, графит и др. Известно, что во многих странах методом наполнения полимеров производятся в небольших объёмах волокна специального назначения: термо-, хемостойкие, негорючие, электропроводящие, магнитные и др. По-видимому, в ближайшие годы этот метод станет одним из основных методов модификации химических волокон. Методом наполнения можно модифицировать практически все известные волокнообразующие полимеры, при этом, как правило, с использованием существующего технологического оборудования. Волокна, полученные таким методом, сами являются композиционным материалом.

Для получения волокон с высоким содержанием наполнителя путём тщательного перемешивания наполнителя с полимером либо путём введения наполнителя в мономер до полимеризации приготавливают высоконаполненную композицию. Из наполненных полимеров формуют волокно обычными для указанных полимеров методами. Для изготовления композитных волокон используют главным образом мокрое формование, сухое формование или получение нитей из расплавов полимеров.

Получение высоконаполненных волокон методом мокрого формования включает две основные технологические операции: приготовление прядильных растворов и формование нитей из наполненных растворов.

Методом сухого формования получают, в основном, электропроводящие нити. Сущность способа состоит в том, что на полимерную основу (субстрат) любым классическим способом (погружением в раствор, пропиткой, пульверизацией и т.д.) наносят покрытие из электропроводящих лаков холодного или горячего отверждения, паст, а также растворов высоконаполненных полимеров. Для нанесения электропроводящих покрытий применяют специальные фильеры с регулировкой толщины наносимого слоя. В качестве плёнкообразующего компонента используют многие термопластичные и термореактивные смолы (эпоксидные, фенолформальдегидные, кремнийорганические, полиуретановые и др.), содержащие сажу, графит, порошки металлов.

При получении нитей из расплавов полимеров наполнитель подаётся в готовый полимер непосредственно перед его формованием в волокно или в мономер при его полимеризации. Известен ряд работ, описывающих способы получения бикомпонентных нитей типа оболочка-ядро. Таким способом получены металлонаполненные нити на основе ПАН, ПА, ПЭ и их сополимеров. В качестве наполнителей применяют высокодисперсные порошки титана, алюминия, меди, серебра, золота, цинка и др.

2.8. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

При создании КМ конструкционного назначения основной задачей полимерной матрицы является обеспечение совместности работы волокон и равномерности распределения усилий между волокнами, защита их поверхности от повреждения. Поэтому к связующим для конструкционных пластиков предъявляются следующие требования:

- хорошая адгезия к поверхности наполнителя;
- высокая прочность и ряд других свойств, позволяющих проводить технологические процессы получения КМ, необходимый уровень вязкости для пропитки армирующих элементов или смешения с дисперсными наполнителями;
- теплостойкость в условиях переработки в изделия и др.

При получении КМ с другими свойствами в качестве матрицы используются как термо-, так и реактопласты, причём вопросы механической прочности часто не являются определяющими. В ряде случаев приемлемыми, с точки зрения прочности, могут быть и пенопласты. Большая разница в коэффициентах теплового расширения матрицы и наполнителя не является неприемлемой, как в случае конструкционных композитов. Более того, она позволяет получать необходимые температурные зависимости электрических свойств. При подборе полимерной матрицы на первое место выходят параметры, определяющие распределение в ней частиц наполнителя, указанные выше соотношения технологического характера (адгезия, необходимый уровень вязкости, теплостойкость) а также наличие фазовых переходов, влияющих, например, на температурные зависимости электрических свойств.

2.9. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Вопрос о методе получения ПКМ с заданным комплексом свойств решается путём одновременного выбора нужных компонентов и соответствующей технологии. В случае использования волокнистых наполнителей, как правило, процесс получения изделия совмещён с процессом изготовления КМ. Ткань или маты из углеродного волокна, выложенные в специальной форме, пропитываются связующим компонентом. Далее при низких давлениях, создаваемых различными способами, или без давления при определённом температурном режиме происходит процесс отверждения. *Метод формования* – один из основных при получении углепластиков, он имеет разнообразные технологические оформления.

Другой способ получения некоторых видов изделий из армированных пластиков (например, труб) – *непрерывная намотка изделий*. Для них используются нити, ровница и пряжи. Сматываясь с бобин, они проходят через ванну, где пропитываются связующим компонентом и наматываются на вращающийся металлический сердечник. Таким образом, можно сказать, что технологические способы изготовления армированных КМ зависят от формы изделия, типа наполнителя и

связующего. Кроме указанных выше методов применяют также *контактно-вакуумное, центробежное, ручное формование* и др. Последующая стадия – отверждение, условия которого определяются типом выбранного связующего (холодное и радиационно-химическое отверждение, высокочастотный нагрев и др.).

Наполнение КМ на основе термопластичных полимеров получают смешением порошков полимеров или гранулята с наполнителем с использованием обычных методов переработки пластмасс (прессование, литьё под давлением, экструзия, вальцевание и др.).

КМ, армированные непрерывными волокнами или тканями линейных термопластичных полимеров, пока не получают широкого применения. Методы, пригодные для жидких связующих компонентов, не могут быть использованы для термопластов, переходящих в состояние вязкой жидкости при сравнительно высоких температурах. С этой точки зрения интересен *беспротиточный метод* получения термопластов, армированных тканью на основе углеродных волокон. Он основан на совместном прядении углеродного и синтетического волокон. Получаемая ткань содержит термопластичное связующее в виде нитей, переплетённых с углеродными. Полученная ткань может быть уложена в формы любой конфигурации. При нагревании при контактном или несколько повышенном давлении выше температуры плавления органического волокна последнее теряет свою структуру и переходит в состояние жидкого связующего. При охлаждении композиции происходит затвердевание или кристаллизация связующего компонента и в результате образуется монолитный КМ. Преимущество этого метода получения КМ из термопластов в том, что армирующему наполнителю можно придать любую ориентацию, определяющую возможность получения не только изотропных, но и анизотропных пластиков на основе термопластов. Другое преимущество – это возможность получения материала с очень высоким содержанием наполнителя.

В литературе опубликован ряд работ, посвящённых исследованию и разработке новых технологических приёмов, позволяющих при данном содержании проводящего наполнителя увеличить электропроводность материалов. Среди них заслуживают внимания такие методы, как обработка в магнитном и электрическом полях, высокочастотными и импульсными искровыми разрядами. Значительного снижения удельного сопротивления удалось достигнуть путем применения так называемых бинарных наполнителей, представляющих собой комбинацию высокодисперсного проводящего наполнителя с грубодисперсным (непроводящим или проводящим). Новые достижения в области

проводящих КМ на основе термопластов связаны с применением вместо однокомпонентной матрицы смеси несовместимых полимеров.

Одним из перспективных новых методов получения КМ является метод *полимеризационного наполнения*, при котором полимер синтезируется из мономера в присутствии частиц наполнителя, на поверхность которого предварительно был нанесён катализатор. В этом случае процесс полимеризации начинается непосредственно на поверхности частиц наполнителя. КМ, полученный таким образом, характеризуется тесным контактом между матрицей и наполнителем и более равномерным распределением наполнителя в матрице, чем при смешении в расплаве или растворе полимера.

Другим перспективным методом является *наполнение полимеров металлами*, при котором частицы наполнителя формируются в присутствии полимера. Этот способ заключается в восстановлении металлов из их солей методом противоточной диффузии соли и восстановителя непосредственно в полимерной матрице. В качестве матрицы берется либо водонабухающий полимер (ПВС и т.п.), либо пористый полимер, пористая структура которого сформирована, например, по механизму крейзинга. Последний представляет собой холодную вытяжку полимера в присутствии физически активных жидких сред (например, *n*-бутанола), при которой в полимере образуются особые зоны пластически деформированного полимера – крейзы, т.е. микропоры, разделённые фибриллами ориентированных макромолекул. Структура и количество микропор зависят от режима деформирования, температуры и т.д. Новый метод позволяет регулировать количество наполнителя в матрице, характер распределения частиц наполнителя и их размеры.

При этом конечные свойства КМ очень сильно зависят как от типа использованного наполнителя, так и способа получения КМ, что хорошо иллюстрируют рис. 2.6.

Композиции (рис. 2.7) получали следующими способами: *а*) прессование смеси сажи с порошкообразным полимером; *б*) смешение сажи с раствором полимера в толуоле в шаровой мельнице, отливка плёнки медленным испарением растворителя, измельчение плёнки и прессование; *в*) каландрирование смеси сажи и полимера между нагретыми валками, измельчение продукта и прессование. При прессовании образуется, по-видимому, структурированная система. Смешение в расплаве (вариант *в*) способствует разрушению сажевых агрегатов высокоструктурной сажи Ketjenblack EC, в результате чего порог протекания значительно увеличивается. Смешением в растворе (вариант *б*) удаётся добиться равномерного распределения сажевых агрегатов в объёме КМ.

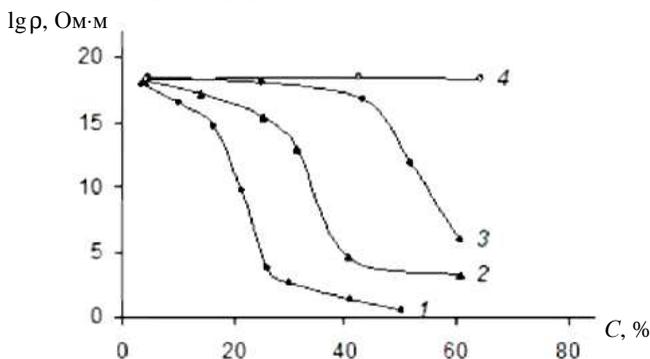


Рис. 2.6. Зависимость удельного объёмного сопротивления композитов на основе ПЭ от концентрации электропроводящих наполнителей:
 1 – ацетиленовая сажа; 2 – графит;
 3 – алюминиевая пудра; 4 – цинковая пыль

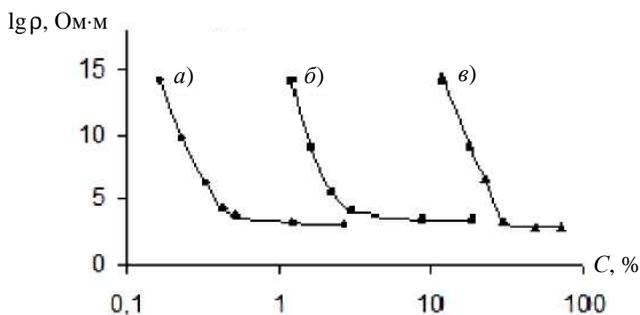


Рис. 2.7. Концентрационная зависимость удельного объёмного сопротивления композитов полистирол – сажа Ketjenblack ЕС для различных способов получения композиции

Характер распределения наполнителя в полимерной матрице в значительной мере определяется взаимодействием на границе между индивидуальной частицей наполнителя и полимерной средой. Рассматриваемые в литературе термодинамические модели основаны на расчёте наиболее энергетически выгодных состояний системы поли-

мер–наполнитель. При этом величина порога протекания, как правило, не совпадает по величине с предсказанным теорией протекания и моделью эффективной среды. В моделях определяют полную межфазную свободную энергию g^* смеси полимера и наполнителя. Показано, что другими параметрами, влияющими на процесс образования цепочечных структур, являются вязкость расплава полимера и диаметр частиц наполнителя. Как показывают экспериментальные данные, уменьшение размера частиц наполнителя увеличивает вероятность образования цепочечных структур, а рост вязкости повышает время, в течение которого эти структуры образуются. Окончательное уравнение для расчёта порога протекания имеет вид:

$$\frac{1 - v_f^*}{v_f^*} = \frac{3}{g^* d} \left[(\gamma_f + \gamma_m - 2\sqrt{\gamma_m \gamma_f}) \left(1 - \exp\left(-\frac{ct}{\eta}\right) \right) + K_0 \exp\left(-\frac{ct}{\eta}\right) \right],$$

где γ_f и γ_m – поверхностное натяжение частиц наполнителя и матрицы; η – вязкость полимерной матрицы, соответствующая условиям в процессе изготовления композита; d – диаметр частиц наполнителя; t – время смешения двух компонентов; K_0 – межфазная свободная энергия в момент начала смешения (её величина определяется экспериментально); c – константа скорости изменения g^* , также определяемая экспериментально.

В модели Весслинга процесс образования цепочечных структур рассматривают на основе неравновесной термодинамики. Предполагается, что наполнитель в расплаве полимера располагается неравномерно, и как агломераты, так и отдельные частицы наполнителя окружены слоями полимера. В результате миграции частиц полимерные слои разрушаются, образуется электрический контакт между частицами или агломератами, вследствие чего формируется трёхмерный проводящий каркас из цепочечных структур. Показано, что минимально необходимое для этого количество наполнителя задаётся выражением

$$v_f = \frac{0,64(1-c)\Phi_0}{\Phi_c} \left[\frac{x}{(\sqrt{\gamma_f} + \sqrt{\gamma_m})^2 + y} \right],$$

где $(1 - c)$ – объёмная доля аморфной части в полимерной матрице при комнатной температуре; x – величина, зависящая от молекулярной массы полимера; y – константа; Φ_c , Φ_0 – коэффициенты, учитывающие наличие адсорбированных слоёв полимера на поверхности частиц.

При получении композита образуется суспензия частиц наполнителя в расплаве полимера или в мономере, которая при изготовле-

нии образца подвергается сдвиговым деформациям, в процессе которых частицы перераспределяются, и образование кластеров и проводящих цепочек является динамическим процессом. Это, например, отражается в том, что для одного и того же наполнителя порог протекания зависит от поверхностного натяжения полимера γ_p , а именно, возрастает с увеличением γ_p , так как уменьшение γ_p способствует образованию кластеров. С другой стороны, изменение вязкости расплава полимера η по-разному действует на коагуляцию малых и больших частиц, в первом случае способствуя ей и затрудняя – во втором. Это подтверждается также и экспериментальными данными: с увеличением η величина порога протекания увеличивается в случае саженасыщенных термопластов и снижается для сетчатых полимеров, наполненных короткими углеродными волокнами. Надо отметить, что приведённые выводы сделаны на основе теории стабильности коллоидных растворов Дерягина–Ландау, развитой Фервейем и Овербеком и справедливой для частиц сферической формы. Для более полного понимания процессов, происходящих при образовании бесконечного кластера в реальных системах, необходимо учитывать несферическую форму частиц и многочастичные взаимодействия.

Роль межфазной свободной энергии g^* смеси полимера и наполнителя иллюстрирует рис. 2.8.

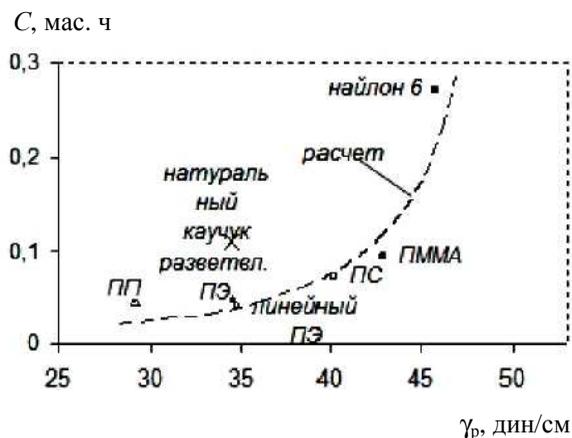


Рис. 2.8. Зависимость критической концентрации сажи от величины поверхностного натяжения полимера γ_p .

Пунктир – расчётная кривая

2.10. НАНОКОМПОЗИТЫ

Основные определения. Наноккомпозиты (наполнитель – частицы с размером менее 100 нм) являются уникальными материалами. Основные отличия их от макро- и микрокомпозитов заключаются в огромной удельной поверхности раздела наполнитель – матрица, в большой объёмной доле межфазной границы и малых средних расстояниях между частицами наполнителя. В таблице 2.2 приведены общее число атомов, число поверхностных атомов, а также их отношение в кристаллических частицах кубической формы различного размера (для простой кубической решётки и постоянной решётки 0,5 нм).

2.2. Характеристика кристаллических решёток

Длина ребра куба, нм	Число атомов в частице N	Число поверхностных атомов N_s	N_s/N
5	10^3	490	0,49
50	10^6	$5,9 \cdot 10^4$	0,059
500	10^9	$6 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^{-3}$
5000	10^{12}	$6 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^{-4}$

Как видно, с уменьшением размера частиц резко возрастает доля поверхностных атомов. Аналогично изменяется удельная поверхность частиц при их измельчении (табл. 2.3).

Типичными и наиболее широко использующимися наноразмерными наполнителями являются одностенные (слева) и многостенные (справа) углеродные нанотрубки и слоистые алюмосиликаты (внизу) (рис. 2.9).

2.3. Характеристика кристаллических решёток

Длина ребра куба, мкм	Число частиц в объёме 1 см^3	Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{см}^3$
10^4	1	6
10^3	10^3	$6 \cdot 10$
1	10^{12}	$6 \cdot 10^4$
10^{-3}	10^{21}	$6 \cdot 10^7$

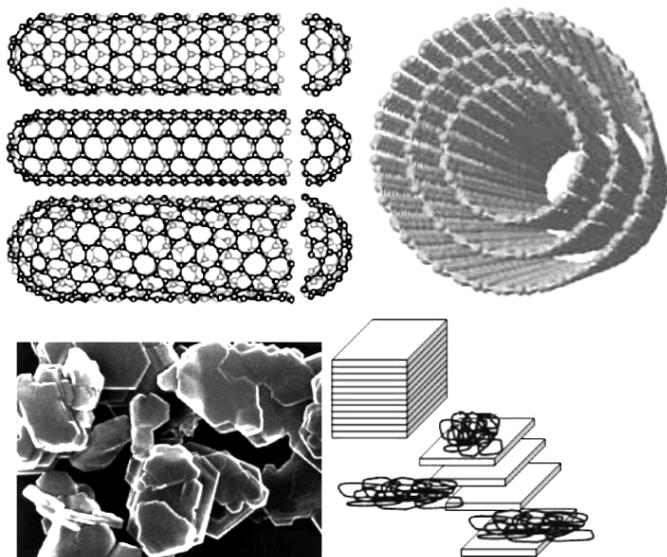


Рис. 2.9. Типичные наноразмерные наполнители

Длина нанотрубок может достигать сотен микрометров при диаметре 5...50 нм, хотя форма реальных нанотрубок зачастую далека от идеальной структуры (рис. 2.10).

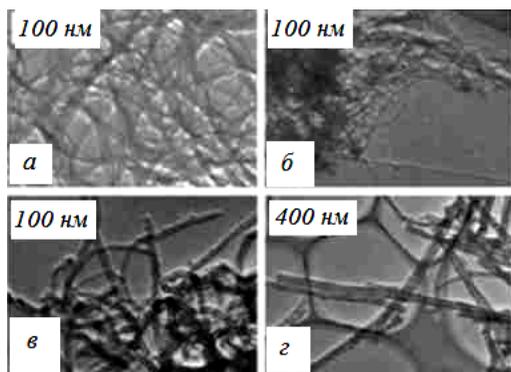


Рис. 2.10. Формы нанотрубок:

a – одностенные; *б* – двустенные; *в* – многостенные нанотрубки;
г – углеродные нановолокна

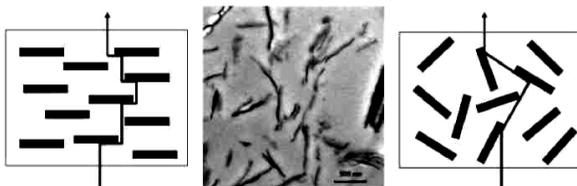


Рис. 2.11. Траектории молекул газа сквозь наноматериал

Слоистые алюмосиликаты широко используются в так называемых барьерных наноккомпозитах, отличающихся низким коэффициентом проницаемости для газов и низкомолекулярных жидкостей. Частицы наполнителя имеют пластинчатую форму, и молекулам газа необходимо преодолеть длинный извилистый путь, чтобы проникнуть сквозь плёнку барьерного наноматериала (рис. 2.11).

Коэффициент проницаемости P_c равен

$$\frac{P_c}{P_m} = \frac{\Phi_m}{1 + \frac{\alpha\Phi_f}{2}},$$

где P_m – коэффициент проницаемости матрицы; Φ_f – объёмная доля наполнителя; α – коэффициент формы частиц наполнителя. При этом для достижения требуемого эффекта необходимы небольшие концентрации наполнителя.

Методы получения полимерных наноккомпозитов. Высокая поверхностная энергия и малый размер наночастиц требуют модификации традиционных способов смешения и разработки новых, специально приспособленных для преодоления указанных ограничений.

Так, смешение в растворе обеспечивает эффективное дезагрегирование нанотрубок. Однако этот метод неприменим для нерастворимых полимеров.

Смешение в расплаве неэффективно в плане разрушения агрегатов наночастиц, но наиболее применимо для крупномасштабного производства.

Полимеризация *in situ* обеспечивает сильное взаимодействие наполнителя и матрицы, что требуется в ряде случаев.

Использование термореактивных матриц аналогично смешению в растворе.

Электроформование позволяет получать нити и волокна.

В ряде случаев модификация и интенсификация традиционных способов смешения позволяет достичь желаемого результата. Так, например, использование сверхкритических жидкостей (CO_2) в экструдере позволяет снизить вязкость расплава и эффективно диспергировать нанонаполнитель. Аналогичного результата можно достичь, используя ультразвуковую интенсификацию экструзионного процесса.

Среди новых способов формирования нанокомпозитов следует отметить метод послойного формирования, схема которого приведена на рис. 2.12.

Метод набухания используется для введения нанотрубок в тонкий поверхностный слой полимера для придания антистатических свойств и повышения трещиностойкости.

Таким способом обработаны волокна Kevlar в суспензии многостенных нанотрубок в *N*-метилпирролидоне, а также плёнки ПЭ – набуханием в суспензии многостенных нанотрубок в тетрагидрофуране. В обоих случаях процесс интенсифицировали воздействием ультразвука.

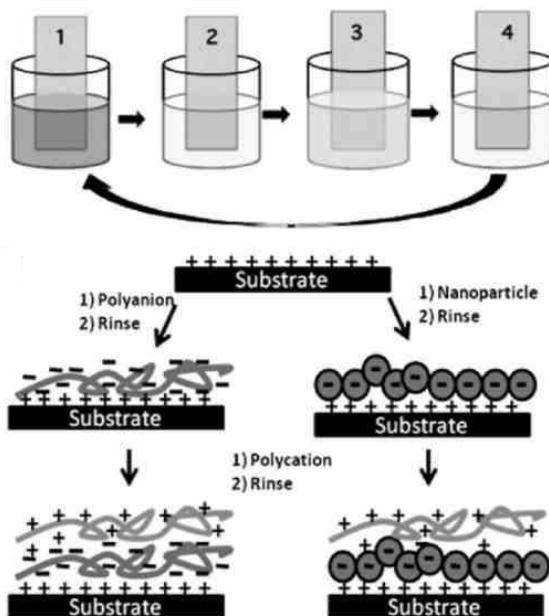


Рис. 2.12. Схема послойного формирования нанокомпозитов

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятию «композиционный материал».
2. Назовите основные признаки, по которым классифицируются композиционные материалы.
3. Приведите основные структуры распределения наполнителя в композиционном материале.
4. Чем обусловлена анизотропия свойств в композиционном материале?
5. Назовите основные дисперсные наполнители, применяемые для получения полимерных композиционных материалов.
6. Охарактеризуйте типы волокнистых наполнителей полимерных композиционных материалов.
7. Назовите основные методы получения полимерных композиционных материалов.
8. Дайте определение понятию «нанокomпозиционный материал».
9. Перечислите методы получения нанокomпозитов.
10. Особенности угленаполненных полимерных композиционных материалов.

3. ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ **[11 – 13]**

Переработка полимерных материалов – это совокупность технологических процессов, обеспечивающих получение изделий – деталей с заданными конфигурацией, точностью и эксплуатационными свойствами.

Высокое качество изделия будет достигнуто, если выбранные материал и технологический процесс будут удовлетворять заданным эксплуатационным требованиям изделия: электрической, механической прочности, химической стойкости, плотности, прозрачности и т.п.

3.1. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Свойства полимеров, определяющие качество в процессе переработки:

- реологические;
- вязкостные, определяющие процесс вязкого течения с развитием пластической деформации;

- высокоэластичные, определяющие процесс развития и накопления обратимой высокоэластичной деформации при формовании;
- релаксационные, определяющие релаксацию (уменьшение) касательных и нормальных напряжений, высокоэластичной деформации и ориентированных макромолекулярных цепей;
- стойкость полимеров к термоокислительной, гидролитической и механической деструкции в процессе формования под действием температуры, кислорода, влаги, механических напряжений;
- теплофизические, определяющие изменение объёма, нагрев и охлаждение изделия в процессе формования и фиксирования формы и размеров;
- влажность, определяющая текучесть материала при формовании и качество изделия (вызывает гидролитическую деструкцию при формовании);
- объёмные характеристики сыпучих материалов в твёрдом состоянии (насыпная масса, сыпучесть, гранулометрический состав).

Вязкостные свойства расплава полимеров. Формование изделий из полимеров осуществляют в процессе их вязкого течения, сопровождающегося пластической деформацией. При этом тонкий слой материала, соприкасающийся с неподвижной стенкой инструмента, из-за прилипания к ней имеет нулевую скорость смещения (неподвижен), средний слой – наибольшую скорость смещения V ; в режиме установившегося течения связь между напряжением сдвига t и скоростью сдвига g линейная (закон Ньютона для вязких жидкостей): $t = hg$, где h – коэффициент вязкости или вязкость. Характер зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига представляют кривой течения, на которой выделяют участки: 1 – участок линейной зависимости, характерный только для низких напряжений сдвига; 2 – участок с нелинейной зависимостью, для которого характерно уменьшение вязкости при повышении напряжения сдвига; 3 – участок с высоким напряжением сдвига.

Улучшению течения материала способствуют:

- увеличение температуры, увеличение напряжения сдвига,
- повышение количества влаги, снижение давления и уменьшение молекулярной массы расплава.

Многие свойства полимерных материалов в изделиях зависят от структуры, которую формирует процесс переработки. В зависимости от полимера и условий переработки в изделиях возникает аморфная или кристаллическая структура.

Структура изделия с аморфным полимером характеризуется определённой степенью ориентации участков цепных макромолекул и расположением ориентированных областей по сечению изделия вдоль направления сдвига (течения) материала. Это приводит к анизотропии свойств.

Структуру изделия с кристаллическим полимером характеризуют определённая степень кристалличности (от 60 до 95%) и неравномерность кристаллических областей по сечению. Свойства таких изделий, полученных в разных условиях переработки, несмотря на морфологическую схожесть структуры, различны.

Показатели качества изделий из полимерных материалов зависят от свойств, условий подготовки, переработки и физической модификации материала. Внешний вид изделий зависит от условий переработки, чистоты материала, влажности.

Диэлектрические показатели и химическая стойкость зависят от химической структуры и модификации полимера.

Механические свойства – прочность, ударная стойкость, деформация, жёсткость, теплостойкость – зависят от надмолекулярной структуры, а коэффициент трения и износостойкость, стойкость к горению зависят от химической структуры и модификации.

Эксплуатационные свойства – размерная точность и размерная стабильность – зависят как от химической структуры, молекулярных характеристик, технологических свойств, так и от технологии переработки и технологичности конструкции.

Термостабильность полимеров. Основным показателем в этом случае является деструкция.

Деструкция полимеров – это изменение строения макромолекул. Деструкция может протекать под действием тепла, кислорода, химических агентов (в том числе воды), света, излучений высокой энергии, механических напряжений и т.п., как от отдельного, так и от совокупности параметров. Она сопровождается уменьшением молекулярной массы, выделением газообразных и низкомолекулярных продуктов, изменением окраски и появлением запаха.

Деструкция может сопровождаться не только разрушением макромолекул, но и сшиванием их (структурированием), что вызывает увеличение массы и вязкости расплава. Следствием этого является нарушение всех свойств материала, снижение стабильности свойств изделий.

При переработке полимеров может происходить как термоокислительная, так и механическая деструкция, а у гигроскопических материалов еще и гидролиз.

3.2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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

Текучесть характеризует способность материала к вязкому течению полимера, выдавливаемого в течение 10 мин через стандартное сопло под давлением определённого груза при заданной температуре. Так для литья под давлением используют материалы и режимы переработки, при которых текучесть расплава находится в пределах 2...20 г/10 мин, для выдувного литья в форму 1,5...7 г/10 мин, для экструзии труб и профилей 0,3...1 г/10 мин, для экструзии плёнок – 1...4 г/10 мин, для ламинатов 7...12 г /10 мин. Текучесть реактопласта равна длине стержня в миллиметрах, отпрессованного в подогреваемой пресс-форме с каналом уменьшающегося поперечного сечения. Этот показатель текучести, хотя и является относительной величиной, позволяет предварительно установить метод переработки: при текучести по Рашигу 90...180 мм применяют литьевое прессование, при текучести 30...150 мм – прямое прессование.

Усадка характеризует изменение размеров при формовании изделия и термообработке:

$$U = (L_{\text{ф}} - L_{\text{и}}) / L_{\text{ф}} \cdot 100\%; \quad U_{\text{д}} = (L - L_{\text{т}}) / L_{\text{ф}} \cdot 100\%, \quad (3.1)$$

где U – усадка после формования и охлаждения; $U_{\text{д}}$ – дополнительная усадка после термообработки; $L_{\text{ф}}$, $L_{\text{и}}$ – размер формы и размер изделия после охлаждения; L , $L_{\text{т}}$ – размер изделия до термообработки и после охлаждения.

Усадка изделий из реактопластов зависит от способа формования изделия и вида реакции сшивания: полимеризации или поликонденсации. Причём 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 остаётся постоянной. Влияние температуры на усадку: усадка увеличивается прямо пропорционально увеличению температуры. Усадка после обработки также зависит от влажности материала 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 реактопластов различна, т.е. полимеры имеют анизотропию усадки. Усадка термопластов больше усадки реактопластов.

Содержание влаги и летучих веществ. Содержание влаги в пресс-материалах и полимерах увеличивается при хранении в открытой таре из-за гигроскопичности материала или конденсации её 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.

Объёмные характеристики материала: насыпная плотность, удельный объём, коэффициент уплотнения. (Удельный объём – величина, определяемая отношением объёма материала к его массе; насыпная плотность – величина обратная удельному объёму). Этот показатель определяет величину загрузочной камеры пресс-формы, бункера и некоторые размеры оборудования, а при переработке пресс-порошков с большим удельным объёмом уменьшается производительность из-за плохой теплопроводности таких порошков.

Таблетированность – это возможность спрессовывания пресс-материала под действием внешних сил и сохранения полученной формы после снятия этих сил.

3.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТМАСС

В основе процессов переработки пластмасс находятся физические и физико-химические процессы структурообразования и формования:

- нагревание, плавление, стеклование и охлаждение;
- изменение объёма и размеров при воздействии температуры и давления;
- деформирование, сопровождающееся развитием пластической (необратимой) и высокоэластичной деформации и ориентацией макромолекулярных цепей;

- релаксационные процессы;
- формирование надмолекулярной структуры, кристаллизация полимеров (кристаллизующихся);
- деструкция полимеров.

Эти процессы могут проходить одновременно и взаимосвязанно. Преобладающим будет только один процесс на определённой стадии.

В процессе формования изделий полимер нагревают до высокой температуры, деформируют путём сдвига, растяжения или сжатия и затем охлаждают. В зависимости от параметров указанных процессов можно в значительной мере изменить структуру, конформацию макромолекул, а также физико-механические, оптические и другие характеристики полимеров.

При охлаждении большого количества полимеров протекает процесс кристаллизации.

Кристаллизация, в зависимости от состояния расплава, приводит к различным видам структуры. Кристаллизация из расплава полимера в равновесном состоянии без деформации приводит к образованию сферолитных структур. Центром образования таких структур является зародыш, от которого образуются лучеобразные фибриллы, состоящие из множества упакованных ламелей. Фибриллы, разрастаясь в радиальном направлении и в ширину, образуют сферообразные структуры – сферолиты. Сферолиты образуются одновременно в большом числе центров кристаллизации. На основе этого сферолиты в местах контакта образуют грани и представляют собой многогранники произвольной формы и размеров. Электронно-микроскопические исследования показывают, что фибрилла сферолитов составлена из множества ламелей, уложенных друг на друга и скрученных вокруг радиуса сферолита.

Кристаллизация из расплава полимера протекает при введении в полимерный материал кристаллизаторов – зародышей.

Если кристаллизация протекает под высоким давлением (300...500 МПа) и при высокой температуре, то образуется кристаллическая структура из выпрямленных цепей; при быстром охлаждении того же расплава кристаллизация проходит с образованием сложных цепей, макромолекулы в этом случае в расплаве – в виде доменов, а быстрое охлаждение не позволяет им перейти в новую конформацию, т.е. приобрести вытянутую форму. Установлено также, что с увеличением давления температура кристаллизации повышается. Практическое значение этого свойства: возможность перехода полимера непосредственно из расплава без охлаждения в квазикристаллическое состояние при повышении давления; при этом исключается течение и затормаживаются релаксационные процессы. При повышении давле-

ния образуются более мелкие сферолиты, поэтому увеличивается механическая прочность изделий. Размеры кристаллов также зависят от скорости охлаждения и температуры в процессе формирования изделия. При высокой скорости охлаждения получают мелкокристаллическую структуру, так как времени на перегруппировку кристаллов недостаточно.

Более крупную структуру полимера можно получить при увеличении температуры, времени выдержки и медленном охлаждении или путём предварительного нагрева расплава до более высокой температуры перед кристаллизацией. Форма кристаллов может быть изменена. Так, используя центры кристаллизации и искусственные зародыши (1...2% от массы), можно регулировать форму кристаллов. При использовании подложки кристаллизатора у её поверхности возникает большое количество центров кристаллизации и образуется плотно упакованный слой из перпендикулярно расположенных к поверхности кристаллов. Искусственные зародыши являются дополнительными центрами кристаллизации, форма кристалла при этом зависит от формы зародыша кристаллизации, на мелких кристаллах растут сферолитные структуры, на длинных игольчатых кристаллах – лентообразные структуры. Структурообразователями (зародышами) в этом случае являются окислы алюминия и ванадия, кварц, двуокись титана и др. Структурообразователи обычно способствуют измельчению сферолитной структуры полимера.

Нестационарные условия теплопередачи и скорости охлаждения при формировании изделий из полимеров способствуют получению изделий с неоднородной структурой (более мелкие кристаллы у поверхностных слоёв).

В случае необходимости однородные свойства изделия можно обеспечить с помощью отжига или последующей термообработки при температуре ниже температуры плавления. При отжиге уменьшается объём изделия и повышается плотность; при этом, чем выше температура и больше время выдержки, тем выше плотность изделия. Термообработка целесообразна в тех случаях, когда необходимы повышенные твёрдость, модуль упругости, механическая прочность, теплоустойчивость и стойкость к циклическим нагрузкам; при этом уменьшаются относительное удлинение и ударная вязкость.

Полнота протекания указанных процессов, кроме деструкции, в значительной мере определяет качество готового изделия, а скорость протекания этих процессов определяет производительность способа переработки. На качество изделия в значительной степени влияет скорость протекания деструкции полимера, повышаемая термическим и

механическим воздействием на материал со стороны рабочих органов инструментов при формировании.

Форму изделия из термопласта получают в результате развития в полимере пластической или высокоэластичной деформации под действием давления при нагреве полимера. При переработке реактопластов формирование изделия обеспечивают путём сочетания физических процессов формирования с химическими реакциями отверждения полимеров. При этом свойства изделий определяют скорость и полнота отверждения. Неполное использование при отверждении реакционных способностей полимера обуславливает нестабильность свойств изделия из реактопластов во времени и протекание деструкционных процессов в готовых изделиях. Низкая вязкость реактопластов при формировании приводит к снижению неравномерности свойств, увеличению скорости релаксации напряжений и меньшему влиянию деструкции при переработке на качество готовых изделий из реактопластов.

В зависимости от способа переработки отверждение совмещается с формованием изделия (при прессовании), происходит после оформления изделия в полости формы (литьевое прессование и литьё под давлением реактопластов) или при термической обработке сформованной заготовки (при формировании крупногабаритных изделий, например, листов гетинакса, стеклотекстолита и др.). Полное отверждение реактопластов требует в некоторых случаях нескольких часов. Для увеличения съёма продукции с оборудования окончательное отверждение может производиться вне формующей оснастки, так как устойчивость формы приобретает задолго до завершения этого процесса. По этой же причине изделие извлекают из формы без охлаждения.

При переработке полимеров (особенно термопластов) происходит ориентация макромолекул в направлении течения материала. 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 ведёт к ещё 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 удастся достигнуть термической обработкой готового изделия. Однако 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.

3.4. ВЫБОР ПЛАСТМАСС

Основными признаками выбора пластмасс являются эксплуатационные и технологические свойства. Для ускорения процесса выбора материала используют специальные таблицы, в каждой из которых приведены марки материалов в порядке снижения среднего значения представляемого эксплуатационного свойства.

Порядок и алгоритм выбора пластмасс. Пластмассы выбирают исходя из требований к эксплуатационным свойствам и геометрическим параметрам изделия. Поэтому сначала выбирают вид пластмассы на основе требований к её эксплуатационным свойствам, а затем базовую марку и марку с улучшенными технологическими свойствами, которую можно эффективно переработать выбранным способом.

Существует два метода выбора вида пластмасс:

- метод аналогий – качественный;
- количественный метод.

Метод аналогий применяют при невозможности точного задания параметров эксплуатационных свойств пластмассы. В этом случае используют для выбора характерные параметры эксплуатационных свойств, назначение, достоинства, ограничения, рекомендации по применению и способам переработки; также могут быть использованы рекомендации по применению пластмасс в других типах изделий, работающих в аналогичных условиях.

Порядок выбора пластмасс количественным методом по комплексу заданных значений эксплуатационных свойств сводится к следующему:

- выявление условий эксплуатации изделия и соответствующих им значений параметров эксплуатационных свойств пластмасс при основных условиях работы изделия;
- подбор пластмассы с требуемыми параметрами эксплуатационных свойств;
- проверка выбранной пластмассы по другим параметрам, не вошедшим в основные.

3.5. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Компаундирование. Компаундирование – технологический процесс введения в полимер различных ингредиентов, таких как пластификаторы, вулканизирующие агенты, отвердители, стабилизаторы, наполнители, красители, пламегасители и т.п. Смеси полимеров с такими добавками называют «компаундами».

Введение ингредиентов в виде мелкого порошка или жидкости с порошкообразным полимером осуществляют с помощью планетарных миксеров, V-смесителей, мешалок с ленточной винтовой лопастью, Z-миксеров или опрокидывателей. Смешение можно проводить или при комнатной, или при повышенной температуре, которая должна быть намного не выше температуры размягчения полимера. Жидкие форполимеры смешивают с использованием простых высокоскоростных мешалок.

Эластомерные полимеры, такие как натуральный каучук, бутадиенстирольный каучук или нитрильный каучук, получают в виде крошки, спрессованной в толстые пластины, называемые «кипами». Они, как правило, смешаны с вулканизирующими агентами, катализаторами, наполнителями, антиоксидантами и смазочными материалами. Поскольку эластомеры не являются сыпучими порошками, их нельзя смешивать с ингредиентами, используя методы, применяемые для пластиков. Получение компаунда на основе эластомеров включает вальцевание крошки в пластичные листы и последующее введение в полимер требуемых ингредиентов. Компаундирование эластомеров проводят или на двухвалковой каучуковой мельнице, или на смесителе Бенбери с внутренним смешением. Эластомеры в виде латекса или низкомолекулярных жидких смол могут быть смешаны простым перемешиванием с использованием высокоскоростных мешалок. В случае волоконобразующих полимеров компаундирование не проводят. Такие компоненты, как смазочные вещества, стабилизаторы и наполнители, обычно напрямую вводят в расплав или раствор полимера непосредственно перед прядением нити.

Каландрование. Процесс каландрования обычно применяют для производства непрерывных плёнок и листов. Основной частью оборудования (рис. 3.1) для каландрования является комплект гладко отполированных металлических валков, вращающихся в противоположных направлениях, и устройство для точного регулирования зазора между ними. Зазор между валками определяет толщину каландрованного листа. Полимерный компаунд подаётся на горячие валки, а лист, поступающий с этих валков, охлаждается при прохождении через холодные валки. На последнем этапе листы сматываются в рулоны, как по-

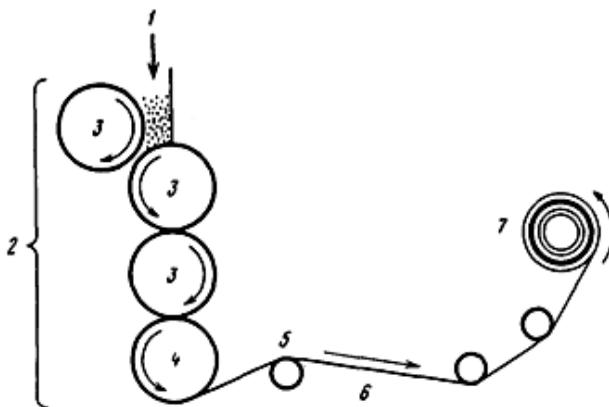


Рис. 3.1. Схема аппарата для каландрования:

1 – полимерный компаунд; 2 – каландровочные валки: горячие (3) и холодный (4); 5 – каландрованный лист; 6 – направляющие валки; 7 – сматывающее устройство

казано на рис. 3.1. Однако если вместо листов требуется получить тонкие полимерные плёнки, применяют серию валков с постепенно уменьшающимся зазором между ними. Обычно в листы каландруют такие полимеры, как поливинилхлорид, полиэтилен, каучук и сополимеры бутадиена, стирола и акрилонитрила.

При использовании в каландровочной машине профилированных валков можно получать тиснёные листы различных рисунков. Различные декоративные эффекты, такие как имитация под мрамор, могут быть достигнуты путём подачи на каландр смеси компаундов различных цветов. Технология обработки под мрамор обычно используется в производстве плиток для пола из поливинилхлорида.

Литьё. *Литьё в форме* – сравнительно недорогой процесс, который состоит в переработке жидкого форполимера в твёрдые изделия требуемой формы. Этим методом могут быть получены листы, трубы, стержни и т.п. изделия ограниченной длины. Схематически процесс литья в форме представлен на рис. 3.2. В этом случае форполимер, смешанный в соответствующих пропорциях с отвердителем и другими ингредиентами, выливают в ёмкость, которая и служит формой. Затем ёмкость помещают на несколько часов в печь, нагретую до необходимой температуры, до полного завершения реакции отверждения. После охлаждения до комнатной температуры твёрдый продукт вынимают из формы. Твёрдое тело, отлитое таким образом, будет иметь форму внутреннего рельефа ёмкости.

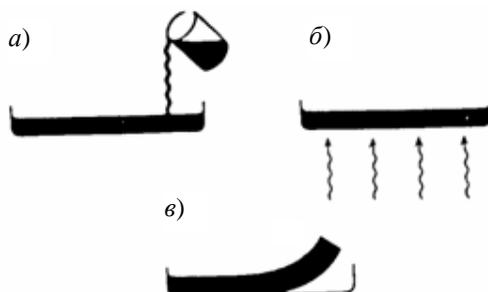


Рис. 3.2. Простейшее изображение процесса литья в форме:
а – наполнение емкости форполимером и отвердителем; *б* – нагревание в печи;
в – извлечение из формы остывшего продукта

Если вместо ёмкости использовать цилиндрическую стеклянную трубу, закрытую с одного конца, можно получить изделие в виде цилиндрического стержня. Кроме того, вместо форполимера и отвердителя в форму можно вылить смесь мономера, катализатора и других ингредиентов, нагретую до температуры полимеризации. Полимеризация в этом случае будет протекать внутри формы до образования твёрдого продукта. Для литья в форме подходят акрилы, эпоксиды, полиэфир, фенолы и уретаны.

Формы для литья изготавливают из алебастра, свинца или стекла. В процессе отверждения происходит усадка полимерного блока, что облегчает его освобождение из формы.

Полые изделия, такие, как мячи и куклы, получают *ротационным литьём*. Аппарат, используемый в этом процессе, представлен на рис. 3.3.

Компаунд термопластического материала в виде мелкого порошка помещают в полую форму. Используемый аппарат имеет специальное приспособление для одновременного вращения формы вокруг первичной и вторичной осей. Форму закрывают, нагревают и вращают. Это приводит к однородному распределению расплавленного пластика по всей внутренней поверхности полой формы. Затем вращающуюся форму охлаждают холодной водой. При охлаждении расплавленный пластический материал, однородно распределённый по внутренней поверхности формы, затвердевает. Теперь форму можно открыть и вынуть конечное изделие.

Также в форму может быть загружена жидкая смесь терморективного форполимера с отвердителем. Отверждение в этом случае будет происходить при вращении под действием повышенной температуры.

Ротационным литьём изготавливают изделия из поливинилхлорида, такие как галоши, полые шары или головы для кукол. Отверждение поливинилхлорида осуществляется путём физического гелеобразования между поливинилхлоридом и жидким пластификатором при температурах 150...200 °С. Мелкие частицы поливинилхлорида однородно диспергированы в жидком пластификаторе вместе со стабилизаторами и красителями. Образуют, таким образом, вещество со сравнительно низкой вязкостью. Этот пастообразный материал, называемый «пластизоль», загружают в форму и откачивают из неё воздух. Затем форму начинают вращать одновременно вокруг первичной и вторичной осей и нагревать до требуемой температуры, что приводит к гелеобразованию поливинилхлорида. Толщина стенок образующегося продукта определяется временем гелеобразования.

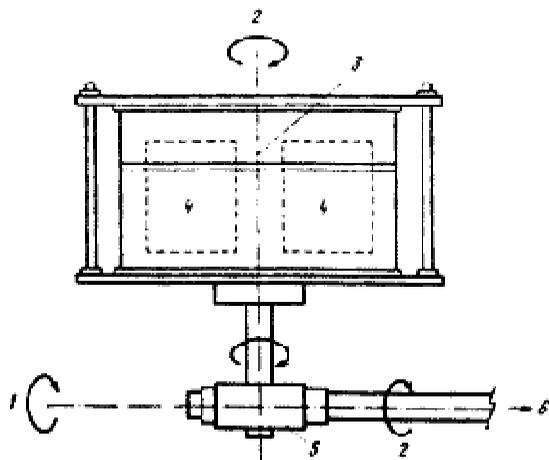


Рис. 3.3. Схема ротационного литья в полые формы:

1 – первичная ось; 2 – вторичная ось; 3 – деталь разъемной формы;
4 – полости формы; 5 – кожух зубчатой передачи; 6 – вал привода

После достижения требуемой толщины стенок избыток пластизоля удаляется для проведения повторного цикла. Для окончательной гомогенизации смеси частиц поливинилхлорида с пластификатором гелеобразный продукт внутри формы нагревают. Конечный продукт вынимают из формы после его охлаждения струёй воды. Метод ротационного литья с использованием жидкого материала известен как метод «формования полых изделий заливкой и вращением формы».

Наиболее удобным процессом для производства изделий из термопластичных полимеров является *процесс литья под давлением*. Не-

смотря на то, что стоимость оборудования в этом процессе достаточно высока, его несомненным достоинством является высокая производительность. В этом процессе дозированное количество расплавленного термопластичного полимера впрыскивается под давлением в сравнительно холодную пресс-форму, где и происходит его затвердевание в виде конечного продукта.

Процесс литья под давлением осуществляется на специальных инжекционно-литьевых машинах – термопластавтоматах (ТПА) с поршневой или шнековой пластикацией.

Машина для литья под давлением с поршневой пластикацией изображена на рис. 3.4.

Процесс состоит из подачи компаундированного пластического материала в виде гранул, таблеток или порошка из бункера через определённые промежутки времени в нагретый горизонтальный цилиндр, где и происходит его размягчение. Гидравлический поршень обеспечивает давление, необходимое для того, чтобы протолкнуть расплавленный материал по цилиндру в форму, расположенную на его конце. При движении полимерной массы вдоль горячей зоны цилиндра устройство, называемое «торпедой», способствует однородному распределению пластического материала по внутренним стенкам горячего цилиндра и равномерному распределению теплоты по всему объёму. Затем расплавленный пластический материал впрыскивают через литьевое отверстие в гнездо пресс-формы.

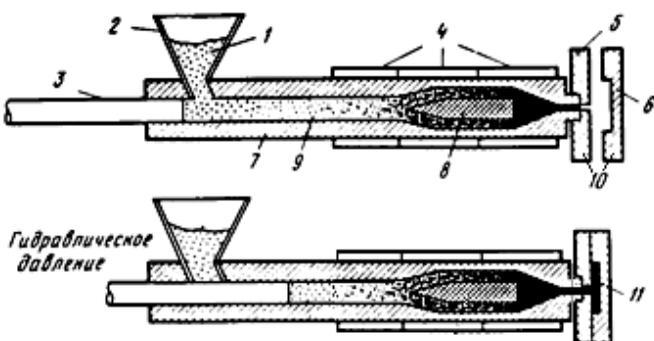


Рис. 3.4. Схематическое изображение процесса литья под давлением:

- 1 – компаундированный пластический материал;
- 2 – загрузочная воронка;
- 3 – поршень;
- 4 – электрический нагревательный элемент;
- 5 – стационарная часть формы;
- 6 – подвижная часть формы;
- 7 – основной цилиндр;
- 8 – торпеда;
- 9 – размягченный пластический материал;
- 10 – пресс-форма;
- 11 – изделие, сформованное методом литья под давлением

В простейшем виде пресс-форма представляет собой систему из двух частей: одна – движущаяся, другая – стационарная (рис. 3.4). Стационарная часть пресс-формы фиксируется на конце цилиндра, а подвижная снимается и надевается на неё.

При помощи специального механического устройства пресс-форма плотно закрывается, и в это время происходит впрыскивание расплавленного пластического материала под давлением 1500 кг/см. Закрывающее механическое устройство должно быть сделано таким образом, чтобы выдерживать высокие рабочие давления. Равномерное течение расплавленного материала во внутренних областях пресс-формы обеспечивается её предварительным нагревом до определённой температуры. Обычно эта температура несколько ниже температуры размягчения прессуемого пластического материала. После заполнения формы расплавленным полимером её охлаждают циркулирующей холодной водой, а затем открывают для извлечения готового изделия. Весь этот цикл может быть повторен многократно как в ручном, так и в автоматическом режиме.

Метод отливки используют также и для производства полимерных плёнок. В этом случае раствор полимера соответствующей концентрации постепенно выливают на движущийся с постоянной скоростью металлический пояс (рис. 3.5), на поверхности которого и происходит образование непрерывного слоя полимерного раствора.

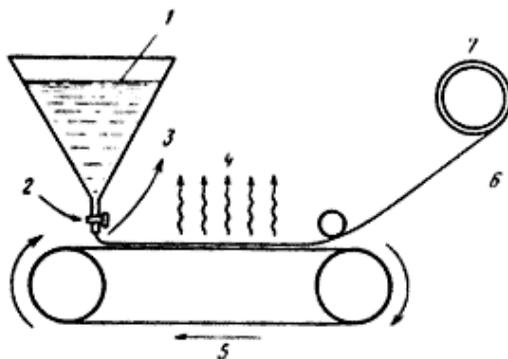


Рис. 3.5. Схема процесса отливки плёнок:

- 1 – раствор полимера; 2 – распределительный клапан; 3 – раствор полимера растекается с образованием плёнки; 4 растворитель испаряется;
- 5 – бесконечный металлический пояс; 6 – непрерывная полимерная плёнка;
- 7 – сматывающая катушка

При испарении растворителя в контролируемом режиме на поверхности металлического пояса происходит образование тонкой полимерной плёнки. После этого плёнка снимается простым отслаиванием. Этим способом получают большинство промышленных целлофановых листов и фотографических плёнок.

Прямое прессование. Метод прямого прессования широко используется для производства изделий из термореактивных материалов. На рис. 3.6 представлена типичная пресс-форма, используемая для прямого прессования. Форма состоит из двух частей – верхней и нижней или из пуансона (позитивная форма) и матрицы (негативная форма). В нижней части пресс-формы имеется выемка, а в верхней – выступ. Зазор между выступом верхней части и выемкой нижней части в закрытой пресс-форме и определяет конечный вид прессуемого изделия.

В процессе прямого прессования термореактивный материал подвергается однократному воздействию температуры и давления. Применение гидравлического пресса с нагреваемыми пластинами позволяет получить желаемый результат.

Температура и давление при прессовании могут достигать 200 °С и 70 кг/см² соответственно. Рабочие температура и давление определяются реологическими, термическими и другими свойствами прессуемого пластического материала. Выемка пресс-формы полностью заполняется полимерным компаундом. Когда под давлением пресс-форма закрывается, материал внутри неё сдавливается и прессуется в требуемую форму. Избыточный материал вытесняется из пресс-формы в виде тонкой плёнки, которую называют «заусенец». Под действием температуры прессуемая масса отверждается. Для освобождения конечного продукта из пресс-формы применяется выталкивание.

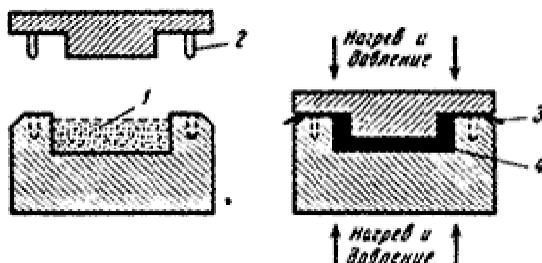


Рис. 3.6. Схематическое изображение пресс-формы, используемой в процессе прямого формования:

- 1 – полость формы, наполненная термореактивным материалом;
- 2 – направляющие шипы; 3 – заусенец; 4 – сформованное изделие

Формование. Раздувное формование. Большое количество полых пластиковых изделий производят методом раздувного формования: канистры, мягкие бутылки для напитков и пр. Раздувному формованию могут быть подвергнуты следующие термопластичные материалы: полиэтилен, поликарбонат, поливинилхлорид, полистирол, нейлон, полипропилен, акрилы, акрилонитрил, акрилонитрил-бутадиенстирольный полимер, однако по ежегодному потреблению первое место занимает полиэтилен высокой плотности.

Раздувное формование ведёт своё происхождение от стеклодувной промышленности. Схема этого процесса дана на рис. 3.7.

Горячую размягченную термопластичную трубку, называемую «заготовкой», помещают внутрь полой формы, состоящей из двух частей. Когда форма закрыта, обе её половины зажимают один конец заготовки и иглу для подачи воздуха, расположенную на другом конце трубки.

Под действием давления, подаваемого из компрессора через иглу, горячая заготовка раздувается как шар до плотного соприкосновения с относительно холодной внутренней поверхностью формы. Затем форму охлаждают, открывают и вынимают готовое твёрдое термопластичное изделие.

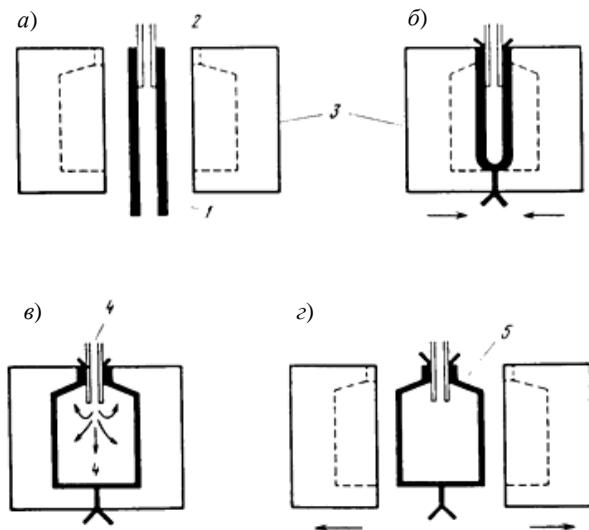


Рис. 3.7. Схематическая диаграмма, объясняющая стадии процесса пневмоформования:

а – заготовка, помещённая в открытую пресс-форму; *б* – закрытая пресс-форма; *в* – вдувание воздуха в пресс-форму; *г* – открытие пресс-формы;
1 – заготовка; *2* – игла для подачи воздуха; *3* – пресс-форма; *4* – воздух;
5 – изделие, изготовленное методом пневмоформования

Заготовка для раздувного формования может быть получена методом литья под давлением или экструзии, в последнем случае говорят об экструзионно-раздувном формовании.

Формование листовых термопластов. Формование листовых термопластов является чрезвычайно важным процессом для производства трёхмерных изделий из пластика. Этим методом из листов акрилонитрилбутадиенстирола получают даже такие крупные изделия, как корпуса подводных лодок.

Схема этого процесса такова. Термопластичный лист нагревают до температуры его размягчения. Затем пуансон впрессовывает горячий гибкий лист в матрицу металлической пресс-формы (рис. 3.8), при этом лист принимает определённую форму. При охлаждении сформованное изделие затвердевает и извлекается из пресс-формы.

В модифицированном методе под действием вакуума горячий лист засасывается в полость матрицы и принимает требуемую форму (рис. 3.9). Этот метод называется *методом вакуумного формования*.

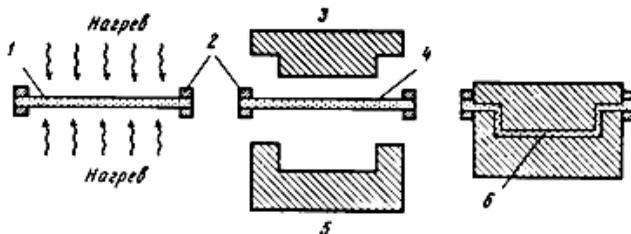


Рис. 3.8. Схема процесса формования листовых термопластов:

1 – лист термопластического материала; 2 – зажим; 3 – пуансон; 4 – размягченный нагревом лист; 5 – матрица; 6 – изделие, полученное методом формования листовых термопластов

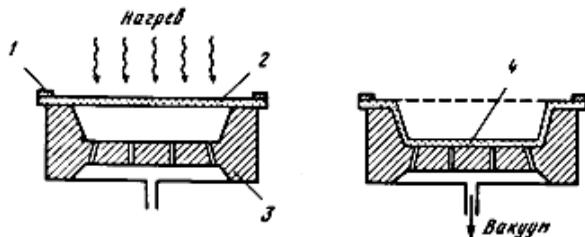


Рис. 3.9. Схема процесса вакуумного формования термопластов:

1 – зажим; 2 – лист термопласта; 3 – пресс-форма; 4 – изделие, полученное методом вакуумного формования термопластов

Экструзия. Экструзия является одним из самых дешёвых методов производства широко распространённых изделий из пластмасс, таких как плёнки, волокна, трубы, листы, стержни, шланги и ремни, причём профиль этих изделий задаётся формой выходного отверстия головки экструдера. Расплавленный пластик при определённых условиях выдавливают через выходное отверстие головки экструдера, что и придаёт желаемый профиль экструдату. Схема простейшей экструзионной машины показана на рис. 3.10.

В этой машине порошок или гранулы компаундированного полимерного материала загружают из бункера в цилиндр с электрическим обогревом для размягчения полимера. Спиралевидный вращающийся шнек обеспечивает движение горячей пластической массы по цилиндру. Поскольку при движении полимерной массы между вращающимся шнеком и цилиндром возникает трение, это приводит к выделению теплоты и, следовательно, к повышению температуры перерабатываемого полимера. В процессе движения от бункера к выходному отверстию головки экструдера пластическая масса переходит три чётко разделённые зоны: зону загрузки (*a*), зону сжатия (*б*) и зону гомогенизации (*в*) (см. рис. 3.10).

Каждая из этих зон вносит свой вклад в процесс экструзии. Зона загрузки, например, принимает полимерную массу из бункера и направляет её в зону сжатия, эта операция проходит без нагревания.

В зоне сжатия нагревательные элементы обеспечивают плавление порошкообразной загрузки, а вращающийся шнек сдавливает её. Затем пастообразный расплавленный пластический материал поступает в зону гомогенизации, где и приобретает постоянную скорость течения, обусловленную винтовой нарезкой шнека.

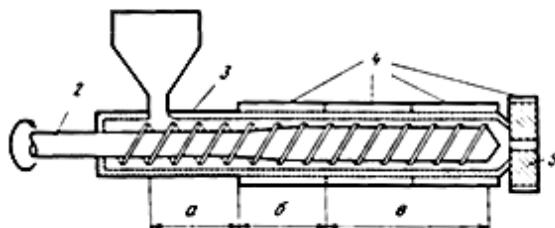


Рис. 3.10. Схематическое изображение простейшей экструзионной машины:

1 – загрузочная воронка; *2* – шнек; *3* – основной цилиндр; *4* – нагревательные элементы; *5* – выходное отверстие головки экструдера, *а* – зона загрузки; *б* – зона сжатия; *в* – зона гомогенизации

Под действием давления, создаваемого в этой части экструдера, расплав полимера подаётся к выходному отверстию в головке экструдера и выходит из него с желаемым профилем. Из-за высокой вязкости некоторых полимеров иногда требуется наличие ещё одной зоны, называемой рабочей, где полимер подвергается воздействию высоких сдвиговых нагрузок для повышения эффективности смешения. Экструдированный материал требуемого профиля выходит из экструдера в сильно нагретом состоянии (его температура составляет от 125 до 350 °С), и для сохранения формы требуется его быстрое охлаждение. Экструдат поступает на конвейерную ленту, проходящую через ванну с холодной водой, и затвердевает. Для охлаждения экструдата также применяют обдувку холодным воздухом и орошение холодной водой. Сформованный продукт в дальнейшем или разрезается или сматывается в катушки.

Процесс экструзии используют также для покрытия проволок и кабелей поливинилхлоридом или каучуком, а стержнеобразных металлических прутьев – подходящими термопластичными материалами.

Вспенивание. Вспенивание является простым методом получения пено- и губкообразных материалов. Особые свойства этого класса материалов – амортизирующая способность, лёгкий вес, низкая теплопроводность – делают их весьма привлекательными для использования в различных целях. Обычными вспенивающимися полимерами являются полиуретаны, полистирол, полиэтилен, полипропилен, силиконы, эпоксиды, ПВХ и пр. Вспененная структура состоит из изолированных (закрытых) или взаимопроникающих (открытых) пустот. В первом случае, когда пустоты закрыты, они могут заключать в себе газы. Оба типа структур схематически представлены на рис. 3.11.

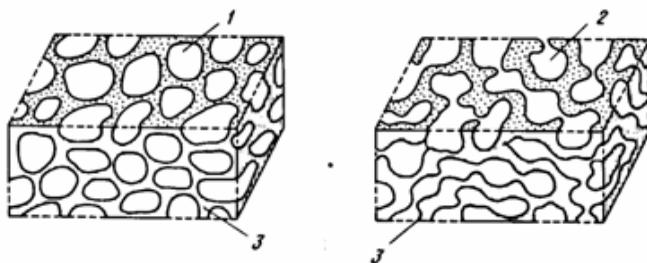


Рис. 3.11. Схематическое изображение ячеистых структур открытого и закрытого типов, образующихся в процессе вспенивания:

1 – дискретные (закрытые) ячейки; 2 – взаимопроникающие (открытые) ячейки; 3 – стенки ячеек

Существует несколько методов для производства вспененных или ячеистых пластиков. Один из них заключается в том, что через расплавленный компаунд продувают воздух или азот до его полного вспенивания. Процесс вспенивания облегчается при добавлении поверхностно-активных агентов. По достижении требуемой степени вспенивания матрицу охлаждают до комнатной температуры. В этом случае термопластичный материал затвердевает во вспененном состоянии. Жидкие термореактивные форполимеры вспенивают в холодном состоянии, а полное отверждение достигают при нагревании. Обычно вспенивание достигается добавлением в полимерную массу пено- или газообразователей. Такими агентами являются низкомолекулярные растворители или определённые химические соединения. Процесс кипения таких растворителей, как *n*-пентан и *n*-гексан, при температурах отверждения полимерных материалов сопровождается интенсивным процессом парообразования. С другой стороны, некоторые химические соединения при повышенных температурах могут разлагаться с выделением инертных газов, например *азо-бис-изобутиронитрил* при нагревании разлагается с выделением большого объёма азота. Для производства вспененных материалов, например пены полиуретана, используется углекислый газ, выделяющийся в полимерную матрицу в результате протекания реакции между изоцианатом и водой:



Поскольку полиуретаны получают по реакции взаимодействия полиола с диизоцианатом, то для вспенивания продукта реакции необходимо добавление дополнительных небольших количеств диизоцианата и воды.

Итак, большое количество паров или газов, выделяемых пено- и газообразователями, приводит к вспениванию полимерной матрицы. Полимерную матрицу во вспененном состоянии охлаждают до температур ниже температуры размягчения полимера (в случае термопластичных материалов) или подвергают реакции отверждения или сшивания (в случае термореактивных материалов), в результате матрица приобретает жёсткость, необходимую для сохранения вспененной структуры. Этот процесс называется процессом стабилизации пены. Если матрицу не охладить ниже температуры размягчения или не сшивать, наполняющие её газы покидают систему пор и пена коллапсирует.

Пенопласты получают в гибкой, жёсткой и полужёсткой формах. Для того чтобы получить изделия из пенопласта напрямую, вспенивание следует проводить непосредственно внутри пресс-формы. Пенопластовые листы и стержни также могут быть использованы для про-

изводства различных изделий. В зависимости от природы полимера и степени вспенивания плотность пенопластов может составлять от 20 до 1000 кг/см³. Использование пенопластов весьма многообразно. Например, автомобильная промышленность использует большие количества пенопластов из ПВХ и полиуретана для обивки. Большую роль эти материалы играют и при изготовлении мебели. Жёсткие полистирольные пенопласты широко используются для упаковки и теплоизоляции зданий, пенорезины и пенополиуретаны – для набивки матрасов и пр., жёсткие пенополиуретаны – для теплоизоляции зданий и изготовления протезов.

Армирование. При армировании пластической матрицы высокопрочным волокном получают системы, называемые «армированные волокном пластики» (АВП). АВП обладают весьма ценными свойствами: их отличают высокое отношение прочности к массе изделия, значительная коррозионная стойкость и простота изготовления. Методом армирования волокнами удаётся получать широкий круг изделий. Например, конструкторов – создателей космических кораблей и искусственных спутников в АВП прежде всего привлекает поразительно высокое отношение прочности к массе. Красивый внешний вид, небольшая масса и коррозионная стойкость позволяют использовать АВП для обшивки морских судов. Кроме того, АВП используют даже в качестве материала для танков, в которых хранят кислоты.

Остановимся теперь подробнее на химическом составе и физической природе этих необычных материалов. Как было отмечено выше, они представляют собой полимерный материал, специальные свойства которого обусловлены введением в него армирующих волокон. Основными материалами, из которых изготавливают армирующие волокна (как мелко нарезанные, так и длинные), являются стекло, графит, алюминий, углерод, бор и бериллий. Самые последние достижения в этой области связаны с использованием в качестве армирующих волокон полностью ароматического полиамида, что обеспечивает более чем 50%-ное уменьшение массы по сравнению с армированными пластиками на основе традиционных волокон. Для армирования также используются и натуральные волокна, такие как сизал, асбест и пр. Выбор армирующего волокна прежде всего определяется требованиями, предъявляемыми к конечному продукту. Однако стеклянные волокна остаются широко используемыми и до сих пор вносят основной вклад в промышленное производство АВП. Наиболее привлекательными свойствами стеклянных волокон являются низкий коэффициент термического расширения, высокая стабильность размеров, низкая стоимость производства, высокая прочность при растяжении, низкая ди-

электрическая константа, негорючесть и химическая стойкость. Другие армирующие волокна используют в основном в тех случаях, когда требуются некоторые дополнительные свойства для эксплуатации АВП в специфических условиях, несмотря на более высокую стоимость по сравнению со стеклянными волокнами.

АВП получают путём связывания волокон с полимерной матрицей и её последующего отверждения под действием давления и температуры. Армирующие добавки могут быть в виде мелко порезанных волокон, длинных нитей и тканей. Основными полимерными матрицами, используемыми в АВП, являются полиэфирные, эпоксидные, фенольные, силиконовые, меламин, производные винила и полиамиды. Большинство АВП получают на основе полиэфирных полимеров, главное достоинство которых составляет их низкая стоимость. Фенольные полимеры используют в тех случаях, когда требуется высокая термостойкость. Чрезвычайно высокие механические свойства АВП приобретают при использовании в качестве полимерной матрицы эпоксидных смол. Использование силиконовых полимеров придаёт АВП замечательные электрические и термические свойства.

В настоящее время существует несколько методов армирования пластиком. Наиболее часто используемыми из них являются: 1) метод наложения листов вручную, 2) метод наматывания волокна и 3) метод пропитки распылением.

Метод наложения листов вручную. Вполне вероятно, что это самый простой метод армирования пластика. В этом случае качество конечного продукта во многом определяется умением и мастерством оператора. Весь процесс состоит из следующих стадий. Вначале форму покрывают тонким слоем адгезионной смазки на основе поливинилового спирта, силиконового масла или парафина. Это делается для предотвращения прилипания конечного изделия к форме. Затем форму покрывают слоем полимера, поверх которого кладут стеклоткань или мат. Эту стеклоткань, в свою очередь, покрывают другим слоем полимера.

Всё это для однородного прижатия стеклоткани к полимеру и удаления пузырьков воздуха плотно прокатывают роликами. Количество чередующихся слоёв полимера и стеклоткани определяет толщину образца (рис. 3.12).

Затем при комнатной или повышенной температуре происходит отверждение системы. После отверждения армированный пластик снимают с формы и проводят зачистку и окончательную отделку. Этим методом получают листы, части автомобильного кузова, корпуса для судов, трубы и даже фрагменты зданий.

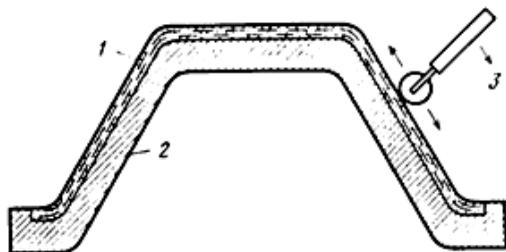


Рис. 3.12. Схематическое изображение метода наслоения листов вручную:

- 1 – чередующиеся слои полимера и стеклоткани;
2 – пресс-форма; 3 – прокатывающий ролик

Метод наматывания волокон. Этот метод очень широко используется для производства таких армированных пластиковых изделий, как цилиндры, выдерживающие высокие давления, цистерны для хранения химических веществ и корпуса моторов ракет. Он состоит в том, что непрерывную мононить, волокно, пучок волокон или тканую ленту пропускают через ванную со смолой и отвердителем (рис. 3.13). По мере выхода волокна из ванны избыток смолы отжимается. Пропитанные смолой волокна или ленту затем наматывают на сердечник требуемой формы и отверждают под действием температуры.

Наматывающая машина сконструирована так, чтобы волокна могли наматываться на сердечник определённым образом. Натяжение волокна и способ его наматывания очень важны с точки зрения конечных деформационных свойств готового изделия.

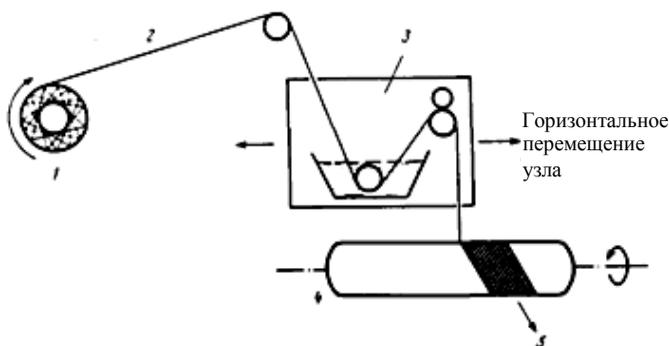


Рис. 3.13. Схематическое изображение метода наматывания волокна:

- 1 – подающая катушка; 2 – непрерывная нить;
3 – узел для пропитки волокна и отжима смолы; 4 – сердечник;
5 – пропитанные смолой волокна, намотанные на сердечник

Метод опрыскивания. В этом методе используют пульверизатор с многоручьевой головкой. Струи смолы, отвердителя и нарезанного волокна одновременно подаются из пульверизатора на поверхность формы (рис. 3.14), где они образуют слой определённой толщины. Нарезанное волокно определённой длины получают непрерывной подачей волокон в измельчающую головку аппарата. После достижения требуемой толщины полимерную массу при нагревании отверждают. Распыление является экспресс-методом для покрытия больших поверхностей. Многие современные пластиковые изделия, такие как грузовые платформы, резервуары для хранения, кузова грузовиков и корпуса кораблей, получают именно этим методом.

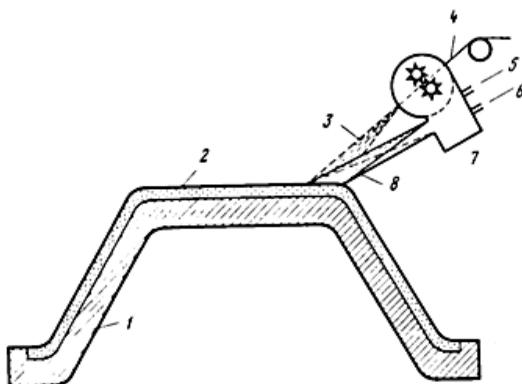


Рис. 3.14. Схематическое изображение метода опрыскивания:

1 – форма; 2 – распыленная смесь нарезанного волокна и смолы;
3 – струя нарезанного волокна; 4 – непрерывное волокно; 5 – смола;
6 – отвердитель; 7 – узел для нарезания волокна и распыления; 8 – струя смолы

Другие методы. Кроме описанных выше методов, в производстве армированных пластиков известны и другие, каждый из которых имеет свое специфическое назначение. Так, метод изготовления непрерывных слоистых материалов используют для производства непрерывных листов армированных слоистых пластиков различной толщины. В этом процессе каждый отдельный слой тканой ленты, поступающей с рулонов, пропитывают смолой и отвердителем, а затем спрессовывают вместе, пропуская через систему горячих валков. После отверждения под действием температуры получают слоистый пластик требуемой толщины (рис. 3.15). Толщину материала можно варьировать, изменяя количество слоёв.

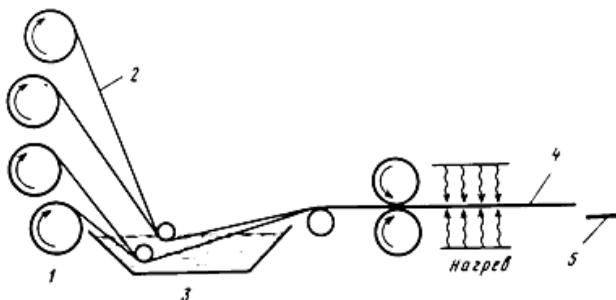


Рис. 3.15. Схематическое изображение метода производства непрерывных слоистых материалов:

1 – подающие катушки; 2 – непрерывные листы стеклоткани; 3 – ванна для пропитки в смеси смолы с отвердителем; 4 – непрерывный слоистый пластик; 5 – слоистый пластик, нарезаемый на куски необходимого размера

Другой метод, известный как метод получения одноосно-ориентированного волокнистого пластика, позволяет изготовить из непрерывных пучков волокон такие изделия, как полые прутья или рыболовные удочки. Этот процесс сравнительно прост. Непрерывный пучок волокон, предварительно обработанный смолой и отвердителем, протягивают через фильеру соответствующего профиля (рис. 3.16), нагретую до определённой температуры. На выходе из фильеры профилированное изделие продолжают нагревать. Отверждённый профиль вытягивают из фильеры системой вращающихся валков. Этот процесс несколько напоминает экструзию с той лишь разницей, что при экструзии полимерный материал проталкивают через фильеру изнутри с помощью вращающегося шнека, а в описанном методе материал протягивают через выходное отверстие фильеры с внешней стороны.

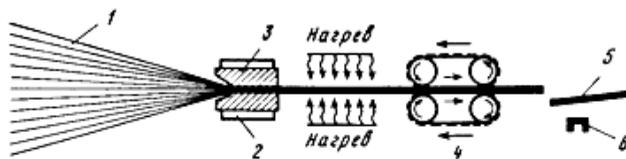


Рис. 3.16. Схематическое изображение метода получения одноосно-ориентированного волокнистого пластика:

1 – непрерывный пучок волокон, пропитанный смолой и отвердителем; 2 – нагревательный элемент; 3 – фильера; 4 – вращающиеся вытягивающие валки; 5 – готовое изделие, нарезанное на куски; 6 – профиль готового изделия

Кроме того, смесь, содержащая нарезанные волокна, смолу и отвердитель, может быть сформована любым другим подходящим методом, например методом прямого прессования. Термопластичные материалы, наполненные нарезанными волокнами, могут быть сформованы прямым прессованием, литьём под давлением или экструзией для получения конечного продукта с улучшенными механическими свойствами.

Прядение волокон. Полимерные волокна получают в процессе, называемом прядением. Существуют три принципиально различных метода прядения: сухое, мокрое и прядение из расплава. В процессе прядения из расплава полимер находится в расплавленном состоянии, а в других случаях – в виде растворов. Однако во всех этих случаях полимер, в расплавленном или растворённом состоянии, протекает через многоканальный мундштук, представляющий собой пластину с очень мелкими отверстиями для выхода волокон.

Сухое прядение. Большое количество таких традиционных полимеров, как ПВХ или полиакрилонитрил, перерабатывают в волокна в крупных масштабах в процессе сухого прядения. Суть этого процесса показана на рис. 3.17, а.

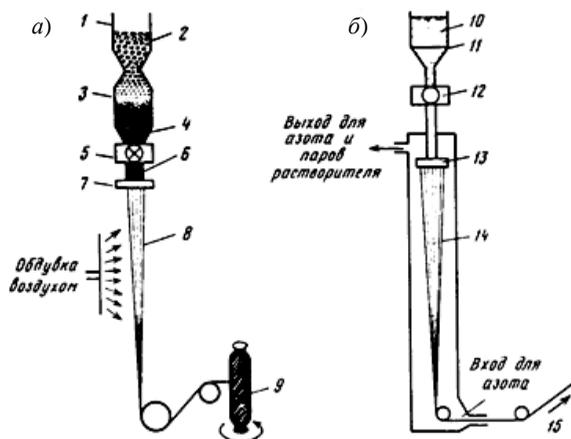


Рис. 3.17. Схематическое изображение процессов сухого прядения (а) и прядения из расплава (б):

1 – загрузочная воронка; 2 – полимерные чешуйки; 3 – нагретая решётка; 4 – горячий полимер; 5 – дозирующий насос; 6 – расплав; 7 – многоканальный мундштук; 8 – свежеспряденное волокно; 9 – катушка; 10 – раствор полимера;

11 – фильтр; 12 – дозирующий насос; 13 – многоканальный мундштук;

14 – свежеспряденное волокно; 15 – на катушку

Полимер растворяют в соответствующем растворителе с образованием высококонцентрированного раствора. Вязкость раствора регулируют увеличением температуры. Горячий вязкий раствор полимера продавливают через фильтры, получая, таким образом, тонкие непрерывные струйки. Волокно из этих струек образуется при простом испарении растворителя. Испарение растворителя может быть ускорено путём обдувания встречным потоком сухого азота. Волокна, образующиеся из раствора полимера, в конце процесса наматывают на катушки. Скорость прядения волокон может достигать 1000 м/мин. Промышленные ацетатцеллюлозные волокна, полученные из 35%-ного раствора полимера в ацетоне при 40 °С, служат типичным примером получения волокон методом сухого прядения.

Прядение из расплава (рис. 3.17, б). В своей простейшей форме процесс прядения из расплава может быть представлен следующим образом. Первоначально полимерные чешуйки расплавляют на нагретой решётке, превращая полимер в вязкую подвижную жидкость. Иногда в процессе нагревания происходит образование комков вследствие протекания процессов сшивания или термической деструкции. Эти комки могут быть легко удалены из горячего полимерного расплава пропусканием через систему блок-фильтров. Кроме того, для предотвращения окислительной деструкции расплав следует защищать от кислорода воздуха. Это достигается в основном созданием вокруг расплава полимера инертной атмосферы азота, CO₂ и водяного пара. Дозирующий насос подаёт расплав полимера с постоянной скоростью на многоканальный мунштук (фильеру). Расплав полимера проходит через систему мелких отверстий мунштука и выходит оттуда в виде непрерывных и очень тонких моноплетей. При контакте с холодным воздухом происходит мгновенное затвердевание волокон, выходящих из фильер. Процессы охлаждения и отверждения могут быть в значительной мере ускорены при обдувке холодным воздухом. Выходящие из фильер твёрдые моноплетей наматываются на катушки.

Важная особенность, которую следует учитывать в процессе прядения из расплава, заключается в том, что диаметр моноплетей в значительной степени зависит от скорости, с которой расплавленный полимер проходит через фильеру, и от скорости, с которой моноплетей вытягивают из фильеры и сматывают на катушки.

Мокрое прядение. При мокром прядении, как и при сухом, используют сильно концентрированные полимерные растворы, высокую вязкость которых удаётся понизить повышением температуры прядения. Детально процесс мокрого прядения показан на рис. 3.18. В процессе мокрого прядения происходит переработка вязкого раство-

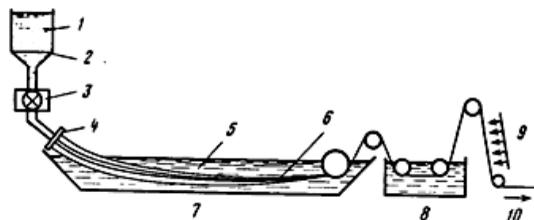


Рис. 3.18. Схематическое изображение процесса мокрого прядения:

1 – раствор полимера; 2 – фильтр; 3 – дозирующий насос; 4 – многоканальный мундштук; 5 – осадитель; 6 – свежеспряденное волокно; 7 – ванна для коагуляции и осаждения; 8 – ванна для промывки; 9 – сушка; 10 – на катушку

ра полимера в тонкие струйки при пропускании через фильеры. Затем эти полимерные струйки попадают в коагуляционную ванну с осадителем, где и происходит высаживание полимера из раствора в виде тонких нитей, которые после промывки, сушки и т.д. собирают на катушках. Иногда в процессе мокрого прядения вместо непрерывных нитей образуются комки, что происходит в результате обрыва вытекающей из фильеры струйки под действием сил поверхностного натяжения.

Этого удаётся избежать при увеличении вязкости полимерного раствора. Коагуляция, которая является лимитирующей стадией мокрого прядения, процесс довольно медленный, чем и объясняется низкая, по сравнению с другими, скорость прядения раствора, равная 50 м/мин. В промышленности процесс мокрого прядения используют для получения волокон из полиакрилонитрила, целлюлозы, вискозного волокна и т.д.

Одноосная ориентация. В процессе прядения волокон из полимерного расплава или раствора макромолекулы в волокне не ориентированы и, следовательно, их степень кристалличности сравнительно низка, что нежелательным образом отражается на физических свойствах волокна. Для улучшения физических свойств волокна подвергают операции, называемой одноосной вытяжкой, используя растягивающие аппараты определённого типа.

Основной особенностью аппарата является наличие системы двух роликов *A* и *B* (рис. 3.19), вращающихся с различными скоростями. Ролик *B* вращается в 4–5 раз быстрее ролика *A*. Спряденную нить последовательно пропускают через ролик *A*, растягивающую шпильку *З* и ролик *B*. Поскольку ролик *B* вращается со скоростью большей, чем ролик *A*, волокно вытягивается под нагрузкой, задаваемой шпилькой *З*. Вытяжка волокна осуществляется в зоне 2. После прохождения через

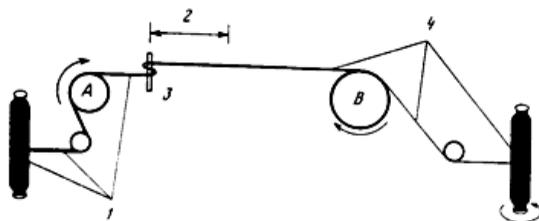


Рис. 3.19. Схематическое изображение аппарата для одноосного ориентирования:

1 – невытянутая нить; *2* – зона вытяжки; *3* – растягивающая шпилька; *4* – вытянутое волокно

ролик *B* вытянутая полимерная нить наматывается на металлическую бобину. Несмотря на то что в процессе вытяжки происходит уменьшение диаметра нити, её прочностные свойства в значительной степени улучшаются вследствие ориентации макромолекул параллельно оси волокна.

Последующая обработка волокон. Для улучшения полезных свойств волокон их часто подвергают дополнительной специальной обработке: очистке, смазке, проклейке, крашению и т.д.

Для очистки используют мыла и другие синтетические моющие средства. Очистка есть не что иное, как удаление грязи и других примесей с поверхности волокна. Смазка заключается в обработке волокон с целью защиты их от трения с соседними волокнами и грубыми металлическими поверхностями в процессе переработки. В качестве смазывающих агентов в основном используют природные масла. Смазывание приводит также к уменьшению статического электричества, накапливающегося на волокнах.

Проклейкой называют процесс защитного покрытия волокон. В качестве проклеивающих материалов для большинства волокон используют поливиниловый спирт или желатин. Проклейка позволяет удерживать волокна в пределах компактного пучка и обеспечивать равномерное ткачество. Перед крашением ткани проклейку следует удалять промыванием в воде.

Для окрашивания волокна помещают в раствор красителя, молекулы которого проникают обычно лишь в аморфные области волокна.

Волокна на основе целлюлозы или белков быстро адсорбируют кислотные красители, которые легко связываются с амино- или гидроксильными группами полимеров. Процесс крашения синтетических волокон, таких как полиэфиры, полиамиды или акрилы, протекает намного медленнее. Скорость крашения в этом случае удаётся увеличи-

вать повышением температуры. Крашение волокон на основе поливинилхлорида, полиэтилена и т.д. практически невозможно без введения в них активных абсорбционных центров при сополимеризации и химическом окислении.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятию «переработка полимерных материалов».
2. Охарактеризуйте основные технологические свойства полимерного материала.
3. Особенности смешения ингредиентов с эластомерами.
4. Назовите основные изделия, получаемые каландрованием.
5. Сравните поршневую и шнековую пластикацию полимерного материала при литье под давлением термопластов.
6. Какой химический процесс протекает при прессовании изделий из реактопластов?
7. Изделия, получаемые экструзионно-раздувным формованием.
8. Какими методами перерабатываются листовые и плёночные полимерные материалы?
9. Физическая сущность процесса экструзии полимерных материалов.
10. Что можно использовать в качестве вспенивающего агента при получении пенопластов?
11. Дайте характеристику основным методам армирования полимерных материалов.
12. Сравните способы получения волокон (нитей) из полимерных материалов.

4. ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИИ [13 – 15]

4.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСТРУЗИИ

Экструзия в настоящее время осуществляется в основном на шнековых прессах. Кроме него в состав машины входят охлаждающие, тянущие, режущие и другие устройства. Одношнековые экструдеры получили наибольшее применение. Экструдер состоит из следующих узлов: шнек, материальный цилиндр, загрузочная воронка, редуктор, электропривод, шкафы автоматики, пульт управления.

Шнек должен забирать непластифицированный материал от бункера и одновременно подавать его в виде гомогенного расплава к го-

ловке. По мере приближения к головке экструдера для компенсации изменения объёма и плотности при переходе термопласта из твёрдого в расплавленное состояние, площадь поперечного сечения шнека должна уменьшаться. Это достигается путём уменьшения глубины канала червяка. В процессе эксплуатации шнеки подвергаются воздействию повышенных температур, продуктов деструкции перерабатываемых материалов, а также абразивному действию твёрдых частиц, случайно попавших в материал. В этих жёстких условиях шнек должен долго противостоять истиранию, а также влиянию скручивающего эффекта, поэтому для изготовления шнеков используются коррозионно-стойкие легированные стали 40Х. Одной из наиболее важных характеристик экструдера является отношение длины шнека к его диаметру. Обычно у машин, предназначенных для переработки пластмасс, отношение L/d лежит в пределах 20 – 25.

Цилиндр экструдера представляет собой толстостенную трубу, в которой вращается шнек и перемещается термопластичный материал. Для экструдеров малого диаметра цилиндр обычно изготавливается сплошным. Цилиндр крупных экструдеров образуется из внешнего корпуса из высокопрочной стали и внутрь вставляется гильза из коррозионно-износостойкой стали. Между гильзой и охватывающим корпусом должен быть обеспечен достаточно плотный контакт, чтобы достичь равномерного теплового потока. Для придания такой конструкции необходимой жёсткости гильза обычно запрессовывается в цилиндр экструдера и для предотвращения проворачивания гильзы в процессе работы вставляются штифты. Внутренняя поверхность гильзы не должна быть слишком гладкой и полированной. Это необходимо для обеспечения возможно большего коэффициента трения поступающего сырья о стенку гильзы. Корпус машины обогревается с помощью электрического тока. Для этого используют нагреватели индукционного или омического типа. Зона загрузки обычно охлаждается с целью недопущения перегрева массы в зоне загрузки, слипания массы термопласта и налипания на шнек. Если не применять охлаждение материала в зоне загрузки, то продвижение материала вперёд будет затруднено или станет невозможным.

Загрузочная воронка может иметь либо круглое, либо прямоугольное поперечное сечение, а также вертикальные или наклонные стенки (рис. 4.1). Эти стенки могут быть расположены тангенциально к поверхности червяка или быть подрезаны снизу.

В отдельных конструкциях, особенно при переработке каучукоподобных материалов, когда материал в экструдер поступает в виде лент, загрузочная воронка может использоваться с увеличенной до-

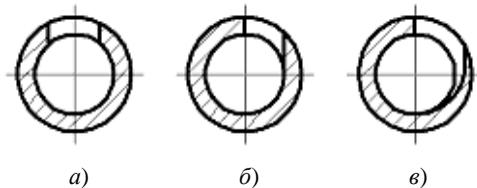


Рис. 4.1. Загрузочные воронки:

a – центральное расположение; *б* – с тангенциальными стенками;
в – с подрезанной снизу стенкой

полнительной выемкой. При питании экструдеров гранулами такие формы загрузочной воронки нецелесообразны. Это связано с тем, что такая форма вызывает заклинивание в процессе работы шнека в результате попадания гранул термопласта в зазор между корпусом и гребнем стенки канала шнека. Обычно на пути течения расплава полимера на выходном конце экструдера устанавливаются проволочные сетки для удержания посторонних включений. Набор сеток поддерживается решёткой, которая устанавливается между цилиндром и головкой. При наличии решёток и сеток наблюдаются повышенные давления в головке, поэтому решётки называют дросселирующими.

В процессе переработки полимер проходит через три состояния: твёрдый материал, смесь расплава и твёрдого материала, расплав. Шнек по длине можно разбить на три зоны (рис. 4.2).

Участок, на котором перемещается нерасплавленный материал, принято называть зоной загрузки или питания. Назначение зоны загрузки – подача в зону сжатия холодного материала. Движение гранулированного материала в зоне загрузки одношнекового экструдера может быть осуществлено только тогда, когда коэффициент трения материала о стенку цилиндра выше, чем о поверхность винтового канала. Для выполнения этого условия необходимо, чтобы шнек имел более низкую температуру, чем цилиндр, а поэтому весь шнек (или в зоне загрузки) охлаждается. Материал в экструдере уплотняется и монолитная масса перемещается по винтовому каналу как пробка – пробковый механизм течения. В этой пробке отсутствует деформация сдви-



Рис. 4.2. Зоны шнека

га до тех пор, пока температура материала не достигнет температуры плавления. Далее материал переходит во вторую зону – зону сжатия или пластикации. На этом участке глубина канала постепенно уменьшается. Конструкция этой зоны должна обеспечивать не только сжатие материала, но и учитывать изменение объёма при переходе материала из твёрдого состояния в вязкотекучее. Воздух, содержащийся в материале, поступающем из бункера, должен быть отжат в зону загрузки. Материал в этой зоне должен быть сжат настолько, чтобы коэффициент теплопередачи достиг необходимой величины. Кроме того, при движении через зону сжатия материал должен стать достаточно пластичным, способным к деформации с тем, чтобы смог нагреваться за счёт усилия сдвига в нём и перемешиваться во всем объёме. Во время передвижения через зону сжатия материал гомогенизируется и уже в третью зону поступает в виде гомогенного расплава. Таким образом, в зоне сжатия материал постепенно переходит из твёрдого состояния в расплав, и в нём постепенно нарастает деформация сдвига. На коротком участке зоны сжатия вязкость и теплопроводность постепенно меняются. Длина его зависит от физико-механических свойств расплава и твердого материала, поскольку этот участок заполнен непрерывно изменяющейся суспензией из твёрдых частиц, которые взвешены в расплаве. Точка перехода из твердого состояния в расплав может меняться, она продвигается вдоль шнека в зависимости от условий переработки. Именно положение этой точки оказывает влияние на качество расплава, а, следовательно, и на изделие. Третья зона – зона дозирования или выдавливания (нагнетания и гомогенизации). Эта зона работает как дозирующий насос с постоянной объёмной производительностью и постоянным давлением. В конце этой зоны гомогенный расплав через пакет решёток и фильтрующих сеток поступает в головку.

Границы между зонами условны. Они могут изменяться в зависимости от сопротивления потоку расплава. В последнее время используются шнеки с длинной зоной выдавливания (1/2 длины червяка), в отдельных случаях зона сжатия может иметь длину одного витка. В комбинации с цилиндрами, имеющими отверстия для вакуум-отсоса, на практике встречаются двухстадийные шнеки – они позволяют удалять из расплава летучие вещества и газы и тем самым улучшать качество расплава. При этом можно исключить предварительную сушку и этим повысить производительность экструдера. Двухстадийные шнеки состоят из двух частей: трёх стандартных зон, но после зоны дозирования следует участок с увеличенной глубиной нарезки – эта зона называется зоной вакуумного отсоса или зоной декомпрессии. Именно в этой зоне летучие и другие вещества удаляются из расплава с помо-



Рис. 4.3. Эпюры потоков расплава вдоль червяка:

а – прямой поток; *б* – обратный поток; *в* – результирующий поток; *1* – при малом сопротивлении головки; *2* – при большом сопротивлении головки

щью вакуума через отверстия в цилиндре или шнеке. Пройдя зону вакуумирования, расплав сжимается и поступает во вторую зону дозирования, затем в головку. Дозирующая зона лимитирует производительность экструдера, поэтому она играет важную роль.

Рассмотрим движение расплава в зоне дозирования (рис. 4.3). Под действием направленной вдоль оси канала силы возникает поступательное движение расплава. Форма этого потока соответствует форме потока между двумя пластинами, из которых одна неподвижна, а другая движется. Этот поток получил название прямого или вынужденного.

Основными параметрами, определяющими расход вынужденного потока, являются глубина и ширина канала, диаметр шнека и скорость его вращения.

Если на выходе потока из канала есть сопротивление, то возникает минимальный обратный поток в сторону загрузочной зоны. Его физически нет, но прямой поток при этом тормозится и профиль его искажается. На величину противотока влияют глубина канала, диаметр шнека, вязкость расплава и величина давления в головке. Результирующий поток определяется разностью скоростей этих двух потоков. Одновременно с движением вдоль канала имеется циркуляционное течение расплава в поперечном направлении (рис. 4.4).

Под движением набегающего гребня шнека материал как бы снимается с поверхности цилиндра, и на передней части витка будет увеличиваться объём материала. Увеличение объёма материала вызывает повышение давления, а это в свою очередь вызывает появление циркуляционного потока в межвитковом объёме. Циркуляционный поток не влияет на производительность экструдера, но оказывает большое влияние на однородность

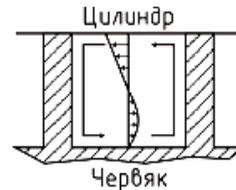


Рис. 4.4. Эпюра циркуляционного течения

расплава. Кроме перемещения расплава в канале шнека при наличии сопротивления потоку на выходе из канала, небольшая часть расплава течёт в зазоре, образуемом между наружным диаметром шнека и цилиндром в сторону зоны загрузки. Обычно утечка по сравнению с вынужденным потоком и противотоком очень незначительна и ею часто пренебрегают. Поэтому производительность дозирующей зоны с учётом всего сказанного равна разности между расходом вынужденного потока, расходом противотока и течения утечки. Между шнеком и входом в формующий инструмент устанавливается решётка, часто с несколькими сетками. Эта решётка служит для дополнительной гомогенизации материала, поступающего в формующий инструмент. При этом одновременно достигается дополнительный прогрев потока материала. Набор сеток, которые накладываются на торцевую поверхность решётки со стороны притока материала или устанавливаются в виде пакета между внутренними и внешними решётками, усиливает действие последних и, кроме того, этот пакет способствует задержанию расплавленных частиц массы и посторонних включений. Это особенно важно при переработке отходов.

Увеличением сопротивления на выходе можно улучшить качество изделий, но при этом незначительно может уменьшиться производительность, а это особенно проявляется при малых диаметрах шнека. При повышении давления в головке происходит смещение зоны сжатия назад вдоль оси шнека, при этом усиливается эффект смешения и возрастает стабильность работы машины. С помощью решёток и набора фильтрующих сеток на практике решают проблему увеличения давления. Давление по длине корпуса распределяется неравномерно. Типичное распределение давления при переработке ПЭ приведено на рис. 4.5.

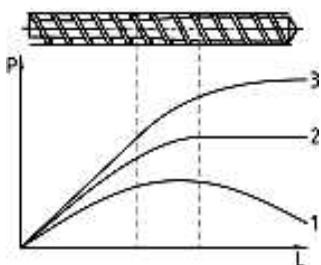


Рис. 4.5. Распределение давления по длине цилиндра:

1 – при малом сопротивлении головки; *2* – при среднем сопротивлении головки; *3* – при большом сопротивлении головки

Кривая *1* соответствует случаю экструдирования через головку малого сопротивления. Давление, которое достигнуто в зоне загрузки и сжатия, превышает давление на выходе из дозирующей зоны. В результате противоток меняет своё направление и течёт в сторону головки. Фактическая производительность экструдера в этом случае превышает величину расхода вынужденного течения. Кривая *2* изображает распределение давле-

ния, которое достигнуто в зоне загрузки и сжатия, превышает давление на выходе из дозирующей зоны. В результате противоток меняет своё направление и течёт в сторону головки. Фактическая производительность экструдера в этом случае превышает величину расхода вынужденного течения. Кривая *2* изображает распределение давле-

ний при экструдировании через головку такого сопротивления, при котором давление в начале и конце дозирующей зоны почти одинаково. В этом случае величина производительности приблизительно равна расходу вынужденного течения. Кривая 3 соответствует наиболее распространённому случаю, при котором давление по всей длине червяка увеличивается примерно равномерно. Создаваемое в головке машины давление необходимо для продавливания расплава через головку и его уплотнения. Для ПЭНП минимальное давление 50 кгс/см^2 . Повышение давления сверх $170...200 \text{ кгс/см}^2$ не рекомендуется, поскольку это вызывает снижение прочности материала, поэтому оптимальное давление $110...115 \text{ кгс/см}^2$. В силу того, что расплав неоднороден, как правило, не удаётся достичь равномерного выхода расплава из головки. Скорость выхода расплава постоянно меняется в больших или малых пределах. Это произвольное изменение скорости экструзии назвали пульсацией, отрицательно сказывающейся на размерах экструдруемого профиля и качестве изделий. Увеличение пульсации особенно проявляется при переработке низковязких расплавов (ПА), при использовании экструдеров с малыми шнеками, при изменении интенсивности охлаждения шнека. Для сглаживания пульсации используют либо дополнительную вытяжку, либо устанавливают дозирующий насос в конце шнека. В случае высоких требований к постоянству параметров выхода профиля в некоторых случаях применяют шестерёнчатый насос. В случае изготовления ПЭ плёнки плоскощелевым методом пульсацию удаётся снизить за счёт уменьшения расстояния между щелевой фильерой и поверхностью охлаждаемых приёмных валков. При экструзии профиля поверхность материала при давлении трётся о поверхность профилирующей головки и выходит из головки в полированном виде, воспроизводя поверхность формирующего инструмента. Для выталкивания изделий требуется повышенное давление, что положительно сказывается на качестве изделия. Выходящий профиль в процессе охлаждения даёт усадку и при этом деформируется, нарушается точность полученных размеров. Учитывая это, размеры формирующего инструмента надо корректировать.

4.2. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ ЭКСТРУЗИИ

Температура технологического процесса должна соответствовать основному условию – термопласт не должен подвергаться длительному воздействию высокой температуры. Это условие выполняется, если материал нагревается постепенно по мере его продвижения по цилиндру от первой до последней зоны. Температура по зонам экструдера

обычно устанавливается с разницей в 5...20 °С и зависит от товарной формы материала (гранулы, порошок), от природы материала, формы и размеров экструдруемого изделия, от скорости экструзии, параметров шнека, конструкции формующего инструмента.

Постепенным повышением температуры по зонам обеспечивается равномерная пластикация полимера, что исключает деструктивные процессы. В процессе работы необходимо поддерживать постоянство температурного режима. Это обеспечивается автоматическим регулированием температуры, а также водяным или воздушным охлаждением. Для нагрева чаще всего используют хомутовые электронагреватели сопротивления, которые объединяют в секции; последние обогревают отдельные участки цилиндра – зоны. Секции включают в электрическую цепь параллельно для того, чтобы при перегорании одного элемента это не могло сказаться на работе других. В последнее время всё большее распространение получили индукционные нагреватели. Этот способ нагрева увеличивает срок службы нагревателей, улучшает равномерность нагрева и точность регулирования температуры. Охлаждению подвергают загрузочную воронку, отдельные участки цилиндра, червяк. Загрузочная воронка охлаждается с помощью водяной рубашки, которая вмонтирована либо непосредственно в воронку, либо в кожух цилиндра. Отдельные участки цилиндра охлаждаются периодически, если наблюдается перегрев материала. Охлаждение осуществляется водой или воздухом. Водяное охлаждение осуществляется с помощью змеевиковых или кольцевых охладителей, которые одеваются на корпус цилиндра. Охлаждение шнека не всегда обязательно. В конструкции универсальных экструдеров предусматривается использование полых шнеков с водяным охлаждением, которое включается по мере необходимости. В машинах специального типа, в тех случаях, когда это необходимо, шнеки изготавливаются либо сплошными, либо в них сверлится канал для охлаждения только загрузочной зоны. Важным моментом является разделение на зоны пути прохождения материала. В то время, когда загрузочная воронка обычно охлаждается водой, при переработке некоторых материалов оказывается целесообразным для обеспечения хорошей подачи материала первую зону цилиндра нагревать до высокой температуры, а шнек на этом участке охлаждать (переработка пластикатов). При переработке ПА рационально в большинстве случаев температуру первой зоны оставлять низкой и применять нейтральный или обогреваемый шнек. В выходной зоне не допускается большая разница температур цилиндра и шнека. Это необходимо, чтобы не нарушить однородность массы. Для переработки пластифицированного ПВХ в выходной зоне может быть

предпочтительна невысокая температура цилиндра и шнека, в то время как для ПА в этой зоне должны поддерживаться высокие температуры – на 5...10 °С выше температуры плавления ПА.

4.3. АДИАБАТИЧЕСКАЯ ЭКСТРУЗИЯ

Экструдеры, работающие без подвода теплоты извне, используют теплоту, выделяемую за счет трения при движении твёрдого материала в зоне загрузки, при течении расплава полимера (внутреннее трение) в зонах пластикации и дозирования. Интерес к адиабатическому режиму объясняется практическим преимуществом такого процесса. Известно, что термический КПД экструдера выше, а перерабатываемый материал нагревается и пластицируется более равномерно, если экструдер работает в адиабатическом режиме. Особенно это проявляется при высоких скоростях вращения шнека. Для того, чтобы подвести теплоту к материалу, находящемуся в экструдере, при помощи теплопередачи от внешних нагревателей, необходимо поднять температурный градиент внутри материала. Это означает, что материал будет нагреваться неравномерно. На выходе из экструдера такой материал по массе будет иметь неодинаковую температуру, что в итоге приведёт к ухудшению качества изделия. Если же вся подводимая к материалу теплота создаётся только за счёт превращения механической энергии, то считается, что теплота генерируется внутри всего объёма материала. Необходимость в создании температурного градиента отпадает. Кроме того, поскольку температурный градиент в стенке цилиндра в адиабатических процессах имеет обратное направление, то количество теплоты, теряемое внешней поверхностью, уменьшается, а, следовательно, имеет место повышение термического КПД. В адиабатическом режиме хорошо перерабатывается ПЭ, немного хуже – ПВХ. Однако практического применения адиабатическая экструзия не получила. Это обусловлено тем, что один из основных технологических параметров – температура – не может регулироваться произвольно. Если учесть, что разные партии полимера отличаются по вязкости, то ясно, что между потребляемой мощностью и температурой расплава нет однозначной зависимости, а отсюда невозможно поддерживать температуру и давление постоянными. Это приводит к невозможности получения стандартных изделий.

В последние 40 – 50 лет разработаны конструкции многошнековых экструдеров. Это связано с тем, что некоторые материалы на обычных машинах перерабатываются с трудом (ПВХ пасты, тонкодисперсные порошки эмульсионного ПВХ, ПЭВП и др.) – возникают затруднения в зоне загрузки. Большинство многошнековых машин имеют два шнека, но есть машины с тремя и большим количеством

шнеков. В многошнековых машинах могут использоваться как взаимозацепляющиеся шнеки, так и незацепляющиеся. Если все шнеки вращаются в одном направлении, то все они должны иметь одинаковое направление нарезки. Если же шнеки вращаются в разных направлениях, то они должны иметь винтовые каналы с различным направлением нарезки. В противоположном направлении обычно вращаются незацепляющиеся шнеки.

Экструзионные машины с взаимозацепляющимися шнеками работают подобно объёмным насосам, и их производительность мало зависит от противодавления. Так как расход энергии на экструдирование у этих машин значительно меньше, чем у одношнековых, то процессы пластикации в них в большей мере, чем в одношнековых, зависят от теплоты, сообщаемой наружными нагревателями. Двух- и трёхшнековые машины находят применение в качестве пластикаторов – они лучше пластицируют и перемешивают трудноперемешиваемые термопласты (ПВХ, ПЭВП, ПП) с наполнителями и красителями. В настоящее время освоен выпуск многошнековых машин с диаметром шнеков 90, 125, 160 мм. Обозначение многошнековых машин: ЧП 2-90×12 ($L/D = 12$). На базе двухшнековых экструдеров созданы агрегаты для гранулирования полимеров, трубного производства из порошкообразных композиций термопластов. Частота вращения шнеков в двухшнековых машинах (2...40 об/мин) значительно ниже, чем в одношнековых (до 120 об/мин). Поэтому в межвитковых каналах двухшнековых машин выделяется значительно меньше теплоты за счёт трения, и теплота для нагрева, в основном, поступает от внешних нагревателей, расположенных на цилиндре. Нагрев цилиндра двухшнековой машины осуществляется индуктивными нагревателями. Число температурных зон в зависимости от типоразмера машины может быть от двух до пяти, для дегазационных экструдеров – 3 – 6. Многошнековые машины можно с успехом использовать для переработки нетермостабильных материалов, в первую очередь – жёсткого непластифицированного ПВХ.

4.4. ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ЭКСТРУЗИОННОЙ УСТАНОВКИ

Экструзия – процесс непрерывный, состоящий из ряда последовательных операций. Каждая операция, как известно из теории непрерывных процессов, может стать «узким» местом, которое может в целом определять производительность всей установки. Поэтому при разработке процесса экструзии необходимо, базируясь на закономерностях процесса на каждом участке, выбирать такие параметры процесса,

которые были бы оптимальными для всех участков при равной производительности.

Поскольку при определении мощности установки за основу берётся мощность экструдера, то пользуются следующей эмпирической формулой:

$$Q = 60aNV\gamma, \quad (4.1)$$

где Q – мощность, кг/ч; a – коэффициент заполнения шнека материалом; N – число оборотов шнека, об/мин; V – объём одного витка нарезки шнека в зоне загрузки; γ – насыпная плотность загружаемого материала, кг/дм³.

Производительность одного и того же экструдера для различных материалов неодинакова. Если принять за единицу производительность при переработке пластифицированного ПВХ, то для других материалов можно установить следующие относительные величины производительности: ПЭВД – 0,8; ПЭНД – 0,6; винипласт – 0,5.

На практике стремятся к повышению производительности, которая может быть достигнута различными способами:

- увеличением скорости вращения шнека;
- увеличением глубины канала нарезки;
- увеличением угла наклона нарезки;
- уменьшением радиального зазора между цилиндром и шнеком.

Производительность изменяется в зависимости от конкретных условий работы машины, вида материалов, диаметра шнека и конструкции экструзионной головки.

Если изобразить зависимости производительности экструдера от давления для различных оборотов шнека, то получим ряд параллельных прямых с отрицательным углом наклона (рис. 4.6). Эти прямые – характеристики шнека.

Характеристика шнека показывает зависимость между давлением перед головкой и производительностью при различных частотах вращения шнека. С увеличением частоты вращения шнека при $P = \text{const}$ производительность экструдера увеличивается.

Прямая линия, проходящая через начало координат, представляет собой характеристику головки (рис. 4.7).

Точка пересечения характеристики головки и характеристики шнека является рабочей точкой для данного экструдера. Поиск рабочей точки является основной задачей исследования работы экструдера.

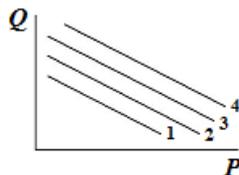


Рис. 4.6. Характеристики шнека при различных частотах его вращения:
 $N(1) < N(2) < N(3) < N(4)$

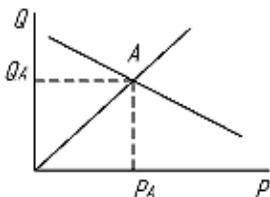


Рис. 4.7. Рабочая точка

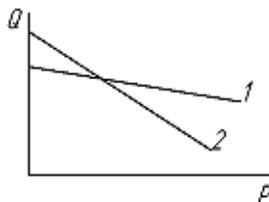


Рис. 4.8. Характеристики шнека при различных глубинах канала:
1 – h ; 2 – $2h$

Производительность зависит от геометрии шнека и в первую очередь от глубины нарезки межвиткового канала (рис. 4.8).

Увеличение глубины канала шнека в гомогенизирующей зоне приводит к повышению прямого потока. При открытом цилиндре велика производительность, при закрытом цилиндре, когда имеет место высокое давление, повышается противоток и производительность резко уменьшается.

Рассмотрим, как меняется производительность в зависимости от давления и геометрии шнека (рис. 4.9).

Установлено, что при небольшом сопротивлении головки лучшую производительность обеспечивает шнек с глубокой нарезкой, при большом сопротивлении головки – шнек с мелкой нарезкой.

Известно, что с увеличением длины дозирующей зоны снижается величина обратных потоков и по каналу шнека, и в зазоре между шнеком и цилиндром (рис. 4.10).

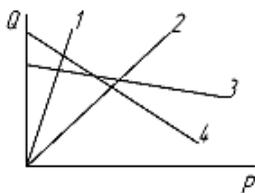


Рис. 4.9. Зависимость производительности от давления и геометрии шнека:

1 – формующая головка с низким сопротивлением; 2 – головка с высоким сопротивлением; 3 – шнек с мелкой нарезкой; 4 – шнек с глубокой нарезкой

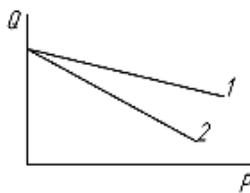
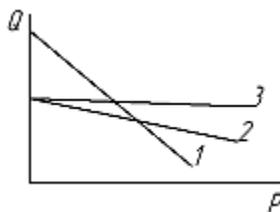


Рис. 4.10. Зависимость производительности от длины дозирующей зоны червяка:

1 – шнек с длинной дозирующей зоной; 2 – шнек с короткой дозирующей зоной

Рис. 4.11. Зависимость производительности от геометрии канала и длины зоны дозирования:

1 – шнек с глубокой нарезкой и короткой зоной выдавливания; 2 – шнек с мелкой нарезкой и короткой зоной выдавливания; 3 – шнек с глубокой нарезкой и длинной зоной выдавливания



Путём соответствующего удлинения выходной зоны шнека можно компенсировать в известных пределах уменьшение производительности экструдера, если при среднем противодавлении, т.е. при использовании формующего инструмента со средним сопротивлением, вместо шнека с глубокой нарезкой применять шнек с мелкой нарезкой.

Рассмотрим, как зависит производительность от геометрии канала и длины зоны дозирования с учётом давления (рис. 4.11).

При высоком сопротивлении мундштука или давлении лучшую производительность обеспечивает шнек с мелкой нарезкой и длинной зоной выдавливания.

Представляет интерес зависимость производительности от температурного режима (рис. 4.12).

Величина производительности практически не изменяется при одновременном изменении температуры расплава в канале шнека и головке, но установлено, что при увеличении температуры материала от 190 до 240 °С давление экструзии уменьшается почти на 35%, т.е. сокращаются энергозатраты на 1/3.

Важнейшим назначением экструзионной машины являются разогрев и термическая гомогенизация расплава. В экструзионных машинах, особенно с большим диаметром и длинным шнеком, материал может быть перегрет. Диаметр шнека очень сильно влияет на производительность и потребляемую мощность. Поэтому более полную информацию о процессе можно получить, если на характеристическую диаграмму нанести, кроме линий температуры, линии гомогенности, границы экономической эффективности применения экструзионной машины при данной производительности (рис. 4.13).

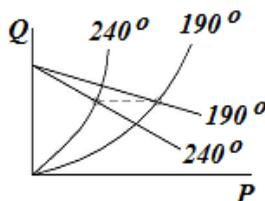


Рис. 4.12. Зависимость производительности от температурного режима

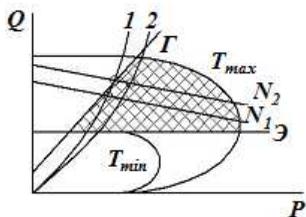


Рис. 4.13. Обобщенная характеристическая диаграмма:
 T_{\min} и T_{\max} – линии минимальных и максимальных температур;
 Γ – граница гомогенности; Э – линия экономической целесообразности

При изменении параметров экструзии рабочая точка может быть сдвинута таким образом, что при новом режиме получается наилучший результат по производительности, качеству и другим показателям.

Процесс экструзии находится в постоянном динамическом равновесии: изменение одного параметра процесса влечёт за собой изменение других. Следовательно, для конкретных изделий при проведении процесса от персонала требуется большое искусство, чтобы выявить резервы и создать наиболее производительный процесс при высоком качестве изделий.

4.5. КОНТРОЛЬ И ХРАНЕНИЕ ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Все экструзионные изделия проверяются по внешнему виду, по свойствам и по размеру. В каждом конкретном случае контроль качества проверяется в соответствии с требованиями стандартов или техническими условиями.

Упаковка и хранение продукции являются сложной проблемой, так как выпускаемая продукция громоздкая, имеет большую длину, поэтому для большинства изделий операция затруднена.

Листы прокладываются бумагой и скрепляются металлической лентой. Плёнка в рулонах упаковывается в отходы ПЭ плёнки, бухты труб могут оборачиваться бумагой и храниться в горизонтальном положении на специальных стеллажах. Трубы малых диаметров в отрезках перевязываются в пакеты, а трубы больших диаметров хранят отдельно друг от друга.

Профильно-погонажные изделия и профильные изделия также связываются в пакеты. Готовая продукция должна храниться в сухих закрытых помещениях без резких колебаний температуры.

4.6. ПРОИЗВОДСТВО ЛИСТОВ

Экструзией получают листы из УПС, АБС-пластиков, полиолефинов (ПЭ, ПП), поликарбоната и некоторых других полимеров.

Листы изготавливают путём продавливания предварительно расплавленного полимера через щелевой зазор формирующего инструмента или головки. Схема агрегата представлена на рис. 4.14.

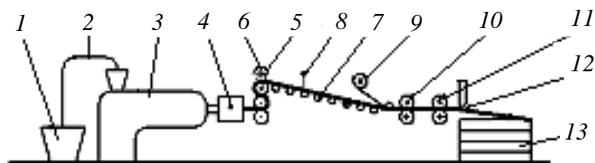


Рис. 4.14. Схема производства листов:

1 – накопительная ёмкость с сырьём; 2 – индивидуальный пневмозагрузчик;
 3 – экструдер; 4 – формующая головка; 5 – гладильное устройство;
 6 – глянящее устройство; 7 – рольганг; 8 – устройство для снятия зарядов
 статического электричества; 9 – рулон бумаги; 10 – ножи для обрезки кромок;
 11 – тянущее устройство; 12 – резательное устройство; 13 – штабелер

Технологический процесс производства листа складывается из следующих стадий:

- подготовка сырья;
- формование листа;
- охлаждение и полировка;
- отвод и резка листа.

Перед формованием листа материал рекомендуют подсушивать. Сушка обычно производится непосредственно в загрузочной воронке экструдера (за исключением поликарбоната). Формование листа производится непосредственно в головке, которая имеет центровочное отверстие, в которое поступает материал из цилиндра машины. Это отверстие переходит в канал обычно каплевидной формы и распределяется равномерно по всей ширине головки.

К листовальным головкам предъявляются требования обтекаемости распределительных каналов, так как любой выступ или щель, углубление в канале создают возможность застоя материала с последующим разложением. Распределительный канал в плане может быть прямоугольным или иметь сечение, получившее название «рыбий хвост» (рис. 4.15).

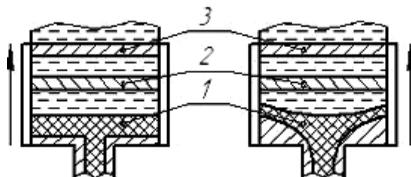


Рис. 4.15. Типы распределительных каналов
 (прямоугольный – слева, «рыбий хвост» – справа):

1 – распределительный канал; 2 – призма; 3 – регулирующая губка

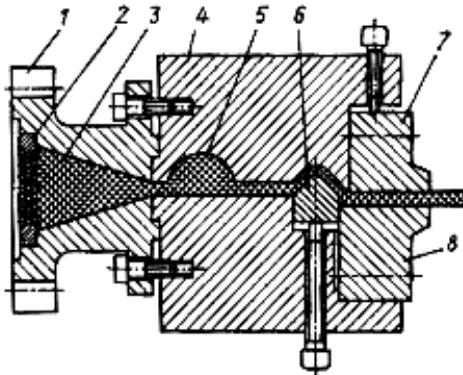


Рис. 4.16. Поперечный разрез головки:

1 – фланец; *2* – решётка; *3* – расплав; *4* – корпус; *5* – распределительный канал; *6* – призма; *7* – подвижная губка; *8* – неподвижная губка

Поперечный разрез головки по распределительному каналу представлен на рис. 4.16.

При изменении параметров экструзии рабочая точка экструзии смещается, поэтому необходимо вернуть её в пределы рабочей области с целью сохранения наилучшей производительности и качества.

Регулирующая призма представляет собой тонкую металлическую пластину. Она укрепляется перпендикулярно оси экструдера по всей ширине головки и предназначена для регулирования толщины листа путём её изгиба посредством системы болтов, которые крепят призму к головке. Регулировочные болты в большинстве головок расположены сверху в ряд.

Призма вместе с губкой создают на пути расплава сопротивление, в результате чего поток перемещается к концам распределительного канала. Формующей частью головки является внутренняя поверхность губок. Формующие губки обычно параллельны друг другу и имеют длину в пределах 38...50 мм. Сопротивление потоку, а следовательно, и давление в распределительном канале изменяются обратно пропорционально кубу расстояния между губками. Расстояние между губками регулируют при помощи болтов. Зазор между губками регулируют при помощи болтов. Зазор устанавливают до начала работы агрегата равным толщине формируемого листа. Грубое регулирование толщины листа может быть достигнуто изменением скорости вытяжки.

Из головки лист выходит горизонтально и поступает в зазор между средним и нижним валками каландра. Каландр осуществляет ка-



Рис. 4.17. Способы придания глянца: с помощью ИК-излучения – слева; нанесением плёнки из ПС (ламинирование) – справа

либровку листа по толщине. Огибая валки каландра, лист поступает на рольганг, где охлаждается на воздухе и затвердевает. Каландр имеет индивидуальный привод. Зазор между валками каландра можно регулировать от 0,6 до 6 мм, т.е. регулируется толщина листа. Температура поверхности валков до 200 °С. Достигается эта температура путём циркуляции в полостях валков высококипящего масла. Для придания поверхности глянца лист дополнительно оплавляется источником ИК-излучения (рис. 4.17). За счёт сил поверхностного натяжения происходит сглаживание поверхности – глянецвание.

Существует другой способ для придания глянца полотну из УПС, заключающийся в нанесении на поверхность листа плёнки ПС – так называемый способ *ламинирования*. Следует отметить, что оба метода имеют недостатки. Покрытие плёнкой удорожает процесс. Нагрев листа снижает прочность листа и сопротивление изгибу, также возможно изменение цвета как следствие деструкции. На движущихся через приёмное устройство листах может возникать статическое электричество за счёт трения. Лист способен притягивать пылинки из атмосферы производственного помещения и его качество может ухудшиться, поэтому в листовальных агрегатах ставят устройства для снятия статического заряда. Наиболее приемлемым способом является закрепление специальных медных и латунных палочек, подвешенных на специальных рамах и заземлённых. Лист также может проходить через очищающую ванну или же над форсунками, распыляющими очищающий раствор.

Для предотвращения повреждения поверхности листов в процессе экструзии покрывают бумагой, которая подаётся с раскаточного ролика, расположенного над рольгангом. Отвод листа осуществляется парой гуммированных валков, расположенных за рольгангом. Скорость тянущих валков может быть несколько ниже скорости вращения валков каландра, это необходимо, чтобы компенсировать сжатие материала при охлаждении. В некоторых агрегатах тянущие валки работают синхронно с приводом каландра (в этом случае лист всегда находится

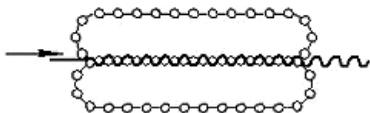


Рис. 4.18. Схема получения поперечной гофры

в напряжённом состоянии). Для обрезания кромок листа перед тянущими валками устанавливают обрезное устройство – дисковые ножи.

После прохождения через тянущие валки лист поступает на гильотинные ножи, которые режут лист на полотна определённой длины. Далее листы автоматически складываются на тележку. Гильотинный нож работает циклично по команде, которая поступает от конечных выключателей или от фотоэлектрических реле.

В некоторых агрегатах для производства листов устанавливают приборы для непрерывного замера толщины листов. Они могут быть механического типа или основаны на использовании β -излучения. Поэтому над агрегатом расположена рама, по которой в процессе работы может перемещаться источник излучения справа налево.

В последнее время началось производство гофрированного листа из термопластов. Он используется в качестве настила, в декоративных целях и т.д. В промышленности получают гофрированные листы с поперечными либо продольными гофрами. Они могут быть получены на одном и том же экструдере, который снабжается соответствующим оборудованием для образования гофр.

По одному из методов получения гофр, лист после гладильного устройства снова нагревается и проходит между двумя рядами приводных цепей, на которые установлены свободно вращающиеся ролики (рис. 4.18).

Они размещены таким образом, что ролики первого ряда заходят за ролики второго ряда и производят формирование на листе гофр.

Диаметр расположение профильных роликов можно при этом легко регулировать и таким образом возможно получение различных профилей гофровки.

Продольные гофры получают путём предварительной формовки нагретого плоского листа с образованием продольной волнистости и окончательной обработки в головке, которая придаёт необходимый контур профиля (т.е. в 2 этапа).

4.7. ПРОИЗВОДСТВО ПЛЁНОК

Впервые полимерная плёнка была получена из эфира целлюлозы в 1882 году в России, но не нашла применения. В 1887 году плёнка внедрена в США в химическом производстве.

В настоящее время плёнка вырабатывается несколькими способами, важнейший из них – экструзионный, который бывает двух видов:

– рукавный – выдавливание расплава осуществляется через кольцевой зазор головки;

– плоскощелевой – расплав выдавливается через широкую щель формирующей головки.

Плёнки из синтетических полимеров могут быть получены вальцево-каландровым методом, методом срезания или строгания, из растворов методом полива (ПК, ПС и др.).

Рукавный метод. Этот метод применяется для получения плёнки из ПЭНП. Этим методом вначале с помощью экструдера из головки выдавливается тонкостенная трубчатая заготовка, а затем она подвергается растяжению с помощью сжатого воздуха. Воздух при этом подводится внутрь заготовки через дорн формирующей головки. Дорн оформляет внутреннюю поверхность, а мундштук – наружную. Затем с помощью специальных щёк плёночный рукав складывается в плоское двойное полотно, протягивается между вытяжными валками, которые одновременно отжимают воздух, находящийся в рукаве, и плёнка наматывается на бобины. Схема агрегата приведена на рис. 4.19.

Рукавная плёнка может быть получена по 3 схемам. При этом вытяжка плёнки может осуществляться вертикально вверх, вертикально вниз, горизонтально. В большинстве случаев производство осуществляется вертикально вверх (как на схеме). Вытяжкой вниз производят плёнку только небольших толщин, так как при большой толщине может произойти обрыв рукава от головки под действием собственной массы. Горизонтальный способ вытяжки целесообразен при комплектовании автоматизированных линий для производства мешков. При этом толщина плёнки превышает 0,2 мм, степень раздува невелика.

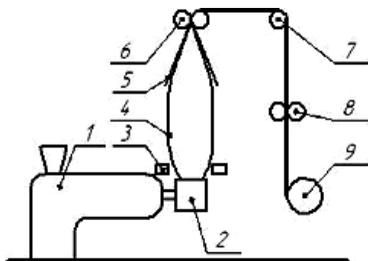


Рис. 4.19. Схема получения рукавной плёнки:

- 1 – экструдер; 2 – формирующая головка; 3 – охлаждающее кольцо;
4 – плёночный рукав; 5 – складывающие щёки; 6 – вытяжные валки;
7 – направляющие валки; 8 – режущее приспособление; 9 – рулон плёнки

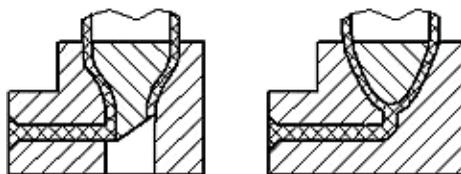


Рис. 4.20. Типы угловых головок: слева – с боковой подачей полимерного материала, справа – с центральной подачей полимерного материала

Одним из основных узлов агрегата является формующая головка. При получении плёнок с вертикальной вытяжкой и горизонтальном расположении червяка экструдера используют угловые головки, т.е. расплав меняет свое направление на 90° . Эти головки имеют профилирующий канал кольцевого сечения. Формование трубчатой заготовки происходит в зазоре между дорном и внешним кольцом, которое называется мундштук. Существует два типа угловых головок (рис. 4.20).

В производстве плёнок при подаче расплава в головку сбоку наблюдается рассечение единого монолитного потока расплава дорном на два потока. Впоследствии оба потока соединяются в один, и в месте соединения этих двух потоков возможна линия стыка. Эта линия стыка остаётся на раздутом плёночном рукаве в виде продольной полосы. В этих головках можно обеспечить одинаковые условия течения расплава, так как расстояния от точки притока расплава до выходной щели на различных участках сечения потока неодинаковы.

При подаче расплава через центральный канал головки поток также рассекается, огибая рёбра дорнодержателя, поэтому и в этом случае возможно появление на плёнке продольных неоднородных полос.

Для устранения недостатков существующих головок в настоящее время применяются головки с несколькими винтовыми распределительными каналами на дорне. Они обеспечивают равномерный подвод расплава к формующему зазору.

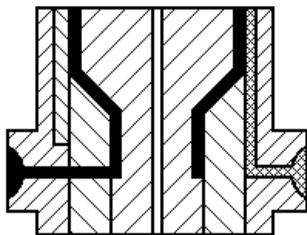


Рис. 4.21. Головка для получения двухслойных плёнок

Наряду с однослойными плёнками в промышленности освоено производство двухслойных плёнок. При производстве двухслойных рукавных плёнок используют головки с двумя концентрическими зазорами (рис. 4.21).

Выдавливаемая из головки трубчатая заготовка подвергается пневматическому растяжению или

раздуву. Одновременно эта трубчатая заготовка подвергается вытяжке в продольном направлении с помощью вытяжных валков. Ширина плёнки определяется степенью раздува ϵ_p , представляющей собой отношение диаметра рукава D_p к диаметру дорна D_d или к диаметру кольцевого отверстия:

$$\epsilon_p = \frac{D_p}{D_d}. \quad (4.2)$$

На практике ϵ_p регулируется количеством воздуха, который подводится внутрь рукава. Воздух нагнетается под давлением 0,2...0,3 атм.

Степень продольной вытяжки определяют соотношением скорости отвода рукава и скорости выдавливания расплава из головки:

$$\epsilon_v = \frac{V_{\text{выт}}}{V_{\text{экстр}}}. \quad (4.3)$$

Так как плёнка изготавливается в основном из ПЭ, то установлено, что $V_{\text{экстр}}$ для этой плёнки можно определить следующим образом:

$$V_{\text{экстр}} = 1000Q/60 \cdot 0,81\pi D_d \delta, \quad (4.4)$$

где Q – производительность экструдера, кг/ч; 0,81 – плотность расплава ПЭ при $t = 140...150$ °С, г/см³; D_d – диаметр дорна, см; δ – ширина кольцевого зазора, см.

Степень раздува и степень вытяжки существенно влияют на механические характеристики формуемой плёнки.

Растяжение плёнки вызывает ориентацию молекулярных цепей, при этом увеличивается прочность в направлении вытяжки и уменьшаются эластичность и относительное удлинение при разрыве.

Чтобы полученные плёнки имели одинаковые механические характеристики или хотя бы близкие в продольном и поперечном направлениях, степень вытяжки не должна значительно превышать степень раздува. Условия равнопрочности: $\epsilon_v \approx \epsilon_p$. Обычно на практике $\epsilon_v = 1,1\epsilon_p$.

Для ускорения процесса охлаждения плёнки, т.е. чтобы предотвратить слипание плёнок при сжатии отжимными валками, предусматривается принудительное охлаждение. Для этого используются охлаждающие кольца, устанавливаемые концентрично с формирующей головкой над её торцевой поверхностью. Эти кольца имеют специальные каналы для подачи воздуха. Воздух подаётся обычно из воздуходувки.

Складывание рукава осуществляется с помощью раздвижных щёк или щитов. После отжимных тянущих валков плёнка поступает на на-

мотку. Она может наматываться в один или два рулона. В первом случае плёнка обрезается с одной стороны, во втором – с двух сторон.

Плёнка может наматываться на бобины, приводимые во вращение от центрального вала с такой скоростью, которая обеспечивает постоянное натяжение плёнки, независимо от диаметра рулона. Бобина может приводиться во вращение также за счёт фрикции рулона с плёнкой о специальный приводной валок, который вращается с постоянной окружной скоростью. Это устройство значительно проще по конструкции устройства с центральным приводом, но при этом наблюдается большое натяжение плёночного полотна, намотка получается очень плотной. Это сопровождается ориентацией макромолекул и приводит к увеличению прочности.

Высокая температура расплава требует более длительного охлаждения, что способствует более полной релаксации напряжений, которые возникают в процессе экструзии и в конечном итоге может привести к возникновению на плёнке поверхностных дефектов. Поэтому полученные при высоких температурах плёнки имеют лучшую прозрачность и отличаются высоким блеском. Закристаллизованный материал отличается мутностью. Получению более прозрачных плёнок способствует повышение скорости охлаждения расплава. Резкое уменьшение температуры расплава кристаллизующегося полимера предотвращает рост крупнокристаллических образований, которые обычно способствуют рассеиванию света. При охлаждении расплава ПЭ в результате его кристаллизации наблюдается заметное помутнение плёнки. Линия, разделяющая расплавленный аморфный полимер от частично закристаллизованного, получила название *линия кристаллизации*, или *линия замерзания*.

По конфигурации линии кристаллизации можно судить о равномерности толщины пленочного рукава по окружности: на тех участках, где линия кристаллизации расположена выше, толщина плёнки меньше и наоборот.

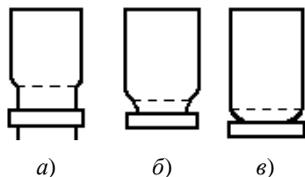


Рис. 4.22. Различные формы рукава:

a – вытянутая; *б* – нормальная;
в – раздутая

В зависимости от температуры рукава, толщины плёнки, скорости отбора и охлаждения плёнки форма и высота участка рукава от выхода из головки до линии кристаллизации могут быть различными (рис. 4.22).

Длинный участок (рис. 4.22, *a*) до начала раздува образуется при высоких температурах экструзии и при недостаточном охлаждении.

Такой участок повышает разнотолщинность плёнки, способствует образованию складок. Но такие плёнки отличаются высокой прозрачностью и повышенной ударной прочностью. Слишком малое расстояние до линии кристаллизации (рис. 4.22, в) означает, что вытяжка плёнки начинается уже при низких температурах, а это увеличивает ориентацию и прочность плёнки. Однако такой рукав может «сесть» на торцевую поверхность головки. Поэтому путём регулирования скорости экструзии и охлаждения рукава добиваются получения нормальной конфигурации рукава (рис. 4.22, б).

Рукавный метод получения плёнок является наиболее универсальным, так как позволяет легко и быстро изменять размеры рукава в процессе производства. При переходе на другой размер рукава обычно изменяется степень раздува и степень продольной вытяжки без смены формующего инструмента. Одновременно двухсторонняя вытяжка позволяет получить плёнки с близкими прочностными свойствами в продольном и поперечном направлениях рукава. При производстве плёнки этим методом отходы практически отсутствуют.

Плоскощелевой метод. Используется для производства плёнок из кристаллизующихся полимеров, т.е. низковязких расплавов.

При этом методе расплав полимера выдавливают через широкую щель формующей головки в виде непрерывного полотна. Это полотно направлено на поверхность охлаждающего барабана, огибает его, протягивается через тянущие валки, обрезывающее устройство и сматывается в рулоны (рис. 4.23).

При производстве плёнок приём заготовок для плёнок происходит либо на поверхность охлаждающих барабанов, либо в ванну с водой. В ванне осуществляется форсированное охлаждение, что обеспечивает получение более прозрачных и более блестящих плёнок. Но в ванне существует вибрация поверхности воды. Это вызывает образование различных пятен на поверхности плёнки. Поэтому чаще заготовки подают на поверхность барабана.

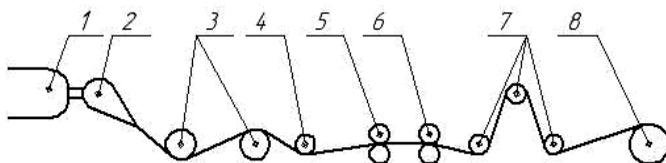


Рис. 4.23. Схема получения плёнок плоскощелевым методом:

1 – экструдер; 2 – головка; 3 – охлаждающие барабаны; 4 – устройство для обрезки кромок; 5, 6 – тянущие валки; 7 – направляющие валки; 8 – намоточное устройство

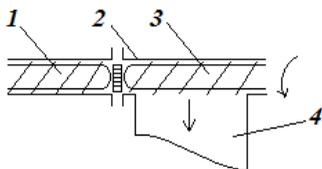


Рис. 4.24. Головка с распределительным шнеком:
 1 – экструдер; 2 – формующая головка; 3 – распределительный шнек; 4 – полотно плёнки

Головки аналогичны листовальным. Обычно расплав из экструдера подаётся в центр головки, плёночная заготовка выдавливается чаще вниз, чем в сторону. Головка устанавливается таким образом, чтобы расстояние между формующей щелью и поверхностью приёмного валика было минимальным, т.е. не больше 50 мм.

Наряду с головками листовального типа могут использоваться головки, в распределяющих каналах которых устанавливается распределительный шнек, который полностью предотвращает застой материала в канале, обеспечивает равномерное распределение давления по всей длине головки (рис. 4.24) и соответственно равномерное питание формующей щели. Охлаждающие барабаны обычно изготавливают из полированных хромистых сталей, охлаждаются водой, температура их при получении ПЭ плёнок 40...70 °С. Тепловые режимы производства плоских плёнок существенно различаются с аналогичными режимами получения рукавных плёнок. Полимеры при плоскощелевом методе экструдированы при более высоких температурах, когда расплав имеет низкую вязкость. Такие высокие температуры позволяют резко уменьшать количество дефектов в плёнках, ухудшающих оптические свойства, затрудняют рост крупных кристаллических образований, которые способствуют рассеиванию света и увеличивают мутность плёнок. Так как уменьшается кристалличность, то уменьшается и плотность плёнки. Плоские плёнки значительно более эластичны, чем рукавные, прозрачнее рукавных. Но плоские плёнки обладают более низкими прочностными характеристиками.

Плёнки должны быть равнотолщинными, поэтому необходимо обеспечить близкие значения вязкости расплава по всей ширине формующей щели, т.е. одинаковый температурный режим по всей ширине головки и по всей длине охлаждающего барабана. Колебание температур в отдельных зонах барабана не должно превышать 2 °С. Плоские плёнки подвергаются вытяжке только в продольном направлении.

Ширина плёнки, полученной плоскощелевым методом, ограничена размерами головки, и в настоящее время ширина такой плёнки не больше 1,5 м.

4.8. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЙ ФОРМОВАНИЯ ПЛЁНОК ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Полиэтиленовые (ПЭ) плёнки формируются экструзионным методом, преимущественно рукавным способом. Температурный режим экструзии устанавливают в зависимости от показателя текучести расплава (ПТР) полимера. Если ПТР находится в пределах 1,8...3,0 г/10 мин, то температура цилиндра экструдера поддерживается в пределах 100...160 °С, а головки 130...160 °С.

Полипропиленовые (ПП) плёнки могут быть получены на том же технологическом оборудовании, что и ПЭ. В промышленности предпочтительнее не рукавный метод, а плоскощелевой. При этом ПП плёнки экструдировать при температуре 260...280 °С, температура охлаждающего барабана 30...50 °С.

Полистирольные (ПС) плёнки производят экструзией с непрерывной вытяжкой в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Это объясняется тем, что неориентированная плёнка очень хрупкая и очень жёсткая. Наиболее прогрессивный метод формирования ПС плёнки – экструзия через щелевую головку с последующей двухсторонней ориентационной вытяжкой на машинах. Экструзия осуществляется через кольцевой зазор прямоочной головки с последующим натяжением плёночного рукава на специальную распорную раму параболической формы. Температура цилиндра экструдера поддерживается 160...185 °С, формирующей головки – 180...185 °С.

Полиамидные (ПА) плёнки получают экструзией. ПА отличается пониженной вязкостью расплава, невысокой молекулярной массой. Температура плавления высокая, поэтому температуру головки обычно уменьшают по сравнению с цилиндром. ПА, вследствие содержания амидных группировок, способен в больших количествах адсорбировать влагу из воздуха, поэтому полимер перед переработкой требует предварительной сушки (обычно при температуре 70...80 °С). Выбор конкретного способа получения зависит от перерабатываемых материалов и требуемых свойств конечного продукта. Учитывают при этом, что рукавные плёнки всегда получаются замутнёнными. Плоские в силу быстрого охлаждения на барабане обладают высокой прозрачностью.

Полиэтилентерефталатные (лавсан) плёнки получают экструзией через плоскощелевую головку при температуре 285...300 °С. Для получения прозрачных лавсановых плёнок с улучшенными прочностными характеристиками рекомендуется двухсторонняя вытяжка с последующей термообработкой.

Поливинилхлоридные (ПВХ) плёнки получают вальцево-каландровым методом, но он мало производительный. Часто используют экструзию, рукавный и плоскощелевые методы. ПВХ обладает высокой вязкостью расплава, что обусловлено его полярностью и невысокой термостабильностью, т.е. при температуре выше 140 °С идет деструкция. Поэтому на стадии формования всегда присутствует деструкция, и производство ПВХ плёнок имеет ряд особенностей:

- формирующий инструмент (головка) должны изготавливаться из коррозионно-стойких металлов;
- в головках машин должны отсутствовать «мёртвые» зоны;
- при получении плоских ПВХ плёнок используют плоскощелевые головки типа «рыбий хвост» или головки с распределительным шнеком в канале. При производстве рукавных плёнок применяются прямоточные головки трубного типа.

Плёнки из *поливинилового спирта* получают методом полива водно-спиртовых растворов полимеров на зеркальную поверхность движущейся ленты. Часто получают плёнки рукавным методом. При этом в состав композиции вводят пластификаторы, стабилизаторы и другие добавки, способствующие текучести. Температурный режим экструзии определяется температурой плавления полимера, температура формирующей головки поддерживается в области 160...200 °С.

Поликарбонатные (ПК) плёнки могут быть получены экструзией: рукавным способом или плоскощелевым с последующей ориентационной вытяжкой. При этом обязательным условием экструзии является сушка для удаления сорбированной влаги (допустимо не более 0,05%). Высушенный материал должен храниться в обогреваемом бункере, так как ПК очень влаголюбивый. Чтобы получить тонкие плёнки, применяют рукавный метод, толстые – метод полива. При этом ПК растворяют в метиленхлориде и полученный раствор выливают через фильеры либо на поверхность формирующего барабана, либо на поверхность движущейся ленты.

4.9. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

В последнее время получили распространение полимерные сетки. Они используются в качестве упаковочного материала (упаковка овощей, фруктов). Полимерные сетки получают экструзией рукавным методом с помощью угловых головок.

Сетки бывают с ромбической и прямоугольной формой ячейки. Чаще применяются с ромбической. Вид получаемой сетки определяется конструкцией головки.

Сетки с *ромбическими* ячейками получают в угловых головках, которые имеют расположенные по окружности отверстия, просверленные на половину в дорне, и на половину в матрице или мундштуке (рис. 4.25).

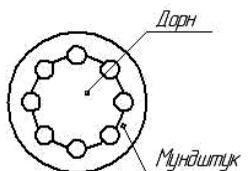


Рис. 4.25. Схема вращающейся сеточной головки

Отверстия расположены вдоль центральной линии, по которой соприкасаются эти две детали. Во время работы дорн и матрица вращаются в разные стороны и когда половинки отверстий совпадают, то полукруглые прутки совпадают и соединяются в узлы. При несовпадении отверстий формирующих каналов образуются продольные нити сетки, а при периодических совпадениях образуются узловые соединения.

Схема агрегата для производства сеток приведена на рис. 4.26.

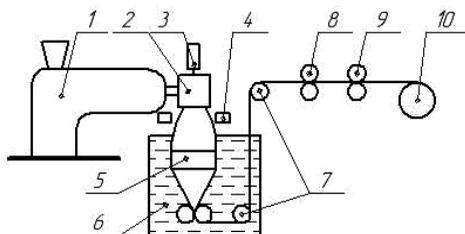


Рис. 4.26. Схема производства сеток:

1 – экструдер; 2 – головка; 3 – привод вращающейся головки; 4 – охлаждающее кольцо; 5 – ориентирующий конус; 6 – ванна; 7 – направляющие валки; 8 – тянущие валки; 9 – ориентирующие валки; 10 – намоточное устройство

Выходящая из головки сетка направляется на ориентирующий конус 5 или на ориентирующее кольцо. Рукав может обдуваться сжатым воздухом через отверстия полых колец 4. При обдуве исключается прилипание сетки на ориентирующий конус. Поступающий в ванну 6 с циркулирующей водой сеточный рукав подвергается кристаллизации и направляется вверх, где, минуя тянущие 8 и ориентирующие 9 валки, наматывается в рулон. Тянущие и ориентирующие валки вращаются с разной скоростью, и за счёт этого обеспечивается продольная вытяжка.

Сетки с *прямоугольными* ячейками получают из экструдера, расплав из которого непрерывно подаётся в оформляющее отверстие в дорне головки (рис. 4.27).

Дорну от специального привода придаётся возвратно-поступательное движение вверх и вниз вдоль оси угловой экструзионной

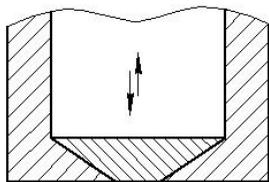


Рис. 4.27. Схема головки с «прыгающим» дорном

изменением частоты колебаний дорна в единицу времени.

Эта конструкция сложнее. Получаемый рукав вытягивается во всех направлениях конусным ширительным устройством, которое расположено в ванне с водой, как и в первом случае. Из ванны готовая сетка поступает на барабан приёмно-тянущего устройства и далее направляется на намотку.

головки. В крайнем нижнем положении дорна из головки выходят только продольные нити. При движении дорна вверх приоткрывается кольцевая щель, из которой расплав полимера выходит в форме кольца. Получаемое кольцо вместе с продольными нитями образует сетеподобный рукав. При этом число и ширина поперечных колец регулируется

4.10. ПРОИЗВОДСТВО ТРУБ

Пластмассовые трубы широко используются в промышленном строительстве. Поскольку ряд пластмасс устойчивы химически, обладают высокой износостойкостью, не подвержены электрохимической коррозии, то они нашли широкое применение в химической промышленности. Эти трубы отличаются гладкой внутренней поверхностью, а поэтому трубопроводы из пластмасс на 10...30% по сравнению с металлическими уменьшают потери давления при транспортировке жидкости.

Пластмассы отличаются более высокой пластичностью и поэтому не разрушаются при замерзании транспортируемой среды. Трубопроводы могут изготавливаться практически неограниченной длины, что ведёт к уменьшению соединений при монтаже. Это снижает трудоёмкость и стоимость монтажных работ.

Методом экструзии получают трубы из ПЭ, жёсткого и пластифицированного ПВХ.

Методом экструзии трубы получают путём продавливания расплава через горизонтально расположенный канал кольцевого сечения, из которого труба поступает в специальную насадку, где она охлаждается и калибруется (рис. 4.28).

Загрузка сырья вручную – трудоёмкий процесс. Поэтому у экструдера в первую очередь устанавливается ёмкость с сырьём, откуда сыпучий материал подаётся в бункер машины пневмотранспортом. Из бункера гранулы материала захватываются вращающимся червяком и продвигаются вдоль цилиндра к формирующей головке (рис. 4.29). Расплав полимера проходит через решётку, пакет сеток и зазор между дорном и мундштуком, где формируется в трубную заготовку.

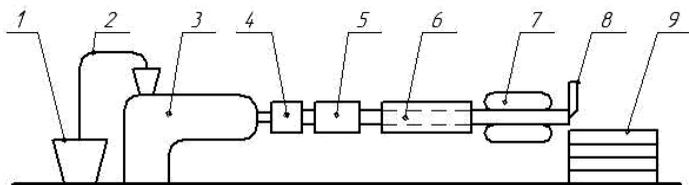


Рис. 4.28. Схема производства труб:

1 – ёмкость для материала; 2 – пневмозагрузчик; 3 – экструдер; 4 – формирующая головка; 5 – калибрующее устройство; 6 – охлаждающая ванна; 7 – тянущее устройство; 8 – режущее устройство; 9 – приёмное устройство

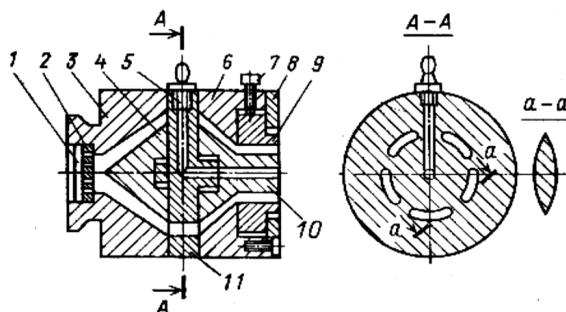


Рис. 4.29. Прямоточная трубная головка:

1 – пакет сеток; 2 – решётка; 3;6 – корпус головки; 4 – рассекатель; 5 – штуцер; 7 – регулировочный винт; 8 – фланец; 9 – мундштук; 10 – дорн; 11 – решётки дорнодержателя

Необходимые размеры формирующего зазора получаются подбором соответствующего формирующего инструмента – дорна и мундштука. Длина формирующего зазора равна 15-кратной величине самого зазора. Площадь поперечного сечения формирующего зазора делается на 10% больше поперечного сечения готового изделия, так как требуется некоторая вытяжка заготовки внутри насадки для создания минимального напряжения в заготовке.

Выдавливаемая через головку масса в виде трубы поступает в калибрующее устройство, имеющее водяное охлаждение. В нём труба несколько охлаждается, затвердевает, калибруется и получает точный размер. В результате некоторого охлаждения труба получает необходимую формуустойчивость при дальнейшем следовании её через охлаждающую ванну.

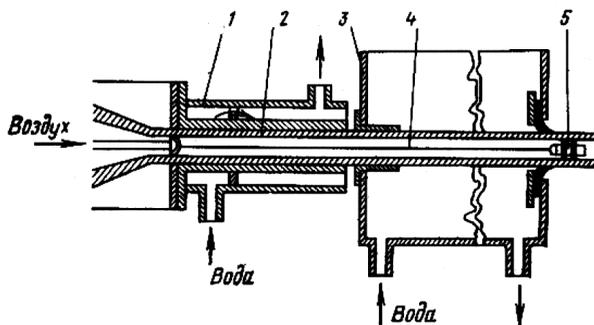


Рис. 4.30. Принцип калибрования сжатым воздухом:
 1 – калибрующая втулка; 2 – труба; 3 – охлаждающая ванна;
 4 – трос; 5 – «плавающая» пробка

Наибольшее распространение получил метод калибровки труб по наружному диаметру (рис. 4.30). Это обусловлено необходимостью взаимного сопряжения труб при монтажных работах и соединении их с арматурой. Несколько реже применяется метод калибровки по внутреннему диаметру.

При калибровке труб по наружному диаметру горячая заготовка поступает в калибрующую насадку, представляющую непрерывно охлаждаемую проточной водой металлическую втулку, внутренняя (рабочая) поверхность которой по размерам и конфигурации соответствует с учётом усадочных явлений оформляемой трубе.

Горячая труба прижимается к холодной калибрующей поверхности насадки сжатым воздухом под давлением 0,3...0,7 атм. Для создания герметичности внутри заготовки она при выходе из насадки при малом диаметре трубы перегибается и перевязывается. Для калибровки труб большого диаметра со значительной толщиной стенок заготовка закрывается специальной «плавающей» пробкой, которая удерживается на определённом расстоянии от головки с помощью тросика, закрепленного на дорне (рис. 4.30).

При калибровке труб малых диаметров применяется вакуумная калибровка (рис. 4.31). Калибрующая насадка в этом случае состоит из трёх зон: двух зон охлаждения и одной зоны отсоса. В этой насадке вода циркулирует только в двух крайних секциях. Труба же прижимается к насадке атмосферным давлением при создании вакуума в средней секции насадки.

Иногда калибрование осуществляется посредством серии пластин, устанавливаемых в ванну с водой. Необходимый диаметр трубы

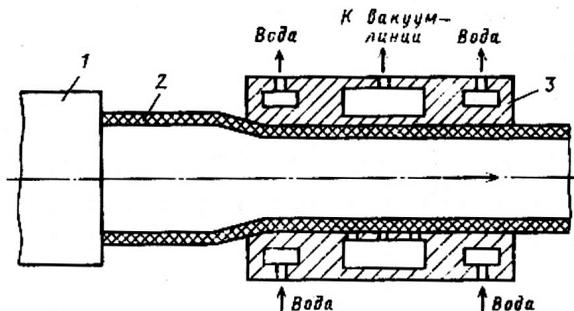


Рис. 4.31. Вакуумное калибрующее устройство:
 1 – головка; 2 – труба; 3 – насадка

в этом случае получают за счёт протягивания трубы через серию стальных или латунных пластин толщиной 3...6 мм. В этих устройствах труба контактирует с насадкой меньшей поверхностью, испытывает меньшее трение и интенсивно охлаждается водой.

При калибровке по внутреннему диаметру осуществляется протягивание по поверхности конического удлиненного дорна, который охлаждается изнутри водой.

После предварительного охлаждения в насадке труба непрерывно поступает в ванну с проточной водой для окончательного охлаждения, во время чего труба приобретает необходимую жёсткость, достаточную для упругого сопротивления деформационным усилиям тянущего устройства. Чтобы труба в охлаждающей ванне не всплывала, сверху расположены специальные ролики. В некоторых случаях применяют специальные ванны, в которых трубы большого диаметра интенсивно орошаются водой из специальных оросительных форсунок.

Далее непосредственно из ванны для удаления влаги с поверхности труба пропускается через кольцо, обтянутое фетром, и поступает в тянущее устройство, представляющее собой несколько транспортёрных гусениц с резиновыми накладками или несколько рядов обрезиненных роликов, между которыми зажимается транспортируемая труба. Тянущее устройство обеспечивает непрерывный и равномерный отвод трубы с заданной скоростью, которая плавно бесступенчато регулируется.

В зависимости от назначения, диаметра и требуемых мер трубы могут либо разрезаться на отрезки, либо наматываться в бухты. Трубы из ПЭ в соответствии с ГОСТом должны быть длиной 6, 8, 10 и 12 м. Трубы из ПЭВП диаметром до 40 мм и из ПЭНП диаметром до 63 мм наматываются в бухты. Длина труб в бухте может достигать 300 м.

Разрез труб на мерные отрезки осуществляется с помощью специального станка, причём во время операции резания режущая головка должна перемещаться вместе с трубой. После завершения резки трубы режущая головка возвращается в исходное положение, пропуская трубу между разжатыми колодками. При достижении трубой заданной длины колодки по команде от концевых выключателей опять сжимаются и процесс резки повторяется.

По мере выхода из режущего устройства труба поступает на приёмный лоток трубоукладчика, откуда сбрасывается на установленные рядом козлы. Разрезанные трубы связываются в пачки.

При намотке температура трубы не должна превышать 30 °С. В противном случае она будет повторять радиус изгиба, приданный ей при намотке. При укладке отрезков труб не следует подвергать их большой нагрузке, так как при длительном хранении на них могут оставаться необратимые вмятины от стеллажа.

В отличие от полиэтиленовых труб, охлажденные и получившие нормальную поверхность ПВХ трубы не могут сворачиваться в бухты. Они разрезаются обычно на отрезки по 1,5...3 м. При хранении, транспортировке и эксплуатации ПВХ трубы не разрешается бросать и подвергать ударам.

4.11. ПОЛУЧЕНИЕ ГОФРИРОВАННЫХ ТРУБ

Гофрированные трубы отличаются меньшей толщиной стенки по сравнению с гладкими трубами при сохранении жёсткости. Это имеет существенное значение в экономии сырья. Гофрированные трубы используются в строительстве, при монтажных работах. Гофрированные трубы могут подвергаться перфорации и могут применяться для целей мелиорации.

Схема технологического процесса получения гофрированных труб приведена на рис. 4.32.

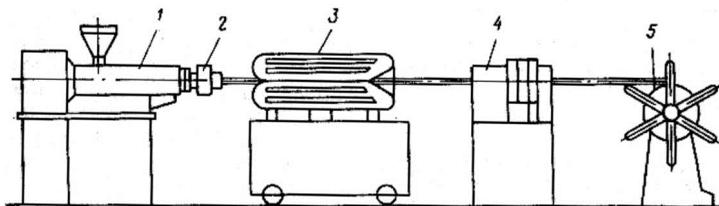


Рис. 4.32. Схема производства гофрированных труб:

1 – экструдер; 2 – формующая головка; 3 – гофратор;
4 – намоточное устройство; 5 – перфоратор;

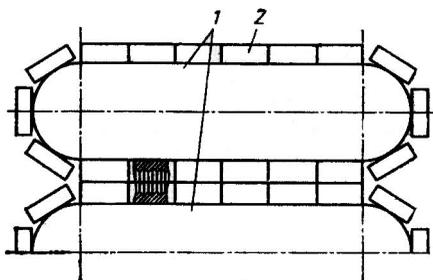


Рис. 4.33. Двухцепной гофратор:
1 – цепи, 2 – полуформа

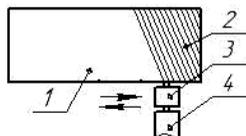
Устройство для получения гофрированной поверхности на гладких трубах состоит из ряда полуматриц, которые соединены между собой последовательными гибкими рукавами или закреплены на тяговых цепях, перемещающихся по направляющим. Схема гофратора из двух групп полуматриц, которые имеют гофрообразующие выступы, приведена на рис. 4.33.

В процессе работы экструдера расплавленная масса проходит через головку с удлинённым дорном и мундштуком и превращается в рукавную заготовку. Далее она движется к траковому гофратору. Труба, попадая в гофратор, под действием давления воздуха, а иногда вакуума, прижимается к внутренней поверхности гофрообразных выступов, принимая их форму, и перемещается с траками гофратора. Охлаждение труб в гофраторе может осуществляться либо путём обдува воздухом, либо подачей охлаждённой жидкости в коллектор, который расположен в гофраторе. Далее гофрированная труба проходит через перфорирующее устройство и наматывается в бухты.

4.12. ПОЛУЧЕНИЕ ТРУБ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА НАВИВАНИЕМ ЭКСТРУДИРУЕМЫХ ПРОФИЛЕЙ

Этим методом получают трубы диаметром до 3000 мм. Он заключается в получении трубы на стальном дорне методом спиральной навивки экструдированного профиля. Спиральная навивка осуществляется в результате перемещения экструдера вдоль вращающегося дорна (рис. 4.34).

Рис. 4.34. Схема спиральной навивки:
1 – оправка (дорн); 2 – профиль;
3 – формирующая головка; 4 – экструдер



Термопластичный профиль гомогенно сваривается на стыках, и готовая труба охлаждается на самом дорне. Для облегчения съёма трубы с дорна применяется либо разборная конструкция его, либо покрытие его смазкой.

Для получения витых труб со сплошной стенкой экструдированный плоский профиль шириной 130 мм и толщиной 1...1,5 мм. Толщину стенки трубы можно изменять за счёт числа последовательно укладываемых слоев. Экструдер совершает при этом возвратно-поступательное движение вдоль дорна, а общая толщина стенки трубы может достигать 200 мм и более. Профиль укладывается внахлёстку, а стык прикатывается прижимным роликом. Для обеспечения гомогенной сварки шва усилие прижима ролика должно составлять не менее 20 кгс/см².

Температура профиля должна быть 220 °С при использовании полиэтилена, 210 °С при использовании полипропилена. Для поддержания повышенных температур и во избежание быстрого охлаждения профиля дорн в процессе формования нагревают. При больших диаметрах трубы вокруг неё располагают дополнительные нагреватели.

Сваренная труба после съёма с дорна охлаждается в производственном помещении без дополнительного охлаждения.

Стенка спиральной трубы может быть оформлена как сплошным сечением профиля, так и пустотелым профилем. Профиль может иметь различную конфигурацию. Форма прижимного ролика должна учитывать конструкцию профиля. Эти конструкции оформляются с помощью закладных элементов. С целью экономии полимера полые профили могут укладываться в несколько слоёв.

4.13. ПРОИЗВОДСТВО ПРОФИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Профильные (погонажные) изделия получают методом экструзии. Для изготовления профильно-погонажных изделий используется ПВХ, особенно пластифицированные композиции. Также профильные изделия изготавливаются из полиэтилена, полипропилена, полистирола, УПС.

Основное использование профильных изделий – строительное производство (поручни для лестниц, плинтусы, облицовочные рейки). Широко применяются в холодильной технике.

Технологический процесс изготовления ПВХ профилей включает следующие этапы:

- дозирование и смешение компонентов;
- пластикация и гранулирование ПВХ композиции;
- экструзия через формующую головку;
- охлаждение отформованного профиля;
- резка.

Все эти процессы аналогичны по последовательности и применяемому оборудованию процессу производства ПВХ труб. В связи с тем, что при производстве профилей используется значительное количество пластификатора, температурный режим несколько отличен:

- температура формующей головки не должна превышать 160 °С;
- дозировку сырья желательно проводить с помощью весовых дозаторов.

Поскольку используются жидкие пластификаторы, то их дозировку можно проводить с помощью объёмного типа дозатора.

Перед введением в смеситель стеарин или парафин для более равномерного распространения по всему объёму полимерной матрицы рекомендуется предварительно растворять в пластификаторе (дибутилфталат). Сухие красители предварительно перетирают с пластификатором на специальных вальцах. За счёт этого увеличивается их красящая способность и гарантируется равномерное распространение в массе полимера. С целью снижения расхода порошкообразного наполнителя, его рекомендуется вводить после пластификатора. Смешение компонентов ведут при температуре 70 °С в течение 1,5 – 2 ч в лопастных смесителях. После смешения компонентов осуществляется вальцевание и производится гранулирование композиции.

Подготовленная таким образом ПВХ композиция поступает на экструзию. В экструдере осуществляется пластикация. Пластично-вязкий материал подаётся в формующую головку, которая имеет соответствующий профиль. Наиболее оптимальным режимом для получения профильных строительных материалов является следующий: температура в зоне загрузки – 30 °С, в корпусе экструдера – 110 °С, в головке – 140...160 °С. Из головки экструдера выходит профиль со скоростью 0,2...0,4 м/мин. Этот профиль подается в ванну с водой, где охлаждается до температуры 30...40 °С и приобретает необходимую прочность.

Если профиль изготавливают пустотелым, то после формующей головки устанавливается вакуумный приёмник, с помощью которого осуществляется калибровка профиля. Готовые профили разрезаются на отрезки или сворачиваются в бухты длиной не менее 20 м. Каждая бухта должна состоять из одного отрезка. Отрезки профилей, а также бухты обычно упаковываются в плотную бумагу и перевязываются шпагатом.

4.14. НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ПРОВОДА И КАБЕЛИ

Нанесение покрытий на провода и кабели осуществляется методом экструзии. Для покрытия проволоки изоляцией используются червячные прессы с $D = 60...150$ мм, $L = 20D$. Основные материалы, применяемые для покрытия проводов – полиэтилен, пластифицированный ПВХ.

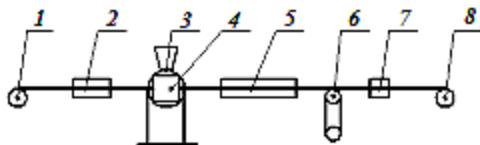


Рис. 4.35. Схема процесса нанесения изоляции на провода:

1 – отдающее устройство; 2 – устройство для отжига проволоки; 3 – экструдер;
4 – угловая головка; 5 – охлаждающая ванна; 6 – натяжное устройство;
7 – контролирующий аппарат качества изоляции; 8 – бухтомататель

Технологическая схема процесса нанесения покрытий приведена на рис. 4.35.

При работе агрегата проволока с бухты 1 попадает в устройство для нагрева (отжига) 2, проходит через угловую формующую головку 4, закреплённую на червячном прессе 3. Затем изолированный провод попадает в охлаждающую ванну 5, проходит контролирующий аппарат 7, где проверяется на электрический пробой, и попадает в бухтомататель 8, где сворачивается в бухты.

В устройстве 2 осуществляется подогрев провода. Предварительный подогрев провода предотвращает преждевременную усадку полимера и отслаивание его от металлической поверхности. Кроме того, усадка сопровождается возникновением в полимере внутренних напряжений, что в свою очередь вызывает склонность полимера к растрескиванию при нагревании. Предварительный нагрев провода способствует улучшению прочностных показателей изоляции. Подогрев оказывает влияние и на адгезию полимера к поверхности металла и тем самым он позволяет регулировать величину адгезионного взаимодействия.

Провода небольшого сечения лучше всего нагревать при пропускании их через металлические ролики, которые сообщают данному участку провода электрический заряд, т.е. провод оказывается под напряжением и нагрев его происходит за счёт собственного сопротивления (рис. 4.36).

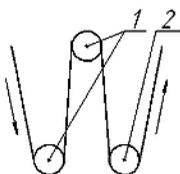


Рис. 4.36. Нагрев на роликах:

1 – ролики нагрева;
2 – ролик охлаждения

Провода большого сечения обладают меньшим электрическим сопротивлением, поэтому они обычно нагреваются с помощью пламени горелки. Подогрев способствует удалению с поверхности провода частиц сорбированной влаги и минеральных масел. Поэтому наилучший способ нагрева – пламенный. Для большинства пластических масс проволоку нагревают до 150 °С.

Температурный режим экструзии определяется типом покрытия полимерного материала, а также толщиной покрытия. Если на поверхность провода наносится полиэтиленовая изоляция толщиной 0,35 мм, то температуру в экструдере поддерживают в пределах 180...300 °С, головку же нагревают до максимально возможного предела – 310...312 °С. Скорость движения изолированного провода через головку составляет примерно 800 м/мин.

Для покрытия проволоки применяют головки двух типов:

- трубного типа;
- напорного типа (головки давления).

В обоих случаях проволока проходит через экструзионную головку под углом к оси экструдера. Из головки трубного типа (рис. 4.37, *а*) выдавливается трубчатая заготовка, внутри которой находится провод. На выходе из головки происходит покрытие проволоки полимером за счёт вакуумного отсоса через то же отверстие в дорне, через которое проходит проволока.

В головках напорного типа покрытие провода происходит внутри самой головки (рис. 4.37, *б*), т.е. тогда, когда расплав находится ещё под давлением.

Головки могут располагаться под различными углами к оси экструдера – 90, 45, 30°. Чаще всего встречаются головки под углом 90°.

Покрытые изоляцией провода и кабели охлаждаются, проходя через водяную ванну. Длина ванн при нанесении ПЭ изоляции составляет 9 м, а иногда (при увеличенной толщине слоя изоляции) 30 м и более. Для больших подводных кабелей длина ванны может достигать 80 м, поэтому занимает большую площадь производственного помещения. Для экономии производственной площади применяют двойные ванны с поворотом движения кабеля в другую сторону.

Покрытые изоляцией кабели и провода подвергаются испытаниям. Наиболее универсальным считается испытание электрическим разрядом, т.е. провод с нанесённой изоляцией проходит через электриче-

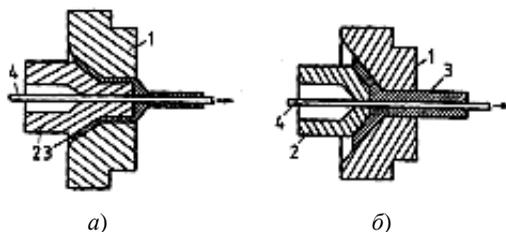


Рис. 4.37. Головки для нанесения покрытий на провода:
а – трубного типа; *б* – напорного типа; 1 – корпус; 2 – дорн;
 3 – изоляция; 4 – жила провода

ское поле высокого напряжения. Если имеются дефекты в покрытии (трещины, местное утонение), то электрическая цепь замыкается и фиксируется световым или звуковым сигналом. Диаметр провода также контролируется с помощью механических, электрических, фотоэлектрических устройств. Чаще всего используются фотоэлектрические устройства, в которых изолированный провод проходит через два перекрещивающихся световых луча. Линии, которые образуются при этом, попадают на чувствительный элемент. Контролирующий прибор фиксирует изменение диаметра изоляции и автоматически влияет на работу привода экструдера. Готовый изолированный провод наматывается в бухты.

4.15. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПОЛЫХ ИЗДЕЛИЙ ЭКСТРУЗИОННО-РАЗДУВНЫМ МЕТОДОМ

Этот метод предусматривает использование трубчатой заготовки, полученной экструдированием расплава и разработан главным образом для получения изделий из полиэтилена.

Сейчас существует много вариантов получения изделий экструзионно-раздувным способом. Этим методом получают разнообразные бутылки, флаконы, канистры, ёмкости для хранения и транспортировки жидкостей.

Технологический процесс их получения включает в себя следующие операции:

- получение трубчатой заготовки;
- смыкание формы;
- раздув заготовки сжатым воздухом;
- охлаждение изделия;
- размыкание форм и извлечение готового изделия.

Трубчатую заготовку получают при экструдировании расплава полимера через головку с кольцевым зазором. По направлению движения расплава различают:

- прямоточные,
- угловые формующие головки.

Наибольшее распространение в практике получили угловые головки (рис. 4.38, а).

Угловые головки отличаются существенным недостатком: длина пути, проходимого расплавом, а следовательно, и сопротивление головки в разных сечениях головки неодинаковы. В связи с этим для выравнивания скорости экструдирования расплава по сечению заготовки величину кольцевого зазора со стороны входа расплава приходится увеличивать. Но это повышает разнотолщинность заготовок, особенно крупногабаритных.

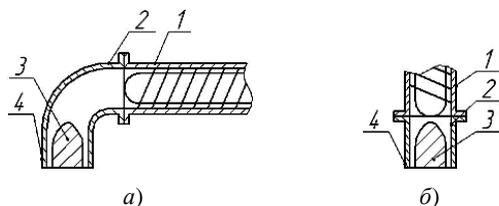


Рис. 4.38. Типы головок:

a – угловая; *б* – прямоточная; 1 – экструдер; 2 – головка;
3 – дорн головки; 4 – мундштук

Отмеченный недостаток устраняется в головках с выравнивающим кольцом. Выравнивание сопротивления в различных точках сечения головки достигается уменьшением зазора между дорнодержателем и кольцом со стороны входа расплава в головку.

Конструкция прямоточных головок (рис. 4.38, *б*) обеспечивает наилучшие условия течения расплава и, следовательно, лучшие условия формования трубчатой заготовки. Обычно они комплектуются вертикально расположенным экструдером.

Учитывая вертикальное расположение одночервячного экструдера, с применением таких агрегатов в значительной степени сокращается производственная площадь в сравнении с горизонтальными машинами. Они удобны и безопасны в работе, процесс полностью механизирован, экструдер работает в автоматическом режиме.

С целью увеличения производительности при изготовлении полых изделий малых размеров применяются так называемые многоручьевые формующие головки (рис. 4.39). Конструкция таких головок позволяет получать одновременно несколько трубчатых заготовок.

Число ручьев в таких головках определяется пластикационной способностью червячного пресса, а также размерами изготавливаемых изделий.

Полученная экструзией трубчатая заготовка захватывается обычно двумя полуформами, конфигурация внутренней поверхности которых соответствует форме будущего изделия (рис. 4.40).

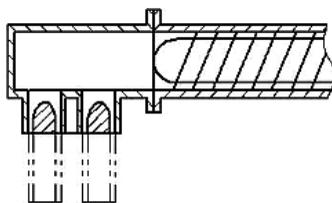


Рис. 4.39. Многоручьевая головка

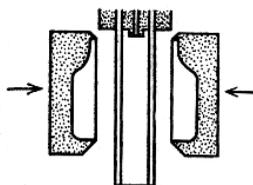


Рис. 4.40. Захват рукава двумя полуформами

При смыкании форма сдавливает верхнюю и нижнюю части заготовки и сваривает их, отсекая избыток материала. Далее под давлением сжатого воздуха, который подаётся внутрь формы, заготовка раздувается и принимает конфигурацию внутренней поверхности формы. Воздух для раздува заготовки подаётся в форму сразу же после её смыкания. С целью предотвращения преждевременного охлаждения заготовки время раздува её должно быть минимальным. Давление воздуха для раздува составляет $2 \dots 5 \text{ кг/см}^2$. Подача воздуха в форму может осуществляться тремя способами:

- через экструзионную головку;
- через сопло ниппеля, установленного в нижней части формы в плоскости её разъёма или смыкания;
- через инъекционную иглу.

Первый метод (рис. 4.41, *а*) применим только в тех случаях, когда изделие имеет центральное расположение горловины. Однако этот способ неприемлем в силу того, что возможно охлаждение головки воздухом. Неудобство данного метода состоит также и в том, что дно будущего изделия оформляется путём сваривания нижней, более охлаждённой части трубчатой заготовки. Поэтому способ подачи воздуха через дорн применяется редко.

Второй метод (рис. 4.41, *б*) наиболее распространён. Раздувной ниппель в плоскости смыкания форм обычно оформляет горловину изделия. Этот способ применяется только в тех случаях, когда горловина изделия оформляется в плоскости сварного шва.

Достоинством третьего способа (рис. 4.41, *в*) является то, что изделие можно изготавливать с горловиной, расположенной практически в любой точке. Однако возникает сложность в прокалывании стенки трубчатой заготовки, так как она эластична. Для придания устойчивости заготовке в момент прокалывания осуществляется предварительное раздувание трубчатой заготовки сжатым воздухом, который подаётся в заготовку через вспомогательное сопло, расположенное в нижней части формы. Третий вариант применяется реже всего.

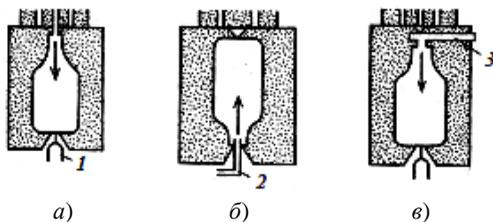


Рис. 4.41. Способы раздува заготовки:

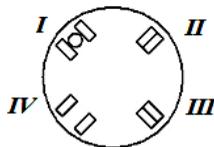
а – через отверстие в дорне; *б* – через ниппель; *в* – через инъекционную иглу;
1 – облой; *2* – ниппель; *3* – отверстие для ввода иглы

Рис. 4.42. Схема карусельной раздувной машины:

I – стадия захвата заготовки;

II, III – стадии охлаждения;

IV – стадия сброса изделия



После раздува трубчатой заготовки даётся время на охлаждение будущего изделия. Время охлаждения изделия в форме определяется временем, которое необходимо для охлаждения наиболее утолщённых участков изделия. Изделие принято считать полностью охлаждённым, если после извлечения из формы не происходит его коробление.

По окончании охлаждения из формы выпускается воздух. Форма размыкается и извлекается готовое изделие.

При изготовлении полых изделий стремятся к увеличению производительности агрегата. В связи с этим наряду с агрегатами обычного типа находят применение непрерывно действующие агрегаты.

В одних агрегатах имеется четырёхпозиционный карусельный стол (рис. 4.42), на котором формы совершают круговое движение, проходя последовательно через стадии:

- выдувания;
- охлаждения;
- сбрасывания изделий.

Экструдер работает непрерывно.

В позиции *I* выдавливается трубчатая заготовка, через 1/4 цикла форма смыкается, поворачивается на 90° и попадает в позицию *II* – охлаждение. Затем опять поворот на 90° – продолжение охлаждения в сомкнутой форме. Размыкание в позиции *IV*.

У машин другого типа (рис. 4.43) имеются двух-, а иногда трёхручьевые головки. Подача материала в каждой из позиций осуществляется последовательно. Работа такого агрегата осуществляется последовательно переключением с одной заготовки на другую.

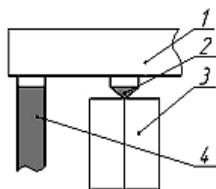


Рис. 4.43. Схема работы двухручьевой головки

4.16. ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ

При изготовлении крупногабаритных изделий экструдер не может обеспечить необходимую скорость выдавливания заготовки, которая исключала бы значительную вытяжку её под действием собственной

массы и охлаждение. Поэтому в составе агрегата для получения таких изделий имеется дополнительный узел – копильник (подпорная головка) (рис. 4.44). Он представляет собой горизонтальный гидравлический поршневой пресс, который состоит из материального и гидравлического цилиндров. Внутри гидравлического цилиндра перемещается дифференциальный плунжер, который совершает возвратно-поступательное движение. В материальном цилиндре находится поршень, соединённый с дифференциальным плунжером.

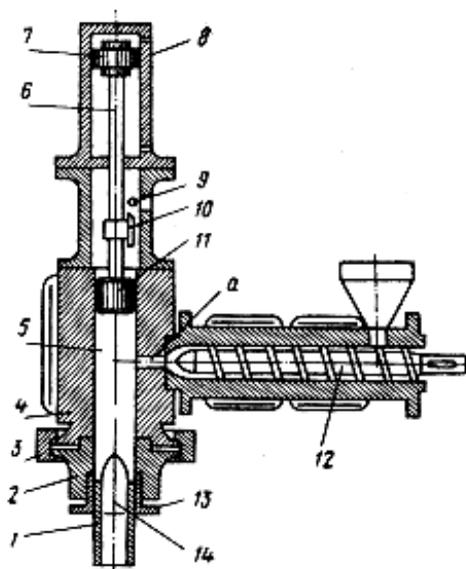


Рис. 4.44. Копильник:

- 1 – заготовка; 2 – наконечник; 3 – муфта; 4 – корпус; 5 – рабочая полость;
 6 – шток; 7 – поршень; 8 – гидроцилиндр; 9 – концевик; 10 – кулачок;
 11 – поршень; 12 – экструдер; 13 – матрица; 14 – дорн

Расплав полимера выдавливается экструдером в горизонтально или наклонно расположенный материальный цилиндр, а после накопления нужной порции поршнем через головку выдавливается трубчатая заготовка. В момент выдавливания заготовки, т.е. после накопления нужной порции полимера в копильнике, червяк не вращается. Трубчатая заготовка формируется угловой головкой. Формование изделия происходит в форме, которая устанавливается на выдувном устройстве.

4.17. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

Качество получаемых изделий и производительность процесса зависят от технологических параметров процесса, к числу которых относятся:

- температура заготовки,
- скорость экструдирования заготовки,
- температура формы,
- скорость смыкания формы,
- давление воздуха, подаваемого для раздува заготовки,
- скорость раздува заготовки,
- время охлаждения изделия.

Температура заготовки – важнейший параметр процесса. Она определяет разнотолщинность и номинальную толщину стенок, вес, прочность сварного шва, величину усадки, качество поверхности изделия и производительность процесса.

Температурный режим экструзии устанавливается в зависимости от вида и марки перерабатываемого сырья, а также от типа изготавливаемых изделий. Низкая вязкость расплава при высокой температуре обычно приводит к хорошему качеству поверхности и высокой прочности выдувных изделий. Однако, если температура слишком высока, то заготовка имеет тенденцию к удлинению на выходе из головки. При этом заготовка получается более тонкой у головки и более толстой на конце (образуется «шейка»). Такие заготовки не пригодны для формования, так как при этом получаются разнотолщинные изделия. При очень высокой температуре расплава увеличивается общая продолжительность операции формования в силу того, что удлиняется процесс охлаждения, а также увеличивается усадка изделий. К тому же при высокой температуре имеется опасность термодеструкции нетермостабильных материалов (например, непластифицированный ПВХ).

При невысокой температуре расплава перечисленные недостатки отсутствуют, однако если температуры очень низки, то изделия получаются с плохой наружной поверхностью и отличаются малой прочностью сварного шва. Поэтому при производстве изделий из ПЭВП температурный режим: 180...200 °С, а при производстве изделий из ПЭНП – 130...160 °С.

Скорость экструдирования заготовки определяет вес и толщину стенки изделия, чистоту внутренней поверхности, разнотолщинность по высоте и производительность процесса. Увеличение скорости приводит к увеличению толщины стенки заготовки, уменьшению разнотолщинности по высоте изделия и увеличению производительности

процесса. Однако при очень высокой скорости экструдирования поверхность заготовки становится шероховатой и ухудшается качество внутренней поверхности изделия.

Температура формы влияет на прочность сварного шва, величину усадки, качество поверхности изделия, производительность агрегата. При этом увеличение температуры формы улучшает качество поверхности изделия, увеличивает прочность сварного шва и уменьшает усадку изделия. Однако при этом резко увеличивается время охлаждения изделия, а следовательно, уменьшается производительность агрегата. Поэтому для увеличения производительности температура формы должна быть минимально возможной и такой, чтобы обеспечивала получение качественного изделия. В зависимости от типа изготавливаемых изделий температура формы поддерживается в интервале 20...60 °С.

Скорость смыкания формы определяет прочность сварного шва и производительность процесса. При этом увеличение скорости ведёт к резкому местному утонению стенок изделия именно вдоль линии сварного шва, происходит ослабление прочности изделия. Поэтому целесообразно в момент смыкания при сдавливании заготовки скорость движения полуформ замедлять. Увеличение скорости раздува заготовки препятствует охлаждению расплава полимера и при этом улучшается качество поверхности изделия.

Давление воздуха. При выдувке изделий из ПЭНП сжатый воздух подаётся под давлением 1,5...2 кгс/см², а при раздуве заготовок из ПЭВП – 2...5 кгс/см².

Время охлаждения изделия зависит от температуры и толщины заготовки, температуры формы, вида полимера, типа и размеров изделия. Увеличение времени охлаждения изделия уменьшает усадку изделия, но при этом уменьшается производительность агрегата. Поэтому можно увеличивать время охлаждения изделия, но чтобы это не сказывалось заметно на производительности.

4.18. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРУЗИИ

Производительность экструзионных установок зависит от вязкостных свойств полимеров. Вязкость в принципе можно регулировать температурным режимом, но существуют ограничения в силу ограниченной термостабильности полимера. Вместе с тем известно, что при сложном напряжённом состоянии расплавов полимера вязкость их также может уменьшаться. При этом сложный сдвиг в перерабатываемом полимере можно создать либо вращением, либо продольными, либо поперечными колебаниями элементов формирующего инструмента.

Интенсивное вибрационное воздействие на расплавы полимеров позволяет резко уменьшить вязкостные характеристики. Особенно интенсивные результаты получаются при объёмных ультразвуковых вибрациях расплавов полимеров, в таких режимах, которые возбуждают акустическую кавитацию среды.

Кавитация – (в физике) разрыв материальной среды с образованием замкнутых полостей в ней. При кавитации непрерывно образуются и исчезают внутренние разрывы сплошной среды, а их «захлопывание» сопровождается кратковременным увеличением давления в этой среде до сотен атмосфер. Следует иметь в виду, что при распределении ультразвуковых волн амплитудные значения скорости и ускорения колебательного движения частиц среды, а также амплитуда звукового давления в среде во много раз больше, чем в случае обычных звуковых волн. Именно вследствие большой амплитуды звукового давления в жидкости возникает явление кавитации.

Для получения ультразвуковых колебаний используется явление магнитострикции, которое состоит в изменении формы и размера (объёма) образца. Этот эффект используется в магнитострикционных излучателях ультразвука, в частности, при намагничивании ферромагнитных образцов в периодически изменяющихся магнитных полях. Под действием ультразвуковой частоты происходит возбуждение акустической кавитации среды. Возникновение кавитационных полостей можно наблюдать в резине при её циклической деформации с частотой 20 кГц. Изучение микрофотографий показывает, что при этом резина постепенно становится пористой. Для сред с низкой вязкостью характерны очень малые времена релаксации, т.е. установления равновесного состояния. Следовательно, микрокавитация быстро залечивается в таких средах, и для их фиксации нужны очень высокие частоты воздействия. При ультразвуковых вибрациях удаётся наблюдать кавитацию в жидкостях, которые ведут себя в поле колебаний подобно твёрдым телам. Явление акустической кавитации хорошо изучено и для низкомолекулярных жидкостей.

Есть много экспериментальных работ, выполненных на растворах полимеров, где отмечено, что кавитация возбуждает механодеструкцию молекул полимера. Явление кавитации было отмечено в расплавах ПС, ПП, ПЭ, наполненного каолином, мелом, перлитом и полыми стеклянными микросферами, ПЭВД, ПЭНД. Эффект кавитации был выявлен с помощью экструдера (рис. 4.45).

Визуальные наблюдения позволили обнаружить возникающие под действием акустического поля и растущие с течением времени области кавитационных пузырьков, которые обычно рассасывались при выключении электрического выключателя.

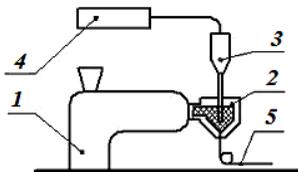


Рис. 4.45. Установка для изучения кавитации в полимерах:

- 1 – шнековый пресс (экструдер);
 2 – формующая головка;
 3 – магнитострикционный излучатель; 4 – ультразвуковой генератор; 5 – экструдруемый полимер

В результате проведения эксперимента были выявлены следующие особенности:

1. Акустическая кавитация носит пороговый характер, т.е. для каждого полимера существует критическая с точки зрения возникновения кавитации амплитуда акустических колебаний, её величина зависит от времени воздействия. С увеличением молекулярной массы полимера его устойчивость к возникновению акустической кавитации увеличивается.

2. Возникновение акустической кавитации снижает эффективную вязкость расплавов термопластов и композиций на их основе. В зависимости от природы полимера, величины пороговой амплитуды и других факторов скорость течения при переработке полимерных материалов увеличивается в 5 – 100 раз. Кроме того, изменяются характер и механизм течения, появляется так называемое «пузырьковое течение» и исчезает явление неустойчивого течения.

3. Кроме механодеструкции и изменения характера течения акустическая кавитация вызывает изменения в структуре полимера: уменьшается средний характерный размер структурных элементов. Для наполненных систем происходит измельчение частиц хрупкого наполнителя и увеличивается равномерность распределения его в полимере. Но технологические аспекты этого явления ещё до конца не изучены.

Контрольные вопросы

1. Дайте характеристику технологических зон экструдера.
2. Какие потоки расплава полимера существуют в межвитковом канале при экструзии?
3. Охарактеризуйте адиабатический режим работы экструдера.
4. От каких факторов зависит производительность шнекового экструдера?
5. Что понимается под характеристикой шнека и формующего инструмента?
6. Назовите основные технологические стадии производства листов из полимерных материалов.
7. Преимущества и недостатки технологических схем получения плёнок рукавным методом.

8. Дайте характеристику способов охлаждения плёнки, получаемой плоскощелевым методом.

9. Особенности калибровки труб, получаемых из полимерных материалов.

10. Способы подачи сжатого воздуха в форму при экструзионно-раздувном формовании.

11. Технологические параметры процесса шнековой экструзии.

5. ТВЁРДОФАЗНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1. ОСНОВНЫЕ ТЕОРИИ ПЛАСТИЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Основная особенность современного развития науки о деформировании твёрдых тел состоит в объединённом, многостороннем подходе к рассмотрению этого процесса. В ходе работы над физико-химическими основами твёрдофазной технологии переработки полимерных материалов используются различные подходы (теории) пластичности полимеров: молекулярно-кинетическая теория, дислокационно-дисклинационная теория, фрактальная или кластерная концепция, феноменологический подход классической теории пластичности, а также современные представления физической механики среды со структурой (мезомеханика).

Молекулярно-кинетическая теория пластической деформации полимеров. В современной литературе широкое распространение получил термофлуктуационный подход к механизму деформации, как кинетическому процессу, энергия активации которого понижается в результате приложенного к образцу напряжения. Этот подход для полимеров развит в работах Александрова, Лазуркина, Гуревича, Эйринга. Для полимеров он находит применение при изучении ползучести, релаксации напряжений и температурно-скоростной зависимости предела вынужденной эластичности при растяжении и сжатии. Согласно данным представлениям в полимерах под нагрузкой одновременно развиваются два физически различных кинетических процесса – деформация и разрушение. Скорости их зависят от разных компонент тензора напряжений, при этом указанные процессы идут с преодолением физически различных потенциальных барьеров, а их элементарные акты развиваются в существенно разных активационных объёмах. Пластическая деформация идёт с преодолением сил межмолекулярного взаимодействия, разрушение – с разрывом химических связей основных цепей.

В соответствии с предложенной А.А. Аскадским концепцией деформация имеет релаксационный характер и в основе её лежит процесс изменения конформации полимерных молекул. Молекулярно-кинетическая теория пластической деформации рассматривает для полимеров лишь один вид молекулярного движения – сегментальное движение. Зависимость времени релаксации сегментов τ , с перегруппировками которых связана вынужденно-эластическая деформация, от температуры T и напряжения σ может быть представлена следующим образом:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - V\sigma}{kT}. \quad (5.1)$$

В этой формуле Александрова–Лазуркина–Гуревича τ_0 – постоянная, равная периоду колебаний сегмента около положения равновесия (для сегмента эластомера $\tau_0 = 10^{-12}$ с); U_0 – энергия активации процесса релаксации; V – постоянная, соответствующая объёму, занимаемому сегментом; k – постоянная Больцмана.

Если положить, что скорость деформирования $\dot{\varepsilon}$ обратно пропорциональна времени релаксации, то

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon_0 \exp \left(- \frac{U_0 - V\sigma}{kT} \right). \quad (5.2)$$

Из выражения (5.2) можно получить зависимость предела вынужденно-эластической деформации σ_τ от температуры и скорости нагружения:

$$\sigma_\tau = \frac{U_0}{V} - \frac{kT}{V} \ln \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} = A - BT \lg \dot{\varepsilon}. \quad (5.3)$$

Аналогичное выражение для предела вынужденной эластичности можно получить из уравнения 5.1:

$$\sigma_\tau = \frac{U_0}{V} - \frac{kT}{V} \ln \frac{\tau}{\tau_0} = A - BT \lg \tau. \quad (5.4)$$

В соответствии с полученными выражениями (5.3) и (5.4) должна существовать линейная зависимость между σ_τ , температурой T и скоростью деформации $\lg \dot{\varepsilon}$, что подтверждает постоянство входящих параметров U_0 , V , ε_0 и τ_0 в уравнениях (5.1) и (5.2). Однако существует большое число экспериментальных данных, показывающих ограниченные возможности уравнений (5.1) и (5.2) с постоянными параметрами. Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что в широком диапазоне изменений условий опыта наблюдаются более сложные зависимости предела текучести от температуры и скорости де-

формирования для ПММА, ПВХ, ПС, ПЭ и ПА, чем те, которые следуют из уравнений (5.3) и (5.4).

Температурные зависимости σ_T для ПВХ, ПС и ПММА во многом аналогичны изменению модуля сдвига G с температурой. Области релаксационных переходов, соответствующие максимумам тангенса угла механических потерь, отчетливо проявляются на кривых $\sigma_T(T)$ и $G(T)$ [49]. При этом следует иметь в виду, что σ_T получен в области пластических деформаций, тогда как модуль сдвига G определяется при очень малых напряжениях в области упругих деформаций.

Полученные результаты показывают, что локальные молекулярные перестройки, происходящие в полимерах ниже T_c , играют существенную роль в температурной и временной зависимости предела текучести. Отсюда следует, что для более реалистичного описания механизма пластической деформации стеклообразных полимеров необходим учёт всего спектра релаксационных процессов.

Подобный подход к механизму пластической деформации полимеров развит на основе представлений о развитии неупругой деформации как кооперативного процесса зарождения и движения определённых конфигураций, аналогичных дислокациям в кристаллах. Такой перевод задачи о пластическом деформировании стеклообразных полимеров с уровня локальных молекулярных перегруппировок на надмолекулярный уровень, т.е. переход к дислокационным аналогиям автоматически учитывает релаксационные спектры полимеров. Полученные таким образом зависимости σ_T от температуры и скорости деформирования на основе модели дислокационных петель с учётом спектра механических релаксационных потерь значительно лучше согласуются с экспериментальными данными для всех исследуемых полимеров.

Следует подчеркнуть, что основным результатом данных исследований является вывод о том, что в развитии пластической деформации участвует спектр кинетических единиц, изменяющийся с температурой. Величина энергии активации и активационный объём при каждой температуре характеризуют некоторую эффективную кинетическую единицу деформации, определяемую данной частью спектра.

Так как активационные параметры деформации (U_0 и V) полимера изменяются с температурой, что является общим явлением, наблюдаемым и для металлических тел в широком диапазоне температур, то для изучения кинетики пластической деформации в широком интервале условий опыта вводится энергетический барьер, отнесённый к одному мономерному звену полимера $q_i = U_0/m$, где m – число мономерных звеньев в активационном объёме полимера. Установлено, что для большинства полимеров, несмотря на большие изменения m , величина q_i

остаётся постоянной во всей области стеклообразного состояния и определяется энергией когезии соответствующих мономеров $E_{\text{ког}}$:

$$q_i = \frac{E_{\text{ког}}}{a}, \quad a = 2,5 \dots 3,0. \quad (5.5)$$

Таким образом, развитие вынужденно-эластической деформации полимеров состоит в преодолении кинетической единицей $V(\epsilon, T)$ активационного барьера межмолекулярного взаимодействия.

$$U_0(\epsilon, T) = \frac{V(\epsilon, T)}{T} q_i = m \frac{E_{\text{ког}}}{3}. \quad (5.6)$$

Это даёт основание условно рассматривать вынужденно-эластическую деформацию полимеров как вязкое течение олигомера, объём молекулы которого равен объёму сегмента V . Механизм вынужденной эластичности является жидкоподобным механизмом деформации, при этом преодолеваемый барьер определяется энергией межмолекулярного взаимодействия $\left(q_i = \frac{E_{\text{ког}}}{3} \right)$ и числом мономерных звеньев m в этой кинетической единице.

С учётом того факта, что за деформацию несёт ответственность в основном девиаторная часть тензора напряжения, или максимальные касательные напряжения t_m , и учитывая, что энергия активации U_0 должна определяться суммарной энергией всех межмолекулярных связей $\sum q_i$, препятствующих элементарному акту деформации, выражение (5.2) должно записываться в виде:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\sum q_i - V t_m}{kT}\right). \quad (5.7)$$

Однако в ряде случаев время релаксации, характеризующее подвижность сегмента в режиме вынужденной эластичности ниже T_c , зависит от напряжения иначе, чем время релаксации при сдвиге в процессах вязкого течения. Отмеченный факт свидетельствует о принципиально различных механизмах развития вынужденно-эластической деформации и деформации в процессах вязкого течения.

Процессы деформирования и разрушения являются процессами разной физической природы и могут развиваться независимо. Однако в реальных условиях они, конечно, влияют друг на друга. Скачкообразное изменение межмолекулярного взаимодействия при характерных температурных переходах изменяет U_0 , а следовательно, и скорость

деформирования или скорость релаксации местных перенапряжений. Образование микротрещин и «крейзеобразование» приводят к перераспределению локальных напряжений и деформаций и изменяет макродеформацию образца в целом.

Учитывая жидкоподобный механизм вынужденно-эластической деформации, в рамках теории свободного объёма можно показать, что предельная деформация ε_b зависит не только от энергии когезии $E_{\text{ког}}$, но и от параметра Грюнайзена и от флуктуационного свободного объёма.

Перемещение частицы в жидкости из одного квазиравновесного положения в другое определяется вероятностью образования в её окрестности флуктуационной дырки объёмом, превышающим минимальный критический объём V_h порядка объёма частицы. Флуктуационный свободный объём V_f равен суммарному объёму таких дырок, а

его объёмная доля $f = \frac{V_f}{V_0}$ выражается формулой

$$f \cong \exp\left(-\frac{\varepsilon_h + V_h P}{kT}\right), \quad (5.8)$$

где ε_h – энергия образования минимальной дырки объёмом V_h ; P – давление; k – постоянная Больцмана; T – температура. Возьмём производную от давления по температуре, полагая постоянство параметров дырочной модели.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{k \ln\left(\frac{1}{f}\right)}{V_h}. \quad (5.9)$$

Из термодинамики известно, что такая производная равна произведению коэффициента объёмного теплового расширения α и модуля объёмного сжатия K :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \alpha K. \quad (5.10)$$

В свою очередь, согласно уравнению Грюнайзена, произведение αK равно

$$\alpha K = \gamma_\Gamma \frac{C_V}{V_0}, \quad (5.11)$$

где V_0 – атомный объём; C_V – теплоёмкость; γ_Γ – параметр Грюнайзена.

Из совместного решения соотношений (5.9) – (5.11) получаем выражение для относительного минимального объёма микропустоты:

$$\frac{V_h}{V} = \frac{K \ln \frac{1}{f}}{C_V \gamma_\Gamma}. \quad (5.12)$$

Свободный объём делится на две части: геометрическую или конфигурационную и физическую или флуктуационную. Микропустоты, через которые реализуется первая часть, привязаны к определённым местам макромолекулы и не способны двигаться независимо от неё. Флуктуационные микропустоты имеют такую возможность, они составляют в совокупности соответствующую часть свободного объёма. Именно последний тип дырок и определяет большинство макроскопических свойств аморфных полимеров, в том числе и вынужденную высокоэластичность.

В рамках теории свободного объёма стеклование жидкости объясняется уменьшением доли флуктуационного свободного объёма до минимального значения

$$f_{T < T_c} = f_{T = T_c} = f_c \cong \text{const}, \quad (5.13)$$

при котором частицы не могут перемещаться друг относительно друга и структура системы фиксируется; f_c – доля свободного объёма, замороженная при T_c . Так как $f = f_c = 0,015 \dots 0,030$ для большинства аморфных полимеров, и принимая во внимание выполнение закона Дюлонга-Пти $C_V \cong 3K$ в твёрдом стеклообразном состоянии, получается, что

критическая объёмная деформация $\frac{V_h}{V_0}$ обратно пропорциональна параметру Грюнайзена:

$$\frac{V_h}{V_0} = \frac{\ln \left(\frac{1}{f_c} \right)}{3} \frac{1}{\gamma_\Gamma}. \quad (5.14)$$

Линейная вынужденно-эластическая деформация ϵ_B в 3 раза меньше объёмной деформации, поэтому для одноосной вынужденно-эластической деформации окончательно приходим к выражению

$$\epsilon_B = \frac{\ln \left(\frac{1}{f_c} \right)}{9} \frac{1}{\gamma_\Gamma} = \frac{1}{a\gamma_\Gamma}, \quad (5.15)$$

где $a = \frac{9}{\ln\left(\frac{1}{f_c}\right)} \cong 2...2,5$ – для большинства аморфных полимеров. Вы-

ражение $\varepsilon_b = \frac{1}{(2...2,5)\gamma_T}$ показывает, что вынужденная эластичность

наряду с параметром Грюнайзена зависит ещё от доли флуктуационного свободного объёма, замороженной при T_c .

В соответствии с кинетической теорией жидкостей Френкеля, рождение и миграция дырок в стеклообразующих расплавах и стеклообразных полимерах обусловлены флуктуацией плотности в виде локальных расширений и сжатий структуры, которые тесно связаны с нелинейностью сил взаимодействия частиц и негармоничностью их тепловых колебаний. Поэтому вполне понятно, почему объём микропустоты зависит от параметра Грюнайзена. Чем сильнее выражена негармоничность колебаний (чем выше γ_T), тем меньше объёмная деформация, необходимая для образования критической флуктуацион-

ной микропустоты $\left(\frac{V_h}{V_0}\right) \sim \frac{1}{\gamma_T}$, тем меньше одноосная вынужденно-

эластическая деформация ε_b .

Следует отметить, что в физике полимеров различают термодинамический $\gamma_T = 0,5...1,0$ и решеточный $\gamma_L = 4...10$ параметры Грюнайзена [50]. Термодинамический параметр γ_T выражает негармоничность, усреднённую по всем колебательным модам, а решёточный параметр γ_L отражает негармоничность межцепных колебаний, связанных с межмолекулярным взаимодействием. В формуле (5.15) для вынужденно-эластической деформации величина γ_L должна иметь смысл решёточного параметра Грюнайзена. Действительно, для жёсткоцепных полимеров $\gamma_L = \frac{1}{2} \varepsilon_b = 3...10$, а деформация вынужденной эластичности $\varepsilon_b = 0,05...0,15$, что хорошо подтверждается экспериментальными данными.

Фрактальная теория пластичности стеклообразных полимеров. Механизмы пластической деформации и холодного течения полимеров являются в настоящее время предметом детального изучения в силу их теоретического и прикладного значения. Однако, несмотря на большой объём исследований, выполненных в данном направлении, полной ясности в трактовке этих процессов до сих пор не достигнуто. В большей мере это относится к аморфным полимерам. Для описания указанных процессов применяются различные модели – от молекуляр-

но-кинетических до дислокационно-дисклинационных, а также фрактальная концепция пластичности полимеров.

В.А. Каргиным впервые была высказана идея наличия у аморфных полимеров областей локального порядка. Согласно доказанной в теории чисел теореме Рамсея, любое достаточно большое количество чисел, точек или объектов структуры обязательно содержит высокоупорядоченную подсистему элементов. Поэтому абсолютная неупорядоченность больших систем (структур) невозможна.

В работах А.С. Баланкина, Л.Л. Бугримова, Г.В. Козлова и других утверждается, что стремление конденсированных систем к самоорганизации в масштабно-инвариантных мультифрактальных формах является следствием фундаментальных принципов термодинамики открытых систем, а d_q определяется конкуренцией близко- и дальнедействующих межатомных корреляций, определяющих соответственно объёмную сжимаемость и сдвиговую жёсткость твёрдых тел.

Согласно представлениям, пластическая деформация аморфных полимеров осуществляется путём перехода плотноупакованных областей в текучее состояние. Интерпретация процессов пластической деформации полимеров возможна при помощи кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров, согласно которой аморфный полимер состоит из кластеров, представляющих собой набор коллинеарных сегментов разных макромолекул (длина которых равна длине статистического сегмента Куна), окруженных рыхлоупакованной матрицей. Специальными расчётами подтверждено, что наиболее вероятным типом надсегментальных структур в аморфном состоянии полимеров является аналог кристаллита с вытянутыми цепями – кластер (рис. 5.1).

Экспериментально установлено, что рыхлоупакованная матрица представляет собой область реализации упругих деформаций, а кластеры – область пластических деформаций. Кроме того, считается, что в рыхлоупакованной матрице существуют кластеры двух типов,

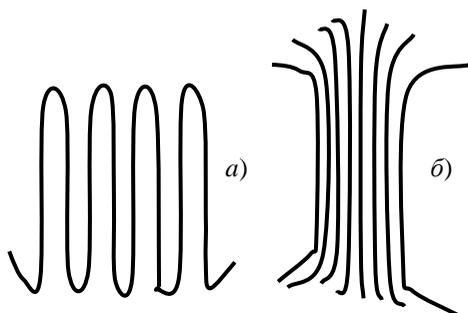


Рис. 5.1. Схематическое изображение «пачки» (а) и кластера (б)

состоящие из небольшого числа сегментов и поэтому менее термостабильные, и содержащие большее число сегментов, что обеспечивает их высокую стабильность. Наличие двух типов кластеров подтверждает и двухстадийность процесса стеклования, реализуемого при температуре стеклования рыхлоупакованных областей и собственно полимера (областей кластера). Очевидно, что температура стеклования является границей двух температурных интервалов стеклообразного состояния, в которых наблюдается различное поведение механических свойств полимера. Последнее объясняется различными механизмами деформирования.

Одним из таких механизмов является механизм вынужденной эластичности сетчатых полимеров, основанный на использовании кластерной модели структуры полимера и последних разработок в области синергетики деформируемого тела. При больших пластических деформациях твёрдых тел реализуется переход к турбулентному режиму пластического течения, что связывается с более эффективной диссипацией энергии при вихревом характере движения. Этот процесс подробно рассмотрен для металлов и при переносе основных положений синергетики деформируемого тела на полимеры, несмотря на некоторые различия, выполняется как общее положение о большей эффективности диссипации энергии при вихревом характере движения, т.е. в полимерах реализуется в виде турбулентного режима пластического течения.

Как следствие, в деформируемом полимере возникают пространственные и пространственно-временные диссипативные структуры (самоорганизация), которые имеют наивысшую организацию в сравнении с исходной структурой материала.

Установлено, что одним из фундаментальных свойств турбулентных движений является фрактальность турбулентных структур. Принято считать, что диссипация энергии в трёхмерных турбулентных течениях сосредоточена на множестве с нецелой фрактальной размерностью. Однако экспериментальные данные о моментах флуктуаций скоростей свидетельствуют о том, что мелкомасштабные свойства турбулентного потока не могут быть описаны с помощью самоподобного фрактала. Поэтому для описания турбулентных структур использовались «неоднородные фракталы». В результате проведённых исследований удалось персонифицировать процессы, происходящие при течении аморфных полимеров в рамках рассматриваемой кластерной модели. Их можно трактовать как перемещение связанных между собой «проходными» цепями стабильных кластеров в расстеклованной

рыхлоупакованной матрице, чья высокая вязкость является одной из причин перехода к турбулентному режиму.

Следует отметить, что подобную качественную модель деформирования аморфных стеклообразных полимеров ранее предложили Бекичев и Бартенев [51, 52].

Феноменологический подход классической теории пластичности к предельному состоянию полимеров. При изучении перехода через предел текучести и макроскопического поведения полимера в пластическом состоянии предлагается использовать феноменологический подход классической теории пластичности. Его также используют при решении технологических задач, связанных с изучением твёрдофазных процессов переработки полимеров методами объёмной и листовой штамповки, прессового выдавливания (твёрдофазной экструзии). Распространение методов теории пластичности на предельное состояние полимеров и нахождение классических критериев пластичности окажутся весьма важными направлениями только в комплексе с другими физическими подходами при исследовании критических явлений в полимерах. Развиваемый подход при изучении пластической деформации полимеров широко представлен в работах Гольдмана и Уорда. При этом подчёркивается, что рассмотрение предельного состояния полимеров и поиски соответствующих критериев пластичности остаются весьма плодотворными, поскольку используемый при этом феноменологический подход справедлив для любого критического явления независимо от того, каким физическим механизмом определяется наступление этого конкретного явления. Последнее утверждение приобретает особое значение в свете новых представлений о механизме развития пластической деформации в твёрдых телах.

При оценке достижения предела текучести полимеров устанавливаются соотношения между значениями напряжений, отвечающих переходу в пластическое состояние при различных схемах нагружения. Критерием текучести является функция всех компонент тензора напряжений, которая связывает критические значения напряжений для различных схем испытания материала. Эта функция в общем виде может быть представлена в следующем виде

$$F(\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{zx}) = \text{const.} \quad (5.16)$$

Для изотропного материала аргументами функции F могут быть только инварианты тензора напряжений, выраженные через его главные значения:

$$I_1 = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3; \quad I_2 = \sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_1\sigma_3; \quad I_3 = \sigma_1\sigma_2\sigma_3. \quad (5.17)$$

Тогда критерий текучести можно записать в виде:

$$F(I_1, I_2, I_3) = \text{const.} \quad (5.18)$$

В случае отсутствия зависимости критерия текучести от гидростатического давления определяющим для такого критерия будет девиатор тензора напряжений σ_{ij} , который получается после вычитания гидростатического давления (шарового тензора напряжений) σ_0 из полного тензора напряжений.

Главные компоненты девиатора вычисляются следующим образом:

$$\sigma_1' = \sigma_1 - \sigma_0; \sigma_2' = \sigma_2 - \sigma_0; \sigma_3' = \sigma_3 - \sigma_0. \quad (5.19)$$

Так как $\sigma_1' + \sigma_2' + \sigma_3' = 0$, то функция F будет иметь вид:

$$F(I_2', I_3') = 0, \quad (5.20)$$

где $I_2' = -(\sigma_1'\sigma_2' + \sigma_2'\sigma_3' + \sigma_1'\sigma_3') = 1/2 (\sigma_1'^2 + \sigma_2'^2 + \sigma_3'^2)$;

$$I_3' = (\sigma_1'\sigma_2'\sigma_3') = 1/3 (\sigma_1'^2 + \sigma_2'^2 + \sigma_3'^2). \quad (5.21)$$

Первый критерий, который использовался для оценки условий достижения предела текучести материалов, был предложен Треска, согласно которому критические условия определяются постоянным значением максимального касательного напряжения τ_{max} :

$$\sigma_1 - \sigma_3 = \sigma_T = 2\tau_{\text{max}} = \text{const}, \quad (5.22)$$

где σ_1 и σ_3 – максимальное и минимальное главные нормальные напряжения.

Таким образом, критерий текучести Треска может быть сформулирован так: пластическая деформация наступит тогда, когда максимальная разность главных нормальных напряжений достигнет величины предела текучести. Как показывают экспериментальные данные, критерий Треска для полимеров представляет ограниченный интерес.

Критерий текучести, предложенный Мизесом, имеет несколько формулировок. Одна из них следующая: пластическая деформация наступит тогда, когда интенсивность напряжений достигнет величины, равной пределу текучести. Его аналитическое выражение в главных напряжениях имеет вид:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2} = \sigma_T \quad (5.23)$$

и выражается условием пластичности или уравнением Губера – Мизеса – Генки.

Для металлов известно, что в первом приближении критерий текучести не зависит от гидростатического давления. Для полимеров это

положение неприемлемо. Так, Айнбиндер с соавторами исследовали поведение полимеров при различных схемах механического нагружения под действием наложенного гидростатического давления. Эти исследования, а также исследования других авторов показали, что для всех полимеров с ростом гидростатического давления σ_0 увеличивается модуль Юнга, предел текучести, а также максимальное касательное напряжение τ_{\max} .

В большинстве случаев зависимости предела текучести и максимального касательного напряжения от гидростатического давления имеют линейный характер (рис. 5.2), поэтому ясно, что любой критерий текучести полимеров не может принадлежать к чисто сдвиговому типу, а должен включать учёт влияния гидростатического давления на условие текучести. Следовательно, рассмотренные критерии Треска и Мизеса имеют для полимеров ограниченное применение.

Согласно критерию Треска, значение касательного напряжения, при котором достигается состояние текучести, не зависит от нормального давления на плоскость, в которой происходит течение. Кулоном был предложен общий критерий, характеризующий предельные условия течения. Согласно этому критерию, критические значения касательного напряжения τ_{\max} в плоскости сдвига возрастают пропорционально приложенному к этой плоскости нормальному давлению, что описывается формулой:

$$\tau_{\max} = \tau_c + \mu\sigma_N, \quad (5.24)$$

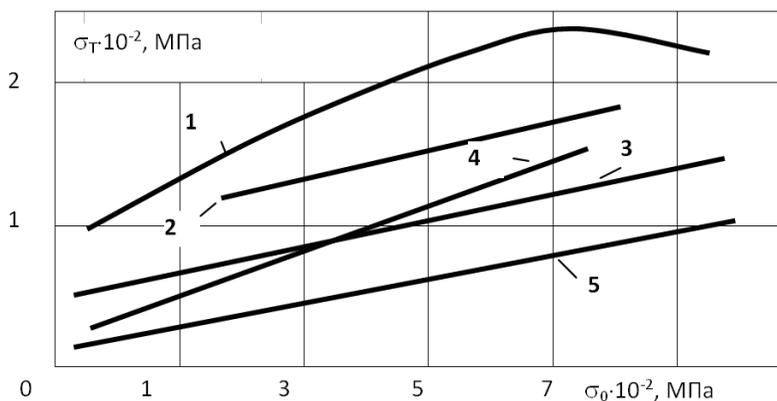


Рис. 5.2. Влияние гидростатического давления на предел текучести полимеров:

1 – ПОМ; 2 – ПС; 3 – ПВХ; 4 – ПП; 5 – ПЭНП

где τ_c – величина, характеризующая когезионную прочность материала; σ_N – сжимающее напряжение, действующее на плоскость, в которой происходит сдвиг; μ – коэффициент трения.

Рядом авторов показано, что критерий Кулона представляет значительный интерес для описания условия перехода через предел текучести в полимерах.

Критерий текучести Кулона входит в модифицированное уравнение Александрова – Лазуркина – Гуревича, которое широко используется для анализа кинетики пластической деформации и процессов холодного течения полимеров.

Представляет интерес для полимеров и обобщённый критерий Писаренко – Лебедева, который учитывает как девиаторный компонент, так и шаровой компонент общего тензора напряжений для достижения предельного состояния. В настоящее время можно считать установленным, что наступление предельного состояния обусловлено способностью материала оказывать сопротивление, как касательным, так и нормальным напряжениям. Следовательно, предельное состояние определяется двумя критериями: критерием возникновения сдвиговых дефектов, зависящих от максимальных касательных напряжений, и критерием их распространения – нормальным растягивающим напряжением σ_1 , наибольшим из трёх $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$.

Критерий Писаренко – Лебедева записывается в виде:

$$\chi\sigma_{и} + (1 - \chi)\sigma_1 = \sigma_{тр}, \quad (5.25)$$

где $\chi = \frac{\sigma_{тр}}{\sigma_{тс}}$ – отношение пределов текучести при растяжении $\sigma_{тр}$ и

сжатии $\sigma_{тс}$, полученных при атмосферном давлении в условиях одноосного нагружения; $\sigma_{и}$ – интенсивность напряжения, в данном критерии принята за функцию касательных напряжений, аналитически определяется в виде:

$$\sigma_{и} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}. \quad (5.26)$$

Для материалов, находящихся в пластическом состоянии, когда $\sigma_p = \sigma_c$ и $\chi = 1$, критерий Писаренко – Лебедева преобразуется в энергетический критерий теории Мизеса – Генки. Если $\chi = 0$ (идеально хрупкий материал), то выражение (5.26) преобразуется в соответствующее уравнение теории максимальных нормальных напряжений:

$$\sigma_1 = \sigma_{тр}. \quad (5.27)$$

При нахождении условий перехода полимеров через предел текучести следует иметь в виду, что кроме рассмотренных критериев имеется также ряд других модифицированных критериев, характеризующих напряжённое состояние в критической точке. При этом одни критерии характеризуют развитие действительно пластических деформаций, другие – обратимых (высокоэластических) деформаций. Иногда для описания условий достижения пластического состояния в полимерах следует использовать одновременно два или три критерия. Для металлов, в основном, критерием текучести и разрушения является предел текучести или критическое значение максимального касательного напряжения. Для полимеров, как показано выше, этих критериев недостаточно, требуется учёт влияния гидростатического давления.

Рассмотренные критерии не учитывают, кроме того, связанные с влиянием гидростатического давления изменения структуры материала (фазовые и полиморфные превращения, изменения пористости) и механизмов деформирования.

Пластическая деформация полимеров с позиций физической мезомеханики. Пластическая деформация твёрдых полимеров (кристаллических и стеклообразных) в настоящее время привлекает пристальное внимание исследователей. Как отмечалось выше, существует несколько теорий в описании физического механизма пластической деформации в твёрдых полимерах. Несмотря на множество подходов, характерные особенности этого процесса в смысле элементарных носителей деформации можно рассматривать с двух точек зрения.

Первая предполагает реализацию в твёрдом полимере при действии на него механического напряжения вынужденной высокоэластичности, т.е. возникновение таких перестроек, которые приводят к изменению размеров макромолекулярных клубков в направлении силы. Такой подход не противоречит большинству имеющихся экспериментальных данных, но не объясняет ряда важных фактов. А именно: локализацию деформации в полосах сдвига, образование «трещин серебра», деформационное размягчение, образование активных центров пластичности в тех местах образца, где имеются различные дефекты, подчинение кинетики деформации законам, отражающим волновой характер пластической деформации, самоорганизующийся на различных структурных уровнях.

Другая точка зрения рассматривает деформацию твёрдых полимеров в рамках представлений классической теории пластичности, согласно которым элементарные процессы скольжения идут по дислокационному механизму. Именно этот подход позволяет понять все указанные выше особенности деформации как кристаллических, так и стеклообразных полимеров.

Однако обратимость больших деформаций в стеклообразных полимерах при повышенных температурах указывает на энтропийный характер таких деформаций. При этом, при небольших деформациях, когда возвращающая энтропийная сила ещё очень мала и не может отвечать за деформационное поведение материала, описание механизма пластической деформации оказалось возможным только при введении так называемых дислокационных аналогий – элементарных локальных сдвигов «сдвиговых дефектов» (СД), «пластических сдвиговых трансформаций» (ПСТ), локализованное зарождение, рост и гибель которых ответственны за поведение полимера вблизи перехода через σ_T при $T < T_c(T_{пл})$.

Однако экспериментальные исследования свидетельствуют, что оба рассматриваемых процесса не обязательно альтернативны. При определённых условиях деформирования полимера оба процесса могут существовать и влиять друг на друга.

Современные представления о механизме пластической деформации в твёрдых полимерах, развиваемые в работах Ениколопяна Н.С. с сотрудниками, а также в работах других авторов, основываются на положениях, учитывающих оба указанных подхода.

Полученные экспериментальные результаты заставляют по-новому взглянуть на процесс пластической деформации стеклообразных полимеров. Главным процессом, определяющим реакцию стеклообразного полимера на внешнее механическое воздействие, является процесс появления в образце возбуждённых деформационных дефектов, в каждом из которых содержится некоторая локальная пластическая (остаточная при $T_{деф}$) деформация $\epsilon_{лок}$. Эти дефекты имеют сдвиговую природу и локальная деформация в них осуществляется по механизму локального скольжения плюс сдвигового кручения (механизм «сдвиг+поворот»), основному механизму переноса массы в твёрдых телах при температурах $T < T_{разм}(T_{пл})$.

В соответствии с предлагаемой схемой в нагруженном образце возникает и существует множество деформационных дефектов, тем больше, чем больше величина $\epsilon_{деф}$, вплоть до стационарной стадии процесса. В соответствии с некоторыми представлениями возникают дефекты трёх типов: дефекты растяжения, сжатия и сдвига, причём, существует достаточно широкое распределение дефектов по энергиям и другим параметрам, т.е. широкий спектр энергий активации для их отжига. При этом именно дефекты сдвига в исходном полимере служат инициаторами развития пластического течения. При приложении нагрузки дефекты сдвига являются концентраторами напряжения и начинают увеличиваться в размерах, образуя протяжённые одномер-

ные или двумерные дефекты структуры – элементы течения, называемые пластонами.

Для деформационных дефектов сдвига характерно метастабильное состояние, выход из которого связан с преодолением энергетического барьера. В сохраняющем остаточную деформацию разгруженном образце содержатся деформационные дефекты с широким спектром энергий активаций их релаксации, т.е. выхода дефектов из возбуждённого состояния в состояние исходной структуры полимера.

В соответствии с предлагаемыми представлениями в процессе роста пластической деформации происходит накопление внутренней энергии в полимере, количество которой с деформацией сначала возрастает, а затем выходит на некоторый предел. Установлено, что большие величины запасаемой энергии для широкого круга стеклообразных полимеров не могут быть следствием конформационных превращений, обусловленных механизмом вынужденной высокоэластичности, а определяются упругой энергией, запасаемой в локальном объёме полимера вокруг сдвиговых деформационных дефектов.

Выход запасённой энергии образца на стационарность свидетельствует о том, что дефектные области (пластоны) не могут расти неограниченно. Когда энергия такой области достигает некоторого критического значения, происходит её диссипация, т.е. гибель деформационного дефекта скольжения.

Утверждается, что такая гибель происходит путём конформационной перестройки одной или нескольких полимерных цепей, входящих в зону действия дефекта. При этом деформация, накопленная в данном дефекте, переходит в локальную деформацию конформационного типа. Таким образом, конформационные перестройки, в том числе сегментального типа, в полимере не являются элементарными носителями деформации при $T < T_c$, они лишь закрепляют, фиксируют локальную деформацию сдвигового дефекта в результате высвобождения накопленной внутренней энергии образца полимера.

Определённым подтверждением высказанных представлений о механизме пластической деформации является активационная теория Аргона, согласно которой при высвобождении локального запаса внутренней упругой энергии образуются одинаковые перегибы в смежных макромолекулярных цепях. Иными словами, энергия активации пары смежных молекулярных перегибов равна межмолекулярному взаимодействию соседних полимерных цепей.

Конформационные перестройки в полимерных цепях, таким образом, являются одним из каналов сброса внутренней энергии в образце полимера за счёт гибели наиболее энергичных СД. Однако существу-

ют и другие каналы диссипации внутренней энергии, например образование микротрещин или крейзеобразование. СД распределяются неоднородно по образцу, и в некоторых областях полимера их концентрация становится критической раньше, чем это происходит в среднем по образцу в целом. Если диссипация локальной, избыточной энергии в этом месте происходит эффективно, что определяется природой полимера, то здесь начинаются локальное пластическое течение, конформационные превращения в цепях и выделение тепла деформации. Однако если гибель СД по каким-то причинам затруднена (жёсткие цепи, трудно перестраивающееся окружение и др.), избыточная локальная энергия ищет выхода через другие каналы диссипации. Одним из таких каналов является зарождение трещин или крейзеобразование в полимерах.

Так, на примере стеклообразного ПС получены убедительные экспериментальные подтверждения связи между образованием крейзов и концентрацией СД вокруг них. Крейзы рождаются именно там, где концентрация СД, а значит, и локальная внутренняя энергия максимальны.

На примере сплава ПВХ + СКН 40 показано, что температуре крейзеобразования предшествует температура размягчения материала, полученная термомеханическим методом экстраполяции на нулевое напряжение. Таким образом, процесс крейзеобразования в стеклообразных полимерах происходит не в материале с исходной структурой, а в возбуждённом стекле, где концентрация СД и локальная внутренняя энергия максимальны и прошел процесс структурного расстекловывания полимера. Поэтому связь между СД и крейзеобразованием должна существовать.

Важно подчеркнуть, что в предложенной схеме процесса пластической деформации лимитирующей стадией является не изменение конформационного состава полимерных цепей, а возникновение и развитие дефектов скольжения. В отличие от классических процессов пластичности, известных для металлов, эта деформация в полимерах должна быть обратимой вследствие макромолекулярной природы полимера, хотя схема процесса существенно отличается от механизма вынужденной высокоэластичности.

Более общая современная физическая концепция развития пластической деформации в твёрдых кристаллических телах разработана в работах акад. Панина В.Е. с сотрудниками [55]. В её основу положен синергетический подход описания деформации твёрдого тела, позволяющий связать теорию дислокаций и дисклинаций с классической теорией пластичности в изложении механики сплошной среды. Рабо-

ты, выполненные в последние десятилетия, привели к созданию новой науки – мезомеханики или физической механики среды со структурой.

В соответствии с представлениями физической мезомеханики, пластическая деформация является коллективным эффектом, охватывающим самосогласованное поведение большого числа структурных дефектов разного типа. При этом особенно существенно, что процесс пластического течения протекает одновременно или последовательно на разных структурных уровнях: микро, мезо-I и мезо-II.

В обычных условиях нагружения доминирующим является микромасштабный уровень, на котором пластическое течение происходит путём кристаллографического скольжения дислокаций. Так, существует два мезомасштабных уровня пластической деформации: мезо-I к мезо-II. Уровень мезо-I связан с потерей сдвиговой устойчивости исходной внутренней структуры материала и приводит к формированию диссипативной мезоструктуры-I. Уровень мезо-II обусловлен потерей сдвиговой устойчивости образца в целом и приводит к его фрагментации как стадии предразрушения. Носителями пластической деформации на мезоуровне являются объёмные мезодефекты, движение которых происходит по схеме «сдвиг+поворот».

Мезомеханика базируется на следующих основных физических принципах:

1. Пластическая деформация нагруженного твёрдого тела является следствием потери сдвиговой устойчивости кристаллической решётки в локальных областях концентраторов напряжений и по своей природе является релаксационным процессом.

Дислокации рождаются как элементы другой структуры в результате локального структурного превращения в зоне концентратора напряжений и движутся только в пределах этой зоны. При выходе из этой зоны дислокация останавливается и перемещаться в стабильной сдвигоустойчивой решётке не может.

2. В каждой точке деформационного объёма в заданный момент времени сдвиг может осуществляться по одной системе плоскостей скольжения, соответствующей максимальным касательным напряжениям, в которой решётка теряет свою сдвиговую устойчивость. Поэтому сдвиговая деформация всегда сопровождается материальным поворотом внутри структурного элемента деформации, который обуславливает появление на границах структурных элементов моментных напряжений, действующих на структурный элемент со стороны окружения. Поле поворотных моментов обуславливает появление поворотных мод деформации, выход дислокаций из своих плоскостей скольжения и формирование множественного скольжения как вихря материальных

поворотов, потоки дефектов по границам раздела, вызывающие повороты структурных элементов деформации как целого.

3. Повороты структурных элементов деформации как целого обуславливает появление на их границах зон стеснённой деформации и связанных с ними новых концентраторов напряжений. Другими словами, кристаллографические сдвиги внутри структурного элемента, релаксируя одни концентраторы напряжения, приводят к генерации на границах раздела новых концентраторов напряжений через поворотные моды деформации. Это и обеспечивает непрерывную генерацию источников дислокаций в условиях релаксационной природы пластического течения.

4. Самоорганизация релаксационных потоков деформационных дефектов через поворотные моды деформации обуславливает волновой характер распространения пластической деформации по деформируемому твёрдому телу. Границы раздела и связанные с ними потоки деформационных дефектов играют важнейшую функциональную роль в волновом характере пластической деформации. При отсутствии внутренних поверхностей раздела их роль в распространении волн пластической деформации играют боковые поверхности образца. Без поворотных мод деформации сдвиговая пластическая деформация как релаксационный процесс распространяться по материалу не может.

При этом волновой характер распространения пластической деформации по деформируемому телу следует рассматривать как пример образования пространственно-временной диссипативной структуры, т.е. с позиций неравновесной термодинамики.

5. Законы пластической деформации твёрдых тел на мезоскопических уровнях определяются законами поведения вихревого механического поля в среде со структурой.

6. Условие сохранения сплошности в мезомеханике определяется выражением

$$\sum \text{rot} J_i = 0. \quad (5.28)$$

Согласно (5.28), в пластически деформируемом твёрдом теле без нарушения сплошности сумма роторов всех потоков J_i деформируемых дефектов должна быть равна нулю.

Условие нарушения сплошности или критерий разрушения определяется следующим выражением

$$(\text{rot} S^a) - f^{abc} [A^b S^c] = \frac{\partial R_M^a}{\partial t} > 0; \quad (5.29)$$

$$\text{rot} R_M^a = 0.$$

Условие (5.29) означает, что материальный поворот, связанный с потоками первичного скольжения ($\text{rot}S^a$) (за вычетом самоорганизации дефектов в потоке первичного скольжения), приводит к возникновению в деформируемой среде областей изгиба-кручения ($\partial R_M^a / \partial t > 0$).

Эти области являются местами зарождения трещин, если $\text{rot} R_M^a = 0$ и условие сохранения сплошности не выполняется, либо эти области являются источниками вторичных потоков дефектов аккомодационной природы, если выполняется условие сплошности (5.28).

Таким образом, из представлений физической мезомеханики вытекает механизм образования трещин в деформируемом твёрдом теле. Согласно условию (5.29) движение трещин является аккомодационной поворотной модой деформации и без первичного скольжения происходить не может.

Представляет интерес рассмотреть механизм пластической деформации в твёрдых полимерах в соответствии с представлениями физической мезомеханики.

Известно, что в твёрдых стеклообразных полимерах отсутствует кристаллическая решётка и, соответственно, кристаллографические плоскости скольжения структурных дефектов. Отсутствуют и границы раздела между структурными элементами, подобные кристаллическим твёрдым телам. Поэтому однородная деформация сдвиговых дефектов (дислокационное скольжение) на микромасштабном уровне и в объёме образца подавлена.

С самого начала пластическая деформация происходит путём распространения полос локализованной деформации в направлении максимальных касательных напряжений (уровень мезо-II). Этому соответствует появление на кривой ($\sigma - \epsilon$) стадии деформационного упрочнения. На поздней стадии деформации в образце возникает мезоскопическая субструктура, элементы которой испытывают сдвиг+поворот. С самого начала развитие пластической деформации сопровождается образованием микротрещин, которые являются аккомодационной поворотной модой деформации.

В поликристаллических полимерах, таких как ПЭ, ПП, ПА, ПТФЭ и другие возможно образование дислокаций и скольжение их по кристаллографическим плоскостям кристаллита. Однако наличие аморфной фазы в объёме полимера делает невозможным выход дислокации на поверхность кристаллита, и поэтому деформация на микромасштабном уровне и в объёме подавлена. Дислокации в частично кристаллических полимерах ведут себя подобно сдвиговым дефектам в стеклообразных полимерах.

В частично кристаллических полимерах включения кристаллической фазы в виде мезообъемов перемещаются в аморфной матричной фазе с самого начала пластической деформации, т.е. в соответствии с представлениями физической мезомеханики это означает, что при деформации частично кристаллических полимеров с самого начала пластического течения включается мезоуровень II. Подобный механизм развития пластической деформации рассмотрен на примере ПЭ и капролона. При этом, по механизмам деформации и стадиям кривых течений наблюдается хорошее качественное подобие в поведении полимерных и металлических материалов.

5.2. МЕТОДЫ ТВЁРДОФАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ И УГЛЕНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Все возрастающий объём производства пластических масс требует дальнейшего совершенствования существующих и разработки новых высокопроизводительных технологических процессов переработки полимеров. Дальнейший прогресс в области переработки пластических масс связан с резким повышением производительности перерабатывающего оборудования, сокращением трудоёмкости в производстве изделий и повышением их качества. Решение поставленных задач невозможно без применения новых прогрессивных методов переработки, к числу которых относятся различные виды обработки полимеров давлением в твёрдом агрегатном состоянии (объёмная и листовая штамповка, твёрдофазная и гидростатическая экструзия, прокатка и др.).

Традиционные методы переработки полимеров в изделия включают достаточно длительные технологические операции, связанные с переводом материала сначала в расплавленное, а затем в твёрдое состояние [11, 13, 14]. Формование в твёрдой фазе имеет существенное преимущество за счёт сокращения стадий нагрева и охлаждения. Кроме того, новые твёрдофазные технологии позволяют достигать регулирования определённого комплекса эксплуатационных свойств изделия в заданном направлении и получать готовые изделия с физико-механическими характеристиками, не достигаемыми при традиционных технологиях, включающих стадию перевода материала в расплавленное состояние. Это осуществляется путём создания ориентированной структуры, обеспечивающей значительное улучшение целого ряда эксплуатационных характеристик.

В результате сравнительного анализа технико-экономических показателей новой твёрдофазной технологии и традиционных технологических процессов переработки полимеров выявлены следующие качественные показатели, которые достигаются при переработке в твёрдой фазе полимерных материалов [16, 17]:

- повышенные технологические показатели (низкая технологическая усадка, ниже, чем у литевых изделий подобной формы и размеров и, соответственно, высокая размерная точность изделия); повышенные показатели текучести расплава и другие реологические показатели;

- повышенные эксплуатационные характеристики: прочностные показатели при различных схемах нагружения выше исходного материала (в одном случае – в 1,5–2,0 раза, в другом – в десятки раз); теплостойкость, величина ориентационной усадки, уровень внутренних остаточных напряжений, размерная стабильность – не ниже литевых изделий;

- повышенные экономические и экологические показатели: резкое снижение материальных и энергетических затрат в результате сокращения или исключения стадий нагрева и охлаждения материала в технологическом цикле формирования изделий; снижение вредных выбросов, улучшение условий труда;

- возможности применения существующего прессового оборудования для переработки пластмасс и использование более дешёвой оснастки по сравнению с традиционными способами существенно увеличивают экономическую эффективность процессов в твёрдофазной технологии переработки полимеров;

- повышенные эстетические характеристики: в результате применения твёрдофазной технологии устраняются поверхностные дефекты литья (коробление, утяжки, раковины, стыки). Изделия получают с глянцевой поверхностью, в отличие от литевых изделий, которые, как правило, все-таки матовые;

- возможность использования методов твёрдофазной технологии для переработки термически нестабильных полимеров, полимеров сверхвысокомолекулярной массы и высоконаполненных композиционных полимеров, которые чрезвычайно трудно или практически невозможно перерабатывать традиционными методами формирования.

Твёрдофазная плунжерная экструзия. Одним из перспективных методов формирования ориентационного порядка является твёрдофазная плунжерная экструзия (ТФЭ) термопластов и композитов на их основе. Она заключается в выдавливании материала через соответствующую матрицу (фильеру), конфигурация канала которой определяет

форму, напряжённо-деформированное состояние и уровень физико-механических показателей конечного продукта. К достоинствам твёрдофазной плунжерной экструзии следует отнести возможность переработки полимерных материалов с разным химическим строением (аморфных и аморфно-кристаллических, гомо- и сополимеров, полимерных смесей и сплавов, нанокompозитов и др.), возможность изменения в широких пределах параметров технологического процесса (температуры, давления, степени и скорости деформации, возможность автоматизации). Одновременное воздействие высокого давления и сдвиговой деформации обеспечивает благоприятные условия для формоизменения материалов с низким уровнем пластичности.

В технике твёрдофазной экструзии металлов применяется прямое и обратное выдавливание. Использование обратного выдавливания при переработке термопластов не всегда убедительно. Лучших результатов можно достигнуть прямым плунжерным выдавливанием [16, 18]. На рисунке 5.3 представлена схема экспериментальной ячейки для ТФЭ.

Основной характеристикой процесса ТФЭ является величина «экструзионного отношения» $\lambda_{\text{экс}}$ [19], которая равна отношению площадей поперечного сечения заготовки и формующего отверстия. Диаметр экструдата никогда точно не совпадает с диаметром отверстия в головке из-за релаксационных процессов, происходящих после выдавливания. Поэтому вводится дополнительный параметр $\rho_{\text{экс}}$, который равен отношению поперечного сечения заготовки и экструдата. Параметр $\rho_{\text{экс}}$ называется «деформационным отношением» при твёрдофазной экструзии полимеров.

Для некоторых полимеров (полиолефинов) при всех значениях $\lambda_{\text{экс}}$ удаётся осуществить процесс прессового выдавливания. В других случаях это удаётся только до определённого значения $\lambda_{\text{экс}}$, после чего образец не формируется в монолитный экструдат, а раскрашивается. Для некоторых полимеров вообще не удаётся осуществить процесс твёрдофазной экструзии через формующее отверстие при комнатной температуре [16].

Параметрами твёрдофазной плунжерной экструзии по-

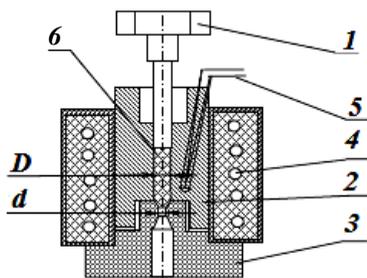


Рис. 5.3. Испытательная ячейка для твёрдофазной плунжерной экструзии термопластов:

- 1 – пуансон; 2 – матрица; 3 – фильера;
- 4 – нагреватель; 5 – термопара;
- 6 – заготовка термопласта

лимеров и факторами, эффективно влияющими на качество готового экструдата, являются экструзионное отношение $\lambda_{\text{экс}}$, температура материала, необходимое давление выдавливания P_{ϕ} , угол входного конуса в капилляр, длина капилляра и наличие модифицирующих добавок [19].

Необходимое давление формования P_{ϕ} определяется делением усилия формования F_{ϕ} на площадь поперечного сечения заготовки. Типичные графические зависимости давления формования P_{ϕ} от истинной (логарифмической) деформации полимера при различных температурах от T_{293} до $T_c(T_{\text{пл}})$ на примере ТФЭ ПВХ показаны на рис. 5.4, 5.5.

Как показали результаты работы [16], указанные зависимости хорошо описываются уравнениями вида:

$$P_{\phi} = P_0 \exp n \ln \lambda_{\text{экс}}, \quad (5.30)$$

$$\ln P_{\phi} = \ln P_0 + n \ln \lambda_{\text{экс}}. \quad (5.31)$$

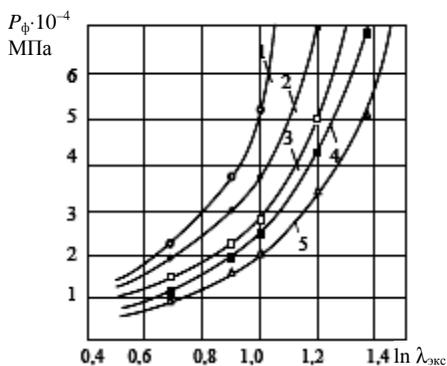


Рис. 5.4. Зависимость давления твёрдофазной экструзии от истинной деформации ПВХ при температурах: 1 – 298; 2 – 313; 3 – 323; 4 – 333; 5 – 343 К и скорости выдавливания 50 мм/мин

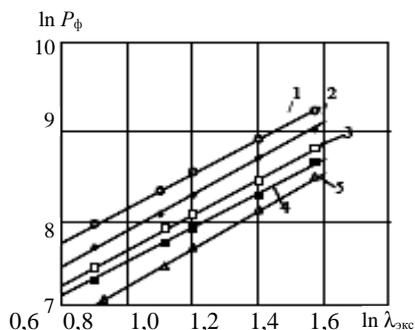


Рис. 5.5. Зависимость логарифма давления твёрдофазной экструзии от истинной деформации ПВХ при скорости 50 мм/мин и температурах: 1 – 298; 2 – 313; 3 – 323; 4 – 333; 5 – 343 К

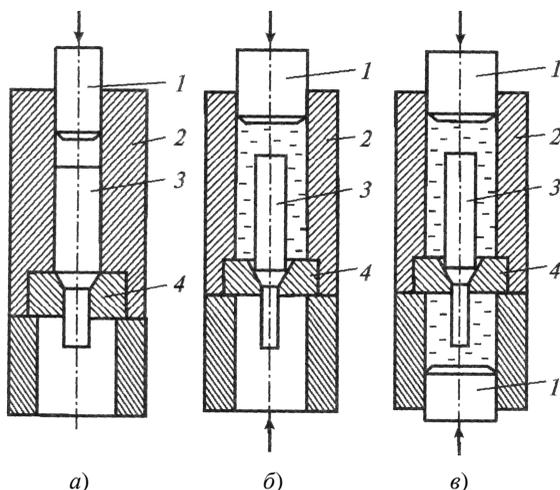


Рис. 5.6. Схемы процесса плунжерной экструзии (а), гидростатической экструзии (б), гидростатической экструзии с противодавлением (в):
 1 – плунжер; 2 – контейнер; 3 – заготовка; 4 – матрица

Твёрдофазная гидростатическая экструзия. При гидростатической экструзии, в отличие от плунжерной, полимерная заготовка пропускается через фильеру под действием высокого давления, создаваемого жидкостью. Как показано на рис. 5.6, давление создаётся с помощью гидравлического компрессора.

Такой метод ТФЭ имеет преимущество перед плунжерной ТФЭ, поскольку исключается трение материала заготовки о стенки камеры высокого давления, а трение между полимером и фильерой сильно снижается вследствие проникновения в зазор между ними тонкой плёнки жидкости. Кроме того, при гидростатической экструзии в существенной степени реализуется эффект пластификации материала, обусловленный действием высокого давления [16], что позволяет деформировать хрупкие полимеры и композиты.

Ещё в большей степени указанные преимущества достигаются при использовании гидростатической экструзии с противодавлением (рис. 5.6, в) [16, 20].

Технические применения ТФЭ с формоизменением заготовки. На рисунке 5.7 приведены примеры профильных и трубчатых изделий, полученных твёрдофазной экструзией аморфных и аморфно-кристаллических полимерных материалов, обладающих повышенным уровнем механических свойств по сравнению с исходным состоянием [16, 17]. Их отличают также высокая точность геометрических размеров в поперечном сечении и хорошее качество поверхности.



Рис. 5.7. Изделия из полимеров, получаемые методами твёрдофазной экструзии

ТФЭ с изменением формы исходной заготовки может успешно конкурировать с другими способами обработки полимеров в твёрдой фазе (прокаткой, объёмной и листовой штамповкой, ТФЭ без формоизменения заготовки) [16, 17].

Особенно привлекательным качеством такой продукции является высокий уровень физико-механических свойств материала по сравнению с уровнем механических свойств материала в исходном состоянии. Сфера применения таких материалов достаточно широка и охватывает различные области, включая машиностроение, автомобильную промышленность, авиа-, судостроение, энерготехническую промышленность.

Экструзия ПК, капролона и СВМПЭ обеспечивает получение высокопрочных и высокомодульных уплотнительных элементов для жидкостно-кольцевых вакуум-насосов (ЖВН), являющихся важнейшими составляющими технологического оборудования современных производств [21]. Результаты исследований прочностных и упругих характеристик СВМПЭ показали, что модуль упругости, прочность при разрыве и прочность при срезе увеличиваются в 3–4 раза. При этом средний износ пластин за 600 часов работы двухступенчатого ЖВН составляет 0,012 мм, что позволяет рекомендовать применение данных уплотнений для повышения работоспособности насосов [21]. Сравнение технических параметров насоса с такими пластинами и без них свидетельствует об увеличении быстроты действия на 10–12%, снижении затрат мощности на 8–10% и достижении предельного вакуума. Включение в конструкцию ЖВН новых уплотнительных элементов уменьшает потери на трение и повышает герметичность насоса.

Упрочнённые профили из СВМПЭ с различной конфигурацией сечения предлагаются в качестве имплантов при восстановлении бедренной кости [22]. Радиационно-сшитый СВМПЭ, подвергнутый обра-

ботке твёрдофазной экструзией, применяется в артропластике тазобедренного сустава [23]. ПЭ, наполненный гидроксипапатитом и упрочнённый путём экструзии в твёрдом состоянии, способен имитировать механические свойства костей скелета [24].

Данные, приведённые в табл. 5.1, иллюстрируют возможности в плане достижения рекордных значений жёсткости и прочности, связанные с твёрдофазной экструзией [16]. Двухстадийная вытяжка монокристаллических матов СВМПЭ, включающая процесс соэкструзии, даёт значения модуля упругости, уступающие по величине только углеродным волокнам, и разрушающего напряжения, сравнимого с σ_p стеклянных волокон. Такие волокна из СВМПЭ нашли применение в средствах защиты человека (пуленепробиваемые жилеты, шлемы, антиперезные перчатки), при изготовлении парусов [25].

5.1. Механические свойства некоторых волокон

Материал	E , ГПа	σ_p , ГПа
Стальные волокна	~210	~1
Стекловолокна	<80	6
Кевларовые волокна	60...120	~3
Углеродные волокна	400...800	~4
Экструдированные волокна ПЭ	<70	2
Сверхвысокомолекулярные волокна после вытяжки из геля	~120	~4
Волокна СВМПЭ после двухстадийной вытяжки	~220	~6

Особый класс представляют изделия с эффектом памяти формы, диапазон использования которых наиболее значителен [26]. Термоусаживающиеся трубки применяются для герметизации и антикоррозийной защиты соединений электрических проводов, коммуникационных и силовых кабелей, штекеров, трубопроводов; создания уплотнений и различного рода соединительных элементов в технике, коммунальном хозяйстве, медицине. Плунжерная и гидростатическая экструзия позволяют получать такие трубки с минимальной продольной усадкой и повышенными значениями жёсткости и прочности по сравнению с исходной заготовкой. При необходимости этими методами можно изготавливать терморасширяющиеся трубчатые изделия с заданной величиной продольной усадки [26].

Достаточно перспективным выглядит применение полимерных изделий, восстанавливающих свою первоначальную форму, получаемых методами твёрдофазной экструзии, в медицине. Среди всех из-

вестных сфер применения новых материалов медицина предъявляет особо строгие требования к регламентации их характеристик. Центральной здесь является проблема взаимодействия материалов, создаваемых для медицины, с живыми организмами, внешней и внутренней средой [27, 28]. При использовании полимеров с памятью формы необходимо, чтобы они обеспечивали не только надёжное выполнение механических функций, но и сопротивление воздействию биологической среды, биологическую совместимость, отсутствие токсичности, канцерогенности, сопротивление образованию тромбов и антигенов.

В целом, применение в медицине полимерных материалов с памятью формы осуществляется в двух направлениях. Первое связано с протезированием имплантов – элементов и устройств, которые в течение длительного времени или пожизненно находятся в контакте с биологическими тканями. Второе направление – это создание оборудования и инструментов различного назначения.

Целью настоящей главы не являлось перечисление всех существующих на сегодняшний день и потенциально возможных приложений рассматриваемого метода структурной модификации полимеров. Приведённые в ней примеры лишь демонстрируют очевидный высокий потенциал твёрдофазной экструзии и дают представление об имеющихся направлениях его использования.

Твёрдофазная экструзия без формоизменения заготовки полимера. В настоящее время большое внимание специалистов, занимающихся созданием материалов с новыми эксплуатационными свойствами, вызывают наноструктурные материалы [29]. Среди множества способов получения разнообразных наноструктур широкое распространение получили методы интенсивной пластической деформации (ИПД), предназначенные для измельчения металлических материалов до наноразмеров. К методам ИПД относятся технологические методы твёрдофазной технологии: кручение под высоким давлением, всесторонняя объёмная штамповка, равноканальная угловая (РКУЭ) и многоугольная ТФЭ (МУРКЭ), винтовая ТФЭ и др. Указанные методы ТФЭ без формоизменения заготовки (РКУЭ), МРКТФЭ и винтовая ТФЭ не достигают наноструктурного состояния полимера в процессе переработки, однако позволяют обеспечивать создание ориентационного порядка в полимере без формоизменения заготовки, а путём простого сдвига [16, 17].

Равноканальная угловая твёрдофазная экструзия. РКУЭ во многих случаях может выступать альтернативой для других методов ТФЭ – плунжерной и гидростатической. Рассматриваемый технологический процесс позволяет управлять и обеспечивать контролируемую молеку-

лярную ориентацию полимера путём многократного экструдирования одного и того же образца с изменением его положения относительно деформирующего инструмента (оснастки) при каждом последующем проходе.

При реализации РКУЭ (рис. 5.8) заготовка продавливается через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися под углом $\varphi = 90^\circ$ (схема *а*) или под другими углами $\varphi \neq 90^\circ$ (схема *б* и *в*).

В работе [30] предлагаются следующие маршруты выдавливания заготовок: маршрут *А* (рис. 5.9), когда ориентация заготовки остаётся неизменной при каждом проходе; маршрут *В*, когда после каждого цикла заготовка поворачивается вокруг своей продольной оси на 90° ; маршрут *С*, когда после каждого цикла заготовка поворачивается вокруг своей продольной оси на угол 180° . Эти маршруты отличаются направлениями сдвига при повторных проходах и обеспечивают контролируемую молекулярную ориентацию материала с достижением заданного уровня эксплуатационных показателей.

Определённый интерес представляет метод РКУЭ для переработки порошковых материалов. Метод РКУЭ при оптимальных температурах, вблизи, но ниже $T_c(T_{пл})$, позволяет получать упрочнённые экструзионные изделия из полимерных композитов, трудно перерабатываемых известными традиционными методами, включающими стадию плавления.

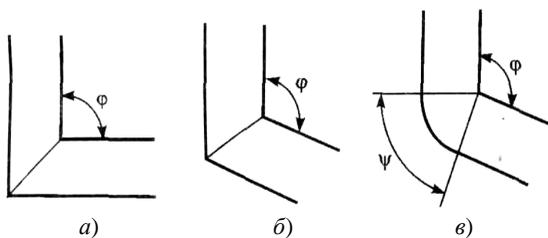


Рис. 5.8. Схемы процесса РКУЭ:

а – $\psi = 0^\circ$, $\varphi = 90^\circ$; *б* – $\psi = 0^\circ$, $90^\circ < \varphi < 180^\circ$; *в* – $\psi \neq 0$, $90^\circ < \varphi < 180^\circ$

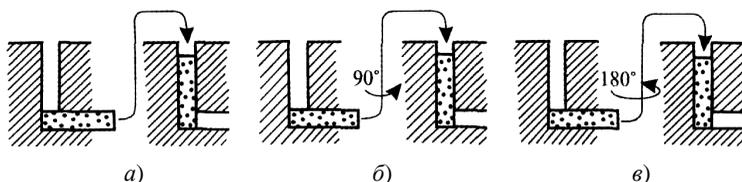


Рис. 5.9. Варианты РКУЭ:

а – маршрут *А*; *б* – маршрут *В*; *в* – маршрут *С*

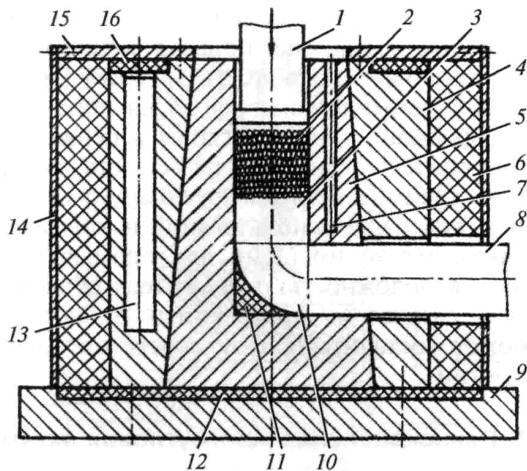


Рис. 5.10. Схема пресс-формы для РКУЭ:

- 1 – пуансон; 2 – перерабатываемый порошок; 3 – допрессованный материал;
 4 – бандаж; 5 – рабочая вставка; 6, 12, 16 – теплоизоляция; 7 – отверстие для термопары; 8 – экструдат; 9 – плита; 10 – область сдвига;
 11 – застойная зона; 13 – электронагреватели; 14 – кожух; 15 – крышка

Схема пресс-формы для изготовления пруткового материала методом РКУЭ представлена на рис. 5.10 [16].

Равноканальная многоугловая твёрдофазная экструзия. При равноканальной многоугловой экструзии (РКМУЭ) цилиндрическая заготовка продавливается через устройство, состоящее из нескольких пар каналов одного диаметра, пересекающихся под заданными углами [16, 17].

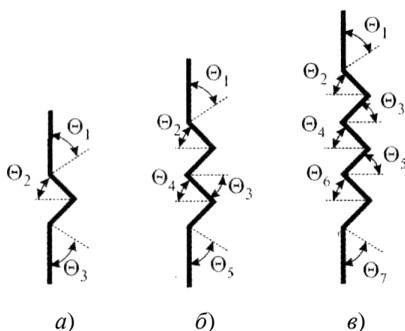


Рис. 5.11. Угловые схемы каналов, используемые при реализации РКМУЭ

На рисунке 5.11 приведены возможные угловые схемы каналов при использовании 4 (а), 6 (б) и 8 (в) деформирующих втулок. Главной особенностью РКМУЭ является наличие в одном устройстве нескольких очагов сдвиговой деформации, что обеспечивает высокопроизводительную реализацию дробного режима деформирования с большими значениями накопленной деформации при прохождении заготовки через каналы.

Из данных (рис. 5.12) следует, что после первого прохода ($\epsilon = 1,3$) усреднённое значение H_{μ} , измеренной на поперечном сечении экструдата, превосходит таковое исходной заготовки. Однако второй ($\epsilon = 2,6$) и третий ($\epsilon = 3,9$) циклы деформирования приводят к снижению H_{μ} вплоть до уровня, равного или меньшего, чем в первоначальном состоянии. Поскольку $H_{\mu} \sim \sigma_t$, отсюда следует, что максимальное упрочнение достигается при первом цикле деформирования полимера РКМУЭ.

На рисунке 5.13 приведена схема лабораторной установки, монтируемой на базе гидравлического пресса [31]. Она включает контейнер высокого давления 1, плунжер 2, рабочие втулки с наклонным 3 и вертикальным 4 каналами, калибрующую втулку 5, обойму 6, шпонку 7, подставку 8, фланец 9, шпильки 10. Контейнер и толстостенные рабочие

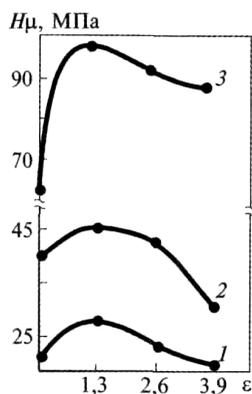


Рис. 5.12. Зависимости среднего значения микротвёрдости от величины эквивалентной деформации при РКМУЭ для ПЭНП (1), ПЭВП (2), ПА (3)

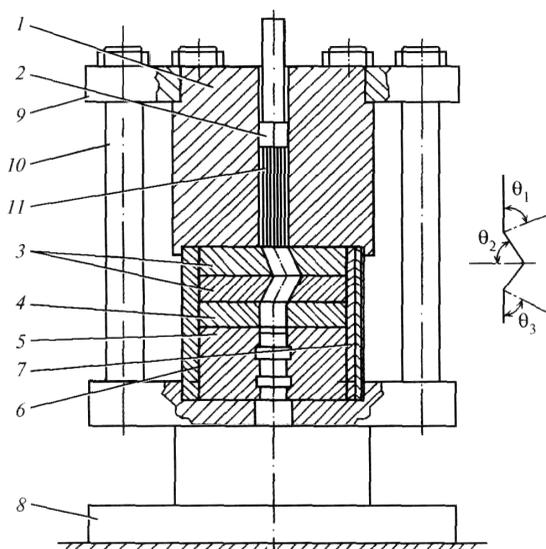


Рис. 5.13. Схема установки для РКМУЭ

втулки образуют четыре пересекающихся канала с углами пересечения $\Theta_1 = \Theta_2 = 80^\circ$ и $\Theta_2 = 70^\circ$ одинакового по размеру сечения. Канал калибрующей втулки выполнен с сечением на 5% меньшим, чем сечение каналов рабочих втулок и контейнера.

Количество рабочих втулок может быть увеличено по сравнению с тем, что отражено на рис. 5.13, а компактный деформирующий блок размещён в канале контейнера для гидроэкструзии (рис. 5.14). Таким образом реализуется процесс равноканальной многоугловой гидроэкструзии.

В установке, схематически изображённой на рис. 5.14, при количестве втулок, равном 8 (схема 3), углы пересечения каналов составляют: $\Theta_1 = \Theta_7 = 75 \dots 80^\circ$, $\Theta_2 = \Theta_3 = \Theta_4 = \Theta_5 = \Theta_6 = 60 \dots 70^\circ$. Если втулок 6 (схема 2), то $\Theta_1 = \Theta_5 = 75 \dots 80^\circ$, $\Theta_2 = \Theta_3 = \Theta_4 = 60 \dots 70^\circ$. При наличии 4 втулок (схема 1) $\Theta_1 = \Theta_3 = 75 \dots 80^\circ$, $\Theta_2 = 60 \dots 70^\circ$. В зависимости от выбранной схемы, количества деформирующих втулок и углов пересечения

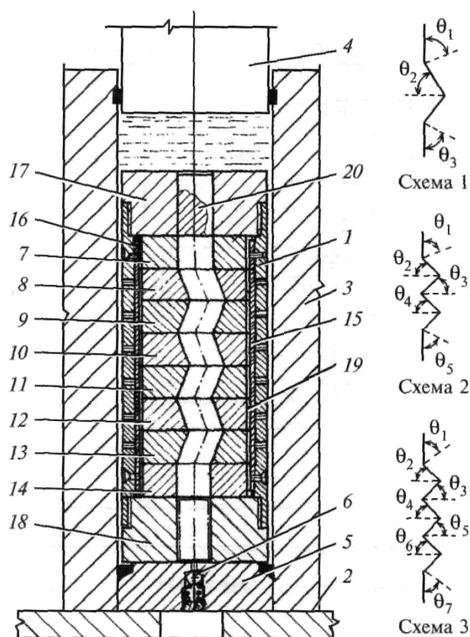


Рис. 5.14. Схема установки для равноканальной многоугловой гидроэкструзии и варианты её выполнения:

- 1 – компактный блок; 2 – траверса пресса; 3 – контейнер; 4 – плунжер;
 5 – матрицедержатель; 6 – перепускной клапан; 7 – 14 – втулки; 15, 16 – шпонки;
 17, 18 – опорные элементы; 19 – шпоночный паз; 20 – заготовка

чения их каналов достигается деформация различной единичной и суммарной цикловой интенсивности.

Конструкция данной установки позволяет:

- осуществлять экструзию материала с регулируемой разовой величиной деформации;
- достигать за один технологический цикл высокой суммарной степени деформации;
- осуществлять гидроэкструзию с противодавлением;
- реализовывать разнообразные варианты пространственного развития деформации за счёт изменения плоскостей сдвига, достигаемого разворотом соответствующих матричных втулок (колен).

Твёрдофазная винтовая экструзия. Метод винтовой твёрдофазной экструзии (ВТЭ) материалов, как и методы РКУЭ и РКМУЭ, не приводит к изменению геометрической формы заготовки, но при этом благоприятно влияет на её физико-механические свойства. Винтовая твёрдофазная экструзия материалов состоит в том, что призматический образец продавливается через матрицу с каналом, содержащим два призматических участка, разделённых участком винтовой формы [16, 17].

В ходе обработки материал испытывает интенсивную пластическую деформацию при сохранении идентичности начального и конечного сечений. Последнее обстоятельство позволяет осуществлять его многократную экструзию с целью накопления большой деформации, приводящей к изменению структуры и свойств материала.

Исследования, выполненные на металлических и полимерных материалах [16, 17] в испытательных ячейках (рис. 5.15, 5.16), показали, что при ВТЭ чётко выделяются четыре зоны деформации (рис. 5.17). Зоны 1 и 2 расположены в начале и в конце винтового участка матрицы.

Сдвиг материала в данных зонах 1 и 2 имеет противоположное направление, т.е. зона 1 матрицы приводит к скручиванию заготовки, а зона 2 к раскручиванию и восстановлению первоначальной формы.

Каждая из указанных зон обеспечивает пластическую де-

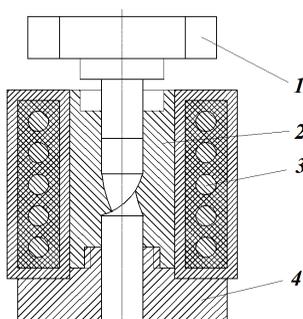


Рис. 5.15. Испытательная ячейка высокого давления для реализации твёрдофазной винтовой экструзии материалов (схема):

1 – пуансон; 2 – матрица;
3 – нагреватель; 4 – основание

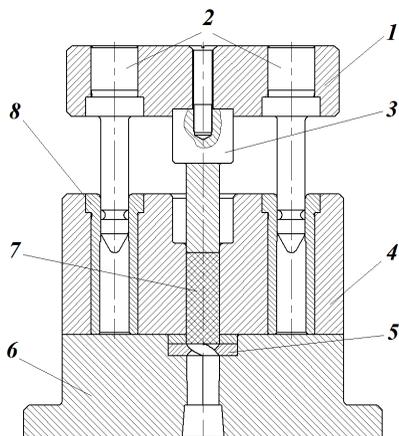


Рис. 5.16. Испытательная ячейка для твёрдофазной винтовой экструзии материалов:

1 – траверса; 2 – направляющие колонки; 3 – пуансон; 4 – матрица; 5 – набор деформирующих вкладышей; 6 – нижняя обойма; 7 – заготовка полимера; 8 – направляющая втулка

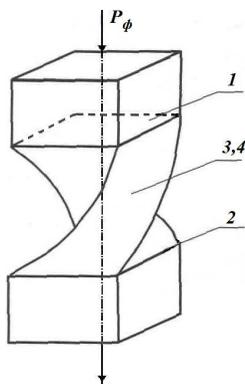


Рис. 5.17. Схема винтовой твёрдофазной экструзии материала:

1 – зона скручивания образца; 2 – зона восстановления первоначальной формы образца; 3 – зона сдвига материала в продольной плоскости, поворачивающейся вокруг оси экструзии; 4 – зона простого сдвига приповерхностного слоя (1–2 мм) экструдата

формацию от $\varepsilon = 0$ на оси экструдата до $\varepsilon = 0,5 \dots 0,7$ на периферии. Деформационная зона 3 расположена в винтовой части матрицы между зонами 1 и 2 и охватывает основной объём образца, исключая периферийную зону 4 толщиной 1–2 мм.

Деформация в зоне 3 представляет собой простой сдвиг в продольной плоскости, поворачивающейся вокруг оси экструзии. Деформация в зоне 4 представляет собой интенсивный простой сдвиг вдоль контура (приповерхностный слой периферии 1–2 мм) сечения образца с $\varepsilon \approx 2$.

Наличие в ВТЭ двух новых, отличных от РКУЭ плоскостей управляемого сдвига, открывает дополнительные возможности по деформированию структуры и свойств полимеров и композитов. Так, изменяя степень деформации сдвига, в зонах 1 и 2, можно создавать структуру с отчётливо выраженной анизотропией в поперечном сечении экструдата. Деформационные зоны 3 и 4 создают вихрь, который вытягивает слои материала в плоскости, перпендикулярной оси экструзии. Последовательное вытягивание и складкообразование приводят к перемешиванию структуры полимерного композита. Возмож-

ность интенсивного перемешивания материала является характерной особенностью ВТЭ. Особенно интенсивное перемешивание наблюдается в зоне 4, где интенсивный сдвиг приводит к складкообразованию не только на макро-, но и на микроуровне. При этом площадь поверхности образца вначале увеличивается до 50%, а затем возвращается к исходным размерам, что приводит к тому, что материал из внутренних слоёв выходит на поверхность, а с поверхности втягивается вовнутрь.

Таким образом, ВТЭ – это способ интенсивной твёрдофазной экструзии полимеров и композитов, который позволяет реализовать в материале ярко выраженный градиент свойств по сечению экструдата. Наличие упрочнённого поверхностного слоя и более пластичной сердцевины представляет интерес для изделий из полимерных композитов с указанными эксплуатационными характеристиками.

Перспективными с практической точки зрения выглядят методы твёрдофазной винтовой экструзии. Отсутствие необходимости в формоизменении для получения ориентированной структуры делают их привлекательными при изготовлении крупногабаритных изделий. Этому способствует возможность создания направленного изменения деформационно-прочностных характеристик по сечению обработанной полимерной заготовки, в частности, формирование упрочнённой периферийной области с сохранением пластичности в центральной зоне. Прутки из конструкционных пластиков, имеющих аморфно-кристаллическое строение, с таким распределением механических свойств представляют интерес как исходное сырьё для различных деталей машиностроительного назначения, к которым предъявляются повышенные требования в части прочности на изгиб и стойкости к ударным нагрузкам. Увеличение квазистатической трещиностойкости и ударной прочности при сохранении прозрачности в случае экструзии аморфных полимеров важно при изготовлении многих антиударных компонентов, применяемых для полицейских щитов, ветровых стёкол, фонарей кабин самолетов [32].

Объёмная штамповка термопластов в твёрдой фазе. При ковке или объёмной штамповке [15, 33, 34] предварительно нагретая полимерная заготовка с большим усилием формируется в изделие. При этом методе переработки термопластов используются закрытые формы как наиболее выгодные, в то время как для металлов используются открытые формы. Процесс начинается с разогрева заготовки при температурах, которые достигают, например, для ПП – 423 К, для ПЭВП – 393 К. Разогретая заготовка помещается в предварительно нагретую или холодную пресс-форму механического или гидравлического пресса.

Предпочтительнее использовать пресс с гидроприводом из-за более лёгкого регулирования скорости движения плиты прессы, чем при механическом приводе. Кроме того, при гидравлическом приводе легко программируется время выдержки под давлением.

Важнейшими параметрами процесса являются: температура заготовки, температура формы, время выдержки под давлением, а также величина давления и скорость формования. Эти параметры зависят от материала, конфигурации изделия, его формы и размера. По сравнению с литьём под давлением, скорость производства изделий объёмной штамповкой почти не зависит от толщины или общего объёма изделий. Процесс объёмной штамповки проводится с очень коротким циклом. Так, для изделия с толщиной стенок 65 мм время формования составляет менее одной минуты, тогда как при литье под давлением для такого изделия требуется около одного часа. Типовое время объёмной штамповки более тонких изделий составляет 10 – 20 с [19].

Таким образом, при объёмной штамповке толстостенных изделий можно получить значительный экономический эффект (рис. 5.18).

На основании экспериментальных данных рекомендуется объёмная штамповка изделий из ПП, высокомолекулярного ПЭ, ПВХ, АБС, ПК, ПФ, ПЭТФ и некоторых стекло- и асбестонаполненных термопластов [35].

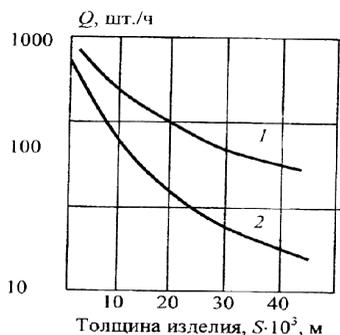


Рис. 5.18. Зависимость производительности от толщины изделий из термопластов, полученных различными методами [34]:

1 – объёмная штамповка;
2 – литьё под давлением

Все исследуемые методы низкотемпературного формования термопластов имеют сходство в том, что механические свойства готовых изделий заметно улучшаются по сравнению с исходным материалом [15, 17]. Изделия, полученные объёмной штамповкой, отличаются особенно большой прочностью, твёрдостью, повышенным сопротивлением ползучести при сжимающих нагрузках [15]. Однако ползучесть при растягивающих нагрузках изменяется мало. Зубчатые колёса, полученные этим способом, диаметром 250 мм с толщиной обода 55 мм из ПА выдержи-

вают нагрузки в 15 кН. Очень важным обстоятельством является тот факт, что на процесс объёмной штамповки не влияет величина молекулярной массы полимера. Поэтому особый интерес для объёмной штамповки представляют полимеры с очень высокими молекулярными массами [35, 36].

В работе [36] проведены структурные исследования штампованных образцов из СВМПЭ. Как показали исследования, в штампованных образцах СВМПЭ наблюдается возникновение – осевой текстуры в тангенциальном направлении. Следствием этого является появление в материале анизотропии механических свойств. Акустические исследования в направлении ориентации показали значительное увеличение скорости ультразвука в образцах, полученных при штамповке до и выше $T_{пл}$ СВМПЭ, что связано с возрастанием при штамповке количества выпрямленных проходных макромолекул, соединяющих соседние кристаллиты.

Штампованные изделия в основном используются в качестве силовых элементов машин и механизмов [15, 35] и компонентов узлов трения [37, 38], где они испытывают значительные механические нагрузки. Изучение стойкости СВМПЭ к абразивному износу показало, что образцы, полученные штамповкой, имеют большую стойкость к износу, чем образцы, полученные по традиционной технологии. Аналогичные экспериментальные результаты получены автором [39] для штампованных образцов из ПЭВП, ПЭНП и ПП.

Кроме улучшения физико-механических показателей, изделия, полученные объёмной штамповкой, имеют незначительную усадку по сравнению с усадкой при литье под давлением [15, 35]. Усадка изделий, полученных объёмной штамповкой, составляет 0,25 усадки при литье под давлением [35]. Кроме того, такие изделия обладают более высокой размерной стабильностью. Так, например, изделия из ПЭВП, изготовленные объёмной штамповкой, не деформировались после выдержки в течение трех недель при 353 К, а затем в течение двух недель при 363 К [15].

При объёмной штамповке в полимере фиксируются ориентационные напряжения, которые могут явиться причиной нестабильности размеров и формы изделий. В работе [35] изучено влияние параметров формования на стабильность размеров (ориентационную усадку) штампованных образцов СВМПЭ при отжиге. Показано, что образцы, полученные при температуре несколько выше $T_{пл}$ (413 К), характеризуются стабильностью размеров в более широком интервале температур и меньшей величиной усадки, чем образцы, штампованные

ниже $T_{пл}$. Установлено также, что образцы, имеющие большую степень деформации, имеют большую теплостойкость. Аналогичные результаты получены ранее для других термопластов (ПВХ, ПЭВП, ПС, ПММА, ПКА) при температуре заготовки на $5 - 10$ °С выше $T_{пл}$ или T_c [40].

Для формования термопластов объёмной штамповкой рекомендуются различные изделия с толщиной стенки больше $6 \cdot 10^{-3}$ м, например шкивы, зубчатые колёса, звёздочки, роторы, толстостенные фланцы, фитинги и другие изделия. Технические применения твёрдофазной объёмной штамповки полимеров приведены на рис. 5.19 – 5.22.

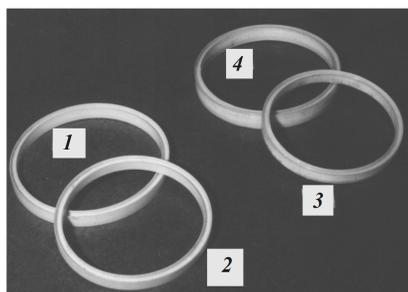


Рис. 5.19. Уплотнительные манжеты из фторопласта-4 для гидроцилиндров подвески автомобилей БЕЛаз, выпускаемые промышленностью (1, 2) и манжеты, полученные объёмной штамповкой из кольцевых заготовок (3, 4)

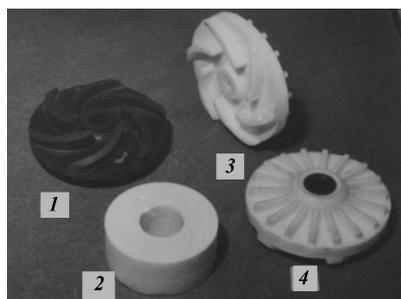


Рис. 5.20. Металлополимерные рабочие колёса центробежного насоса: 1 – рабочее колесо насоса из АТМ-1; 2 – исходная заготовка из Ф-4 для штамповки колеса насоса; 3, 4 – металлофторопластовые рабочие колёса, полученные объёмной штамповкой

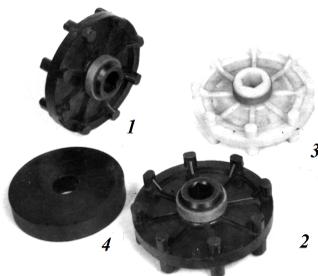


Рис. 5.21. Металлополимерные звёздочки привода снегохода «Рысь», полученные объёмной штамповкой:

- 1 – изделие «Звёздочка привода» 113.06.050.002 ТУ из ПЭВП;
 2 – изделие «Звёздочка центральная» 113.06.050.003 ТУ из ПЭВП;
 3 – изделие «Звёздочка центральная» из СВМПЭ; 4 – исходная заготовка для штамповки изделий из ПЭВП



Рис. 5.22. Изделия для машиностроения, полученные твёрдофазной технологией

Листовая штамповка термопластов в твёрдой фазе. Глубокая вытяжка в металлообработке является экономически выгодной. Перенос этого метода на переработку термопластов в некоторых случаях даёт хорошие результаты. Экономическая эффективность листовой штамповки термопластов в твёрдой фазе заключается в коротком цикле формования, в малой разнотолщинности штампуемых изделий и возможности получать заготовки для штамповки с малыми затратами.

Важнейшим параметром, влияющим на качество формуемых изделий, служит давление вытяжки. Характерной особенностью процесса листовой штамповки является равномерность толщины изделия, которая равна толщине заготовки, чем холодная листовая штамповка отличается от штамповки в высокоэластическом состоянии, где тол-

щина листа в процессе формования изменяется. Не менее важным параметром процесса является коэффициент β , который определяется отношением диаметра заготовки к диаметру изделия. В случае холодной (293 К) штамповки изменение размеров за счёт упругих свойств материала достигает 6% по диаметру [17].

Для осуществления процесса листовой штамповки можно использовать различные прессы. Подходят также прессы для металлообработки давлением. Размерная стабильность холодноформованных изделий меньше, чем у изделий, полученных вакуум-формованием. Кроме того, при вытяжке под действием растягивающих напряжений на изломе могут образовываться трещины «серебра». Явление «побеления» при холодной штамповке изделий из АБС исследовано в работе [41]. При этом речь идёт об областях высокоориентированного, но разрыхленного материала, у которого на участках, соизмеримых с длинами световых волн, сильно изменяется коэффициент преломления и возникают так называемые трещины «серебра».

Для листовой штамповки применяются заготовки, вырубленные из листов толщиной 0,2 – 1 мм; штамповка ведётся при 293 – 313 К, лишь листы толщиной более 6 мм нагреваются до 363 – 373 К.

Для листовой штамповки термопластов могут быть использованы не только механические или гидравлические прессы, но и специальные машины-автоматы, которые применяются для штамповки алюминиевой тары. При этом используются формы с несколько изменённой конструкцией, чем формы для металла. В работах [41, 17] даётся описание конструктивных особенностей форм для глубокой вытяжки термопластов. Величина давления для вытяжки термопластов примерно равна 0,1 величины давления для вытяжки металлов. Необходимое усилие вытяжки для пластмасс при одинаковых изделиях составляет около 40...80% усилия для металла.

Для листовой штамповки термопластов большое значение имеют не только технологические параметры процесса, такие как скорость вытяжки, температура заготовки, толщина листа, давление вытяжки, геометрия формы, вид смазки, но и физико-механические свойства материала: модуль упругости, вязкость, деформируемость и прочность.

В работе [35] представлены результаты исследований технологического процесса твёрдофазной листовой штамповки ПТФЭ. Известно, что существующая технология переработки данного полимера в изделия связана с большими энергетическими и материальными затратами и имеет существенные недостатки. Исследовано влияние температуры вытяжки, степени и глубины вытяжки на технологическую усадку и качество ПТФЭ изделий.

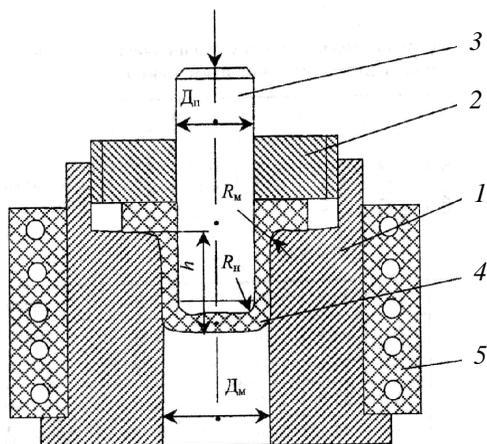


Рис. 5.23. Схема экспериментальной пресс-формы для листовой штамповки с глубокой вытяжкой термопластов:
 1 – матрица; 2 – прижимная шайба; 3 – пуансон; 4 – изделие;
 5 – электронагреватель

Эксперименты по листовой штамповке фторопласта-4 проводили в пресс-форме (рис. 5.23) при трёх режимах:

А: $T_3 = T_\phi = 573 \dots 593$ К; $P_\phi = 19 \dots 21$ МПа;

Б: $T_3 = T_\phi = 543 \dots 553$ К; $P_\phi = 19 \dots 21$ МПа;

В: $T_3 = T_\phi = 513 \dots 523$ К; $P_\phi = 19 \dots 21$ МПа.

Как видно из экспериментальных данных (табл. 5.2), глубина вытяжки h мало влияет на технологическую усадку и, следовательно, на размерную точность изделия.

Установлено, что из выбранных для исследования режимов штамповки А, Б и В оптимальным следует считать режим Б: $T_\phi = T_3 = 543 \dots 553$ К; $P_\phi = 19 \dots 21$ МПа; $\alpha \leq 2,6$; конечная температура штамповки после охлаждения $T_{\phi, \text{кон}} = 353 \dots 363$ К. Изделия, полученные по данному режиму (опыт № 15), имеют ровную блестящую поверхность с минимальной разнотолщинностью стенки и технологической усадкой, равной 0,84.

По-видимому, следует считать, что листовая штамповка с глубокой вытяжкой в твёрдой фазе представляет интерес для термопластов, имеющих определённые трудности при переработке их в изделия по традиционной технологии.

5.2. Технологические параметры и качество изделий, полученных листовой штамповкой ПТФЭ

№ опыта	Режим штамповки	Толщина заготовки $S \cdot 10^3$, м	Диаметр пуансона $d \cdot 10^3$, м	Степень вытяжки α	Глубина вытяжки $h \cdot 10^3$, м	Технологическая усадка, %	Примечание по качеству
1	А	6	33,9	1,80	11	2,50	Хорошее
2	А	6	33,9	1,80	21	2,50	Хорошее
3	А	6	33,9	1,80	41	2,50	Хорошее
4	А	6	35,9	2,60	31	1,48	Хорошее
5	А	6	35,9	2,60	44	2,25	Хорошее
6	А	8	34,9	2,90	31	1,72	Хорошее
7	А	8	35,9	3,55	31	1,67	Трещина на дне
8	А	8	35,9	3,55	21	2,50	Трещина на дне
9	А	8	35,9	3,55	31	1,80	Трещина на дне
10	А	8	35,9	3,55	24	1,20	Хорошее
11	А	8	34,9	2,90	54	1,93	Хорошее
12	А	6	35,9	2,60	54	2,00	Хорошее
13	Б	6	34,9	2,10	54	1,93	Хорошее
14	В	8	34,9	2,90	84	1,43	Разрушено дно
15	Б	6	35,9	2,60	84	0,84	Хорошее
16	В	6	35,9	2,60	84	1,11	Разрушено дно
17	В	8	34,9	2,90	41	1,43	Трещины на образующей

5.3. СПОСОБЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ТВЁРДОФАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Твёрдофазная технология с наложением ультразвуковых полей. В настоящее время в различные отрасли экономики внедряются новые, экономичные и технически более совершенные производственные процессы, основанные на использовании электрофизических методов обработки материала, в частности ультразвука. Ультразвуковые, так же как и механические колебания, часто используют для интенсификации

фикации различных технологических процессов. Известны исследования, указывающие на возможности и перспективы практического применения ультразвуковых методов для повышения качества полимерных материалов и интенсификации технологических процессов получения изделий. Твёрдофазное формование является актуальным при создании и проектировании технологий и процессов получения изделий из трудноперерабатываемых полимерных материалов, таких как фторопласт-4 и полисульфон. Традиционно изделия из полисульфона получают литьём под давлением, из фторопласта-4 – таблетированием с последующим спеканием и механической обработкой с существенными трудо- и энергозатратами.

Формование изделий из проката указанных выше полимерных материалов посредством механической обработки заготовок и нагревания их до требуемой температуры увеличивает отходы, особенно в производстве изделий с внутренними отверстиями.

Схема получения изделий из порошка фторопласта-4 с ультразвуковым воздействием показана на рис. 5.24. Изделия, полученные этим способом, значительно дешевле изделий, полученных из проката.



Рис. 5.24. Схема технологической линии твёрдофазной объёмной штамповки термопластов с ультразвуковым воздействием [42 – 44]

Новизной и достоинствами способа являются: производство изделий с заданными свойствами (плотностью и физико-механическими свойствами); безотходность; высокая производительность, размерная точность и качество поверхности изделий; возможность использования существующего оборудования; повышение технико-экономических показателей производственного процесса.

Давление прессования заготовки, температура и время последующего спекания принимаются стандартными для данной технологической операции.

Новым технологическим решением является то, что спечённая в термошкафу (380 °С) заготовка охлаждается до 290 – 300 °С, термостатируется и оформляется в изделие твёрдофазной штамповкой с ультразвуковым воздействием. Подбор ультразвукового оборудования осуществляется, основываясь на акустических характеристиках обрабатываемых полимерных материалов, требуемой мощности ультразвукового излучения и площади поперечного сечения изделия. Далее подбирается стандартный ультразвуковой излучатель, который с учётом коэффициента потерь сможет обеспечить требуемое воздействие на обрабатываемый материал.

Проведённый сравнительный расчёт энергозатрат процесса твёрдофазного формования с предварительным конвективным нагревом и процесса формования, совмещенного с ультразвуковым воздействием, показывает снижение удельных энергозатрат процесса на 18% и сокращение в 2–3 раза времени технологического цикла.

Твёрдофазная технология с воздействием СВЧ-полей. Для реализации процессов твёрдофазной обработки давлением полимерных материалов в большинстве случаев применяется кондуктивный нагрев, к основному недостатку которого относится его значительная инерционность.

Альтернативой кондуктивному механизму теплопередачи является нагрев материала энергией электромагнитных волн сверхвысокой частоты (СВЧ). При СВЧ-нагреве тепловыделение происходит непосредственно в объёме материала. Такой нагрев является более эффективным и легко управляемым.

В работах [45 – 47] приводится разработка аппаратурного оформления технологической схемы твёрдофазной обработки полимерных материалов на примере процесса объёмной штамповки.

Типовая схема технологического процесса объёмной штамповки изделий из модифицированных полимер-углеродных материалов показана на рис. 5.25 и включает в себя следующие стадии:

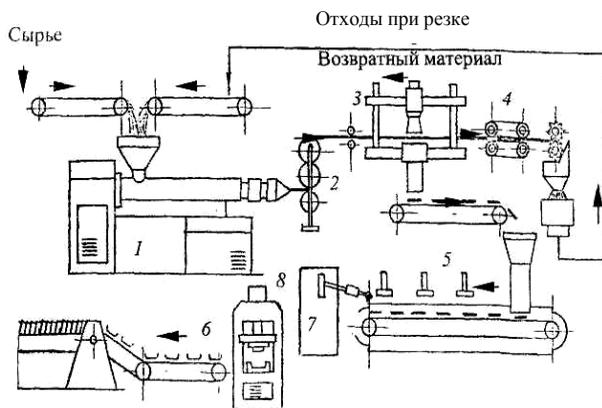


Рис. 5.25. Технологическая схема процесса объёмной штамповки модифицированных полимер-углеродных материалов с СВЧ-нагревом непрерывного действия:

1 – экструдер; *2* – подающие валки; *3* – вырубное устройство; *4* – дробилка;
5 – СВЧ-генератор; *6* – транспортер; *7* – манипулятор; *8* – пресс

- получение модифицированных полимер-углеродных материалов и резка профиля на заготовки требуемого размера;
- транспортирование заготовок в нагревательное устройство;
- СВЧ-нагрев заготовок до необходимой температуры штамповки;
- подача заготовок на пресс и штамповка изделий.

При традиционных способах нагрев объекта происходит по поверхности. Если теплопроводность объекта низка, что имеет место у диэлектриков, то термообработка объекта происходит медленно, с локальным перегревом поверхности нагрева, отчего возможно подгорание этой поверхности, возникновение внутренних механических напряжений. На основании полученных результатов предлагается использовать горизонтальные термокамеры туннельного типа с автоматической выгрузкой заготовок термопласта и установленным в качестве нагревательного элемента СВЧ-генератором. Такая термокамера с СВЧ-генератором должна быть установлена рядом с прессом.

Твёрдофазная технология с предварительной пластификацией полимерной заготовки. Другим направлением совершенствования твёрдофазной технологии обработки полимеров и композитов является предварительная поверхностная пластификация полимерной заготовки для повышения пластичности поверхностных слоёв изделия и улучшения эксплуатационных показателей готового продукта [48].

При переработке полимерных материалов основными методами формования – литьём и экструзией температура расплава всегда на 10...15 °С выше температуры плавления полимера, что составляет 140...210 °С. Влага, находящаяся в полимерном материале, при таких температурах переходит в парообразное состояние и вызывает неустраняемый брак изделия (поры, помутнение прозрачных изделий, снижение качества поверхности изделия), поэтому остаточное влагосодержание не должно превышать 0,05%.

Для получения необходимой структурной ориентации молекул процесс твёрдофазного формования проводится при температурах на 10...20 °С ниже температуры плавления или стеклования. При этом влага сохраняется в полимере в виде кластеров, способствующих снижению вязкости полимера. Это объясняется тем, что, с одной стороны, вода в малых количествах является активным пластификатором, поэтому при твёрдофазном формовании для явно выраженной молекулярной ориентации необходимо удалить влагу из заготовки. С другой стороны, для повышения качества поверхности необходимо значительное скольжение полимерных сегментов в поверхностных слоях, отсюда следует, что заготовка для твёрдофазного формования должна иметь высушенную до остаточного влагосодержания 0,05% внутреннюю часть, что обеспечивает повышенную структурную ориентацию и внешнюю часть незначительной толщины с повышенным влагосодержанием. Это обстоятельство обеспечивает за счёт пластификации водой полимерного материала взаимное скольжение полимерных сегментов и позволяет получать качество изделий по ГОСТ 180063–73.

Современные полимерные материалы являются сложными композициями, содержащими наряду с основным полимером ряд модификаторов, выбор которых определяется условиями эксплуатации готовых изделий. В частности, для улучшения прочностных характеристик готовых изделий в полимерные композиты в последнее время добавляют малые (до 1–2%) добавки наноматериалов. Наибольшее применение в этих целях находят углеродные наноматериалы с размером частиц 40 – 100 нм, что позволяет формировать полимерную матрицу с улучшенными прочностными характеристиками.

Следует отметить, что введение углеродных наноматериалов в полимерную матрицу на стадии получения заготовок для твёрдофазной экструзии полимерных материалов основными методами формования – литьём и экструзией приводит к получению нового структурированного композиционного материала, характеризующегося улучшенными прочностными показателями и меньшей деформативностью. Указанное явление в ряде случаев негативно отражается на процессе

деформации заготовки в условиях твёрдофазной экструзии и штамповки, приводящее к значительному снижению качества поверхности изделия. Для устранения указанных недостатков необходимо повысить текучесть полимерного композиционного материала в областях, прилегающих к поверхности пресс-формы.

Технической задачей новой твёрдофазной технологии являются повышение деформативности поверхности (структурной подвижности) и улучшение качества заготовки из полимерных композиционных наноматериалов.

Поставленная задача достигается тем, что в способе подготовки заготовок, полученных методами литья или экструзии, включающем конвективную сушку при температуре на 10 – 15 °С ниже температуры плавления или стеклования до влагосодержания 0,05%, добавляется стадия кратковременного поверхностного увлажнения заготовок при температуре, равной 70 °С, и относительной влажности 96% в течение 5 – 7 мин. Задание температуры обусловлено созданием высокого значения коэффициента диффузии влаги в полимер. При таком времени увлажнения (5 – 7 мин) интенсивно увлажняются до равновесного значения влажности только поверхностные слои материала (рис. 5.26).

На рисунке 5.27 представлена схема пресс-формы для объёмной штамповки зубчатого колеса из термопластов по новой технологии.

Исходный полимерный композит: термопластичный аморфный тройной сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС) с добавкой 0,1 массовой части углеродного наноматериала «Таунит» (производства ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов) на 100 массовых частей полимера [29].

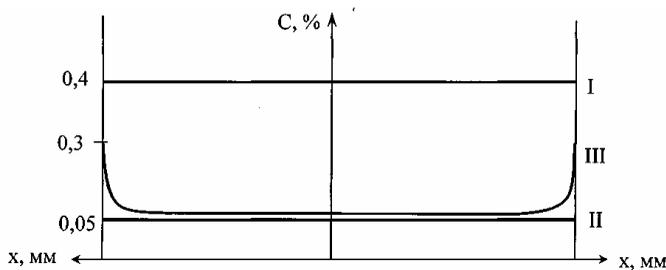


Рис. 5.26. Влагосодержание заготовки по сечению образца по стадиям: I – стадия получения заготовки методом литья с неопределённой влажностью; II – стадия сушки для обеспечения регламентированного влагосодержания (0,05%); III – стадия поверхностного увлажнения для обеспечения формирования и сохранения качества поверхности получаемого изделия

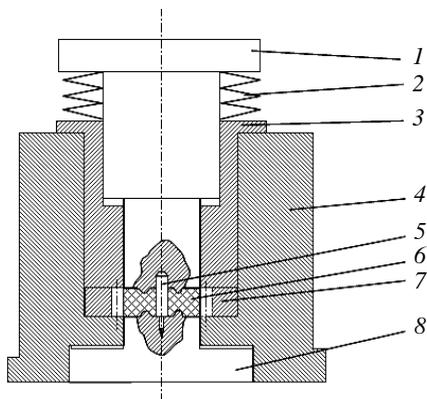


Рис. 5.27. Пресс-форма для штамповки зубчатых колёс из термопластов в твёрдом состоянии:

- 1 – пуансон верхний; 2 – пружина тарельчатая; 3 – стакан;
4 – обойма; 5 – знак; 6 – изделие;
7 – матрица; 8 – пуансон нижний

Изделие – зубчатое колесо с мелко модульным зубом. Данное изделие требует не только высоких прочностных характеристик (контактную усталостную прочность, прочность на срез, микротвёрдость и ударную вязкость), но и обеспечение качества зубчатой поверхности. Первоначальная заготовка имеет влагосодержание 0,4%. Для достижения поставленной цели заготовка высушивается при 80 °С до остаточного влагосодержания 0,05%. При этом достигается равномерное влагосодержание по всему объёму заготовки, а на второй стадии производится увлажнение при температуре 70 °С в среде с относительной влажностью 96% в течение 5 – 7 мин [48].

Аналогичные исследования проведены для зубчатых колёс из термопластичных полимерных композиционных наноматериалов на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и других полимеров.

Твёрдофазная технология с использованием методов математического моделирования. В настоящее время появилась возможность использования компьютерных технологий и методов математического моделирования для разработки и совершенствования технологических процессов твёрдофазной экструзии и объёмной штамповки полимеров и композитов.

Целью работы [53] являлось развитие и совершенствование твёрдофазной технологии получения композитов аморфно-кристаллических полимеров с улучшенными эксплуатационными характеристиками на основе физико-химических исследований и использования методов математического моделирования.

Представлены результаты математического моделирования реодинамики при плунжерной экструзии твёрдых полимеров. Экспери-

менты по изучению влияния различных технологических параметров на процессы ТФЭ АБС и СВМПЭ – композитов выявили необходимость получения оптимальных технологических параметров. В работе [53] разработаны реодинамические модели ТФЭ, которые учитывают реологическое поведение полимерных систем не только при различных параметрах технологии, но и кинетику уплотнения и напряжённо-деформированное состояние материала.

В работе [54] представлена система автоматизированного проектирования технологической оснастки для твёрдофазной объёмной штамповки полимеров.

Для анализа закономерностей объёмной усадки U_V в качестве исходных используются уравнение состояния полимеров в твёрдой фазе в виде:

$$(P + \pi^{TB})(V - b_0^{TB}) = \frac{R(T - T^{TB})}{M^{TB}}, \quad (5.32)$$

а также выражение для объёмной усадки:

$$U_V = \frac{V_\Phi - V_{\text{изд}}}{V_\Phi} 100\%, \quad (5.33)$$

где P , V , T – соответственно, внешнее избыточное давление, удельный объём, абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная; π^{TB} – внутреннее давление; M^{TB} – молекулярная масса участка цепи полимера в неравновесной области полимера; b_0^{TB} , T_0^{TB} – координаты «полюса» веера дилатометрических прямых, причём величина b_0 равна ван-дер-ваальсовскому объёму макромолекул, которая всегда меньше b_0^{TB} ; индекс «ТВ» относится к твёрдому полимеру в стеклообразном или кристаллическом состояниях.

В алгоритме расчёта исполнительных размеров технологической оснастки для изделий, представляющих собой тела вращения, обращение к следующим базам данных: константы уравнения состояния для полимерных материалов в твёрдом агрегатном состоянии и данные режимов объёмной штамповки с технологической усадкой термопластов U_h .

Основными структурными элементами системы автоматизированного расчёта технологической оснастки (рис. 5.28) являются: управляющая программа, модули ввода и вывода информации, база данных характеристик полимеров, приём исходных данных, модуль разработки чертежей.

- Функции управляющей программы:
- приём исходных данных из модуля ввода;
 - определение маршрута расчёта (порядок вызова) отдельных модулей;
 - передача результатов в модуль вывода.

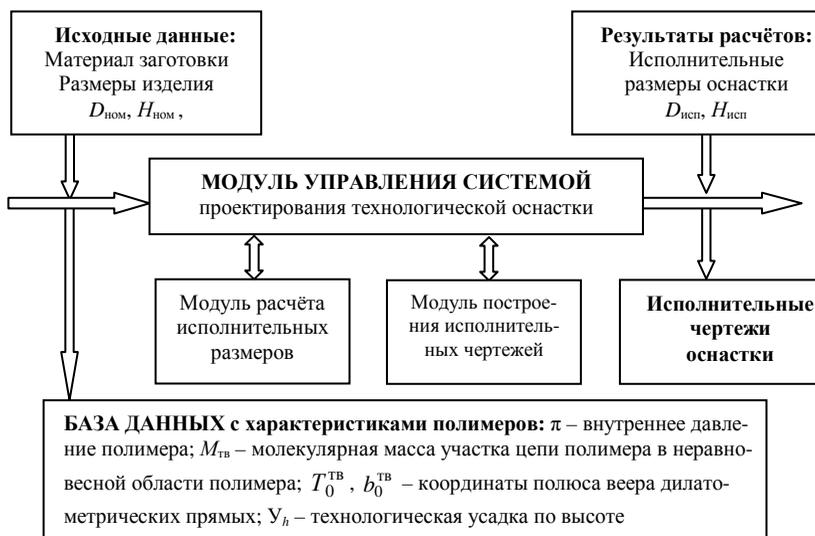


Рис. 5.28. Структура информационной системы проектирования технологической оснастки

Повышенная прочность полимерных материалов реализуется, когда обеспечивается максимальная ориентация макромолекулярных цепей. Образование ориентированных вытянутых структур может быть достигнуто либо в растворах, либо в расплавах с последующей или одновременной кристаллизацией.

Контрольные вопросы

1. В чём состоит физическая сущность молекулярно-кинетической теории пластической деформации?
2. Поясните смысл кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров.
3. Назовите основные критерии появления текучести в полимерных материалах.

4. Основные подходы механизма развития деформаций при нагружении полимера.

5. Назовите основные физические принципы, положенные в основу мезомеханики.

6. Какие структурные изменения происходят в полимерном материале при твёрдофазной плунжерной экструзии?

7. Как выбрать оптимальную температуру переработки полимера в твёрдой фазе термомеханическим методом?

8. Дайте определение предела текучести термопластичного полимера.

9. В чём особенность физических процессов в кристаллизующихся полимерах в сравнении со стеклообразными, протекающих при переходе через предел текучести σ_T ?

10. Назовите вид деформации, положенный в основу переработки полимеров в твёрдой фазе.

11. В чём принципиальное отличие технологических методов обработки материалов давлением РКУЭ и РКМУЭ?

12. Назовите технологические процессы твёрдофазной экструзии, которые протекают без формоизменения заготовки исходного полимера.

13. Чем отличается твёрдофазная (плунжерная) экструзия от гидростатической экструзии полимеров?

14. Объясните понятие «отрицательная технологическая усадка» при объёмной штамповке полимера и основные способы её устранения.

15. Какие качественные показатели готового изделия достигаются в результате твёрдофазной объёмной штамповки термопластов?

16. Чем отличается холодная листовая штамповка от твёрдофазной листовой штамповки термопласта?

17. Назовите основные технологические параметры твёрдофазной листовой штамповки термопластов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время проблема получения высокопрочных полимерных материалов и изделий находится под пристальным вниманием исследователей. Успешный путь решения этой проблемы связан с использованием методов пластического деформирования материалов в твёрдом состоянии, обеспечивающих высокую степень ориентации как аморфным, так и частично кристаллическим полимерам [35].

Представленные в настоящем пособии технологические процессы, связанные с ориентированным пластическим деформированием полимеров в твёрдом состоянии, т.е. при температурах ниже T_c или $T_{пл}$, а именно твёрдофазная плунжерная экструзия, гидростатическая экструзия, равноканальная угловая и многоугольная экструзия, винтовая экструзия, прокатка, объёмная и листовая твёрдофазная штамповка, в сравнении с традиционными технологическими методами переработки через стадию размягчения или плавления материала как раз и направлены на решение указанной проблемы.

Предлагаемые направления совершенствования и интенсификации методов твёрдофазной технологии дают возможность перерабатывать термически нестабильные полимеры, полимеры сверхвысокомолекулярной массы и высоконаполненные композиционные полимеры, которые чрезвычайно трудно или практически невозможно перерабатывать традиционными методами. Кроме того, возможность применения существующего прессового оборудования для переработки термопластов и использование более дешёвой оснастки, по сравнению с традиционными способами, существенно увеличивают экономическую эффективность процессов.

Повышенные экономические и экологические показатели, резкое снижение материальных и энергетических затрат в результате применения предлагаемых методов совершенствования и интенсификации твёрдофазной технологии приводят к сокращению технологического цикла формования изделий, снижению вредных выбросов, улучшению условий труда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков. – М. : Академия, 2008. – 560 с.
2. Стрепихеев, А.А. Основы химии высокомолекулярных соединений : учеб. пособие / А.А. Стрепихеев, В.А. Деревицкая. – М. : Химия, 1976. – 436 с.
3. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения : учеб. / А.М. Шур. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1981. – 656 с.
4. Энциклопедия полимеров. В 3 т. – М. : БСЭ, 1977. – Т. 1 – 3.
5. Свирская, С.Н. Строение и классификация полимеров : метод. пособие / С.Н. Свирская, И.Л. Трубников. – Ростов н/Д : Изд-во Южного федерального университета, 2007. – 22 с.
6. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – М. : Научный мир, 2007. – 573 с.
7. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. – М. : Колос, 2007. – 367 с.
8. Шевченко, В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов : учеб. пособие / В.Г. Шевченко. – М. : Изд-во Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, 2010. – 98 с.
9. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология : учебное пособие вузов / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин [и др.] ; под ред. А.А. Берлина. – СПб. : Профессия, 2008. – 560 с.
10. Мэттьюз, Ф. Композитные материалы. Механика и технология : учебник для вузов / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс ; пер. с англ. – М. : Техносфера, 2004. – 408 с.
11. Савельянов, В.П. Общая химическая технология полимеров / В.П. Савельянов. – М. : Академкнига, 2007. – 336 с.
12. Шварц, О. Переработка пластмасс. Пер. с нем. / О. Шварц, Ф.-В. Эбелинг, Б. Фурт. – СПб. : Профессия, 2005. – 315 с.
13. Крыжановский, В.К. Производство изделий из полимерных материалов / В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов. – СПб. : Профессия, 2004. – 464 с.
14. Володин, В.П. Экструзия профильных изделий из термопластов / В.П. Володин. – СПб. : Профессия, 2005. – 480 с.
15. Рауендааль, К. Экструзия полимеров. Пер. с англ / К. Рауендааль ; под ред. А.Я. Малкина. – СПб. : Профессия, 2010. – 770 с.
16. Белошенко, В.А. Твёрдофазная экструзия полимеров / В.А. Белошенко, Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин. – Киев : Наукова думка, 2008. – 207 с.

17. Переработка полимеров и композитов в твердой фазе : учебное пособие / Г.С. Баронин, А.М. Столин, М.Л. Кербер, В.М. Дмитриев. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. – 140 с.

18. Будницкий, Ю.М. Переработка термопластичных полимеров при температуре ниже температуры плавления или стеклования : учебное пособие / Ю.М. Будницкий ; РХТУ имени Д.И. Менделеева. – М., 2003. – 124 с.

19. Баронин, Г.С. Физико-химические и технологические основы переработки полимерных материалов в твердой фазе. Твердофазная экструзия полимерных сплавов / Г.С. Баронин, М.Л. Кербер // Химическая промышленность. – 2002. – № 3. – С. 27 – 33.

20. Береснев, Б.И. Физические основы и практическое применение гидроэкструзии / Б.И. Береснев, К.И. Езерский, Е.В. Трушин. – М. : Наука, 1981. – 240 с.

21. Баронин, Г.С. Двухступенчатые жидкостнокольцевые вакуум-насосы с полимерными уплотнениями / Г.С. Баронин, Ю.В. Родионов, В.Е. Шестаков // Материалы VI научной конференции ТГТУ. – Тамбов, 2001. – С. 253-254.

22. Pat. Appl. 0079595 A1 US, C 08 J 3/28. Solid state deformation processing of crosslinked high molecular weight polymeric materials / D.W. Schroeder, J.H. Freedman, J.E. Gunter et al. – Publ. 13.04.2006.

23. Kurtz, S.M. Anisotropy and oxidative resistance of highly crosslinked UHMWPE after deformation processing by solid-state ram extrusion / S.M. Kurtz, D. Mazzucco // Biomaterials. – 2006. – 27, N 1. – P. 24 – 34.

24. Wang, M. Hydrostatically extruded HAPEXTM / M. Wang, N.H. Lagizesky, K.E. Tanner // J. Mater. Sci. – 2000. – 35, N 4. – P. 1023 – 1030.

25. Porter, R.S. Property opportunities with polyolefins: a review. Preparations and applications of high stiffness and strength by uniaxial draw / R.S. Porter, T. Kanamoto // Polymer. – 1994. – 35, N 23. – P. 4979 – 4984.

26. Белошенко, В.А. Эффект памяти формы в полимерах и его применение / В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин. – Киев : Наукова Думка, 2005. – 189 с.

27. Pat. 6388043 US, C 08 G 018/48. Shape memory polymers / R.S. Lager, A. Lendlein. – Publ. 15.05.2002.

28. Pat. 6281262 US, A 61 L 017/12. Shape memory, biodegradable and absorbable material / Y. Shikimani. – Publ. 28.08.2001.

29. Ткачев, А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур : монография / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. – М. : Машиностроение-1, 2007. – 316 с.

30. Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М. : Логос, 2000. – 272 с.

31. Варюхин, В.Н. Влияние равноканального многоугольного пресования на структуру, фазовый состав и свойства сплава ниобий–титан / В.Н. Варюхин, Н.И. Матросов // *Металлофиз. новейш. технол.* – 2005. – 27, № 7. – С. 905 – 914.

32. Xia, Z. Impact fracture behavior of molecularly orientate sheets / Z. Xia, T. Hartwig // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – 79, N 11. – P. 2060 – 2066,

33. Баронин, Г.С. Объёмная штамповка изделий из фторопластов для машиностроения / Г.С. Баронин, Ю.М. Радько, Ю.В. Воробьев // *Современные методы синтеза машин-автоматов и их систем : тезисы докл. Всесоюз. совещ.* – Тамбов, 1981. – С. 173.

34. Баронин, Г.С. Физико-химические и технологические основы переработки полимерных материалов в твердой фазе. 4. Твёрдофазная объёмная штамповка термопластов / Г.С. Баронин, Г.Н. Самохвалов, М.Л. Кербер // *Хим. пром-сть.* – 2002. – № 8. – С. 24 – 31.

35. Баронин, Г.С. Разработка физико-химических и технологических основ переработки полимерных сплавов в твердой фазе : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.06 / Г.С. Баронин. – Тамбов, 2003. – 338 с.

36. Синюхин, А.В. Переработка СВМПЭ объёмной штамповкой : автореф. дис. ... канд. техн. наук / А.В. Синюхин. – М., 1995. – 16 с.

37. Исследование привода механизма газораспределения с целью повышения его долговечности и улучшения акустических характеристик: отчет о НИР (заключит.) / Тамб. ин-т хим. машиностроения ; руководитель Ю.В. Воробьев; № Г Р 79047360; испол. : Г.С. Баронин, А.Ф. Головин, Л.Н. Ляпин и др. – Тамбов, 1980. – 120 с.

38. Баронин, Г.С. Исследования в области упрочняющей технологии получения рабочих колес снегохода из полиэтилена / Г.С. Баронин, В.А. Гунин, Г.Г. Палкин // *Тезисы докл. III науч. конф. ТГТУ.* – Тамбов, 1996. – С. 166.

39. Ярцев, В.П. Физико-технические основы работоспособности органических материалов в деталях и конструкциях : дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.05 / В.П. Ярцев. – Тамбов, 1998. – 350 с.

40. Jmada, K. Plastic deformation of high density Polyethylene in solid state extrusion / K. Jmada, Takayanagi // *Intern. J. Polymeric Mater.* – 1973. – V. 2. – P. 89 – 104.

41. Rohr, N. Tiefziehen von ABS – Halbzeug / N. Rohr // *Kunststoff.* – 1970. – T. 60, N 11. – S. 822.

42. Кобзев, Д.Е. Интенсификация процесса твердофазного формирования полимеров и композитов ультразвуковым воздействием : дис. ...

канд. техн. наук : 05.17.08 ; 05.17.06 / Д.Е. Кобзев. – Тамбов, 2012. – 173 с.

43. Structural-mechanical and diffusion properties of PEHD nanocomposites exposed to the pressure treatment in a solid-state phase / A.K. Razinin, P.V. Kombarova, D.E. Kobzev, G.S. Baronin, M.L. Kerber // Nanostructures and nanotechnologies. – 2011. – N 10. – P. 367 – 371.

44. Solid-phase technologies of polymer processing for engineering / G.S. Baronin, D.E. Kobzev, A.M. Stolin, D.O. Zavrazhin // Machines, technologies, materials MTM – 2011. – Varna, Bulgaria, 2011. – N 7. – P. 14 – 16.

45. Завражин, Д.О. Кинетика и интенсификация процессов твердофазной технологии обработки модифицированных полимеруглеродных материалов на основе СВЧ-нагрева : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 ; 05.17.06 / Д.О. Завражин. – Тамбов, 2011. – 150 с.

46. Пат. 2361733 Российская Федерация, В 29 С 39/00. Способ формирования термопластов / Г.С. Баронин, Д.О. Завражин, А.Г. Ткачев и др. ; патентообладатель ГОУ ВПО ТГТУ. – № 2007128686/12 ; заявл. 25.07.2007 ; опубл. 20.07.2009, Бюл. № 20.

47. Исследование структуры и свойств АБС- и СВМПЭ-нанокompозитов, прошедших твердофазную экструзию с наложением электромагнитных полей / Д.О. Завражин, Г.С. Баронин, Д.Е. Кобзев, А.К. Разинин, В.М. Дмитриев // Перспективные материалы. Спец. выпуск (№ 6) «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – 2008. – Ч. 2. – С. 218 – 221.

48. Пат. 2446188 Российская Федерация. Способ подготовки заготовок из термопластичных полимерных композиционных наноматериалов для обработки давлением в твердой фазе / Г.С. Баронин, В.М. Дмитриев, П.В. Комбарова, А.Г. Ткачев, Д.О. Завражин, Д.Е. Кобзев. – Опубл. 27.03.2012.

49. Синани, А.Б. Вынужденно-эластическая деформация и её связь со спектром механической релаксации : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / А.Б. Синани. – Л., 1979. – 24 с.

50. Годовский, Ю.К. Теплофизика полимеров / Ю.К. Годовский. – М. : Химия, 1982. – 280 с.

51. Бекичев, В.И. О методе термомеханических кривых усадки ориентированных твёрдых полимеров / В.И. Бекичев, Г.М. Бартенев // Высокомолекуляр. соединения. – 1972. – Т. (А) XIV, № 3. – С. 545 – 550.

52. Бекичев, В.И. О кристалличности ПЭТФ в процессе его холодной вытяжки / В.И. Бекичев // Высокомолекуляр. соединения. – 1974. – Т. (А) XVI, № 7. – С. 1479 – 1485.

53. Шапкин, К.В. Совершенствование твердофазной технологии обработки композиционных материалов на основе математического моделирования : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 ; 05.13.18 / К.В. Шапкин. – Тамбов, 2008. – 164 с.

54. Шапкин, К.В. Разработка системы автоматизированного проектирования технологической оснастки для твердофазной объёмной штамповки полимерных композитов / К.В. Шапкин, Г.С. Баронин // Четвертая Всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых. – Черногловка, 2006. – С. 92.

55. Структурные уровни пластической деформации и разрушения / В.Е. Панин, Ю.В. Гриняев, В.И. Данилов и др. – Новосибирск : Наука : Сибирское отделение, 1990. – 255 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ПОЛИМЕРЫ – ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ [1 – 7]	4
1.1. Общие сведения о полимерах	4
1.2. Основные понятия	5
1.3. Классификация полимеров	9
1.4. Надмолекулярная структура полимеров	14
1.5. Физические состояния аморфного полимера	17
Контрольные вопросы	20
2. КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ [8 – 10]	20
2.1. Основные понятия и определения	20
2.2. Классификация композиционных материалов	21
2.3. Полимерные композиционные материалы	22
2.4. Основные понятия физики полимеров и композиционных материалов	23
2.5. Структура полимерных композиционных материалов	24
2.6. Топология гетерогенных систем (композитов)	25
2.7. Наполнители для композиционных материалов	27
2.8. Полимерные матрицы для композиционных материалов ...	34
2.9. Методы получения композиционных материалов	35
2.10. Нанокompозиты	41
Контрольные вопросы	45
3. ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ [11 – 13] ...	45
3.1. Свойства полимеров	45
3.2. Технологические свойства	48
3.3. Физико-химические основы переработки пластмасс	49
3.4. Выбор пластмасс	53
3.5. Основные способы переработки полимеров	54
Контрольные вопросы	75
4. ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИИ [13 – 15]	75
4.1. Физические основы экструзии	75

4.2. Температурный режим экструзии	81
4.3. Адиабатическая экструзия	83
4.4. Производительность экструзионной установки	84
4.5. Контроль и хранение готовой продукции	88
4.6. Производство листов	88
4.7. Производство плёнок	92
4.8. Особенности технологий формования плёнок из различных полимеров	99
4.9. Производство полимерных сеток	100
4.10. Производство труб	102
4.11. Получение гофрированных труб	106
4.12. Получение труб большого диаметра навиванием экструдруемых профилей	107
4.13. Производство профильных изделий	108
4.14. Нанесение покрытий на провода и кабели	109
4.15. Изготовление полых изделий экструзионно-выдувным методом	112
4.16. Особенности изготовления крупногабаритных изделий	115
4.17. Технологические параметры процесса	117
4.18. Интенсификация процессов экструзии	118
Контрольные вопросы	120
5. ТВЁРДОФАЗНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	121
5.1. Основные теории пластичности полимеров	121
5.2. Методы твёрдофазной технологии переработки полимеров и угленаполненных композиционных материалов	141
5.3. Способы интенсификации твёрдофазной технологии переработки полимеров	162
Контрольные вопросы	170
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	172
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	173

Учебное издание

ГАЛЫГИН Владимир Егорович,
БАРОНИН Геннадий Сергеевич,
ТАРОВ Владимир Петрович,
ЗАВРАЖИН Дмитрий Олегович

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПОЛИМЕРНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Редактор Т.М. Г л и н к и н а
Инженер по компьютерному макетированию И.В. Евсева

Подписано в печать 06.11.2012
Формат 60×84 /16. 10,46 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 562

Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14