

Г. С. Ирмухаметова

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие



Алматы 2016

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

Г. С. Ирмухаметова

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Алматы
«Қазак университеті»
2016

УДК 544.275.7

ББК 24.74

И 82

*Рекомендовано к изданию Ученым советом
факультета химии и химической технологии
и РИСО КазНУ им. аль-Фараби (протокол №3 от 17.05.2016 г.);
учебно-методической секцией по химико-технологическим
специальностям и специальностям профессионального обучения,
искусства и услуг РУМС высшего и послевузовского образования
МОН РК при ЮКГУ им. М. Ауэзова
(протокол №3 от 27.05.2016 г.)*

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор **С.М. Тажигаева**
доктор химических наук, профессор **М.К. Курманалиев**
доктор химических наук, профессор **Г.Ж. Елигибаева**

Ирмухаметова Г.С.

И 82 Основы технологии полимерных композиционных материалов: учебное пособие / Г.С. Ирмухаметова. – Алматы: Казак университеті, 2016. – 176 с.

ISBN 978-601-04-2445-6

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

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

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

УДК 544.275.7

ББК 24.74

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. Классификация полимерных композиционных материалов (ПКМ), общие особенности структуры и свойств	7
2. Матрицы для полимерных композиционных материалов (ПКМ)	15
2.1. Термопластичные пластмассы	17
2.2. Термореактивные пластмассы	19
2.3. Эластомеры	26
3. Наполнители, используемые при получении ПКМ	31
3.1. Основные характеристики дисперсных наполнителей	39
4. Добавки, применяемые для получения ПКМ	46
5. Теоретические основы получения ПКМ	54
5.1. Смешение	54
5.2. Влияние фазовой структуры ПКМ на их свойства	56
5.2.1. Граница раздела	57
5.2.2. Межфазная связь	60
5.3. Виды и способы пластификации ПКМ	64
5.3.1. Виды пластификации	65
5.3.2. Термодинамический аспект пластификации	69
5.3.3. Механизмы и эффективность пластифицирующего действия	74
6. Основные технологические свойства пластмасс	80
7. Технология получения ПКМ	89
7.1. Технология процесса смешения	89
7.2. Измельчение и гранулирование	96

7.3. Технология введения наполнителя.....	98
7.4. Технология пластификации	102
7.5. Хранение и транспортировка.....	109

8. Способы формования ПКМ	113
8.1. Экструзия.....	113
8.2. Литье под давлением	128
8.3. Формование в пресс-формах.....	140
8.4. Сварка	141
8.5. Склеивание	141
8.6. Ориентационная вытяжка	145

ОПИСАНИЕ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»	150
---	------------

Лабораторная работа 1	150
Лабораторная работа 2	153
Лабораторная работа 3	156
Лабораторная работа 4	158
Лабораторная работа 5	162
Лабораторная работа 6	163
Лабораторная работа 7	164
Лабораторная работа 8	165

ВОПРОСЫ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ	171
---	------------

ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ	172
--------------------------------------	------------

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	174
---------------------------------------	------------

ВВЕДЕНИЕ

С древнейших времен человечеству было известно, что небольшие добавки волокна способны значительно увеличивать прочность и вязкость хрупких материалов. Во времена египетского рабства евреи добавляли солому в кирпичи, для того, чтобы увеличить их прочность и стойкость к растрескиванию при высушивании на солнце. Похожие технологии применялись многими народами. Например, инки добавляли растительные волокна при производстве керамических изделий, а строители в Англии смешивали штукатурку с небольшим количеством волос.

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

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

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

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

1

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

Композиционные материалы (композиты) являются многокомпонентными материалами, состоящими из пластичной основы (матрицы), которая армирована наполнителями с высокой прочностью, жесткостью и т.д. Между ними создается адгезионное или аутогезионное взаимодействие, обеспечивающее монолитность материала. Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, со свойствами, которые количественно и качественно отличаются от свойств отдельно взятых составляющих его компонентов. Получение широкого спектра материалов с необходимым набором свойств возможно варьированием состава, соотношения и ориентации матрицы и наполнителя.

Компонентами композитов могут быть самые разнообразные материалы – металлы, керамика, стекла, пластмассы, углерод и т.п. Также существуют многокомпонентные композиционные материалы, в которых в одном материале сочетаются несколько матриц – полиматричные, или разные наполнители – гибридные. Наполнитель определяет прочность, жесткость и деформируемость материала, а матрица обеспечивает монолитность материала, передачу напряжения в наполнителе и стойкость к различным внешним воздействиям. По своей природе матрица может быть *углеродной, керамической и металлической*. При создании, например, полимерных композитов используют полимерную матрицу. Наполнителем, как правило, являются волокна, листы или дисперсные частицы, обладающие гораздо более высокими

физико-механическими свойствами по сравнению с полимерной матрицей.

Микроструктура композиционных материалов представляет из себя матрицу, наполненную частицами армирующего вещества, с различным размером и формой частиц [4].

В свете данного нами определения к ПКМ можно отнести:

- 1) наполненные полимеры представляют из себя материалы с дисперсными или волокнистыми наполнителями минеральной и органической природы (тальк, мел, диоксид кремния (аэросил), технический углерод, дисперсные металлы, мелко рубленные стеклянные волокна, стеклянные сферы, синтетические волокна, монокристаллические «усы», диспергированные до малого размера твердые частицы других полимеров);
- 2) армированные полимеры, представляют из себя материалы, в которых полимерное связующее упрочнено непрерывными неорганическими или органическими волокнами (стеклянными, борными, металлическими, углеродными, органическими полимерными волокнами в виде анизотропно или хаотично расположенных в массе полимерного связующего, а также тканями различного переплетения, матами и т.п.);
- 3) смеси полимеров, характеризующиеся определенным распределением частиц полимера одной природы в матрице другого полимера и не способных к взаимному растворению друг в друге. К таким композиционным материалам относятся системы, состоящие из двух полимеров линейного строения или двух сетчатых полимеров (взаимопроникающие сетки), или линейного и сетчатого полимеров (полувзаимопроникающие сетки).

К первым двум группам можно отнести большинство пластмасс резин, лакокрасочных материалов и защитных покрытий (наполненные полимеры); стеклопластики, органопластики, текстолиты (армированные полимеры). К материалам третьей группы относятся полимер-полимерные композиции, в которых наряду с минеральными дисперсными и волокнистыми напол-

нителами широко используются порошкообразные полимерные наполнители (в том числе полые сферические частицы) и армирующие материалы на основе синтетических волокон. Применение этих материалов имеет определенные преимущества. Наполненные полимерными наполнителями полимеры характеризуются повышенной ударной прочностью, меньшей плотностью, повышенной водостойкостью. Кроме того, коэффициенты термического расширения полимерных наполнителей и связующих очень близки, что создает дополнительный эффект упрочнения наполненной системы в результате снижения термических напряжений. Применение органических наполнителей дает также возможность использовать отходы, получаемые при переработке полимеров.

Классификацию композитов можно осуществить по следующим признакам [5]:

1. *По природе матрицы:*

- термореактивная образуется в результате отверждения эпоксидных, эфирных, имидных, кремнийорганических и других олигомеров в процессе изготовления композита;
- термопластичная образуется в результате расплавления полимера (полиэтилен, полипропилен, полиариленсульфоны, -сульфиды, -кетоны и др.), пропитки наполнителя и дальнейшего охлаждения;
- гибридная представляет сочетание термореактивных и термопластичных полимеров.

2. *По природе и форме наполнителя:*

- органические и неорганические вещества природного или искусственного происхождения (мел, слюда, оксиды металлов, стеклосферы, углерод в виде сажи или фуллеренов, аэросил, чешуйки стекла или глины (монтмориллонит), каучукоподобные включения и др.);
- дисперсно-наполненные композиты (материалы на основе коротких штапельных или рубленых волокон);
- материалы на основе коротких и непрерывных волокон (стеклянные, углеродные, органические волокна, высокотермостойкие борные и карбидокремниевые волокна, которые чаще используются для армирования металлов).

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

3. *По степени ориентации наполнителя:*

- композиционные материалы с изотропной структурой, т.е. с хаотическим расположением частиц и непрерывных и коротких волокон;
- композиционные материалы с анизотропной структурой, т.е. с однонаправленной ориентацией волокон;
- с перекрестной, ортотропной ориентацией, т.е. с расположением наполнителя под углом 0° , 90° (заданная анизотропия);
- с косоугольной ориентацией волокон, отличной от 90° (заданная анизотропия);
- с веерной структурой, состоящей из слоев с различной ориентацией волокон (заданная анизотропия).

4. *В зависимости от метода изготовления материалов и изделий:*

- переработка осуществляется в одну стадию (методы экструзии и «мокрой» намотки, пултрузии (протяжки), вакуумного формования);
- переработка осуществляется в две стадии (первая предварительная стадия – получение полуфабрикатов, а именно, пропитанных связующим неориентированных (премиксы) или ориентированных (препреги) волокнистых материалов, вторая стадия – формование материала (ламината) методами «сухой» намотки, прессования, автоклавного формования.

5. *В зависимости от количества компонентов:*

- двухкомпонентные ПКМ (состоящие из полимерной матрицы и одного типа наполнителя);
- трехкомпонентные ПКМ (состоящие из полимерной матрицы и совмещенных наполнителей в виде дисперсных частиц и коротких волокон);
- поливолоконные гибридные ПКМ (состоящие из совмещенных волокон с близкой (стеклоорганопластики) или, наоборот, существенно различной (стеклоуглепластики) деформативностью);

1. Классификация композиционных материалов (ПКМ), ...

– полиматричные структуры, состоящие из термореактивных и термопластичных связующих.

б. *В зависимости от объемного содержания наполнителя:*

– неориентированные структуры (30-40% наполнителя);

– ориентированные структуры (50-75% наполнителя);

– высоко- и предельно наполненные органоволокониты (75-95% наполнителя).

Как правило, название полимерных композитов складывается из природного типа волокнистого наполнителя, например, стекло-, угле-, органа-, боропластики и др. Или гибридные варианты – стеклоуглепластики, оргапоборопластики и др. [3]

Стеклопластики представляют из себя полимерные композиционные материалы, где в качестве матрицы применяют как термореактивные синтетические смолы (фенольные, эпоксидные, полиэфирные и т.д.), так и термопластичные полимеры (полиамиды, полиэтилен, полистирол и т.д.), а наполнителем служат армирующие стеклянные волокна, полученные из расплавленного неорганического стекла. Эти материалы обладают достаточно низкой теплопроводностью, высокой прочностью и электроизоляционными свойствами и также они прозрачны для радиоволн. По началу, в конце Второй мировой войны, стеклопластики использовали для изготовления куполообразных антенных обтекателей. В первых армированных стеклопластиках количество волокон было небольшим, их введение было необходимо для нейтрализации грубых дефектов хрупкой матрицы. В настоящее время, наоборот, в основном матрица используется для склеивания прочных волокон между собой, а содержание волокон во многих стеклопластиках достигает 80% по массе. При замене стекловолокна на ткань, плетеную из стеклянных волокон, получают слоистый материал под названием стекло-текстолит.

Стеклопластики являются достаточно дешевыми материалами, которые широко используются в строительстве, кораблестроении, электронике, производстве бытовой техники, спортивного инвентаря, металлопластиковых окон и т.п.

Полимерные композиционные материалы, в которых наполнителем являются углеродные волокна, называются *углепла-*

стики. Углеродные волокна получают термической обработкой синтетических и природных волокон на основе целлюлозы, сополимеров акрилонитрила, нефтяных и каменноугольных пеков и т.д. Волокна с высоким содержанием (до 99,5% по массе) углерода получают в три этапа: окисление – 220°C, карбонизация – 1000 – 1500°C и графитизация – 1800 – 3000°C. В зависимости от режима обработки и исходного сырья полученное углеволокно имеет различную структуру. В качестве матрицы так же, как и для стеклопластиков, используют терморезактивные и термопластичные полимеры. Углепластики по сравнению со стеклопластиковыми обладают более низкой плотностью и более высоким модулем упругости. В результате, углепластики являются очень легкими, но, в то же время, прочными материалами. Углеродные волокна и углепластики имеют практически нулевой коэффициент линейного расширения, они хорошо проводят электричество. Поскольку углепластики черного цвета, что несколько ограничивает области их применения несколько ограничена. Их применяют в авиации, ракетостроении, машиностроении, производстве космической техники, медтехники, протезов, при изготовлении легких велосипедов и другого спортивного инвентаря.

Применение в качестве наполнителя углеграфитовых волокон позволяет получать более термостойкие углепластики, которые могут выдерживать до 3000°C в инертных или восстановительных средах. Одним из способов получения таких волокон является пропитывание углеродного волокна формальдегидной смолой и дальнейший нагрев до высоких температур (2000°C), для осуществления пиролиза органических веществ и образования углерода. При многократном повторении данной операции возможно получение менее пористого и более плотного материала. Другой способ получения углеродного материала заключается в прокаливании обычного графита при высоких температурах в атмосфере метана, при этом мелкодисперсный углерод, образующийся при пиролизе метана, закрывает все поры в структуре графита. В результате получается материал, плотность которого в полтора раза выше плотности графита. Из таких углепластиков делают высокотемпературные узлы ракетной техники и скоростных самолетов, тормозные колодки и диски

для скоростных самолетов и многоразовых космических кораблей, электротермическое оборудование.

Композиционные материалы, содержащие в качестве наполнителя борные волокна называются боропластиками. Борные нити обладают большой твердостью, они имеют наибольшую прочность при сжатии по сравнению с волокнами из других материалов, а получаемые из них ПКМ имеют высокие механические свойства, стойкость к действию агрессивных сред. Технология их получения заключается в осаждении бора из хлорида на вольфрамовую подложку, стоимость которой может достигать до 30% стоимости волокна. Недостатком борных волокон является их сильная хрупкость, что затрудняет их обработку и получение изделий сложной формы из боропластиков, высокая стоимость борных волокон (около 400 \$/кг) в связи с особенностями технологии их получения. Термические свойства боропластиков зависят от термостойкости матрицы, следовательно, они не являются термостойкими материалами. Они используются в авиационной и космической технике в деталях, подвергающихся длительным нагрузкам в условиях агрессивной среды.

Композиты, в которых наполнителями служат органические синтетические, природные или искусственные волокна в виде жгутов, нитей, тканей, бумаги, называются *органопластиками*. Они обладают низкой плотностью, меньшей массой по сравнению со стекло- и углепластиками, относительно высокой прочностью при растяжении, высоким сопротивлением удару и динамическим нагрузкам, но, в то же время, низкой прочностью при сжатии и изгибе. Варьирование степенью ориентации макромолекул наполнителя позволяет улучшить механические характеристики органопластика. Например, в жесткоцепном полимере полипарафенилтерефталамиде (кевлар) макромолекулы, в основном, ориентированы в направлении оси полотна, что придает этому материалу особую прочность при растяжении вдоль волокон. ПКМ, армированные кевларом, применяют для изготовления пулезащитных бронежилетов. Органопластики широко применяются в авто-, судо-, машиностроении, авиа- и космической технике, радиоэлектронике, химическом машиностроении, производстве спортивного инвентаря и т.д.

Слоистые пластики, армированные тканями из различных волокон называются *текстолитами*. Впервые их начали получать в 1920-х годах на основе фенолформальдегидной смолы для изготовления покрытий кухонных столов. Технология заключалась в пропитке смолой полотна ткани и его прессовании при повышенной температуре, при этом получались текстолитовые пластины.

В настоящее время технология получения текстолитов осталась прежней, за исключением возможности формования не только прямых пластин, но и фигурных изделий. В качестве полимерного связующего применяется широкий круг терморезистивных и термопластичных полимеров, иногда даже применяются и неорганические связующие на основе силикатов и фосфатов. В качестве наполнителя используются хлопковые, синтетические, стеклянные, углеродные, асбестовые, базальтовые и др. ткани.

Контрольные вопросы:

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

2

МАТРИЦЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Разработка полимерных матриц для ПКМ – серьезная и важная проблема, поскольку многие свойства ПКМ определяются матрицей. В первую очередь, именно матрица связывает волокна друг с другом, создавая монолитный конструкционный материал. Свойства ПКМ зависят от свойств связующих практически в такой же степени, как и от показателей армирующего каркаса. Насколько реализуются высокие механические свойства волокон, зависит от таких свойств матрицы, как способность обеспечить максимальную адгезию к поверхности наполнителя (необходимое условие для совместной работы армирующих волокон и матрицы) и высокая прочность, обеспечивающая равномерное распределение напряжений между армирующими волокнами. Существует оптимальное соотношение между модулями упругости волокон и связующего, обеспечивающее их наилучшую совместную работу. Высокая адгезия к поверхности дисперсных частиц также является необходимым условием получения монолитного и упрочненного материала. Кроме того, к связующим предъявляются другие требования, такие как прочность, жесткость, пластичность, вязкость разрушения, ударная вязкость. При подборе связующих для композиционных материалов важно принимать во внимание такие их технологические свойства, как время и скорость отверждения, вязкость и давление переработки, смачиваемость армирующего наполнителя, усадка и т.д.).

Подбор конкретных полимерных матриц, удовлетворяющих определенным требованиям эксплуатации, как правило, ограничено не столько возможностями синтетической полимерной хи-

мии, а необходимостью соответствовать широкому комплексу различных требований к связующему, которые зачастую бывают противоречивыми. Так, например, необходимо создать композиционный материал с максимальной прочностью, между тем, из-за большого разнообразия механизмов разрушения компонентов ПКМ достаточно сложно установить соответствующие требования к механическим характеристикам матрицы. При этом требуется адекватно описывать процесс разрушения и испытывать образцы в условиях, максимально близких к реальным условиям работы материала в изделии во время его эксплуатации. В таблице 1 представлены различные требования к полимерным матрицам.

Таблица 1

Требования к полимерным матрицам

Свойства пластика	Свойства полимерной матрицы
Теплостойкость	Высокая температура размягчения (стеклования)
Водо-, атмосферостойкость	Низкое водопоглощение, слабое изменение свойств при влагопоглощении
Прочность при растяжении вдоль волокон	Оптимальная прочность, высокая вязкость разрушения
Прочность при сжатии вдоль волокон	Высокая прочность и жесткость, высокая вязкость разрушения, оптимальная адгезия
Трансверсальная прочность, сдвиг	Хорошая адгезия, высокая прочность, большие удлинения
Ударная вязкость	Высокая ударная вязкость, оптимальная адгезия
Технологичность	Низкая вязкость связующего, повышенная жизнеспособность, нетоксичность, пониженная температура отверждения (переработки)

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

2.1. Термопластичные пластмассы

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

К термопластичным пластмассам на основе полимеризационных смол относятся: полиэтилен, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, полистирол, полиакриловые смолы (акрилаты), полиамидные смолы и др. Как правило, они выпускаются в виде пластмасс без наполнителя.

Полиэтилен выпускается в виде бесцветных гранул, жирных на ощупь, морозостойких (-60 - 65°C), материал является гоющим, хорошо сохраняет форму даже при температуре $+60^{\circ}\text{C}$, механически прочен, обладает высокими диэлектрическими свойствами, является самой легкой инаиболее водостойкой пластмассой.

Особым свойством полиэтилена является его химическая устойчивость к действию различных кислот и хорошая технологичность. Полиэтилен широко применяется в производстве различного вида труб (от водопроводных до нефтепроводных), емкостей, работающих в контакте с агрессивными средами, пленочного материала различного назначения (от пищевой упаковочной до защитных, с достаточно высокими показателями прочности). Используется так же, как конструкционный материал (бесшумные зубчатые колеса в приборах и станках при малой нагрузке). Нетоксичность и инертность позволяют применять его в качестве небьющейся нетоксичной посуды.

Поливинилхлорид является материалом с высокой прочностью, химической стойкостью и диэлектрическими свойствами. Из-за сложности переработки чистого поливинилхлорида его выпускают в виде пластифицированного и непластифицированного материала в виде листов, труб, плиток, стержней и прутков.

Пластифицированный ПВХ широко применяется в химической, нефтяной, пищевой, фармацевтической промышленности. Он используется для изготовления ёмкостей, применяемых в химическом машиностроении, аккумуляторных баков, вентиляторов, кранов, клапанов для трубопроводов, деталей насосов, вентиляторов и других изделий.

Полистирол представляет из себя бесцветную смолу, обладающую хорошими антикоррозионными свойствами, широко применяется в качестве высокочастотного диэлектрика в радиотехнических установках и электроизмерительных приборах. Благодаря высокой химической стойкости и прозрачности его применяют в химическом аппаратостроении.

Политетрафторэтилен или **фторопласт** обладает наиболее высокими морозостойкими характеристиками, хорошими физико-механическими свойствами, которые остаются практически неизменными в интервале температур от 120 до -195°C. Применяется он как диэлектрик и антифрикционный материал. Выпускают два вида фторопластов: фторопласт-3 и фторопласт-4.

Используется как электроизоляционный материал в технике высоких и ультра высоких частот для изготовления химически стойких деталей. Также применяется как диэлектрик в технике сильных токов для особо ответственных деталей, а также в качестве связующего материала для изготовления различных композиций материалов, идущих на изготовление сложных деталей (каркасы, катушки индуктивности и др.).

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

Полиамидные смолы в промышленности выпускаются нескольких типов: капрон, анид, смолы №54, №68, АК-7 и П-6. В качестве конструкционного материала капрон применяется для изготовления подшипников, зубчатых колес и других деталей, работающих на трении. Капроновые подшипники из полиамид-

2. Матрицы для полимерных композиционных материалов

ных смол обладают более высокой износостойкостью по сравнению с текстолитовыми, чугунными и бронзовыми, стальными.

Капрон (поликапролактан) представляет собой твердую высокоплавкую смолу белого или светло-желтого цвета, без запаха, с малым удельным весом (1,13-1,15), температурой плавления 212 – 215°C. Капрон отличается исключительной стойкостью к щелочам, устойчив к бензину, спирту, бензолу, гигроскопичен, но в тоже время вода для него является пластификатором и придает ему эластичность. Капрон применяется для получения искусственного волокна и различных технических изделий (подшипников скольжения, шайб, втулок, зубчатых колес, пленок, лент). Диэлектрические свойства капрона находятся в зависимости от влагосодержания, поэтому в электротехнике рекомендуется применять капрон, когда требуется высокая стойкость к маслам, высоким температурами ударным нагрузкам. К пластическим массам на основе природных смол относятся изделия, изготовленные на основе эфиров целлюлозы.

2.2. Термореактивные пластмассы

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

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

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

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

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

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

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

2. Матрицы для полимерных композиционных материалов

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

При дальнейшем нагревании резола происходит увеличение молекулярной массы, появляются разветвленные структуры и пространственная сетка в объеме полимера (резитола). Полимер сохраняет способность к переходу в вязкотекучее состояние и набуханию в растворителях. На этой стадии он еще способен к формованию под действием сравнительно невысокого давления. Степень отверждения на этой стадии составляет 50%. По мере увеличения степени отверждения продукт реакции (резит) полностью утрачивает текучесть и способность к набуханию в растворителях.

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

В резольных смолах даже при комнатной температуре протекают реакции поликонденсации, что делает ограниченным их

срок хранения. Новолачные смолы в присутствии влаги стабильны при хранении. Различия в строении молекул олигомерных резолов и новولاков приводят к различиям в их поведении при переработке. Скорость отверждения новолачных смол значительно выше, что уменьшает время пребывания в вязкотекучем состоянии.

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

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

Полиэфирные смолы (ПЭС) или ненасыщенные полиэфирны – это гетеро- или карбоцепные термореактивные олигомеры и полимеры, содержащие сложноэфирные группы и кратные углерод-углеродные связи. Ненасыщенные полиэфирны получают обычно полиэтерификацией дикарбоновых кислот гликолями, являющейся частным случаем равновесной поликонденсации. В результате реакции получают соединения, содержащие двойные связи, способные к дальнейшей полимеризации и сополимеризации с различными мономерами. В качестве сшивающего агента чаще всего используется стирол. Растворы ненасыщенных поли-

2. Матрицы для полимерных композиционных материалов

эфиров в непредельных мономерах называют *ненасыщенными полиэфирными смолами*. Широко известные полиэфирные смолы: полималеинаты и полифумараты, полиэфиракрилаты, фор-полимеры аллиловых эфиров многоосновных кислот.

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

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

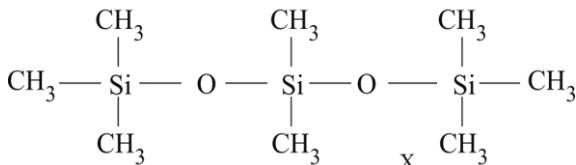
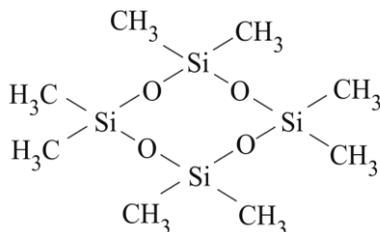
Как правило, эпоксидные полимеры выглядят в виде жидкости, отличаясь только по вязкости, которая при длительном хранении практически не изменяется. Все жидкие полимеры с небольшим молекулярным весом и макромолекулами, имеющими линейную структуру, хорошо растворяются в ацетоне или в спирте. При введении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

Все эпоксидные группы имеют большую реакционную способность. Благодаря наличию в молекулах этих смол ароматических ядер или термостойких гетероциклов отвержденные образцы имеют теплостойкость около 300°C и могут длительно эксплуатироваться на воздухе при температурах до 250°C. Благодаря своим ценным свойствам эпоксидные полимеры нашли обширное применение в разных отраслях промышленности. Они очень прочны и достаточно легки, их удельный вес равен

1,14÷1,25г/см³, при затвердевании имеют малую усадку, не более 1%, а по отношению к металлу и другим материалам обладают высокой адгезией. Кроме этого, эпоксидные полимеры обладают высокой устойчивостью к воздействию на них химических реагентов (фосфорная кислота, соляная кислота, хлор и др.), а также отлично сочетаются с поливинилбутералем, фенолоальдегидными, карбамидными и другими полимерами.

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

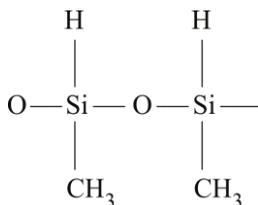
Кремнийорганические связующие или силиконы представляют собой группу различных жидкостей, каучуков и смол, в которых содержится атом кремния в основной цепи, связанный с углеродом или кислородом (полиорганосилоксаны) [20].



Жидкие вещества, в молекулах которых одна метильная группа CH₃ и один атом водорода H присоединены к каждому

2. Матрицы для полимерных композиционных материалов

атому кремния, широко применяются в текстильной промышленности, например, для обработки (аппретирования) текстиля.



В результате, обработанные таким образом ткани, приобретают гидрофобные свойства. При этом, нанесенный на ткань силиконовый аппрет невозможно удалить во время стирки или химической чистки.

Область применения кремнийорганических смол очень разнообразна. Благодаря очень высокой водоотталкивающей способности, термостойкости и другим ценным качествам кремнийорганических материалов стало возможным увеличение надежности работы машин и оборудования, уменьшение их веса, сокращение расхода материалов и созданию новых более совершенных электроизоляторов, защитных покрытий и т.д.

Кремнийорганические смолы используются в производстве красок, лаков и эмалей и создания покрытий, улучшающих внешний вид объектов и защищающих их от коррозии и от воздействия высоких температур (например, металлические дымовые трубы, используемые для дымоотвода).

Силиконовые связующие применяются для получения слоистых пластиков, в которых наполнителем могут быть слои бумаги, ткани, асбеста или стеклоткани соединенных в блоки. Подобная технология позволяет получать прочные, надежные листовые материалы (слоистые диэлектрики, используемые для изготовления электрических панелей, изоляторов и прокладок в высоковольтных трансформаторах). Детали из кремнийорганических смол обладают отличными электроизоляционными свойствами, термостойкостью, устойчивы к озону и агрессивным средам, что позволяет улучшить технические характеристики и долговечность электрооборудования.

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

Силиконовый каучук, получаемый термическим сшиванием кремнийорганических полимеров высокой молекулярной массы, при дальнейшей его вулканизации превращается в эластомер, почти неотличимый по свойствам от резин, получаемых из натурального каучука. В зависимости от степени сшивания можно изменять свойства (эластичность, прочность, твердость и т.п.) получаемых материалов. Силиконовые резины эластичны при растяжении и по отскоку. Они сохраняют эластичность при достаточно низких температурах высоких температурах, по сравнению с обычной синтетической резиной, которая становится хрупкой или превращается в клейкую массу. Их можно отформовать в листы, трубы или изделия сложной формы, а также превратить в массу, затвердевающую при комнатной температуре. Они также не подвержены старению, воздействию погоды, воды, электричества, большинства кислот, щелочей, солей и масел.

Полиорганосиликоновые эластомеры широко применяются для получения изделий специального назначения. Так, например: прокладки и заглушки в утюгах и тостерах; изолирующие трубки для защиты свечей зажигания и электрооборудования в автомобилях, самолетах и судах; изоляционные втулки для конденсаторов и трансформаторов; изоляторы для наружной осветительной арматуры, электрических печей и нагревателей, моторов и навигационных систем; упругие уплотнители и замазки; покрытия для тканей из стеклянного и асбестового волокна и герметизирующих прокладок для самолетов, летающих на больших высотах [20].

2.3. Эластомеры

Эластомеры – полимеры, обладающие высокоэластичными свойствами в широком диапазоне температур эксплуатации. Резиной или эластомером называют любой упругий материал, который может растягиваться до размеров, во много раз превы-

2. Матрицы для полимерных композиционных материалов

шающих его начальную длину и возвращаться к исходному размеру, когда нагрузка снята.

Натуральный (НК) и синтетические изопреновые (СКИ). Предел прочности 24 – 34 МПа, плотность каучуков 910 – 920 кг/м³, относительное удлинение 600 – 800%. Марка СКИ-3 превосходит по эластическим свойствам большую часть известных ныне СК и очень близка по свойствам с НК. В промышленности также выпускают пищевой изопреновый каучук СКИ-3п, СКИ-3НТП – для светлых тонкостенных изделий, СКИ-3с – для цветных изделий и т.д. Изопреновые каучуки применяются в производстве формовых изделий, конвейерных лент, губчатых медицинских изделий и др. [21].

Бутилкаучук (БК) обладает очень хорошими диэлектрическими характеристиками, сопротивлением к истиранию, очень высокими газо-и влагонепроницаемостью. Он устойчив к действию озона, кислорода и других химических реагентов, однако обладает меньшей температуростойкостью по сравнению с другими резинами. Камера шины из этого материала удерживает воздух в 10 раз дольше, чем камера из натурального каучука. Бутилкаучук широко применяют как каучук общего и специального назначения для производства конвейерных лент и деталей, от которых требуются повышенные тепло-,паро-,озоно- и химическая стойкость. БК применяют для изготовления электроизоляционных резин, различных прорезиненных тканей и обкладки химической аппаратуры.

Бутадиеновый каучук (СКД). Плотность каучука 900 – 920 кг/м³, предел прочности 13-16 МПа, относительное удлинение 500 – 600% . Известны: СКД I и II групп, различающиеся по пластичности, а также СКДМ – маслonaполненный, с содержанием масла от 16 до 25 ч. (по массе), СКДП – содержащий 9-10% пиперилена. СКД обладает высокими морозостойкостью и сопротивлением к истиранию. Резиновые смесина основе СКД плохо перерабатываются экструзией и каландрованием. Для улучшения этих свойств к СКД добавляют НК и СКИ-3. Маслonaполненный СКД обладает лучшими пластоэластическими свойствами, а вулканизаты на его основе – комплексом улучшенных физико-механических свойств. Смеси на основе СКД

характеризуются низкой клейкостью и он уступает НК по прочности вулканизатов.

Бутадиенстирольный (СКС) и бутадиенметилстирольные (СКМС) каучуки. Плотность каучука 919-920кг/м³, предел прочности 19 – 32МПа, относительное удлинение 500 – 800% Резины на основе бутадиенстирольных и бутадиенметилстирольных каучуков обладают высоким сопротивлением к истиранию. Резины из этих каучуков очень часто применяются в производстве транспортерных лент для обкладочных резин, различных видов резино-технических изделий. В промышленности выпускаются специальные марки морозостойких каучуков с пониженным содержанием стирола или метилстирола.

Бутадиеннитрильный каучук (СКН). Резины на основе СКН обладают высокой прочностью, хорошо сопротивляются истиранию, но по эластичности уступают резинам на основе НК, превосходят их по стойкости к старению и действию разбавленных кислот и щелочей. Бутадиеннитрильный каучук является основным типом маслостойкого каучука. Маслостойкие свойства нитрильных каучуков обеспечиваются благодаря содержанию в них акрилонитрила. В настоящее время разработаны новые типы бутадиен-нитрильных каучуков: с большим содержанием акрилонитрила, мягкого типа, получаемый с нетоксичным эмульгатором, модифицированный поливинилхлоридом и т.д.

Хлоропреновый каучук (ХК), или Найрит. Резины на основе найрита обладают высокой эластичностью, вибростойкостью, озоностойкостью, устойчивы к действию топлива и масел, обладают хорошим сопротивлением к тепловому старению. Благодаря экранирующему действию хлора на двойные связи, окисление каучука замедляется. Найриты применяются в производстве клиновых ремней, формовой и неформовой техники, рукавов, лент и других резино-технических изделий. Резины на основе найрита с успехом используют для обкладки химической аппаратуры, подвергающейся действию щелочей, растворов солей и других агрессивных сред. Промышленностью выпускаются и жидкие найриты, которые используют для антикоррозионных и защитных покрытий.

2. Матрицы для полимерных композиционных материалов

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

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

Фторкаучук (СКФ). Каучуки устойчивы к тепловому старению, воздействию масел, топлива, различных растворителей (даже при повышенных температурах), не горючи, стойки к действию сильных окислителей (HNO_3 , H_2O_2 и др.), применяются для уплотнительных изделий, диафрагм, гибких шлангов и т.д., неразрушаются при работе в атмосферных условиях в течение нескольких лет.

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

Силоксановый или силиконовый каучук (СКТ). Плотность каучука 1700 – 2000 кг/м³, предел прочности 35 – 80 МПа, отно-

сительное удлинение 360%. СКТ синтетический каучук теплоустойчивый. Их применяют как эластичные материалы специального назначения в различных отраслях промышленности, многих областях техники. Силоксановые резины используют для изготовления уплотнителей, мембран, профильных деталей для герметизации дверей и окон, кабин самолетов, а также гибких соединений, выдерживающих очень низкие температуры в высоких слоях атмосферы, значительные концентрации озона и солнечной радиации. Их сопротивление старению и диэлектрические характеристики также весьма высоки. Высокая теплоустойчивость резин из силоксанового каучука позволяет применять их также для изготовления резино-металлических виброизоляторов (амортизаторов), antivибраторов воздухопроводов, оболочек свечей зажигания, уплотнителей прожекторов и т.п. Следует сказать также об оснащении силоксановыми резинами промышленных печей и различных аппаратов, работающих при высоких температурах (башен для крекинга нефтепродуктов, газопроводов, рекуперационных установок и т.д.). Из резин на основе силоксанового каучука изготавливают теплоустойчивые рукава. Кроме того, повышенная стоимость таких резин окупается длительной работоспособностью их по сравнению с обычными резинами. В растворе ляхи маслах он набухает, имеет низкую механическую стойкость, высокую газопроницаемость, плохо сопротивляется истиранию [21].

Контрольные вопросы:

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

3

НАПОЛНИТЕЛИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПКМ

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

Процесс наполнения полимеров представляет из себя их совмещение с твердыми, жидкими или газообразными веществами, относительно равномерно распределенными в объеме и имеющими четко выраженную границу с непрерывной полимерной фазой. Наполнение полимеров является одним из основных способов создания пластмасс, резин, лакокрасочных материалов, синтетических клеев и других полимерных материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами.

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

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

В зависимости от влияния наполнителя на свойства композиционных материалов при его введении в полимерную матрицу, их условно разделяют на активные наполнители, т.е. усиливающие (в основном, улучшающие физико-механические свойства) и неактивные, при введении которых происходит только изменение цвета материала или снижение его стоимости. Данное разделение условно, поскольку активность наполнителей – это недостаточно четкое определение, так как они могут существенно различаться по эффективности своего воздействия на те или иные свойства полимерных композиционных материалов.

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

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

Совершенно очевидно, что нельзя говорить об активности наполнителя вообще, а следует относить ее к какому-то опреде-

3. Наполнители, используемые при получении ПКМ

ленному свойству материала. В соответствии с этим было предложено [5] ввести понятие о структурной, кинетической и термодинамической активности наполнителей. Структурной активностью является способность наполнителя оказывать влияние на структуру полимера, т.е. при введении наполнителя происходит изменение молекулярной и надмолекулярной структуры полимера (степень кристалличности, размер, форма и распределение структурных единиц для кристаллизующихся полимеров, густота пространственной сетки для сшитых полимеров). Кинетической активностью является способность наполнителя влиять на подвижность кинетических единиц полимера, а, следовательно, и на релаксационное поведение и вязкоупругие свойства. Термодинамической активностью является способность наполнителя влиять на состояние термодинамического равновесия, фазовое состояние и на термодинамические характеристики композиционного материала.

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

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

При выборе дисперсных наполнителей в первую очередь обращают внимание на размер частиц, распределение их по размерам и на удельную поверхность. Эффективность действия наполнителей во многих случаях зависит от удельной поверхности, особенно в тех случаях, когда на поверхности наполнителя адсорбируются или взаимодействуют в ней ПАВ, диспергирующие агенты, модификаторы поверхности и др.

Для получения высоконаполненных композиций важным параметром является характер упаковки частиц наполнителя. Как правило, для достижения минимального незанятого объема смешивают различные по размеру фракции наполнителя. Т.е., при подборе фракций учитывают тот факт, что упаковка наиболее крупных частиц определяет общий объем системы, в то время как более мелкие частицы занимают пустоты между более крупными, не увеличивая при этом сумарный объем.

В качестве **дисперсных порошкообразных наполнителей** используются практически любые поддающиеся измельчению продукты как неорганического, так и органического происхождения. Известны авторские свидетельства на композиции с кожурой ореха кэшью, шелухой зернобобовых, плодовыми косточками, порошковым фторопластом и другие.

Из органических дисперсных наполнителей наиболее часто используется древесная мука, получаемая из волокнистой структуры высушенной тонкоизмельченной древесины. Данный продукт используется для производства пресс-порошков и алкидных линолеумов. Основным достоинством является ее низкая стоимость, хорошая пропитываемость растворами; недостаток – невысокая химическая и тепловая стойкость, хорошая способность набухать.

В настоящее время все большее распространение получают дисперсные наполнители из порошкообразных синтетических полимеров, таких как тонкодисперсный фторопласт. Его применяют в качестве наполнителя термореактивных полимерных матриц для получения композиционных материалов с антифрикционными свойствами.

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

Сажа используется в качестве эффективного структурирующего наполнителя полиэтилена низкой плотности, поливинилхлорида, полиэтилена высокой плотности, полипропилена, фенолформальдегидных полимеров, эпоксидных смол. Благодаря введению сажи в матрицу увеличивается долговечность изделий, повышается их устойчивочть к действию света.

3. Наполнители, используемые при получении ПКМ

Мел в виде тонко- и среднедисперсных фракций широко используется для наполнения полиолефинов и поливинилхлоридов. Например, его вводят при производстве пластмассовой мебели из полипропилена (до 20% по объему). Недостатком мела является его гидрофильность и наличие кристаллизационной воды.

Каолин используют в качестве структурирующей добавки светопрозрачных полимеров (размер частиц до 1 мкм), более тонкодисперсную фракцию используют для наполнения полиэтилена низкой плотности, полиэтилена высокой плотности, поливинилхлорида.

Асбест широко применяется для наполнения реактопластов, поскольку он способствует увеличению прочности пластмасс, их сопротивляемости старению и горению. Другими представителями антипиренов, используемых в качестве наполнителей, являются сульфаты бария и кальция.

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

Установлено, что введение дисперсных наполнителей в количестве до 10%, как правило, способствует сохранению или увеличению прочности полимерных материалов. При добавлении более 10% дисперсных наполнителей, как правило, наблюдается снижение физико-механических свойств композитов.

Зернистые наполнители из-за недостаточной длины частиц лишь в отдельных случаях оказывают армирующее действие. Как правило, они представляют собой частички в виде сферы, чешуйки, листочки размером до нескольких миллиметров. В основном, зернистые наполнители применяют для придания пластмассам таких специальных свойств, как светоотражающие, с повышенным коэффициентом сцепления, с невысокой плотностью (стеклосферы).

Волокнистые наполнители используются для создания армированных ПКМ. По сочетанию прочности и модуля упругости армированные ПКМ с однонаправленной ориентацией волокон существенно превосходят все современные металличе-

кие конструкционные материалы. Кроме того, такие ПКМ обладают низкой плотностью ($1300 - 2000 \text{ кг/м}^3$). Наиболее распространенными среди них являются силикатные волокна (стеклянные и керамические), углеволокна, хлопчатобумажные и синтетические волокна, а также отходы их производства, моноволокна в виде монокристаллов, усов оксидов металлов и металлоидов.

Волокнистые наполнители могут проявлять свойства, как близкие к дисперсным, так и усиливающие (армирующие). Волокна могут быть коротко- и длиноволокнистыми (рубленые) или непрерывными (войлок или ровницы). Благодаря введению таких наполнителей, прочностные показатели композита могут превышать в десятки раз аналогичные показатели полимерной матрицы, взятой в отдельности.

Силикатные волокна (СВ) являются широко применяемым наполнителем благодаря своей низкой стоимости и доступности. На долю стеклопластиков приходится более 94% ПКМ, выпускаемых в мире. Номенклатура стекловолокон, производимых в мире в настоящий момент, достаточно широкая и представлена материалами, отличающимися по химическому составу, размеру, прочностными характеристиками. Недостатками стекловолокон являются хрупкость и наличие аппретирующих покрытий, которые снижают адгезию к полимеру.

Стекловолокно используют для усиления таких термопластов, как полиамид, полипропилен, полиформальдегид, поликарбонат, полиэтилен высокой плотности, поливинилхлорид. Объем вводимого наполнителя при этом составляет до 40%. Также оно используется в смеси с термореактивными пластиками, такими как эпоксидные смолы, ненасыщенные полиэфиры и фенолформальдегидные олигомеры. При этом допустимо введение до 80% стекловолокна в композит.

Углеродное волокно (УВ) – широко применяемый наполнитель при получении композитов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Его получают высокотемпературной обработкой синтетических волокон из полиакрилонитрила, пека или других полимеров в среде инертного газа. В результате по-

3. Наполнители, используемые при получении ПКМ

лучается более эластичное волокно по сравнению с стекловолокном. Кроме того, УВ имеет более развитую поверхность, оно более прочное, с повышенными тепло- и электропроводностью, износостойкостью и антифрикционными свойствами.

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

В качестве **нетканых наполнителей** используют бумагу, картон, войлочные маты, сетки. Технология получения композитов из нетканых наполнителей заключается в пропитке растворами полимерных связующих, с дальнейшей сушкой от растворителя и переработкой в изделия, как правило, прессованием. При использовании декоративной бумаги в качестве наружного слоя возможно получение декоративных пластиков, например, для производства мебели. Использование сеток и матов позволяет производить материалы со специальными свойствами (пониженная плотность, контролируемая пористость, гибридность конструкции).

Ориентация волокон в матрице играет очень важную роль. В зависимости от ориентации возможно получение материала с неодинаковыми в различных направлениях анизотропными свойствами в отличие, например, от изотропных металлов, стеклов и пластмасс. Наличие ориентации волокон в матрице свидетельствует о переходе от наполненных пластмасс к армированным пластикам. При этом армированные пластики не относятся к наполненным пластмассам, поскольку они представляют собой систему ориентированных волокон, скрепленных полимерной матрицей.

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

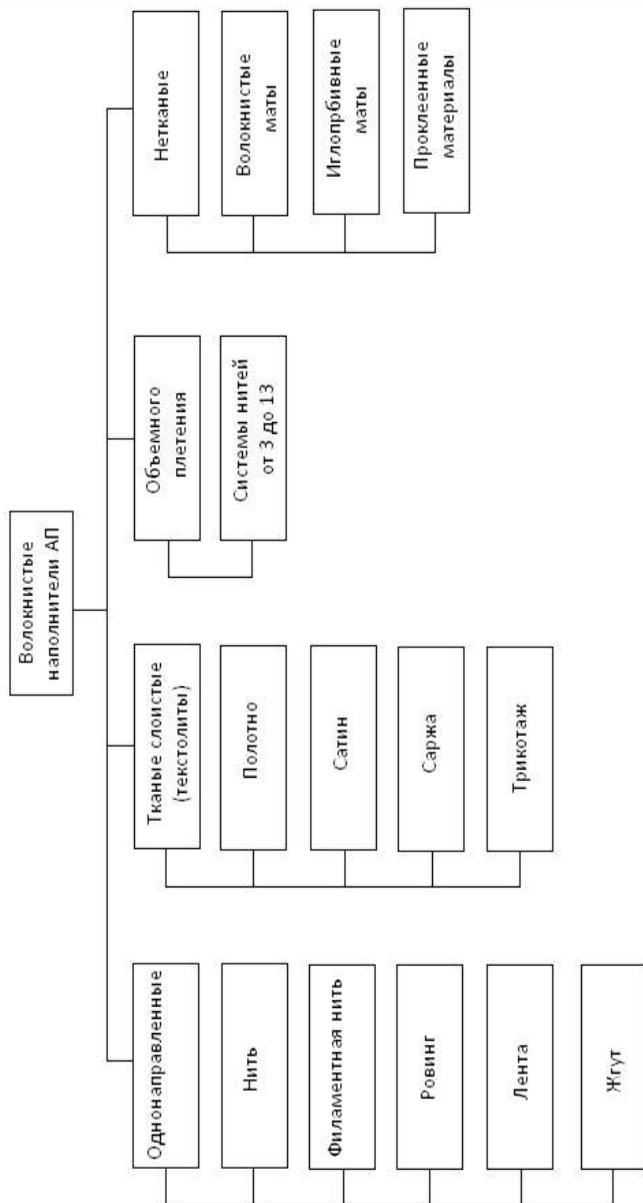


Рис. 1. Основные виды и разновидности волоконистых наполнителей армированных пластиков (АП)

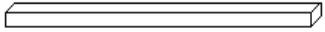
3.1. Основные характеристики дисперсных наполнителей

Размер частиц. Как было описано ранее, дисперсные наполнители являются материалами, находящимися в порошкообразном состоянии, при этом, нет точного размера частиц, начиная с которого его называют порошком. К группе высокодисперсных частиц относят частицы размером не более 100 мкм, разнообразной формы. Данное обстоятельство затрудняет определение размеров частиц. В связи с чем, введена стандартная характеристика размера частицы – диаметр эквивалентной сферы (ДЭС), т.е. диаметр такой сферы, объем которой равен объему частицы. Средний размер частиц наполнителей может меняться от нескольких нанометров (ДЭС аэросила А300 = 7 нм, ДЭС технического углерода П267 = 28 нм) до нескольких десятков микрометров (ДЭС силикагеля ИКТ-9-7= 45 мкм, ДЭС мела L1 = 120 мкм). Для определения размера частиц применяется метод сухого ситового анализа для крупных частиц и мокрого ситового анализа для частиц размером меньше 150 мкм. При этом ситовой анализ позволяет определить лишь минимальный геометрический размер частиц, проходящих через сито, а не ДЭС. Например, значения ДЭС для призматических частиц обычно в 1,2 – 1,4 раза больше, чем размер, полученный методом ситового анализа. При производстве промышленных минеральных наполнителей их подвергают фракционированию, пропуская через набор сит. Также проводят качественный анализ наполнителей, который, как правило, заключается в оценке зернистости и характера распределения частиц по размерам [23].

Форма частиц наполнителей может быть сферической (стеклосферы), кубической (кальцит), призматической (полевой шпат, оксид бария), пластинчатой, чешуйчатой (каолин, слюда, тальк, графит) или игольчатой (силикат кальция, древесная мука). При этом многие наполнители имеют настолько сложную форму частиц, что ее невозможно описать любой простой классификацией. В таблице 2 представлены формы и основные параметры частиц наполнителя.

Таблица 2

Формы частиц наполнителя

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

Удельная поверхность ($S_{уд}$) является важной характеристикой, поскольку эффективность введения дисперсных наполнителей в полимеры во многих случаях зависит от этого параметра. Она рассчитывается как площадь поверхности наполнителя, приходящаяся на единицу массы (измеряется в m^2/g или m^2/m^3). В зависимости от метода измерения различают геометрическую и адсорбционную удельные поверхности.

Геометрическую удельную поверхность ($S_{геом}$) частиц с простой формой (шар, куб, призма) рассчитывается арифметически. Величина $S_{геом}$ наполнителей со сложной формой частиц также определяется расчетным путем. Для этого предварительно измеряются размеры отдельных участков поверхности частицы при помощи микроскопа. Например:

$$S_{геом} = K/\rho \cdot dW/X_m, [m^2/g]$$

где K – коэффициент пропорциональности, учитывающий форму частиц (для сфер $K = 6$, для призматических частиц $K = 12$,

3. Наполнители, используемые при получении ПКМ

для пластин $K = 18$, для тонких частиц $K = 18 - 30$), dW – массовая доля данной фракции, X_m – среднее значение размера частиц (ДЭС) соответствующей фракции.

Из уравнения для определения $S_{\text{геом}}$ следует, что уменьшение размера частиц приводит к увеличению удельной поверхности наполнителя. Например, для стеклянных сфер с плотностью $2,5 \text{ г/см}^3$ и размером 10 мкм $S_{\text{геом}} = 0,24 \text{ м}^2/\text{г}$, для сфер с размером 10 нм $S_{\text{геом}} = 240 \text{ м}^2/\text{г}$.

Однако, несовершенство структуры, большое количество пор и микропор у некоторых видов наполнителя достаточно сложно измерить при помощи микроскопа, поскольку данный метод определения поверхности частиц сложной геометрической формы не дает точного определения ее размера.

В этом случае, для определения более точной удельной поверхности частиц, находят ее **адсорбционную удельную поверхность** ($S_{\text{адс}}$). Метод заключается в измерении количества адсорбируемого низкомолекулярного вещества поверхностью твердой частицы. При этом за основу принимают условие, что количество адсорбируемого вещества, необходимое для образования мономолекулярного слоя на частице наполнителя, пропорционально площади ее поверхности:

$$S_{\text{адс}} = w \cdot a_m \cdot N_a, [\text{м}^2/\text{г}]$$

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

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

В данном методе экспериментально определяют зависимость количества адсорбированного вещества на исследуемой поверхности от его концентрации (от парциального давления его паров). После чего полученную кривую экстраполируют к бесконечно малой концентрации сорбата. Для определения ко-

личества адсорбата, образующего мономолекулярный слой на поверхности частиц наполнителя, используют теорию полимолекулярной адсорбции БЭТ (Браунауэра, Эммита и Теллера). С помощью данной теории находят емкость адсорбционного монослоя на поверхности наполнителя и рассчитывают величину $S_{\text{адс}}$.

Максимальная объемная доля наполнителя (φ_m) показывает количество наполнителя, которое можно максимально ввести в композиционный материал. Ее рассчитывают из отношения величины истинного объема частиц наполнителя ($V_{\text{нп}}$) к общему объему, который они занимают ($V_{\text{общ}}$) в максимально плотном упакованном состоянии:

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

В зависимости от формы частиц и характера их упаковки величина максимально возможного количества вводимого в полимер наполнителя может варьироваться.

Ниже приведены значения φ_m для частичек сферической формы, упакованных различными способами.

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

Величина φ_m определяется, в основном, формой частиц, поскольку в реальных ПКМ частицы всегда упакованы статистически. В связи с этим наибольшей величиной φ_m обладают сферы – 0,64, а любое отклонение формы частиц от сферической снижает φ_m . Частицы с более сложной формой имеют меньшее значение φ_m . Частицы с более широким распределением по размерам обладают большими значениями плотности их упаковки

3. Наполнители, используемые при получении ПКМ

и φ_m , поскольку мелкие частицы распределяются в пространстве между плотно упакованными крупными частицами (бимодальная упаковка). Также частицы низкотвердых наполнителей могут иметь большее значение φ_m в результате деформирования и разрушения частиц под действием внешних сил в процессе смешения и занятия ими более выгодного пространственного расположения.

Для промышленно применяемых наполнителей φ_m обычно составляет 0,15 – 0,7 (φ_m каолина = 0,35, φ_m мела = 0,83). Величина φ_m обычно определяется экспериментально, поскольку теоретически ее трудно рассчитать из-за агломерации частиц и отклонения их формы от сферической.

Наиболее простым методом определения φ_m является расчет по масляному числу. Масляное число (М.ч.) – это минимальное количество масла (обычно дибутилфталата – ДБФ), необходимое для полного смачивания 100 граммов наполнителя (измеряется в мл/100 г). Методика определения заключается в помещении 100 г наполнителя в смесительное оборудование при постепенном добавлении масла, при этом измеряется крутящий момент на приводящем валу мешалки. При этом наблюдается резкое возрастание вязкости системы в тот момент, когда весь наполнитель будет смочен маслом и все пустоты между частицами наполнителя будут заняты маслом. Количество масла при этом в миллилитрах и называют масляным числом:

$$\varphi_m = (100 / d_{ин}) / (100 / d_{ин} + \text{М.ч.}),$$

где $d_{ин}$ – плотность частиц наполнителя (г/см³).

Коэффициент Эйнштейна (kE) характеризует форму частиц наполнителя. Для его определения используется реологический метод, который заключается в построении зависимости эффективной вязкости жидкой среды от объемной доли частиц наполнителя, содержащегося в ней (рисунок 2).

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

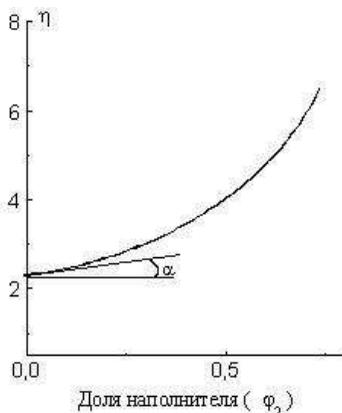


Рис. 2. Зависимость вязкости жидкости от содержания в ней наполнителя. $tga = kE$ [22]

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

На практике физико-механические свойства наполнителей оценивают по **твердости**, которая и служит показателем прочности частиц наполнителя, поскольку определение прочности очень мелких частиц невозможно.

Для сравнения твердости минералов наиболее широко используется шкала Мосса, которая также служит показателем абразивной способности материалов (Таблица 3).

Таблица 3

Показатели твердости материалов по Мосса

	Балл по шкале Мосса	Материал
1	2	3
Наиболее мягкий	1	Тальк
	2	Каолин, гипс, олово, ноготь
	3	Медь, золото
	5 – 5,5	Сталь, оконное стекло

3. Наполнители, используемые при получении ПКМ

1	2	3
	6 – 6,5	Полевой шпат, диоксид титана
	7	Диоксид кремния, диоксид циркония
	9	Корунд, оксид алюминия
Наиболее твердый	10	Алмаз

Метод заключается в сравнении способности дисперсных частиц оставлять царапины на гладкой твердой поверхности эталонных материалов. Шкала Мосса является относительной и нелинейной.

Контрольные вопросы:

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

4

ДОБАВКИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПКМ

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

Пластификаторы. В качестве пластификаторов применяют низкомолекулярные органические соединения, способные уменьшать взаимодействие между соседними макромолекулами после введения его в полимер. Уменьшение пластификатором межмолекулярного взаимодействия изменяет и ряд физических свойств полимеров. Во-первых, возрастает деформируемость полимера, полимер становится мягче, эластичнее, но при этом происходит определенное снижение прочности и твердости. Например, жесткий поливинилхлорид (винипласт) при введении пластификаторов превращается в мягкий пластикат. Кроме того, несколько снижаются его температуры размягчения и плавления.

В связи с чем существуют определенные требования к пластификаторам: термодинамическая совместимость с полимером, способствующая образованию истинного раствора пластификатора в полимере; нелетучесть; отсутствие выпотевания из полимерной матрицы; нетоксичность; химическая стойкость; температура разложения пластификатора не должна быть ниже температуры переработки полимера.

Полное выполнения всех перечисленных условий не всегда возможно, что в результате сказывается на физических и техно-

4. Добавки, применяемые для получения ПКМ

логических свойствах полимерного материала. Для достижения наибольшего эффекта пластификации рекомендуется использование пластификаторов, хорошо совместимых с полимером.

Смазки и реологические добавки. В качестве смазок используют чаще всего стеараты кальция или цинка, парафины, силиконы. Введение данных соединений в рецептурный состав пластмасс необходимо для предотвращения прилипания изделия к поверхности формующего инструмента. Как правило, смазки и реологические добавки вводят непосредственно перед переработкой в изделия. В отличие от пластификаторов, механизм действия смазок заключается в мигрировании к поверхности изделия при остывании расплава с образованием защитного антиадгезионного слоя. При расплавлении пластмассы вещества этой группы распределяются по всему объему расплава и изменяют его реологические свойства, т.е. они снижают его эффективную вязкость. Например, нанесение одного процента олеиновой кислоты на поверхность гранул полипропилена уменьшает его вязкость на 40 – 60%.

Количество смазок и реологических добавок не должно превышать минимально необходимого, поскольку это приводит к снижению прочности и химической стойкости пластмасс.

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

Пигменты и красители. Пигментами являются тонкодисперсные порошки, как правило, неорганических нерастворимых красящих продуктов. В качестве пигментов используют диоксид титана, оксид цинка и хрома, кадмий, кобальт, оксиды железа, технический углерод и другие. Пигменты могут вводиться в состав полимерного материала при его приготовлении и непосредственно перед переработкой и образуют с полимером гетерофазную систему. Они влияют на физические свойства поли-

мерных материалов, т.к. их содержится в них достаточное количество (2 – 5%).

В качестве красителей используют сложные органические соединения, растворяющиеся в полимерах. Красители вводятся в расплав полимера, как правило, перед его грануляцией. Их содержание в полимерах невелико (0,01-1%), поскольку они обладают высокой красящей способностью, и они не оказывают заметного влияния на физико-механические свойства полимерных материалов. В основном, количество красителя определяет светопропускающие свойства полимера и, в отличие от пигментов, красители сохраняют прозрачность полимеров.

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

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

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

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

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

4. Добавки, применяемые для получения ПКМ

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

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

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

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

Аппреты – соединения, которые при нанесении на нити или ткани придают им специальные свойства (несминаемость, жесткость, негорючесть, гидрофобность и др.). В качестве аппретов используют крахмал, его производные, растворы целлюлозы в щелочи и цинкатных растворах, эфиры целлюлозы, мочевиноили меламиноформальдегидные смолы, полиметилсилоксаны, латексы полиметилметакрилата, сополимеров винилхлорида, хлорсодержащих полимеров.

Отвердители – вещества, которые при взаимодействии с функциональными группами реакционно-способных олигомеров образуют сетчатые полимеры. Отвердители классифицируют по характеру действия:

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

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

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

4. Добавки, применяемые для получения ПКМ

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

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

Вспенивающие добавки (порообразователи) – индивидуальные вещества или смеси, предназначенные для получения газонаполненных полимерных материалов посредством создания в них системы открытых (сообщающихся) или закрытых (изолированных) ячеек, или пор. Вспенивающими добавками могут быть органические и неорганические твердые и жидкие вещества, которые разлагаются с выделением (азота, диоксида углерода, аммиака, водорода) при нагревании полимера или в результате химической реакции. Они называются газообразователями или химическими порообразователями. Водовымываемые порообразователи (NaCl, KCl) называют физическими. К порообразователям относятся также легкокипящие органические жидкости (пентан, изопентан, метилхлорид, гексан, гептан и др.), которые вспенивают полимер при его нагревании до температуры кипения жидкости.

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

К вспенивающим добавкам предъявляется ряд требований: хорошая совместимость с полимером; выделение газа должно происходить постепенно и в узком интервале температур; высокое газовое число – большой объем газа, выделяющегося при разложении единицы массы вспенивающей добавки; стабильность при температуре термообработки полимера; близость

температурного интервала максимального газообразования с температурой полного размягчения термопласта или отверждения реактопласта; нетоксичность; доступная цена и др.

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

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

Антистатика и антисептики. Поскольку полимеры являются диэлектриками, то при получении и эксплуатации изделий из них на их поверхности возникают и накапливаются электрические заряды. Для предотвращения этого явления в полимер вводят различные антистатические поверхностно-активные вещества, способные уменьшать поверхностное сопротивление. К таким веществам относятся соединения, содержащие в своем химическом строении кратные связи (четвертичные аммониевые основания, амины и др.). Как правило, концентрация вводимых антистатиков не превышает 2%.

Также для уменьшения возникновения и накопления электрических зарядов на поверхности полимерного материала в него вводят электропроводящие наполнители. Такими веществами могут быть металлы и их соединения (серебро, никель, медь). Требования к таким наполнителям: оптимальная дисперсность и отсутствие оксидной пленки на поверхности частиц.

Введение *антисептиков* в полимерные материалы предотвращает развитие различных микроорганизмов. Данное свойство широко используется при изготовлении изделий медико-биологического, пищевого назначения, а также для изделий,

4. Добавки, применяемые для получения ПКМ

эксплуатирующихся в условиях тропического климата (требование тропикостойкости).

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

На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что полимерные материалы являются сложными по составу композициями, в которых каждый компонент формирует определенное требуемое качество материала и изделия. При этом, каждый компонент композиции влияет на общие свойства и может одновременно выполнять различные функции. Так, например, введение антистатика или смазки одновременно оказывает пластифицирующее действие, порошковые антипирены одновременно могут быть дисперсными наполнителями.

Контрольные вопросы:

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

5

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПКМ

5.1. Смешение

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

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

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

Наполнители, пластификаторы и разнообразные добавки являются дополнительными компонентами.

Различают простое и диспергирующее смешение. В первом случае равномерность распределения компонентов не сопровождается уменьшением размера твердых или размягченных частиц.

При диспергирующем смешении происходит измельчение твердых частиц и, соответственно, улучшается однородность их распределения.

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

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

При непрерывном смешении загрузка и разгрузка смесительного оборудования происходят одновременно и непрерывно. Сам процесс перемешивания сопровождается транспортированием смеси в рабочем пространстве смесителя от зоны загрузки к разгрузочному узлу. Наиболее распространены одно-, двух- и многошнековые смесители непрерывного действия. В них компоненты смеси могут вводиться одновременно или последовательно на разных точках трассы транспортирования в рабочих органах этих машин. Требуемое качество смешения достигается за один проход компонентов (цикл) через смеситель.

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

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

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

5.2. Влияние фазовой структуры ПКМ на их свойства

С точки зрения химии поверхности частиц наполнителей, адгезионные характеристики их поверхности и ее смачиваемость, в основном, зависят от величины свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения). Также на способность прилипать влияет наличие функциональных групп и их реакционная способность, т.е. возможность вступать в химическое взаимодействие с компонентами связующего или модификаторами поверхности. Важную роль играют также химическая стойкость наполнителей, теплоемкость, диэлектрическая проницаемость, электрические и оптические свойства и пр.

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

прерывные нити, волокна и ткани образуют вторичную непрерывную фазу, а дисперсные наполнители – вторичную дисперсную фазу.

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

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

5.2.1. Граница раздела

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

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

В некоторых композитах из-за химической реакции между матрицей и волокном на границе раздела появляется отдельная

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

Смачиваемость

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

Смачивание возможно, если вязкость матрицы не слишком высока и при этом уменьшается энергия системы. Рассмотрим изменение свободной энергии при распространении тонкого слоя жидкой матрицы по поверхности подложки. Поскольку известно, что поверхность границ раздела фаз «газ – твердое тело», «газ – жидкость» и «жидкость – твердое тело» обладают удельной свободной энергией $\gamma_{тг}$, $\gamma_{жг}$ и $\gamma_{тж}$ то, в результате растекания жидкой матрицы или другими словами, увеличения площади поверхности пленки жидкости, происходит возрастание энергии из-за формирования новых поверхностей «жидкость – твердое тело» и «газ – жидкость». При создании этих поверхностей энергия возрастает на величину $(\gamma_{тж}dA + \gamma_{жг} dA)$, где A – площадь поверхности. При этом одновременно уменьшается площадь контакта твердой фазы с газом, и энергия уменьшается на величину $\gamma_{тг}dA$. Для самопроизвольного распространения

жидкости по поверхности твердой подложки необходимо, чтобы при этом уменьшалась суммарная энергия. Это условие выполнено, если выполняется неравенство:

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

Деление на dA дает

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

Определим коэффициент смачиваемости следующим образом:

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

Для гарантированного смачивания твердой подложки жидкостью этот коэффициент должен быть положительным. Как следует от уравнения 1, если величина $\gamma_{тг}$ близка или меньше, чем сумма $\gamma_{тж} + \gamma_{жг}$, подложка смачиваться не будет. Таким образом, эпоксидная смола, имеющая $\gamma_{жг} = 0,04$ Дж/м², должна хорошо смачивать окись алюминия ($\gamma_{тг} = 1,1$ Дж/м²) и не должна смачивать полиэтилен ($\gamma_{тг} = 0,03$ Дж/м²).

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



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

На рис. 3 изображена капля жидкости, нанесенная на твердую поверхность. Можно показать, что энергия границы равна поверхностным силам, действующим на пленку жидкости в расчете на единицу длины. Таким образом, размерность энергии (Дж/м²) совпадает с размерностью поверхностных сил (Н/м). В состоянии равновесия сумма горизонтальных компонентов сил равна нулю:

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

где θ – краевой угол смачивания (рис.3). Отсюда получаем:

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

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

5.2.2. Межфазная связь

Если матрица хорошо смачивает волокно, образуется их взаимная связь. Эта связь может иметь различную природу. Более того, одновременно может действовать сразу несколько механизмов образования межфазной связи. Например, связь может иметь механическую, электростатическую или химическую природу; ее механизм может изменяться в течение времени изготовления композита или при его эксплуатации. Например, электростатическая связь может заменяться химической при протекании химических реакций. Тип связи зависит от системы, от степени загрязнения поверхности и наличия поверхностно актив-

ных веществ (так называемых *аннретов*). Теперь обсудим основные особенности различных механизмов адгезионной связи.

(а) Механическая связь

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

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

(б) Электростатическая связь

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

(в) Химическая связь

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

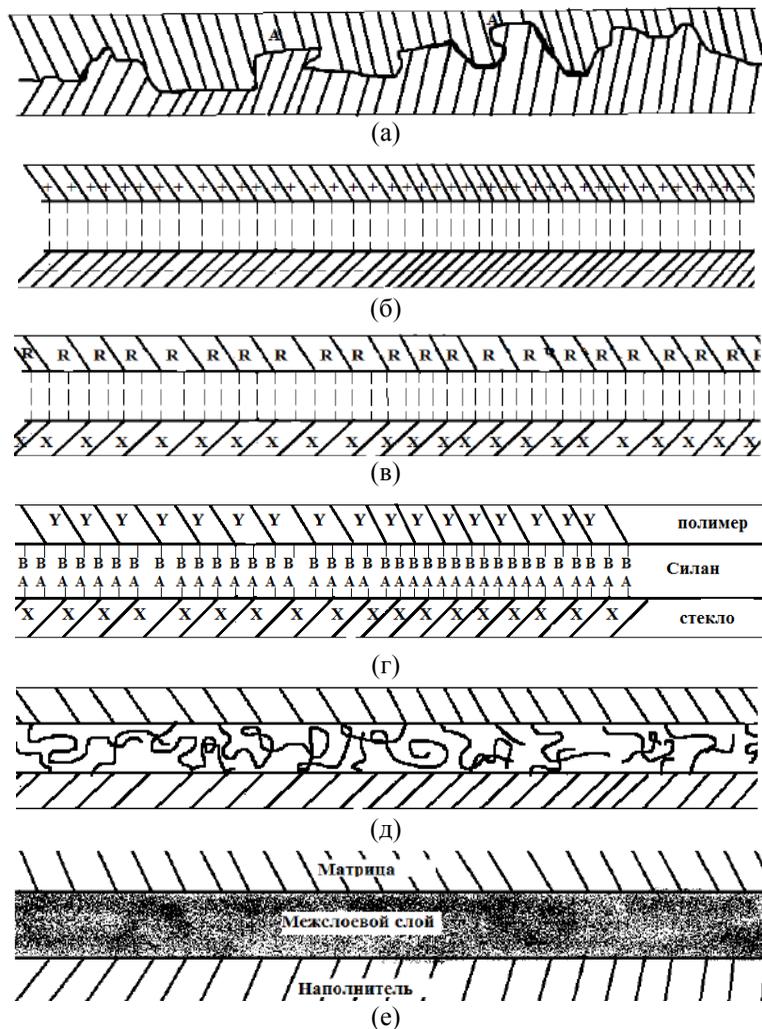


Рис. 4. Схематический рисунок, иллюстрирующий образование межфазной связи, (а) – механическая связь (А – точка зацепления); (б) – электростатическая связь; (в) – химическая связь (R и X представляют совместимые химические группы); (г) – химическая связь, обусловленная силановыми аппретами; (д) – полимерная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

При использовании некоторых аппретов может образоваться химическая связь. Например, силаны обычно используются для улучшения адгезии поверхности стеклянного наполнителя и полимерной матрицы. При этом с одной стороны (А) наблюдается образование водородных связей между оксидными силанольными группами на поверхности стекла и частично гидролизованым силаном (аппретом), а на другом конце (В) аппрет реагирует с совместимыми группами молекул полимерной матрицы (рис. 4, г).

(д) Диффузионная связь

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

Для металлических и керамических систем интердиффузия компонентов может образовывать новую фазу различного состава и структуры (рис. 4, е). Межфазный слой может иметь механические свойства, отличные от свойств матрицы и наполнителя, и влиять на характеристики границы раздела. В композитах на основе металлических матриц интердиффузный слой часто хрупок и имеет примерно стехиометрический состав АВ, А₂В, А₃В, например, CuAl₂.

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

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

5.3. Виды и способы пластификации ПКМ

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

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

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

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

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

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

Наиболее распространенные пластификаторы – сложные эфиры фталевой кислоты (фталаты составляют ~ 80% всего объема выпускаемых в промышленности пластификаторов), алифатические дикарбоновые кислоты, фосфаты и низкомолекулярные полиэфиры. Применяют также хлорированные парафины, кремнийорганические жидкости, эпоксирированное соевое масло, парафины, продукты лесохимического производства и др. В промышленности широко используют фталаты и среди них ди(2-этилгексил)фталат, который применяют для пластификации ПВХ и эфиров целлюлозы. По свойствам к нему близки фталаты синтетических высших жирных спиртов фракций C₆-C₁₀, C₇-C₉, C₈-C₁₀ нормального строения, а также изооктилового, изононилового и изодецилового спиртов; низкая летучесть последних трех пластификаторов позволяет использовать их для производства теплостойких композиций. Более высокая теплостойкость достигается при применении в качестве пластификаторов эфиров тримеллитовой и пиромеллитовой кислот [7].

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

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

5.3.1. Виды пластификации

Пластификатор с полимером может смешиваться в неограниченном (хорошо совмещается) и ограниченном (плохо совмещается) количествах. Хорошо совместимый пластификатор распределяется в полимере на молекулярном уровне, образует истинный раствор. Концентрация насыщенного истинного раствора пластификатора в полимере (предел совместимости) зависит от термодинамического сродства компонентов, режимов пластификации, метода переработки и условий эксплуатации. Если количество пластификатора в полимере превышает предел сов-

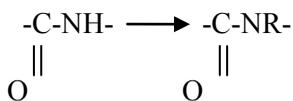
местимости, то избыток пластификатора выделяется в виде капель в пластифицированном полимере при переработке, хранении и эксплуатации. Избыточное количество пластификатора в полимере выполняет роль смазки.

В зависимости от совместимости и распределения пластификатора в полимере различают пластификацию молекулярную (неограниченная смешиваемость полимера с пластификатором) и пластификацию ограниченно совместимыми пластификаторами. При *молекулярной пластификации* в полимер вводятся пластификаторы – низкомолекулярные твердые или жидкие органические соединения с высокой температурой кипения и низким давлением пара, которые экранируют и сольватируют функциональные группы в звеньях полимера и уменьшают межмолекулярное взаимодействие в полимере, снижают потенциальный барьер внутреннего вращения макромолекул, что приводит к увеличению гибкости цепей. В результате этого у полимера снижается температура стеклования, текучести и хрупкости, а также вязкость, прочность, твердость и теплостойкость полимера при одновременном увеличении эластичности, деформации и ударной прочности. В качестве пластификаторов используются сложные эфиры фосфорной, фталевой и адипиновой кислот, хорошо совмещающиеся с полимерами.

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

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

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



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

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

Особое место занимает введение в полимеры *пластификаторов-смазок*. Смазки по своему действию делят на внутренние и внешние. Внутренние смазки следует рассматривать как избыточное количество ограниченно совместимого пластификатора, выделяющееся в виде собственной микрофазы в объеме полимера и улучшающее его текучесть. Внешние (истинные) смазки имеют низкий предел совместимости с полимером (не более 1,5%). Введение внешних смазок практически не изменяет температуру стеклования и комплекс физико-механических свойств полимеров, но облегчает их переработку. В присутствии внешних смазок наблюдается скольжение расплава полимера относительно твердой металлической поверхности по слою смазки, т.е. развивается так называемое пробковое, или стержневое, течение.

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

Смешение пластификатора с полимером протекает по двум механизмам. Во-первых, молекулы пластификатора могут диффундировать в частицы полимерного материала. Данный процесс протекает очень медленно, и степень его завершенности зависит от размеров частиц полимера, то есть от степени его диспергирования. Одновременно происходит капиллярное течение пластификатора, которое протекает заметно быстрее процесса диффузии.

В зависимости от характера распределения молекул пластификатора в полимере и образовавшейся при этом структуры различают молекулярную и структурную пластификацию. Существуют также смешанные виды.

Неограниченное совмещение пластификатора с полимером называется молекулярной пластификацией. При этом молекулы пластификатора распределяются между макромолекулами полимера и уменьшают взаимодействие между ними, что приводит к увеличению подвижности молекулярных цепей и образуемых ими надмолекулярных структур. При этом происходит снижение температуры стеклования полимера, которая зависит от концентрации введенного пластификатора. Изменение температуры текучести незначительно.

Введение в полимер низкомолекулярных веществ, ограниченно совмещающихся или не совмещающихся с ним, называется структурной пластификацией. В этом случае молекулы пластификатора размещаются не среди молекулярных цепей, а на

поверхности надмолекулярных структурных образований, увеличивая их подвижность. При этом также наблюдается изменение механических и термомеханических свойств полимерных материалов, но за счет воздействия пластификатора на границы раздела между относительно крупными элементами надмолекулярной структуры. Эффект взаимодействия молекул пластификатора с активными группами молекулярных цепей значительно слабее межмолекулярного взаимодействия в самом полимере.

Поскольку большинство пластифицируемых полимеров относятся к частично кристаллизующимся, необходимо учитывать влияние степени кристалличности на свойства полимера.

5.3.2. Термодинамический аспект пластификации

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

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

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

Следовательно, параметром совместимости можно считать образование истинного раствора пластификатора в полимере.

Самопроизвольное набухание полимера в пластификаторе свидетельствует о протекании молекулярного диспергирования за счет термодинамического сродства пластификатора к полимеру. Если термодинамическое сродство отсутствует, то пластификатор самопроизвольно не проникает в полимер и набухания не происходит. Однако приложение механической энергии, например, принудительное смешение на вальцах или в экструдере может привести к коллоидному диспергированию пластификатора в полимере. При этом, образующаяся эмульсия является термодинамически и агрегативно неустойчивой системой, взаимодействие между полимером и пластификатором отсутствует, и поэтому система расслаивается, что проявляется в выпотевании пластификатора. На поверхности пластифицированного полимера наблюдается образование жирного налета или капель. Присутствие микроскопических капель пластификатора в прозрачных полимерных пленках может привести к ее помутнению, поскольку капли пластификатора являются в данном случае центрами рассеяния света. Под влиянием температуры, давления механических напряжений и т.д. может происходить выпотевание пластификатора. При создании промышленных рецептур пластифицированных полимеров часто используют пластификаторы, ограниченно совместимые с полимером, часто в смесях друг с другом. Однако также применяют как хорошо растворимые с полимером пластификаторы.

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

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

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

Сопоставление значений параметров растворимости полимеров и пластификаторов позволяет в ряде случаев выбрать для полимера хороший (совместимый) пластификатор. Так, ПВХ ($\delta = 9,7$) хорошо пластифицируется диоктилфталатом ($\delta = 8,91$),

дибутилфталатом ($\delta = 9,4$), диоктилсебацнатом ($\delta = 8,7$); ацетат целлюлозы ($\delta = 10,9$) – диметилфталатом ($\delta = 10,5$); полиамиды ($\delta = 13,6$) – производными сульфонида ($\delta = 11,0$); акриловые полимеры ($\delta = 9,2$) – дибутилфталатом ($\delta = 9,4$).

Совместимость пластификатора с полимером ухудшается при увеличении их молекулярных масс.

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

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

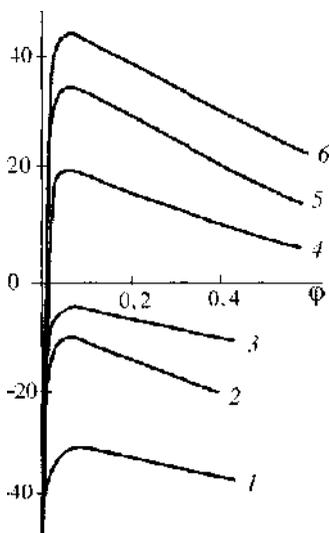


Рис. 5. Фазовые диаграммы систем полистирол – фталаты: 1 – диметилфталат; 2 – диоутилфталат; 3 – дигексилфталат; 4 – диоктилфталат; 5 – динонилфталат; 6 – дидецилфталат [9]

Это диаграммы с верхней критической температурой растворения (ВКТР) для системы полистирол – фталаты. При температурах $T > T_{кр}$ при любом составе смеси полимер и пластификатор образуют однофазный устойчивый раствор. При температурах $T < T_{кр}$ в определенной области составов смесь распадается на две фазы, одна из которых представляет собой практически чистый пластификатор, другая – концентрированный раствор полимера в пластификаторе. С увеличением молекулярной массы, ван-дер-ваальсова объема пластификаторов, т.е. по мере перехода от метилового к дециловому эфиру фталевой кислоты, ВКТР возрастает от -28°C до 56°C . Низшие фталаты совмещаются с полистиролом в очень широком диапазоне температур, высшие – в значительно более узком. ВКТР для диметилфталата равна -28°C , что ниже температуры эксплуатации полимерных изделий, и любые количества пластификатора совместимы с полимером; для дидецилфталата ВКТР выше температуры эксплуатации (56°C), и количество вводимого пластификатора ограничено температурой работы изделий.

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

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

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

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

При кристаллизации полимера пластификатор вытесняется из кристаллических областей и концентрируется в аморфной

части. Общее количество пластификатора, рассчитанное на весь объем полимера, может превысить его предел совместимости с аморфной частью и тогда избыток пластификатора выделится в виде собственной фазы.

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

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

Фазовые диаграммы имеют большое практическое значение, т.к. позволяют при любой температуре и любом составе смеси определить, будет ли образовываться устойчивая система или произойдет фазовое разделение. Разделение может проявиться через «выпотевание» капель пластификатора на поверхности полимера, помутнение материала. А если пластификатор кристаллизующийся, то и в его выкристаллизации и разрушении материала.

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

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

В настоящее время отсутствует единый подход к объяснению экстремальной зависимости прочности полимера от содер-

жания в нем пластификатора. Наиболее аргументированным следует признать подход, основанный на предположении о возникновении упорядоченности в полимере при введении небольших количеств пластификатора, что и вызывает повышение жесткости полимера. Дальнейшее увеличение количества пластификатора не приводит к упорядочению структуры полимера: жесткость полимера уменьшается, прочность снижается. Существенное влияние на механические свойства пластифицированных полимеров оказывает механизм пластификации – характер распределения молекул пластификатора между макромолекулами полимера.

5.3.3. Механизмы и эффективность пластифицирующего действия

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

Вследствие уменьшения межмолекулярного взаимодействия повышается кинетическая гибкость цепей полимера, увеличивается свободный объем. В результате снижается температура стеклования полимера, расширяются области высокоэластического состояния, эластичность (способность к большим обратимым деформациям) сохраняется при более низких температурах, падают прочность материала и модуль упругости.

Первое теоретическое рассмотрение процесса молекулярной пластификации было проведено Журковым. Он рассматривал

5. Теоретические основы получения ПКМ

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

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

где ΔT_c – разность между T_c пластифицированного и непластифицированного полимера, характеризующая эффективность пластифицирующего действия,

k – коэффициент пропорциональности, n – число молей пластификатора.

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

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

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

где k – коэффициент пропорциональности, φ – объемная доля пластификатора.

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

В том случае, когда пластификатор термодинамически не совместим с полимером (на фазовой диаграмме наблюдается очень узкая область совместимости или ее нет совсем при реальных температурах), то пластификация называется структурной, и механизм пластифицирующего действия иной. Молекулы пластификатора, имеющие малое сродство к полимеру, не проникают в межмолекулярное пространство, а попадают только в межструктурное пространство. Причем это не надмолекулярные структуры, имеющие флуктуационный характер (ассоциаты), а макроскопические структурные единицы, например, отдельные кристаллические области. В таком случае молекулы пластификатора адсорбируются на межструктурной поверхности раздела, образуя мономолекулярные слои, играющие роль своеобразной «смазки» между структурными элементами.

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

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

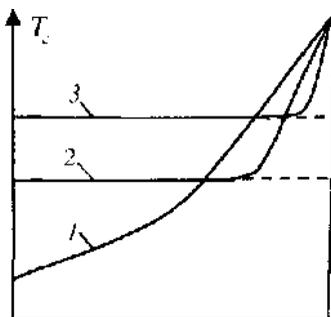


Рис. 6. Изменение T_c при молекулярной (1) и структурной (2,3) пластификации [9]

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

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

Так, влияние природы полимера проявляется следующим образом: чем более жесткая цепь полимера, тем эффективность пластификатора (ΔT_c) больше. У полимеров с высокой жесткостью цепей (например, производные целлюлозы), температура стеклования которых лежит в области очень высоких температур и даже выше температуры термического разложения, введение 30 – 40% масс. пластификатора может привести к снижению T_c на 100 – 120°C. В то же время у каучуков – гибкоцепных полимеров, T_c которых и так низка (до – 70°C), введение пластификатора может привести лишь к небольшому снижению T_c на 10 – 20°C.

В качестве критериев эффективности наиболее часто используют снижение температуры стеклования T_c и текучести T_T полимера, его динамического модуля упругости и вязкости (5 из Кулезнева). T_c полимеров позволяет расширить температурную

область высокоэластического состояния полимеров (полимер сохраняет эластичность при более низких температурах) и повысить морозостойкость. Уменьшение вязкости и T_T полимерных расплавов улучшает перерабатываемость. О влиянии пластификаторов на температуры стеклования и текучести полимеров можно судить по термомеханическим кривым.

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

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

очевидно не должен растворяться в воде; к нитроглицерину – пластификатору нитрата целлюлозы в составах баллистических порохов – предъявляются не только требования по снижению T_c композиций, но и энергетические требования.

Существует ряд способов введения пластификаторов в полимер:

- Растворение полимера в растворе пластификатора (изготовление искусственной кожи, лакокрасочных материалов, полимерных пленок);
- Сорбция пластификатора из эмульсий или растворов полимером или полимерным материалом (пластификация производных целлюлозы, полиамидов);
- Добавление пластификатора к мономерам перед их полимеризацией или поликонденсацией (пластификация полиэфиров);
- Введение пластификатора в эмульсию полимера перед его переработкой (пластификация поливинилхлорида);
- Непосредственная переработка полимера с пластификатором (производство пластизолой).

В зависимости от способа введения пластификатора существенно изменяются его свойства.

Контрольные вопросы:

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

6

ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС

Знание технологических свойств пластмасс позволяет осуществлять выбор метода их переработки. К технологическим свойствам пластмасс относят: текучесть, влажность, время отверждения, дисперсность, усадку, таблетуемость, объемные характеристики [16].

Характер течения полимеров отличается от текучести низкомолекулярных жидкостей из-за своего цепного молекулярного строения и большой молекулярной массы. Под текучестью понимают перемещение макромолекул в состоянии расплава относительно друг друга. Рассмотрим некоторые практические методы определения текучести полимеров.

Методы определения текучести термопластов

Показатель текучести расплава (ПТР). Замер ПТР стандартизирован в соответствии с *DIN ISO 1133* (Deutsches Institut für Normung – Институт стандартизации Германии) (ГОСТ Н 645) и может быть осуществлен почти для всех неармированных термопластичных полимеров. Испытание проводится в момент выбора способа переработки материалов и при контроле поступающего сырья. Изготовители сырья предоставляют необходимые данные, касающиеся максимально допустимых значений деформации. Это важно в работе с полимерами, требующими обязательной предварительной сушки. ПТР позволяет оценить соответствие материала стандартам качества. ПТР характеризует способность полимерного материала к вязкому течению при выдавливании его под давлением определенного груза при заданной температуре в течение 10 мин через стандартное сопло. На-

пример, для переработки материала методом литья под давлением его текучесть должна быть равна 1,2 – 3 г/10 мин, для нанесения покрытий текучесть полимера должна быть 7 г/10 мин.

Текучесть по спирали. Данный тест чаще всего используется на практике как внутрипроизводственный (в том числе и для реактопластов). В основе метода лежит такой же принцип: чем большая масса вытекает за определенный период времени, тем лучше текучесть материала, и тем меньше средняя молекулярная масса полимера.

Методы определения текучести реактопластов

Из-за особенностей строения характер течения реактопластов отличается от текучести термопластов. При этом, при отверждении реактопластов наблюдается протекание следующих процессов:

- происходит снижение вязкости за счет освобождающейся теплоты химической реакции;
- происходит увеличение вязкости за счет начинающегося процесса сшивки полимера.

Поскольку одновременно измерить обе реакции не возможно, используется два метода измерения.

Текучесть по Рашигу. В этом методе таблетированный терморезистивный материал расплавляют в нагреваемой камере, в результате чего он затекает в конический канал измерительного прибора. О текучести материала в данном методе судят по длине образующегося после отверждения стержня.

Определение текучести в пластометре. Метод заключается в измерении в течение определенного времени крутящего момента формовочной массы во время ее прессования и отверждения в нагреваемом пластометре. Тест проводят по ГОСТу 15882.

Содержание влаги и летучих веществ при хранении в открытой таре возрастает из-за гигроскопичности пресс-порошков и полимеров или конденсации влаги на поверхности. Допустимое количество влаги для реактопластов составляет 2,5 – 3,5%, а для термопластов – 0,01 – 0,001%. В полимерах может содержаться определенное количество остаточного мономера или низкокипящих пластификаторов, которые определяют со-

держание летучих веществ в них и при переработке, которые могут переходить в газообразное состояние.

Гранулометрический состав оценивается размерами частиц и их однородностью, определяет производительность при подаче материала из бункера в зоны нагрева, равномерность нагрева материала при формовании, что в результате позволяет избежать вздутия и неровности поверхности изделия.

В результате увеличения *молекулярной массы* полимера до определенного значения улучшаются механические свойства материала, а значит, и его эксплуатационные характеристики. Рост температуры плавления термопластов улучшает их химическую стойкость, но при этом понижается текучесть расплавов, которая имеет существенное значение для процессов переработки. Например, сверхвысокомолекулярный полиэтилен уже не может быть переработан литьем под давлением или экструзией, а только прессованием или спеканием.

Полимерное сырье, предназначенное для переработки, необходимо дозировать, и в зависимости от величины его **сыпучести** выбирается объемное или весовое дозирование. Если материал обладает хорошей сыпучестью, то применяется объемная дозировка, однако весовая дозировка обеспечивает большую точность в процессе работы. **Удельный объем** – величина, определяемая отношением объема материала к его массе. От этого показателя зависят величина загрузочной камеры прессформы, бункера и некоторые размеры оборудования. Например, при переработке пресспорошков с большим удельным объемом из-за их плохой теплопроводности уменьшается производительность. **Насыпная плотность** – величина обратная удельному объему и обозначает вес брутто полимера г/см^3 . Если при этом масса испытывает нагрузку, получается **плотность заполнения**. Под **степенью уплотнения**, характерной для реактопластов, понимают отношение кажущегося удельного веса к насыпной плотности формовочной массы. **Таблетированность** – это возможность спрессовывания прессматериала под действием внешних сил и сохранения полученной формы после снятия этих сил.

Усадка характеризует изменение размеров изделия при формовании и эксплуатации. Усадка изделий из реактопластов зави-

сит от нескольких параметров. На нее влияют способ формования изделия и вид реакции сшивания: полимеризация или поликонденсация. Причем последняя сопровождается выделением побочного продукта – воды, которая под действием высокой температуры испаряется. Поскольку процесс усадки протекает во времени, то большее время выдержки способствует более полному протеканию химической реакции, и, в результате, усадка изделия после извлечения из формы меньше. Однако при достижении определенного времени выдержки дальнейшее его увеличение не влияет на усадку. Увеличение температуры прямо пропорционально увеличению усадки. Усадка после обработки также зависит от влажности прессматериала и времени предварительного нагрева: с увеличением влажности усадка увеличивается, а с увеличением времени предварительного нагрева – уменьшается.

Особенностью изделий из полимеров является их усадка в процессе охлаждения до комнатной температуры. Усадка полимера в различных направлениях по отношению к направлению течения для термо- и рекатопластов различна, т.е. полимеры имеют анизотропию усадки. Усадка термопластов больше усадки реактопластов. У термопластов данное явление связано с уменьшением их плотности при остывании и переходе из пластического состояния в твердое.

Рассмотрим усадку на примере процесса переработки литье под давлением. Существует два вида усадки: технологическая и последующая (эксплуатационная) усадка полимера.

Технологическая усадка (VS) заключается в разнице между размером формы при комнатной температуре и размером остывшего готового изделия (в соответствии с *DIN 16901* спустя 16 часов после изготовления) (рис. 7).

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

Характер усадки изделий, как правило, является анизотропным из-за наличия ориентации и внутренних напряжений в формируемом изделии. В последствии это может привести к перекосу готовой продукции.

Эксплуатационная усадка (GS). Усадка зависит не только от вида полимера, но и от таких факторов как конструкция формы,

технологические параметры формования. К технологической усадке при продолжительном хранении изделий и их последующем нагреве добавляется еще и эксплуатационная. Вместе эти два типа усадки дают общую усадку (GS). (рис.7).

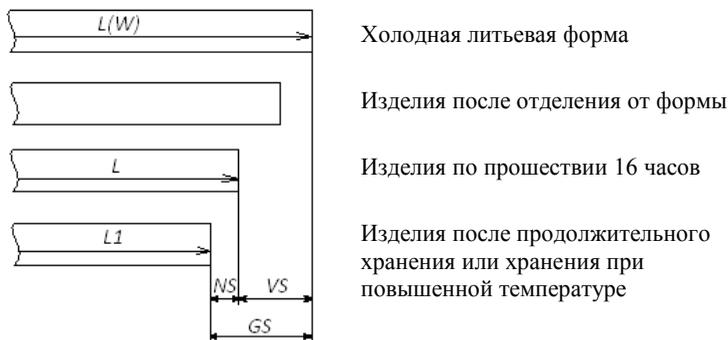


Рис. 7. Схематическое изображение технологической, эксплуатационной и общей усадок [15]

Вне зависимости от вида полимера, на усадку и перекося (коробление) изделия воздействуют такие факторы как:

Температура литевой формы. Увеличение температуры формы приводит к росту технологической усадки изделия, в то время, как его эксплуатационная усадка в значительной степени сокращается (рис. 8). В связи с этим, прецизионные литые изделия необходимо изготавливать при максимально возможных высоких температурах для того, что бы размеры изделия оставались стабильными долгое время. Учитывая влияние температуры литевой формы на изменение размеров изделия, при конструировании формы необходимо учитывать более высокую технологическую усадку.

Давление. Выдержка формуемого изделия под давлением позволяет сократить усадку с 15 – 20% до 0 – 3%. В связи с чем литник, как правило, конструируют таким образом, чтобы подпитка продолжалась до тех пор, пока хотя бы один из участков изделия сохраняет свою пластичность. Увеличение давления способствует снижению общей усадки.

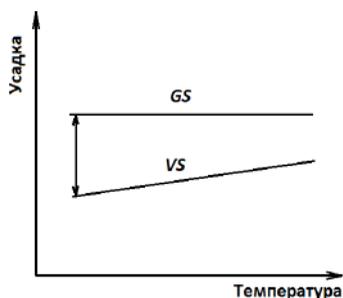


Рис. 8. Усадка как функция температуры формы [15]

Длина пути течения. Увеличением длины канала (или пути течения) снижает давление внутри формы, что приводит к росту технологической усадки. В связи с этим на участке изделия, наиболее удаленном от впускного литника, технологическая усадка больше, а эксплуатационная усадка практически не изменяется (рис. 9).

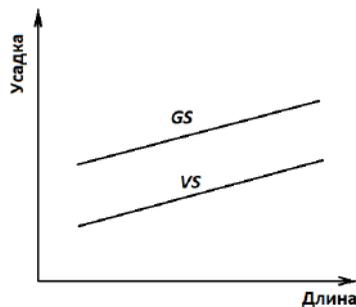


Рис. 9. Зависимость усадки от длины литникового канала (постоянное сечение потока) [15]

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

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

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

Ориентации. При переработке полимеров (особенно термопластов) происходит ориентация макромолекул в направлении течения материала. Такая ориентация молекул при охлаждении фиксируются. Чем быстрее происходит охлаждение, тем труднее исключить (релаксировать) такую ориентацию. Кроме этого, в изделии возрастают внутренние напряжения и появляется структурная неоднородность.

В случае наличия перепадов температуры по длине и сечению деталей возможно возникновение еще большей структурной неоднородности и появление дополнительных напряжений. Поскольку в этом случае происходит охлаждение изделия с различной скоростью, кристаллизация, релаксация и отверждение с различной степенью.

Неравномерное протекание вышперечисленных процессов приводит к неоднородности свойств материала и, как результат, к возникновению брака (получаются изделия с нестабильными физическими свойствами, размерами, возникает коробление, растрескивание). Для снижения неоднородности молекулярной структуры и внутренних напряжений возможно применение дополнительной термической обработки готового изделия. Однако, это может также стать причиной перекося изделия. Более эффективно использование методов направленного регулирования структур в процессах переработки. Для этих целей в полимер вводят добавки, оказывающие влияние на процессы образования надмолекулярных структур и способствующие получению материалов с желаемой структурой.

При заполнении формующей полости расплавом полимера происходит вытягивание в направлении течения расплава.

После остывания изделия при последующем воздействии на него теплом ориентированные макромолекулы возвращаются в исходное положение, в котором они находились до ориентации.

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

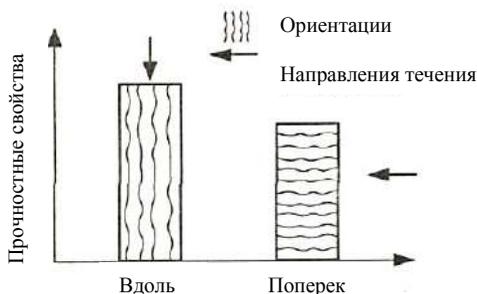


Рис. 10. Зависимость прочностных свойств от ориентации [15]

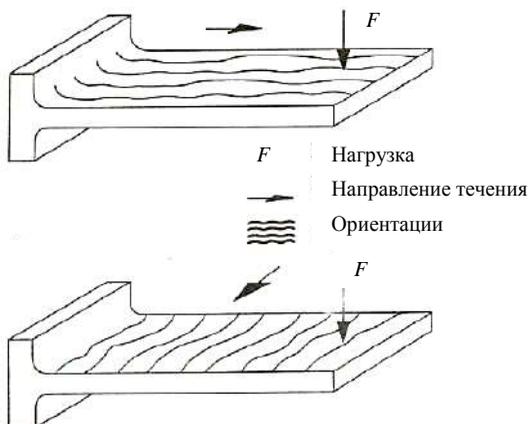


Рис. 11. Влияние ориентации при механической нагрузке [15]

Контрольные вопросы:

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

7

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПКМ

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

Конкретные характеристики полимера определяют, нужно ли его компаундировать и что конкретно следует ввести для создания необходимого композиционного материала на основе данного полимера. Свойства полученного материала сами по себе не могут определить метод, которым его следует перерабатывать. Выбор метода может быть сделан лишь при учете наряду со свойствами материала, также и того, какое конкретное изделие нужно получить. Таким образом, технологическая последовательность выбора полимер – материал – метод формования – изделие имеет и обратную связь, позволяющую определить правильность каждой стадии выбора именно сравнением с уровнем достигнутого качества изделия [10,"11,"12].

7.1. Технология процесса смешения

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

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

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

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

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

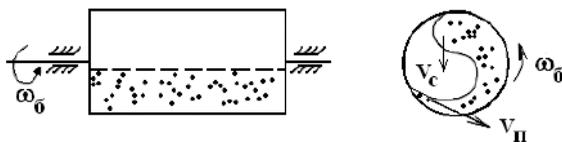


Рис. 12. Схема смешения сыпучих компонентов во вращающемся барабане мешалки

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

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

7. Технология получения ПКМ

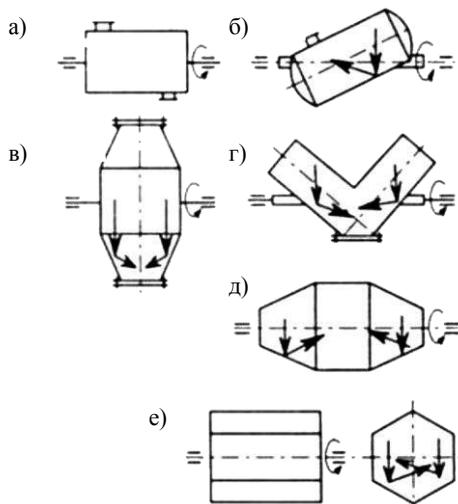


Рис. 13. Схемы барабанных смесителей без перемешивающих устройств

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

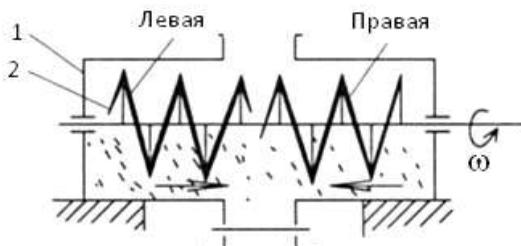


Рис. 14. Схема смесителя с неподвижным барабаном (1) и вращающейся гребковой спиралью (2) с правой и левой винтовой линией

Смешение компонентов полимерных материалов в вязкотекучем состоянии осуществляется в смесителях, конструкция которых реализует требуемый режим перемешивания, а именно турбулентный или ламинарный. Известно, что характер течения определяется числом Рейнольдса (Re). Ламинарный режим определяется интервалом $Re = 1-10$, переходная область – $10 < Re < 10^3$, область устойчивой турбулентности – $Re > 10^3$.

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

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

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

Вязкотекучие пастообразные смеси готовят в лопастных смесителях. Применительно к полимерным системам качество длительность процесса существенно зависит от скоростных параметров смешения, конфигурации лопастей, температуры в рабочей камере, направления вращения лопастей. Схематическое устройство двухлопастного смесителя для вязких полимерных смесей представлено на рис. 16, а. В массивном корпусе 1 вращаются однонаправленно или встречно две лопасти 2. В перемешиваемой среде они создают интенсивное турбулентное движение. В зазоре между лопастью и корпусом (рис. 16, б) ха-

7. Технология получения ПКМ

рактический характер движения среды ламинарный, причем по толщине зазора h окружная скорость изменяется от $v = \omega \cdot r$ (r – радиус лопасти) до нуля. Таким образом, в зазоре на перемешиваемую среду действует напряжение сдвига (τ), численное значение которого составляет $\tau = \eta \cdot v/h$ где η – вязкость смеси.

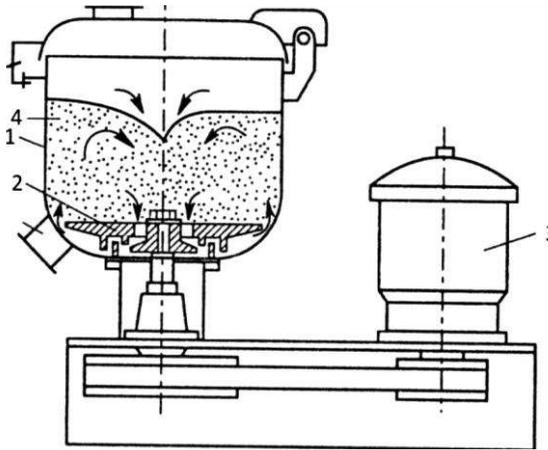


Рис. 15. Схема одностадийного скоростного смесителя

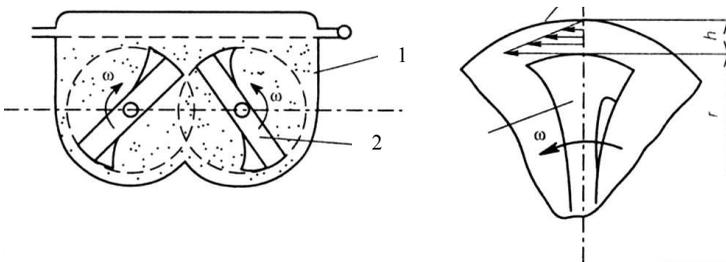


Рис. 16. Схема 2 – лопастного смесителя: 1 – корпус; 2 – лопасть

Высоковязкие (ныне утратившие текучесть) полимерные материалы подвергаются смешению в замкнутых рабочих объемах при одновременном воздействии давления и нагрева. Сме-

шение расплавов полимеров протекает, как правило, при ламинарном режиме или в условиях слаборазвитой турбулентности ($Re = 10-20$). Расплавы наполненных полимеров, то есть полимерных материалов, характеризуются числом Рейнольдса $Re = 1$. Их течение происходит в ламинарном режиме.

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

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

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

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

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

Вальцевание осуществляется в зазоре между двумя вращающимися навстречу друг другу цилиндрическими валками 1 и 2 (рис. 17). Смесь 3 загружается в рабочее пространство валков и под действием силы трения об их поверхность затягивается в клиповый рабочий зазор. В части материала, находящейся над зазором, возникает циркуляционное движение, способствующее

гомогенизации смеси. Если угловые скорости одинаковых по диаметру валков равны, то траектории циркуляционных потоков симметричны. Для интенсификации процесса изменяют соотношение частоты вращения валков. При $\omega_2 > \omega_1$ эпюра циркуляционных потоков смещается в сторону тихоходного валка (ω_1). Эпюра скоростей потока в зазоре по оси O_1O_2 становится неравновесной, причем $v_2 > v_1$. Это приводит к появлению в вальцуемом материале сдвиговых напряжений, способствующих ускоренной гомогенизации смеси. Отношение v_{MAX}/v_{MIN} называется фрикцией (f). Ее значение может изменяться в интервале $f = 1 - 6$.

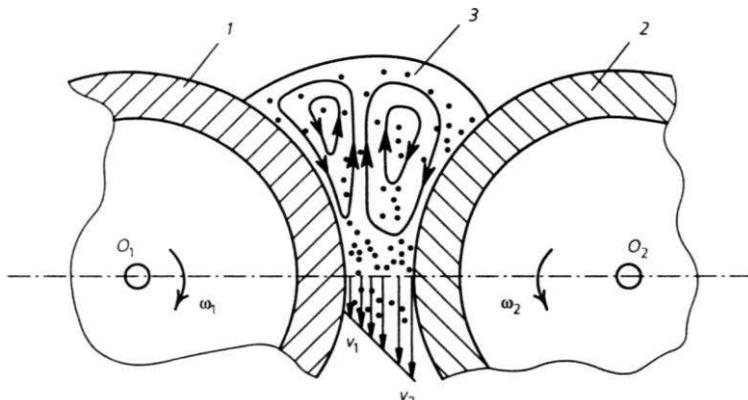


Рис. 17. Схема движения полимерного материала 3 в зазоре между валками 1 и 2 вальцов

Смешение на вальцах может происходить по периодическому или непрерывному способу.

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

Таким образом, качество смешения зависит от конструкции смесителя, скорости вращения мешалки и времени смешения.

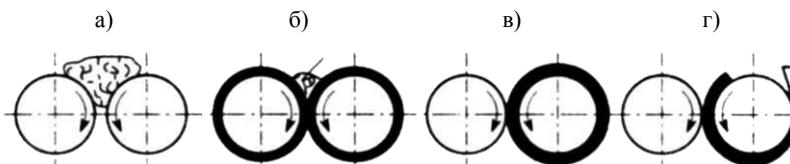


Рис. 18. Схема смешения вальцеванием периодическим способом:
а – загрузка; б – вальцевание; в – конец вальцевания;
г – срезание массы

В свою очередь, выбор конструкции мешалок зависит от вязкости исходного жидкого компонента и наполненной композиции.

7.2. Измельчение и гранулирование

Для удобства переработки полимерного сырья (равномерность дозирования, ускорение расплавления и т.д.), увеличения его удельной поверхности, лучшего распределения добавок в процессе смешения, улучшения условий сушки и, как результат, улучшения качества готового изделия, а также для подготовки к вторичной переработке применяют метод измельчения. Кроме того, измельчение, способствует и так далее. Поскольку при этом получают зерна различные по размеру, то для исключения проблем в процессе дальнейшей переработки материала вводят стадию просеивания, т.е. отделение крупной фракции материала от мелкой.

В зависимости от типа вещества при измельчении могут быть использованы различные технологические установки. Наиболее распространенными считаются такие измельчающие машины, как валковая дробилка, молотковая дробилка, бегуны, дисковая ударно-отражательная мельница, ножевая дробилка, стержневая мельница и вальцовая мельница [15].

Хрупкие материалы как правило измельчают на дробилках, мельницы используются для более тонкого дробления. Выбор метода и оборудования зависит от состояния материала и его зернистости. Механизм воздействия на материал в измельчаю-

щих машинах различен: при использовании валковой дробилки измельчение достигается за счет давления, в ножевой дробилке – посредством среза, а в стержневой мельнице – за счет ударного действия и трения.

Наиболее часто используемым измельчителем на предприятиях является ножевая дробилка, она часто используется для измельчения возвратных технологических отходов. Конструкция дробилки представлена на рис. 19. В жестком литом корпусе закреплены четыре неподвижных ножа, а днище выполнено в виде сита.

Процесс измельчения заключается в загрузке материала через верхнюю открытую шахту, откуда далее он захватывается вращающимися с помощью ротора ножами и разрезается, попадая в зазор между ними и неподвижными ножами, закрепленными в корпусе. Измельченные до необходимого размера частицы далее проходят через ячейки установленного в днище сита. Скорость ножей ротора составляет приблизительно от 12 до 14 м/с. Зазор между ножами, как правило, регулируется в диапазоне от 0,25 до 0,5 мм. Различные варианты ножевых дробилок могут обладать производительностью от 10 до 2500 кг/ч.

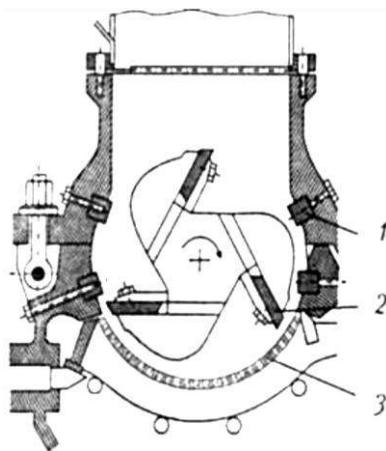


Рис. 19. Ножевая дробилка: 1 – неподвижный нож; 2 – подвижный нож; 3 – сито [15]

Другим способом измельчения полимерной массы является получение гранулята горячей резкой и холодным гранулированием. При использовании метода горячей резки применяют экструдер с многоканальной головкой. Пластифицированная полимерная масса, выходя из многоканальной головки, нарезается вращающимся перед головкой ротационным ножом на мелкие гранулы, которые затем отбрасываются за счет центробежной силы. Для охлаждения гранулята в закрытый корпус, где расположены формующая головка и нож, вдувается холодный воздух или устанавливается специальное кольцо, создающее водяной туман. Поскольку частицы после среза еще достаточно горячие, то гранулят имеет форму шарика или линзы. Получение гранулята цилиндрической формы возможно, если выходящие из головки прутки (стренги) отдельно друг от друга протянуть через ванну тянущим устройством с холодной водой, охладить и нарезать на гранулы длиной в 2-3 мм. Такой метод получил название *холодное гранулирование*. Для сильно прилипающих в расплавленном виде термопластов (ПЭВД) горячая резка может быть проведена под водой. После завершения этого процесса гранулы сушатся и засыпаются в мешки и отправляются на хранение.

7.3. Технология введения наполнителя

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

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

Дисперсные и коротковолокнистые наполнители, как правило, вводят в полимер путем смешения в смесителях различного

7. Технология получения ПКМ

типа; длинноволокнистые наполнители, непрерывные волокна, листовые и объемные наполнители сочетают с полимерами методами пропитки, промазки, напыления и распыления.

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

Полимерные растворы, эмульсии, мономеры и олигомеры вязкостью до $2 \cdot 10^3$ Па·с смешивают с дисперсными наполнителями в смесителях периодического действия типа мешалки. Конструкция мешалок зависит от вязкости полимера и наполненной композиции. Мешалки делятся на быстроходные ($\omega = 10$ м/с) и тихоходные ($\omega = 1$ м/с). Быстроходные смесители используются при смешении низковязких жидкостей и компонентов, близких по вязкости и плотности, а тихоходные – для получения качественной смеси при содержании одного из компонентов не более 5%, и если вязкость и плотность компонентов различаются более, чем в 3 раза [16].

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

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

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

полнитель сохраняет свои исходные размеры при смешении. В таблице 4 приведены основные типы смесителей для наполнения полимеров различной вязкости.

Таблица 4

Основные виды смесителей для получения дисперсно-наполненных композиций на основе жидких полимерных систем с различной вязкостью [16]

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

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

Волокнистые и листовые наполнители пропитываются низковязкими полимерным связующими. Пропитка – это процесс проникания (заполнения пор) жидкого полимерного связующего в пористую структуру наполнителя. Пропитка является промежуточной стадией получения полимерных материалов: волокнистых, гетинаксов, текстолитов, слоистых пластиков, препрегов, древесно-слоистых, декоративно-слоистых и объемно-армированных пластиков.

Для пропитки волокнистых, слоистых, нетканых и объемных наполнителей используют мономеры, олигомеры, форполимеры, растворы, дисперсии, эмульсии, расплавы полимеров и

7. Технология получения ПКМ

каучуков. Применяемые на практике пропиточные составы включают наряду с полимером отвердители, растворители, разбавители, ПАВ, красители и другие вещества.

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

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

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

Качество пропитки определяется глубиной проникания связующего, заполнением пор, равномерностью распределения полимера и его содержанием. Так, при производстве электроизоляционных слоистых пластиков все поры наполнителя должны быть полностью заполнены полимером, а при создании искусственной кожи заполнение пор должно происходить не полностью, чтобы обеспечить паро- и газопроницаемость материала. Полимер на ткань, волокна, бумагу можно наносить методом промазки (вручную кистью) или напылением (распылением) с последующей выкладкой пропитанного наполнителя в формы и пневмоформованием крупногабаритных изделий сложной конфигурации. Различная укладка слоев пропитанной ткани позволяет управлять параметрами структуры и свойствами слоистых пластиков. Меняя схему армирования, удается получить изотропные и анизотропные листовые материалы и изделия.

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

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

7.4. Технология пластификации

Существует несколько основных способов введения пластификаторов в полимеры: растворение полимера в жидком пластификаторе (производство пленок, искусственной кожи, покрытий); сорбция пластификатора полимером (производство материалов на основе ПВХ, ПА, целлюлозы); добавление пластификатора к мономерам (олигомерам) перед их полимеризацией или поликонденсацией (пластификация реактопластов); введение пластификатора в эмульсию полимера перед его переработкой (производство ПВХ-пластиков); непосредственная переработка полимера с пластификатором (производство изделий из целлюлозы, пластизолой); смешение порошкообразных полимеров и пластификаторов (производство труб, листов из ПВХ).

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

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

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

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

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

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

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

Механизм желатинизации состоит в следующем. При повышении температуры пластификатор медленно проникает в частицы полимера, которые увеличиваются в размере. Агломераты распадаются на первичные частицы. В зависимости от прочнос-

7. Технология получения ПКМ

ти агломератов распад может начаться при комнатной или повышенной температуре. Во время начальной стадии, которая называется преджелатинизацией, при температуре 80 – 100°C происходит резкое увеличение вязкости пластизоля, свободный пластификатор исчезает, а набухшие гранулы полимера соприкасаются. Материал при этом становится однородным, но изделия из него не обладают достаточными физико-механическими характеристиками. Процесс желатинизации считается законченным лишь тогда, когда пластификатор равномерно распределится в поливинилхлориде и пластизоль превратится в совершенно однородное тело. В этом случае происходит образование пластифицированного поливинилхлорида. В зависимости от конкретных требований пластизоли могут быть изготовлены с высокой или низкой жизнеспособностью. Пластизоли с высокой жизнеспособностью (4 – 6 мес.) в технике иногда называют товарными, или специальными. Их можно транспортировать на большие расстояния и затем перерабатывать распылением, окуриванием, ротационным формованием и другими методами. Пластизоли с жизнеспособностью 2 – 6 недель называют техническими. Их перерабатывают на месте изготовления, преимущественно в искусственную кожу. Материалы с оптимальными жизнеспособностью и способностью к желатинизации производят из поливинилхлорида с молекулярной массой 15 000 – 180 000. Наличие в полимере низкомолекулярных фракций или глобул диаметром менее 1 мкм и повышение температуры хранения выше 25°C снижают жизнеспособность пластизоля.

Существует два способа производства пластизолов: одностадийный и многостадийный. Одностадийный процесс осуществляют в турбосмесителе и вращении мешалки с частотой 800 – 1800 об/мин. Этим способом изготавливают пластизоли из суспензионного поливинилхлорида с индивидуальными глобулярными частицами. Смеситель охлаждается водой, чтобы температура пластизоля не превышала 26 – 28°C. Крупнодисперсные компоненты предварительно измельчают в среде пластификатора на краскотерке. Длительность смешения одной партии 15 – 30 мин. Многостадийный процесс используют при получении пластизоля на основе эмульсионного поливинилхлорида и

комков суспензионного поливинилхлорида. На первой стадии полимер с жидкими компонентами и предварительно перетертыми крупнодисперсными стабилизаторами и пигментами перемешивают в тихоходном смесителе. Гомогенизацию полученной высоковязкой массы осуществляют преимущественно на трехвалковых краскотерках с охлаждаемыми валками. Для созревания пластизоля выдерживают при комнатной температуре в емкости любой конструкции в течение 2 – 24 ч. Для удаления из пластизоля воздуха созревшую массу вакуумируют при перемешивании в планетарных смесителях со съемной чашей.

Переработка пластизолов может осуществляться следующими методами: макание, заливка в формы, ротационное формование, экструзия, распыление, трафаретная печать и шпрингование. Пластизолы низкой или средней вязкости возможно перерабатывать маканием, поскольку они начинают течь при достаточно больших напряжениях сдвига (оставаясь твердыми при малых) и также обладают достаточно высокой жизнеспособностью, т.к. время пребывания пластизоля в ванне может быть продолжительным. Маканием получают перчатки, пипетки, втулки, прокладки и др. Этим методом наносят антикоррозионные легкоснимаемые покрытия на запасные части машин и инструменты.

Пластизолы низкой или средней вязкости, имеющие псевдопластичный или близкий к ньютоновскому характер течения, перерабатывают заливкой в формы: заливка в открытые формы и заливка с выливанием («обратное макание»). Формы для заливки штампуют из алюминия или получают гальваническим методом из слоев серебра, никеля и меди. Заливка в открытые формы осуществляется следующим образом: конвейерная лента с формой проходит вначале заливочную машину, а затем печь и участок охлаждения. Данным способом обычно производят монолитные изделия. Иногда используют закрытые формы, куда пластизол нагнетается под давлением через узкое отверстие.

При методе заливки с выливанием пластизол помещают в предварительно нагретую до 80 – 100°C форму, где его выдерживают до образования пленки в пристенном слое материала. После чего избыток жидкого пластизоля сливают, а форму с

прилипшей к ней пленкой помещают в печь для желатинизации. Готовое изделие после частичного охлаждения удаляют из формы. Метод применяют для изготовления емкостей, сапог и др. полых изделий.

Метод ротационного формования применяется для изготовления емкостей, манекенов, кукол, поплавков и других полых изделий. Технология заключается в загрузке дозированной порции пластизоля в металлическую форму, которую герметично закрывают и приводят во вращение в трех взаимно перпендикулярных плоскостях, одновременно нагревая в печи. После окончания желатинизации пластизоля форму переносят в охлаждающую камеру для охлаждения материала. Затем форму останавливают, открывают и извлекают готовое изделие.

Методом экструзии пластизоля, в основном, производят изоляцию для проводов и эластичные профили. Для этого применяют специальные экструдеры с удлиненным шнеком, снабженным мелкой нарезкой. Температура цилиндра экструдера должна быть около 150°C , а температура на выходе из мундштука – около 180°C . Самопроизвольное вытекание пластизоля из машины предотвращают сеткой, установленной перед мундштуком. Распылением перерабатывают пластизоли с вязкостью, уменьшающейся от 1000 до 11 пз·сек/м (от 10 000 до 110 пз) с ростом скорости сдвига от 0,1 до 150 сек^{-1} . Процесс осуществляют с помощью пневмонасосов со степенью сжатия, например, 24:1 через пистолет безвоздушного распыления. Распыление применяется для нанесения покрытий, защищающих днище кузова автомобиля от коррозии и истирания, а также для изоляции от шума. На этом же оборудовании можно шприцевать пластизол через пистолет в виде жгута на сварные швы для их герметизации. Жгут желатинизируют при $130 - 140^{\circ}\text{C}$. Осуществляют также распыление пластизоля в постоянном электрическом поле высокого напряжения. При таком распылении частицы пластизоля попадают в зону коронирующего отрицательного электрода, приобретают заряд и под действием сил электрического поля осаждаются на противоположно заряженном электроде, роль которого выполняет покрываемое изделие. При этом способе распыления потери материала на рассеивание в воздухе значительно снижаются.

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

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

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

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

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

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

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

7.5. Хранение и транспортировка

Хранение небольшого количества полимерного сырья на предприятиях, перерабатывающих полимеры методами литье под давлением, экструзией или прессованием, как правило, осуществляется в мешках по 25 кг, уложенных в штабеля, исключительно в сухих помещениях. Мешки следует переносить в производственные помещения за один-два дня до начала переработки – это позволит избежать поглощения влаги гранулятом [16].

При необходимости переработки большого количества полимерного гранулята производители пластмасс поставляют его на переработку в четырех или восьмиугольных картонных контейнерах, покрытых полиэтиленовой пленкой и вмещающих до 1000 кг сырья. Некоторые полимеры, например, поликарбонат (ПК) и полиамид (ПА), полиметилметакрилат (ПММА) перед началом переработки нуждаются в сушке, поскольку в противном случае значительно ухудшаются прочностные свойства и внешний вид изделий из-за образующихся на них полос и пузырьков, появляется брак.

Сушку возможно проводить в сушильном шкафу на металлических пластинах, засыпая материал слоем до 3 см и при температуре нагрева 110 – 120°C, либо в сушилках с подачей сухого воздуха (рис. 20), как правило, в настоящее время их встраивают в пневмотранспортирующие установки. Выделяющаяся в систему в результате сушки полимерного гранулята влага выводится из нее с помощью теплого сухого воздуха. Он циркулирует в системе до тех пор, пока не будет достигнута необходимая остаточная влажность гранулята. Образовавшийся влажный воздух избавляется от влаги в осушителе. Система переключения от одного осушителя к другому работает автоматически в непрерывном режиме, переключаясь на другой более влажный резервуар при достаточном осушении насыщенного влагой воздуха [16].

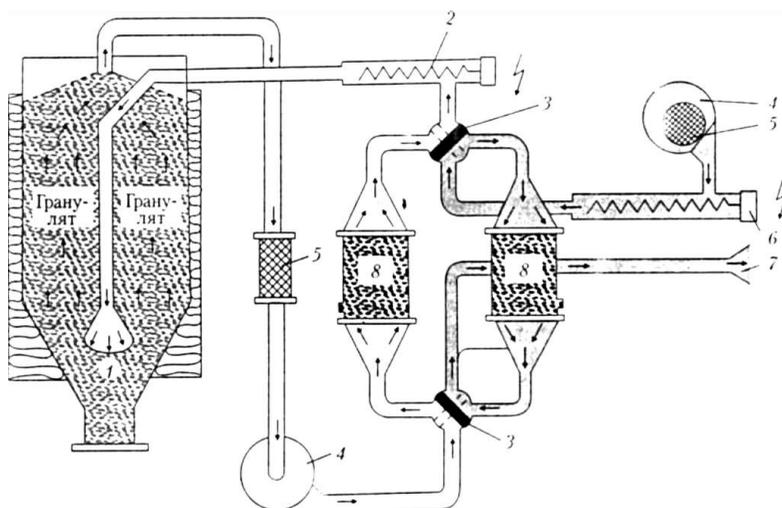


Рис. 20. Бункерная сушилка: 1 – форсунка для выхода воздуха; 2 – теплообменник; 3 – разделитель; 4 – вентилятор; 5 – микрофильтр; 6 – нагреватель воздуха; 7 – вытяжная магистраль; 8 – резервуар для осушителя [16]

Рекомендуемое время хранения прессовочных масс составляет 6 месяцев, поскольку при более длительном хранении ре-

7. Технология получения ПКМ

акция конденсации полимеров протекает более глубоко и ухудшает их текучесть. Хранение полимерного сырья в помещениях с достаточно высокой температурой дополнительно сокращает сроки хранения полимеров, полученных поликонденсацией, и ненасыщенных полиэфирных смол.

Для хранения очень большого количества полимеров предпочтительно использовать силосы объемом до 150 м³. Во всех случаях необходимо строго выполнять все технологические инструкции производителей полимерного сырья.

Сырье в виде гранулированных пластмасс и пресс-материалов на перерабатывающие предприятия поступает в эластичных контейнерах или цистернах. При разгрузке оно передается по трубопроводам (пневмотранспортом) в силосы. Для транспортировки материалов внутри предприятия применяют пневматические транспортирующие устройства поскольку загрузка вручную полимерных материалов в мешки на крупных производствах нерентабельна. Подобного рода установки бывают различного типа: установки подачи под давлением, нагнетательные и вакуумные транспортные установки (аботающие на принципе всасывания), аэрозольные и летучие транспортировки.

В летучих транспортировочных системах скорость воздуха составляет 16 – 22 м/с, и отдельные частицы материала при этом перемещаются внутри трубы по зигзагообразной траектории. В аэрозольных установках скорость перемещения частиц по трубе относительно небольшая, менее 10 м/с. Аэрозольную подачу материала особенно рекомендуется применять для порошкообразных наполненных смесей с высоким содержанием смазок и стабилизаторов.

В общем, пневмотранспортная установка, за исключением силоса, включает в себя разгрузочное устройство, используемое для подачи полимерной массы в транспортный трубопровод, генератор воздушного потока, а также устройство, которое отделяет подаваемый материал от воздуха, а также возможно предусмотрение устройства разгрузки мешков.

Контрольные вопросы:

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

8

СПОСОБЫ ФОРМОВАНИЯ ПКМ

Существует несколько основных видов переработки пластмасс в изделия: экструзия, литье под давлением, формование в прессформах и в штампах, вакуум- и пневмформование, сварка и склейка.

Выбор того или иного метода переработки технологом зависит от вида пластмасс (термореактивные или термопластичные), конфигурации и геометрических размеров изделия, вязкости или текучести пластмассы и т.д. [11].

8.1. Экструзия

Экструзия – метод формования погонажных изделий или полуфабрикатов за счет продавливания расплава полимера через формующую головку соответствующей конструкции, с последующим охлаждением, калиброванием и т.д. Машины, используемые для переработки полимеров данным методом, называются *шнековыми (червячными) экструдерами*.

Экструдеры подразделяют на шнековые, бесшнековые и комбинированные. Шнековые машины еще называют *червячными прессами*. К бесшнековым экструдерам относятся дисковые, в которых продавливание расплава через головку осуществляется с помощью вращающегося диска особой формы. Движение расплава, создается за счет развития в нем нормальных напряжений, направленных перпендикулярно касательным, совпадающим с направлением вращения диска. Дисковые экструдеры обеспечивают улучшенное смешение компонентов смеси. При этом, из-за невозможности развивать высокое давление формо-

вания такие экструдеры применимы, в основном, для получения изделий с относительно невысокими механическими характеристиками и небольшой точностью размеров. Еще одним условием применения дисковых экструдеров является переработка полимеров с повышенной термостабильностью расплава.

Рабочим органом комбинированных экструдеров является устройство, состоящее из шнековой и дисковой частей, так называемые *червячно-дисковые*. В результате применения комбинированных экструдеров возможно добиться хорошего смешительного эффекта. А также возможно перерабатывать расплавы пластмасс с низкой вязкостью и достаточно высокой эластичностью.

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

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

Глубина винтовой нарезки по длине шнека не одинакова. Ее значение определяется состоянием полимерного материала в конкретном сечении материального цилиндра. По мере продвижения материала вдоль цилиндра от его загрузочного отверстия частицы смеси сначала нагреваются и уплотняются, затем расплавляются, после чего расплав гомогенизируется и подготавливается к процессу продавливания через отверстия в головке. Таким образом, большинство смесей на основе термопластичных полимеров переводятся из твердого состояния в расплавленное в три стадии, отражаемые устройством винтовой нарезки типово-

8. Способы формования ПКМ

го шнека в виде участков, называемых *зонами* (рис. 22): I – загрузки или питания, II – плавления или сжатия и III – дозирования. В одношнековом смесителе движение материала в зоне питания происходит за счет сил трения между полимерной массой, стенкой цилиндра и шнеком. В этом случае действительна следующая формулировка: «Чем меньше коэффициент трения между шнеком и полимером и чем выше коэффициент трения между стенкой материального цилиндра и полимером, тем лучше проходит процесс движения материала».

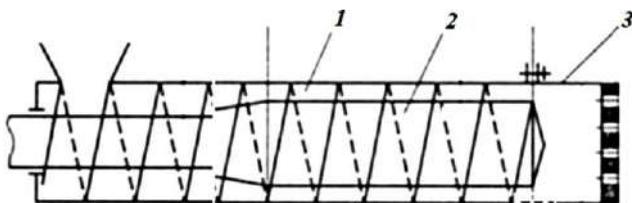


Рис. 21. Принципиальная схема одношнекового смесителя с головкой: 1 – материальный цилиндр; 2 – шнек; 3 – головка стренговая [15]



Рис. 22. Разделение шнека на три стадии технологического процесса

В зависимости от вида выпускаемого изделия применяют либо коротко-, либо длинношнековые машины, т.е. с малым или большим отношением длины L к диаметру D шнека (L/D), а также с различным характером изменения глубины h нарезки по длине шнека (рис. 23). Значения D и L/D являются основными характеристиками одношнекового экструдера. Выпускаются экструдеры с диаметром шнека: $D = 20; 32; 45; 63; 90; 125; 160; 200; 250; 320$ мм. В наименовании типоразмера червячного пресса указываются D и L/D . Например, ЧП-45 x 20 означает: ЧП – червячный пресс, $D \sim 45$ мм, $L/D = 20$.

8. Способы формирования ПКМ

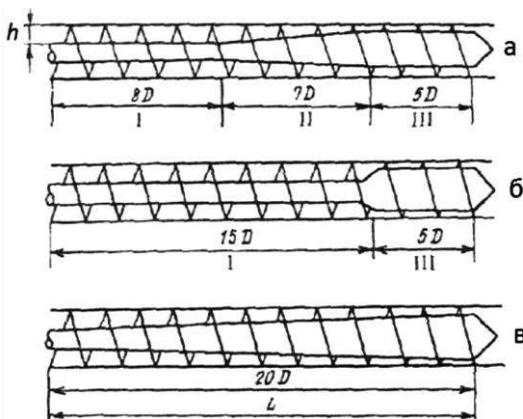


Рис. 23. Основные типы шнеков:

- а – шнек общего назначения с тремя (I, II, III) геометрическими зонами; б – шнек для переработки высококристаллических полимеров;
- в – шнек для экструзии ПВХ;
- D – наружный диаметр; L – длина (технологическая) шнека;
- h – глубина нарезки шнека [15]

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

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

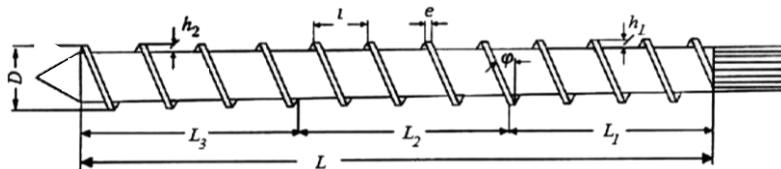


Рис. 24. Устройство шнека

8. Способы формирования ПКМ

Данные о диаметре и соотношении длины и диаметра (L/D) – величины, по которым может быть дана оценка производительности экструдера. Крутящий момент шнека и его диаметр являются параметрами, характеризующими конструкцию экструдера. Общепринятые размерные параметры шнеков: диаметр – 45, 60, 90, 120, 150, 200, 250 мм; длина от 20 до 30 D.

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

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

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

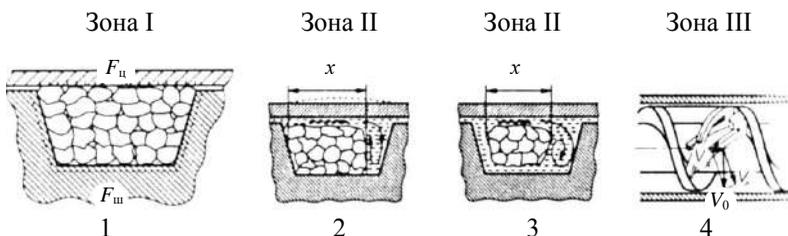


Рис. 25. Схема процесса превращений полимерного материала в цилиндре одношнекового смесителя (по рисунку 8):
1 – зона I; 2 и 3 – зона II; 4 – зона III

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

8. Способы формования ПКМ

Способ реализации условия движения пробки состоит в регулировании значения коэффициента трения материала о поверхность цилиндра и шнека. Для увеличения трения полимерного материала о цилиндр его рабочую поверхность делают шероховатой, а в отдельных случаях применяют рифление. Известны варианты, когда на рабочей поверхности материальных цилиндров изготавливают продольные канавки. В то же время поверхность винтового канала шнека шлифуется или полируется. Более эффективным является метод варьирования температуры. Температурная и зависимость коэффициента трения $\mu_{\text{тр}}$ при скольжении полимерного материала по стальной поверхности имеет сложный характер. Для большинства крупнотоннажных термопластов (ПЭНП, ПЭВП, ПП, ПС, ПММА, ПВХ, ПА, ПФА) при увеличении температуры выше стандартной ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) коэффициент трения сначала несколько снижается, а затем, как правило, вблизи температуры размягчения резко увеличивается, достигая максимального значения. Таким образом, возможно эффективное регулирование величины $\mu_{\text{тр}}$ и, следовательно, силы трения созданием соответствующих температур на поверхностях материального цилиндра и шнека.

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

Образование пробки и ее функционирование оказывают существенное влияние на процесс пластикации смеси. При нормальном температурном режиме в цилиндре смесителя непрерывно существует пробка, проталкиваемая силами трения и создающая таким образом продольную относительно оси цилиндра толкающую силу, которая обеспечивает движение полимера по зонам не только плавления, но и частичного дозирования. Для создания требуемого толкающего усилия пробка должна иметь достаточную длину. Следовательно, протяженность пробки зависит от физико-химических свойств полимерного материала и,

прежде всего, от значения температуры размягчения и плавления, от тепло- и температуропроводности материала, а также от его гранулометрии и морфологии частиц. Именно эти обстоятельства определяют как конструкцию этого участка шнека, так и температурный и скоростной режимы зоны загрузки (питания).

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

Длина зоны плавления шнека зависит от свойств перерабатываемого полимерного материала.

Чем уже температурный диапазон начала и завершения плавления перерабатываемого полимера, тем короче зона плавления шнека. Для кристаллизующихся полимеров используют шнеки с короткой зоной плавления, для аморфных – с более длинной.

Уменьшение глубины винтового канала по длине зоны плавления способствует сжатию расплава, которое оценивается параметром, называемым степенью сжатия шнека $K = V_3/V_d$, где V_3 и V_d – объемы винтового канала в зонах загрузки (питания) и дозирования.

Зона дозирования (рис. 25, зона III). Здесь происходит окончательное расплавление частиц пробки, перемешивание и гомогенизация расплава, который таким образом оказывается подготовленным к дальнейшему технологическому использованию. Глубина винтового канала шнека в зоне дозирования су-

8. Способы формирования ПКМ

щественно меньше, чем в зоне загрузки (питания). Это делается для создания давления на материал и реализации в нем сдвиговых напряжений, способствующих повышению однородности расплава. Движение расплава в зоне дозирования происходит по сложным закономерностям, теоретическое постижение которых на настоящий момент трудно считать завершенным.

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

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

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

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

8. Способы формования ПКМ

Давление, возникающее в головке экструзионного агрегата, также оказывает существенное влияние на качество смешения. Установлено, что при возрастании давления в головке с 2 до 8 МПа коэффициент неоднородности смеси уменьшается в 2,5-3 раза, однако пропорционально этой величине снижается и производительность смесителя.

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

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

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

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

В современных двухшнековых экструдерах часто используются так называемые *сегментальные шнеки*, состоящие из шлицевого сердечника, на который надеваются втулки-сегменты с различной геометрией нарезки. Такая конструкция позволяет

гибко изменять устройство шнековой пары, оптимизируя его по свойствам перемешиваемых компонентов.

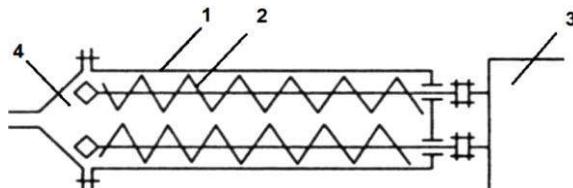


Рис. 26. Схема двухшнекового экструдера с головкой
1 – материальный цилиндр; 2 – шнек; 3 – электродвигатель;
4 – формующая головка

Рост давления в цилиндре экструдера

По мере продвижения по материальному цилиндру экструдера за счет вращения шнека, материал встречает противодействие на своем пути. На рост противодействия влияет сужение участка между материальным цилиндром и экструзионной головкой, а также размер и форма выходного канала (фильтры) последней.

Определенная величина давления необходима для получения однородного расплава в материальном цилиндре экструдера. Во время процесса переработки на каком-либо из участков материального цилиндра устанавливается максимальное давление, которое воздействует, в том числе, и на зону загрузки экструдера, то есть в направлении, противоположном направлению подачи, что приводит к возникновению противотока.

В случае двухшнековых экструдеров со встречным движением шнеков, рост давления начинается лишь в самом конце зоны дозирования и достигает своего максимума на участке дросселирования, который находится между цилиндром и экструзионной головкой.

Экструзионные головки. Головка устанавливается на конце материального цилиндра и выполняет формообразующую функцию.

Головка состоит из трех частей: входной зоны, переходного участка или участка распределения расплава, прямолинейной направляющей зоны.

8. Способы формования ПКМ

- простота поперечного сечения профиля;
- максимальное отсутствие застойных зон, где может происходить скопление материала;
- равнотолщинность, т.е. толщина стенок изготавливаемого изделия по возможности должна быть одинаковой;
- в случае невозможности избежать различной толщины стенок, то создаваемое поперечное сечение должно быть симметричны E; таким образом, могут быть компенсированы внутренние напряжения, появляющиеся за счет различий в скорости охлаждения.

На рис. 28 представлены возможные варианты профилей.

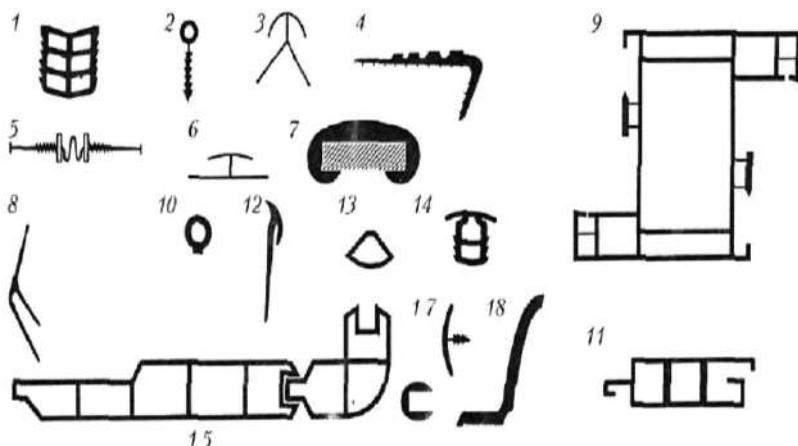


Рис. 28. Профили изделий, получаемых методом экструзии из пластифицированного и непластифицированного поливинилхлорида:

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

Экструзионные головки в производстве плоских пленок и листов

Для изготовления плоских пленок и листов используются экструзионные головки шириной до 3 м, при этом растекание (расширение) потока полимерного расплава происходит в поперечном направлении.

При конструировании и создании таких формирующих головок необходимо достижение равномерной скорости потока расплава при его выходе из головки по всей ширине формирующей щели. Для этого изготавливают щелевые головки с небольшой габаритной длиной и установленной в ней упругой дроссельной планкой, благодаря которой осуществляется выравнивание скорости потока расплава. Принцип работы головки с подобной конструкцией заключается в следующем (рис. 29): поток расплава, выходя из цилиндра экструдера, попадает в круглый поперечный канал, после чего вытекает из устройства через продольный шлиц, минуя дроссельную планку. Регулируемыми винтами возможно корректировать скорость потока на любом участке головки. Также корректировку возможно осуществлять с помощью губок щелевой головки, которые, кроме того, обеспечивают гладкость поверхности расплава и его прямолинейного направления течения.

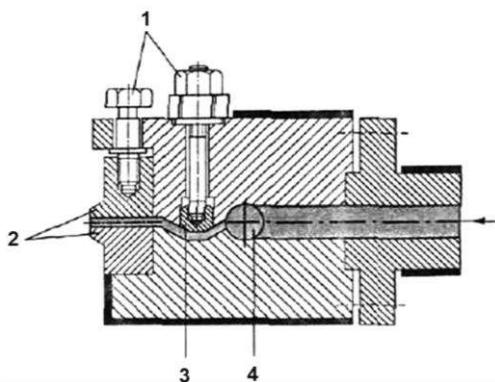


Рис. 29. Плоскощелевая головка: 1 – регулировочные винты; 2 – губки; 3 – упругий элемент дросселя; 4 – распределительный канал [17]

Экструзионные головки для получения рукавной пленки методом раздува

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

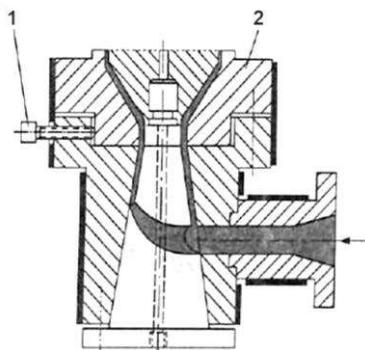


Рис. 30. Головка для получения рукавной пленки с боковой подачей расплава:

1 – центрирующий винт; 2 – регулируемый подводящий канал [17]

Головки для нанесения изоляции экструзией

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

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

Для первичной изоляции провода, как правило, используются головки с внутренней облицовкой. Если изоляцию необходи-

мо наложить на несколько скрученных или уже изолированных проводов, применяют метод внешней облицовки.

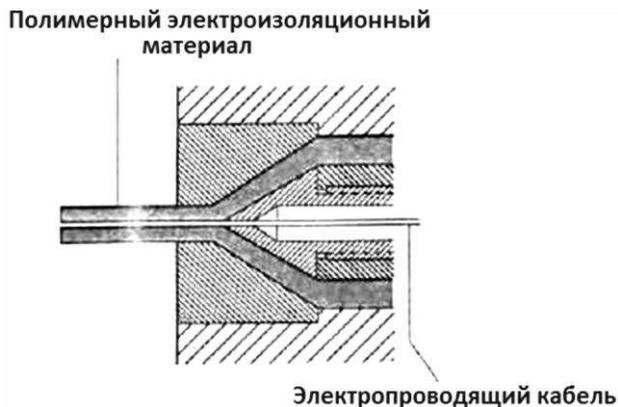


Рис. 31. Принцип облицовки кабеля: облицовка внутри головки

Оборудование, входящее в состав экструзионных линий

В состав оборудования технологической линии по переработке полимерных материалов помимо основной формующей машины входят различные дополнительные установки, играющие вспомогательную роль, но при этом без них невозможно получение готового изделия [16]. К такому дополнительному оборудованию относятся такие устройства, как:

- калибровочное оборудование, необходимое для сохранения заданного профиля сеченая экструдата вплоть до застывания расплава полимера;
- охлаждающее оборудование служит для дополнительного охлаждения экструдата в после его выхода из калибровочного оборудования. В качестве охлаждающих сред используются вода и воздух. Для толстостенных изделий используются водяные бани и души. Для изделий с незначительной толщиной стен, а также для плоских пленок и листов, как правило, применяют воздушное охлаждение (воздушные души, щелевые или кольцевые форсунки и свободные воздушные участки);

8. Способы формования ПКМ

- приемные устройства необходимо для захвата экструдата после охлаждения и отвода его из экструдера с постоянной скоростью, которая зависит от производительности экструдера;
- намоточные устройства применяются для намотки гибкого экструдата, такого как пленки и кабели в твердом состоянии, а также мягких профилей и труб малого и среднего диаметра;
- устройства, используемые для разделительной резки жестких и ломких погонажных изделий на отрезки одинаковой длины перед отправкой их на хранение или транспортировкой. Для этого используются пилы, отрезные инструменты или специальные ножницы.

Все перечисленное выше оборудование составляет производственное оборудование, называемое *экструзионной линией*. В ее состав входят: экструдер, формующая головка, калибровочное, охлаждающее, приемное, наматывающее оборудование, а также оборудование, используемое для разделительной резки.

Также часто в экструзионной линии используются и такие установки, как приборы для измерения толщины стенок, маркировочные устройства (для тиснения на трубах необходимой информации), штамповочное оборудование или устройства формовки трубопроводных муфт, вакуумные всасывающие рукава для приемки листов, качающиеся желоба (лотки) для труб и штабелирующее устройство.

Существуют различные виды экструзионных линий для производства труб, для изготовления листов и плоских пленок, для производства пленок методом экструзии рукава с раздувом, для облицовки, для вторичной переработки, для производства нитей, сеток, покрытий под ложек, гранулята. Рассмотрим подробнее производство трубы.

8.2. Литье под давлением

Литье под давлением – метод формования изделий из полимерных материалов, заключающийся в нагревании материала

8. Способы формирования ПКМ

до вязкотекучего состояния и передавливании его в закрытую литьевую форму, где материал приобретает конфигурацию внутренней полости формы и затвердевает. Основными технологическими параметрами процессов литья под давлением являются температура расплава T_p , температура формы T_f , давление литья P_l , давление в форме P_f , время выдержки под давлением $t_{внд}$, время охлаждения $t_{охл}$ или время отверждения в форме $t_{отв}$ для термореактивных материалов.

Литьем под давлением перерабатываются как термопластичные, так и термореактивные материалы, но при этом тип материала определяет специфику физико-химических процессов, сопровождающих нагревание и перевод в твердое состояние этих видов пластмасс.

К основным достоинствам литья под давлением относятся: универсальность по видам перерабатываемых пластиков, автоматизированность процесса, высокая производительность и точность получаемых изделий, возможность изготовления деталей довольно сложной геометрической формы, возможность производства армированных, гибридных, полых, многоцветных изделий, вспененных пластиков и др. Данным методом возможно формирование изделия массой от долей грамма (механизмы ручных часов массой 0,006 г) до десятков килограммов (ванные комнаты с установленной арматурой массой до 150 кг).

Метод является циклическим. Суть технологии литья под давлением представлена на рис. 32 и состоит в следующем. Расплавл полимера подготовлен и накоплен ($l = \text{пот}$) в материальном цилиндре литьевой машины к дальнейшей подаче в сомкнутую форму (позиция а). Далее, материальный цилиндр смыкается с узлом формы, а пластикатор (в данном случае – не вращающийся червяк) осевым движением со скоростью $V_{ос}$ перемещает расплав в форму (позиция б). В результате осевого движения червяка форма заполняется расплавом полимерного материала, а пластикатор смещается в крайнее левое (на рисунке 32) положение (позиция в, $l = 0$). Далее расплав в форме застывает (или отверждается – в случае реактопластов) с образованием твердого изделия (позиция г). Материальный цилиндр продолжает оставаться в сомкнутом с системой формы положении. В этой

8. Способы формования ПКМ

ситуации червяк начинает вращаться с $V_{\text{ч}}=\text{пот}$, подготавливает и транспортирует расплав в переднюю зону материального цилиндра и при этом отодвигается назад. После накопления требуемого объема расплава (расстояние $l=\text{пот}$) вращение червяка прекращается ($V_{\text{ч}}=0$). Он занимает исходное к дальнейшим действиям положение. После завершения процесса затвердевания (отверждения) пластмассы форма размыкается, и изделие удаляется из нее (позиция д). Для облегчения съема изделия материальный цилиндр может к этому моменту отодвинуться от узла формы. После чего, цикл литья под давлением повторяется снова.

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

При интрузионном режиме расплав постепенно подается в форму вращающимся шнеком до заполнения ее на 70 – 80%, а затем оставшаяся часть дозы впрыскивается в форму за счет поступательного движения шнека. При инжекционном режиме вращение шнека ведется только в период набора дозы материала и его пластикации в инжекционном цилиндре литьевой машины, а подача расплава в форму осуществляется только за счет поступательного движения шнека. Режим интрузии используется при изготовлении крупногабаритных толстостенных изделий; инжекционный процесс получил более широкое распространение.

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

По расположению осцилиндра узла пластикации и плоскости разъема литьевой формы термопласт-автоматы бывают горизонтальные, вертикальные, угловые (рис. 33).

8. Способы формования ПКМ

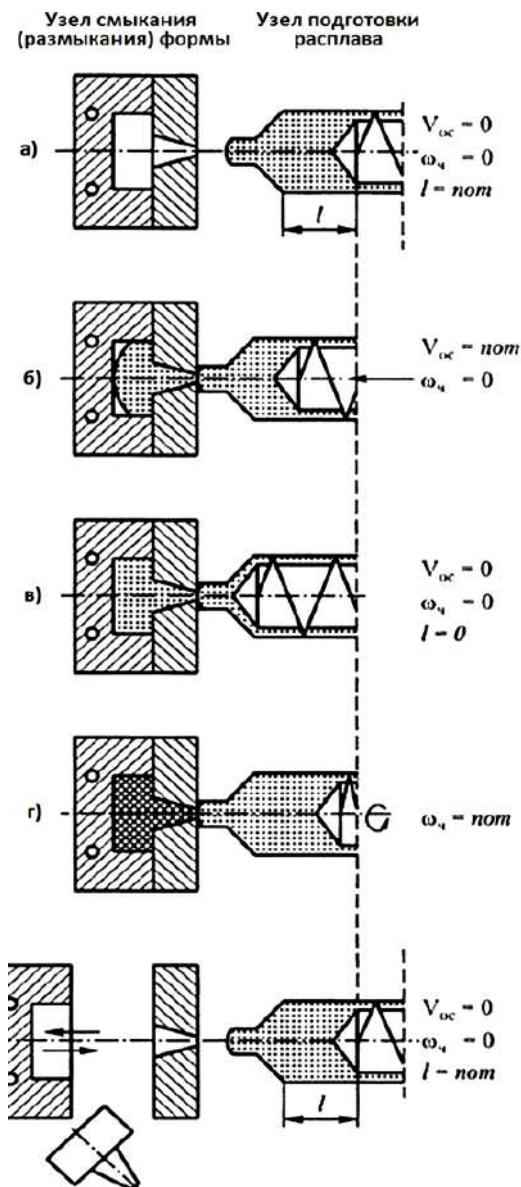


Рис. 32. Принципиальная схема процесса литья под давлением

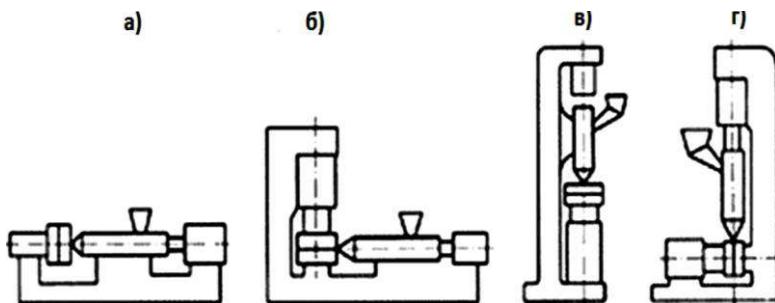


Рис. 33. Типы литьевых машин:

а – горизонтальные; б – угловые с вертикальной прессовой частью; в – вертикальные; г – угловые с горизонтальной прессовой частью [15]

Угловые термопласт-автоматы, в основном, используют для получения изделий крупных по размеру и со сложным извлечением из формы. Вертикальные литьевые машины применяют при производстве некрупных, в том числе армированных, деталей (обычно до 0,5 кг) в съемных формах. Наиболее распространены горизонтальные одночервячные машины с совмещенной пластикацией. Такие термопластавтоматы могут иметь объемы впрыска 4-70 000 см³ с усилием запаривания формы 25000-60000 кН.

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

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

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

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

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

Нагнетаемый шнеком расплав при закрытом сопле накапливается в зоне дозирования, и за счет развивающегося в материале давления шнек перемещается назад. Скорость отхода шнека регулируется путем создания в гидроцилиндре узла впрыска противодействия. Чем больше противодействие, тем выше плотность расплава и более однородна его температура. Кроме того, с ростом противодействия увеличивается нагрев материала в зоне дозирования за счет сдвиговых деформаций. Однако с ростом противодействия уменьшается пластикационная производительность литьевой машины, т.е. уменьшается количество материала, переводимого в расплав в единицу времени.

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

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

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

$$T_{pe} = T_{cнл} + \frac{\sum \Delta P_{cнл} + \sum \Delta P_{л}}{c_p \rho_p}$$

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

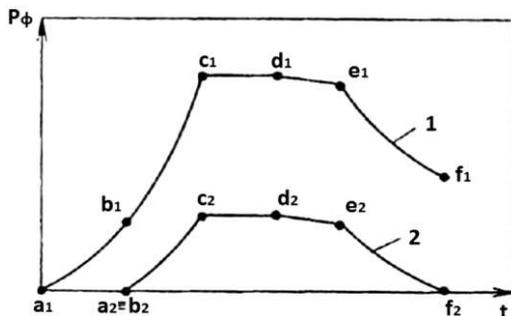


Рис. 34. Изменение давления на входе в формирующую полость (1) и у ее дальней стенки (2) в течение цикла литья под давлением термопласта

8. Способы формования ПКМ

На рис. 34 показано изменение давления на входе в формующую полость и в точке, максимально удаленной от впуска, в течение цикла литья. Обе кривые имеют одинаковый характер, однако давление в конце формующей полости создается только после ее заполнения, поэтому на кривой 2 точка a_2 совпадает с точкой b_1 . Давление, возникающее при течении полимера в полости формы, расходуется лишь на преодоление сопротивления при его течении. Разность между давлением в начале формы P_1 и в конце формующей полости P_2 определяет величину потерь давления в форме при ее заполнении.

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

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

Движение расплава термопласта в полости формы сопровождается охлаждением расплава при соприкосновении со стенкой, так как температура его выше, чем температура формы. На стенках формы образуется канал с толщиной стенок δ из высоковязкого неподвижного материала (рис. 35). Внутри этого канала течет расплав. По мере заполнения толщина пристенного слоя в ранее заполненной части формы постоянно возрастает. При заполнении в режиме $P = \text{const}$ неподвижный слой имеет большую толщину, чем при заполнении в режиме $Q = \text{const}$, но в обоих случаях вблизи литника толщина пристенного слоя мало меняется по мере поступления расплава, так как температура расплава на входе в форму высокая.

Характер движения расплава по формующей полости связан с конструкцией формы. При литье плоских изделий с постоянной толщиной через литник, лежащий в плоскости формы, заполнение идет последовательным движением расплава по уровням, равноудаленным от литника (рис. 36).

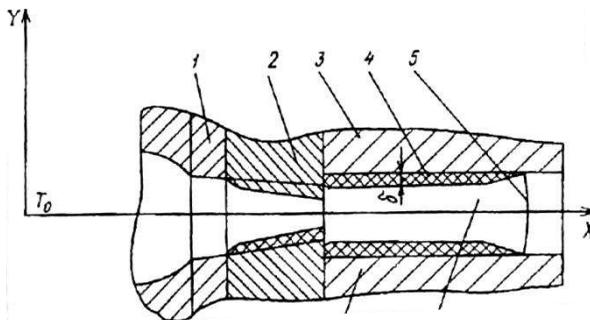


Рис. 35. Схема формирования пристенного слоя при заполнении формы расплавом:
1 – сопло; 2 – литниковая втулка; 3 – форма; 4 – пристенный слой полимера; 5 – фронт течения расплава [17]

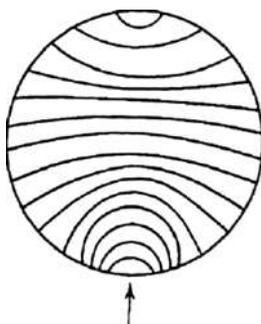


Рис. 36. Схема перемещения фронта потока при заполнении формы типа «диск»

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

При заполнении формы поток перемещается последовательным растягиванием фронтальной пленки (рис. 37) и продвижением новых порций вдоль неподвижных слоев уже застывшего полимера на стенке формы. Скорость частиц в центре (точка К) потока полимера выше, чем скорость его фронта. Частицы поли-

мера входят в форму с большей скоростью, чем движется фронт потока. При приближении к фронту потока скорость частиц, движущихся параллельно общему направлению течения, постепенно снижается, а при достижении фронта становится равной его скорости. Частица смещается по линии фронта к стенке формы; соприкасаясь с ней, затормаживается и некоторое время скользит вдоль стенки, увлекаемая движением вышележащих слоев. По-видимому, этот эффект и приводит к ориентации пристенного слоя в направлении заполнения формы расплавом. Продвижение фронта потока по форме сопровождается нарастанием давления на тех участках формы, которые поток прошел, что приводит к разглаживанию волн, образовавшихся на поверхности.

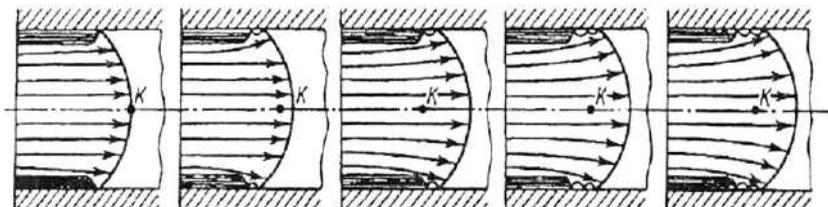


Рис. 37. Схема движения полимера при заполнении формы во фронтальном режиме

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

Если толщина впуска литникового канала намного меньше толщины изделия (точечные впуски), то процесс заполнения идет с высокой скоростью, и расплав полимера поступает в полость формы в виде отдельной непрерывной струи, которая, хаотически пульсируя, продвигается вперед (рис. 38). Поверхность струи похожа на поверхность экструдата, выдавливаемого из капиллярного вискозиметра при высоких скоростях сдвига. Струйное заполнение формы отражается на качестве поверхности изделия и на его свойствах: плохая свариваемость струи с последующим потоком расплава приводит к образованию поверх-

8. Способы формования ПКМ

ностных дефектов и непрочных мест в изделии. Струйный эффект снижается при увеличении температуры расплава или формы.

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

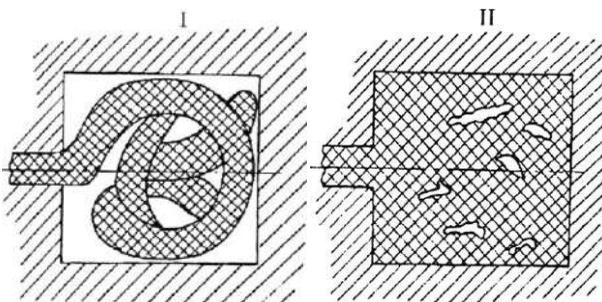


Рис. 38. Схема заполнения формы при струйном режиме:

I – укладка струи в полости формы; II – уплотнение отрезков струи в полости формы

Если какой-то из элементов литниковой системы застывает раньше, чем материал в центре изделия, то подпитка не будет завершена и изделие получится с раковинами и утяжинами. Если для застывания литника требуется большее время, чем для застывания центральной части изделия (тонкостенные изделия), то при раскрытии формы за литником вытягивается незатвер-

девший материал. Чтобы избежать этого, приходится увеличивать время охлаждения, снижая тем самым производительность.

Охлаждение без давления завершает процесс формирования структуры изделия в форме (см. рис. 5, участок *ef*). На этой стадии скорость охлаждения выше, чем в период выдержки под давлением. Причем, чем длительнее выдержка под давлением, тем меньше разница в скорости охлаждения на последней стадии. Давление в форме на участке *ef* также падает более интенсивно, так как процесс тепловой усадки уже не компенсируется новыми порциями расплава, но к моменту раскрытия формы и извлечения охлажденного изделия в форме сохраняется сравнительно большое остаточное давление. Если продолжительность выдержки под давлением сократить до времени, меньшего, чем время затвердевания литника, то произойдет вытекание расплава из формующей полости через незатвердевший литник. Давление резко снижается до такого значения P , при котором прекращается истечение полимера из формы. Значение P зависит от средней температуры в объеме полимера, достигнутой к моменту отвода сопла от литника. Дальнейшее охлаждение происходит без изменения массы изделия, и давление изменяется только за счет понижения температуры. При этом в форме к моменту раскрытия сохраняется меньшее остаточное давление, чем при длительной выдержке под давлением.

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

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

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

8.3. Формование в пресс-формах

Формование в пресс-формах является одним из наиболее распространенных способов изготовления изделий из термоактивных пластмасс. Технология прессования заключается в поступлении пресс-материала в нагретую до 130 – 200 °С пресс-форму. После чего пресс-материал размягчается и заполняет всю полость пресс-формы под действием температуры и давления. Затем после протекания реакции отверждения материала, пресс-форма раскрывается, и изделие выталкивается. Прессование производится на гидравлических прессах под давлением 10 – 25 МН/м² (100 – 250 кгс/см²) [16].

Для изготовления изделий незамкнутого контура (стекла кабин, обтекателей, козырьков и др.) из листовых термопластов (винипласта, органического стекла, полиэтилена) применяется метод **формования в штампах**. Технология формования заключается в выдержке детали в штампах под определенным давлением до температуры 40 – 45°С. Затем отформованное изделие охлаждается в штампе для фиксации полученной им конфигурации. Применение штампов, изготовленных из дерева или песчано-клеевой массы, а также использование рабочих поверхностей пуансона и матрицы, обклеенных замшей или байкой, позволяет получать поверхности с лучшими характеристиками.

Для изготовления деталей сложной пространственной формы из листового термопласта (органического стекла) с достаточно высокими оптическими свойствами необходимо применение метода **вакуумного и пневматического формования**. В результате использования данного способа предварительно подогретый материал не скользит по оформляющей поверхности штампа во время формования, а атмосферное давление или сжатый воздух выполняют роль пуансона или матрицы. Вакуумное и пневматическое формование применяется также при изготовлении крупногабаритных изделий и из некоторых термоактивных пластмасс с высокопрочными наполнителями (стеклянным волокном, стеклянной тканью).

8.4. Сварка

Сварка применяется для соединения деталей из термопластов контактным методом с присадочным материалом или без него. Присадочный материал в виде прутков или пасты применяются для сваривания термопластов, имеющих ограниченную пластичность при нагревании (винипласт, фторопласты и др.), либо реактопластов (например, стеклопластики) с добавлением ТВЧ и без него или ультразвуком. Присадочные материалы плотно укладываются в паз между соединяемыми деталями, после чего они прижимаются друг к другу и прогреваются.

Термопласты, проявляющие высокую пластичность в нагретом состоянии (полиэтилен, полиамиды и др.), могут быть сварены без присадочного материала. В этом случае свариваемые поверхности тщательно подгоняются, прижимаются друг к другу под давлением $0,2 - 0,3 \text{ МН/м}^2$ ($2 - 3 \text{ кгс/см}^2$), после чего их прогревают токами высокой частоты, ультразвуком или другим способом. В результате происходит взаимная диффузия макромолекул, приводящая к прочному соединению свариваемых поверхностей, сравнимая с прочностью основного материала.

8.5. Склеивание

Склеивание, в основном, применяется для соединения полимерных материалов между собой, а также с металлом и материалами другой природы. Клеевое соединение прочнее, надежнее и экономичнее соединений на заклепках. Например, органическое стекло хорошо склеивается 3%-ым раствором полиметилметакрилата в дихлорэтане, при этом склеенная им поверхность становится матовой, что является существенным недостатком.

Склеивание применимо в случаях, когда:

1. Изделия из полимеров плохо или совсем не поддаются сварке.

2. Необходимо соединение изделия, выполненного из различных материалов. При этом, изделия должны соответствовать предъявляемым техническим и декоративным требованиям, на-

пример, при изготовлении мебели и отделке помещений, в автомобилестроении и строительстве.

3. Данный способ обработки является наиболее экономичным, например, при проведении монтажных работ.

Клеями являются неметаллические материалы, при этом стыкуемые детали связываются друг с другом за счет адгезии поверхностей. Структура соединяемых деталей при этом значительно не изменяется.

Прочность сцепления клеевого соединения определяется двумя факторами: адгезией и когезией. Адгезия представляет собой силы связи в местах контакта поверхностей, склеиваемого изделия и клея. Когезия характеризует силы связи внутри самого клея. Следовательно, основными требованиями, предъявляемыми к клеям и стыкуемым изделиям, являются высокая собственная прочность и значительная склонность к соединению с подлежащей склеиванию поверхностью. Склеиваемые изделия также должны обладать достаточной прочностью и склонностью к соединению.

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

По химическому строению полимеры можно разделить на полярные и неполярные. Полярность способствует образованию электромагнитных взаимодействий. Химическое строение определяет поверхностное натяжение материалов, что является признаком смачиваемости. Хорошая растворимость способствует диффузии клеев внутрь объема стыкуемого изделия, что создает дополнительные силы связи между ними.

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

Термоклеи (клеи-расплавы) наносятся на поверхность в виде расплава. Склеивание деталей происходит сразу же после нанесения, а именно, еще до того, как температура упадет ниже

точки плавления или температуры текучести. Принцип отверждения терморезактивных клеев основан на связывании макромолекул после склеивания. Реакции отверждения те же самые, что и при образовании полимеров (полимеризация, полиприсоединение или поликонденсация). При этом, как правило, образуются структуры со сшитыми макромолекулами. Химические реакции сшивания инициируются благодаря присутствию отверждающих систем (отвердители, ускорители) или нагреву. В случае применения отвердителей такие системы называются двух-или многокомпонентными клеями. В некоторых других методах отверждения (схватывания) инициирование реакции образования сетки (чаще всего реакцией полимеризации) обеспечивается присутствием влаги или кислорода. Клеи, которые схватываются под воздействием влаги, называются анаэробными (например, цианакрилаты), а в присутствии кислорода – аэробными (например, производные метакриловой кислоты).

Контактные клеи технического применения, чаще всего, содержат растворители, которые перед стыковкой деталей должны испариться. Склеивание возможно только после того, как клей станет сухим наощупь. После схватывания деталей клеем, дополнительная корректировка невозможна.

Кроме клеев с растворителем, существуют контактные клеи без растворителей, которые в основном применяются для изготовления этикеток, лейкопластырей, самоклеющихся пленок и т.д.

Технология склеивания заключается в следующих стадиях. После того, как склеиваемая поверхность подготовлена, начинается процесс склеивания. Вначале наносят клей, следя при этом за равномерным смачиванием стыкуемых поверхностей и равномерной толщиной наносимого клея. При склеивании отдельных деталей нанесение клея осуществляется с помощью таких ручных инструментов как кисть, шпатель, тогда как в условиях серийного производства используются специальные устройства и машины для равномерного нанесения клея. Механическое нанесение клея, в основном, осуществляется напылением клеевыми «пистолетами», которые в зависимости от структуры клея оснащены различными форсунками (с круглым выходным отверстием, плоскощелевая или поворотная струйная). Диамет-

ры форсунок могут варьироваться от 0,8 до 3,0 мм, а давление распыления от 2 до 5 бар.

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

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

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

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

После завершения процесса склеивания до того момента, пока клеевой шов может быть нагружен, следует выдержать некоторое время, в зависимости от рекомендации производителей клеев. При точном соблюдении технологии, склеивание полимеров и других материалов можно рассматривать как эффективный метод, с помощью которого создаются полноценные неразъемные соединения.

8.6. Ориентационная вытяжка

Процесс заключается в том, что полимерные пленки, листы, ленты из термопластичных аморфных или кристаллических полимеров при нагревании подвергаются вытяжке – деформированию в одном или двух направлениях с последующим охлаждением. Ориентированные пленки, листы, ленты получают несколькими способами.

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

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

Первый способ получил название *последовательная, или раздельная, двухосная ориентация*, второй способ – *одновремен-*

ная двухосная ориентация. Это наиболее распространенный способ. Реже применяются способы одновременной ориентации листов и предварительно сформованной экструзионной рукавной пленки.

Технологическая схема получения одноосно-ориентированных пленок и лент непрерывным способом представлена на рис. 39 а.

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

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

8. Способы формирования ПКМ

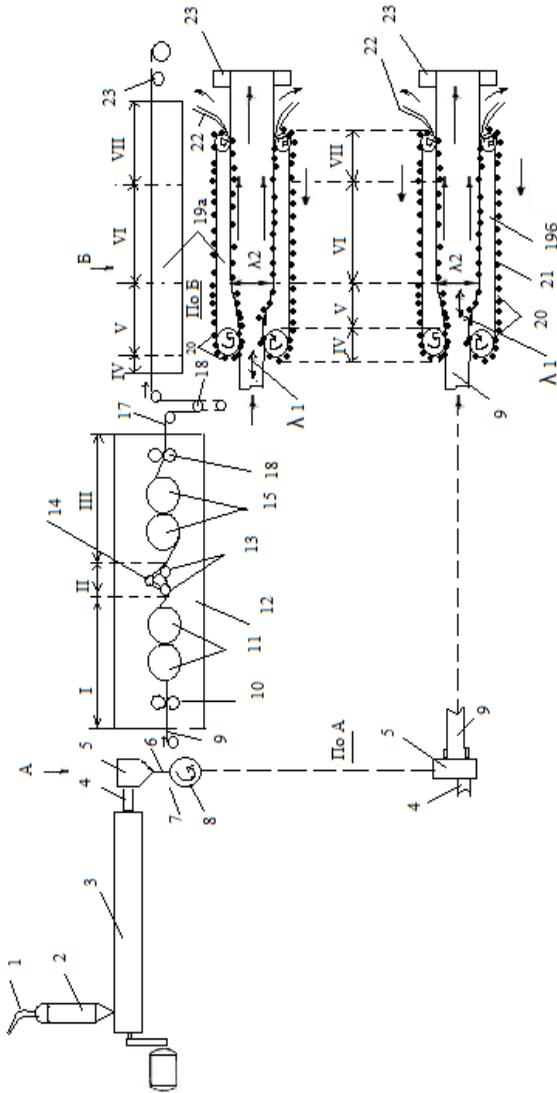


Рис. 39. Схема одноосной, а также последовательной (раздельной) (а) и одновременной (б) двухосной ориентации плоской пленочной заготовки: 1 – патрубок пневмотранспорта; 2 – бункер; 3 – экструдер; 4 – переходник (либо насос); 5 – щелевая головка; 6 – пленочный расплав; 7 – электрод электростатического прижима пленки; 8 – охлаждающий барабан (стрелка – направление вращения барабана); 9 – изотропная пленка; 10, 16 – прижимные валки; 11 – нагревательные, медленно вращающиеся валки; 12 – агрегат для продольной (одноосной) ориентации; 13 – ориентирующие валки; 14 – нагреватель; 15 – быстровращающиеся охлаждаемые валки; 17 – одноосно-ориентированная пленка; 18 – компенсатор; 19а – агрегат для поперечной (двухосной) ориентации; 19 б – агрегат для одновременной двухосной ориентации; 20 – клупшы (зажимы); 21 – движущаяся непрерывная цепь; 22 – обрезанная кромка пленки; 23 – устройство для намотки пленки

8. Способы формирования ПКМ

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

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

Последовательная двухосная ориентация пленок представлена на рис. 39 а. Заготовка 17 проходит через компенсатор 18, благодаря которому сглаживаются возможные колебания скорости подачи пленки. Пленка входит в агрегат 19а для растяжения ее по ширине. Здесь пленка с двух сторон захватывается зажимами (клубпами) 20 (см. вид «По Б») и направляется в зону предварительного прогрева IV; в последующей зоне V она растягивается по ширине и одновременно дополнительно разогревается. После зоны V двухосно-ориентированная пленка из аморфных полимеров (ПС) охлаждается на открытом воздухе в зоне VI, а из кристаллизующихся полимеров поступает в зону термофиксации, где происходит кристаллизация. Охлаждение проходит в зоне VII на воздухе. Агрегат 19а иногда называют *ширильной рамой*. Выходя из агрегата 19а, клубпы 20 освобождают края пленки, которые тут же обрезаются и в виде отходов 22 идут на переработку. Оставшаяся плоская пленка с минимальной разнотолщиной наматывается на барабан с помощью намоточного устройства 23.

Одновременная двухосная ориентация пленок и тонких листов осуществляется по схеме, показанной на рис. 39 б, на агрегате 19б, который имеет более сложную конструкцию.

Изотропная пленка 9 поступает в зону IV, захватывается клубпами и предварительно подогревается. В зоне V она разогревается до температуры вытяжки и одновременно происходит ее вытяжка по ширине за счет движения зажимов по направляющим и вытяжка по длине – за счет увеличения расстояния между соседними зажимами. В этом случае зажимы вытягивают пленку в двух направлениях. Остальные операции аналогичны схеме, приведенной на рис. 39 а.

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

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

Контрольные вопросы:

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

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

Лабораторная работа 1

**Определение относительного удлинения при растяжении
и разрыве [22]**

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

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

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

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

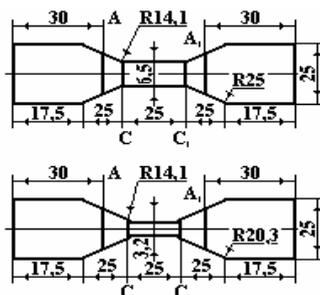


Рис. 1. Форма образцов

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

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

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

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

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

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

Пользуясь расчетными формулами, вычисляют значения следующих показателей:

1. Предел прочности при разрыве

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

и условные напряжения при заданном удлинении:

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

где P_z и P_{ε} – нагрузки, соответствующие удлинению в момент разрыва и заданному удлинению; S_0 – первоначальное сечение образца:

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

где b_0 , h_0 – первоначальные ширина и толщина образца.

2. Относительное удлинение при разрыве:

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

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

3. Относительное остаточное удлинение:

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

где l_1 – длина рабочего участка образца после «отдыха» в течение одной минуты.

1. Истинные напряжения при заданном удлинении:

$$\sigma_{\varepsilon} = \sigma_{\varepsilon} \left(\frac{\varepsilon}{100} + 1 \right) \quad (6)$$

Таблица 1

Механические свойства резин

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

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

Отчет

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

Контрольные вопросы:

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

Лабораторная работа № 2 **Получение резольного лака и исследование его свойств**

Цель занятия: получение резольного лака и исследование его свойств.

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

Оборудование. Колба круглодонная на 250 мл с обратным холодильником и механической мешалкой, водяная баня, термометр, фарфоровая чашка, колба плоскодонная на 250 мл со шлифом, холодильник пришлифованный; банка с притертой пробкой на 250 мл, плитка для определения скорости отверждения; ареометр; калиброванный вискозиметр Оствальда.

1. Получение олигомеров резольного типа

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

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

2. Приготовление лака и исследование его свойств

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

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

2а. Определение скорости отвержения

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

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

2б. Определение плотности лаков

Для технических измерений достаточно воспользоваться ареометром. Для этого равномерно перемешанную пробу лака наливают в стеклянный цилиндр достаточной высоты. Определение плотности производится при 20°C или при температуре, указанной на ареометре. Подогрев или охлаждение осуществляются с помощью водяной бани. Затем в цилиндр медленно опускают чистый сухой ареометр и после установления равновесия отсчитывают показание.

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

2в. Определение вязкости лака

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

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

Расчет вязкости в сантипуазах производят по формуле:

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

где K – константа вискозиметра, ρ – плотность лака при 25°C , $\text{г}/\text{см}^3$, t – время истечения, сек.

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

$$K = \frac{K_{\Gamma}t_0}{t_{\Gamma}}$$

где K – константа вискозиметра; K_{Γ} – константа градуированного вискозиметра; t_e – время истечения жидкости из градуированного вискозиметра, сек; t_o – время истечения жидкости из используемого вискозиметра, сек.

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

2с. Определение сухого остатка в лаке

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

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

где a – вес остатка после сушки, г; b – вес лака, г.

Лабораторная работа № 3 **Изготовление текстолитовых заготовок** **на основе резольного лака**

Цель занятия: изготовление текстолитовых заготовок на основе резольного лака.

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

Оборудование. Эмалированная ванна, стеклянные палочки № 2, сушильный шкаф.

1. Пропитка ткани резольным лаком

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

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

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

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

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

Из бумаги, хлопчатобумажной или стеклянной ткани вырезают образец размером 10x15 см и пропитывают его равномерно лаком до

поглощения $50 \pm 5\%$ лака. Пропитанный образец оставляют на 15 мин подсохнуть на воздухе и затем определяют точное содержание в нем полимера после сушки при 100°C в течение 5 мин. Взвешивание производят после охлаждения в эксикаторе и результаты записывают в следующем порядке:

а ÷ вес пропитанного материала, г;

б ÷ вес материала, г;

(а-б) ÷ вес полимера в пропитанном материале, г;

К ÷ содержание полимера в пропитанном материале, %:

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

Из середины пропитанного материала вырезают прямоугольник размером 5×15 см, который, в свою очередь, разрезают на образцы ÷ полосы шириной по 20 мм. На конце каждого образца пробивают отверстие, образцы нумеруют 1, 2, 3, 4... и взвешивают каждый образец (начальный вес ÷ g_n).

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

$$C, \% = \frac{g_n - g_r}{g_n} 100.$$

Образцы после высушивания выдерживают в ацетоне в течение 10 мин, снова высушивают на воздухе и взвешивают. Полученные значения весов обозначают соответственно $g_1, g_2, g_3, g_4 \dots$. Разница в весе $g_r - g_1 = g_a$ составляет вес ацетонорастворимого полимера.

Содержание ацетонорастворимого полимера рассчитывают по формуле:

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

Форма записи:

№ образца	Время отвержения, мин	g_n	g_r	g_a	C_a г

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

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

Из пропитанной лаком ткани (или бумаги) вырезают образцы размером 5x5 см и определяют вес каждого (а). Одновременно определяют вес такого же по размеру, но не пропитанного лаком образца наполнителя (б). Разность а – б равна весу поглощенного материалом полимером.

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

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

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

Лабораторная работа №4

Получение слоистого пластика на основе бумаги

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

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

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

Приборы и посуда: стеклянные стаканы (3 шт), воронка бюхнера, капельная воронка, трехгорлая колба емкостью 100 см³ с механической мешалкой, трехгорлая колба емкостью 250 см³, термометр на 300°С, баня со сплавом Вуда, шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) получение АГ-соли, 2) проведение поликонденсации;

Методика работы

Навеску 21,9 г (0,192 моль) адипиновой кислоты растворяют в 170 см³ этилового спирта, раствор отфильтровывают на воронке Бюхнера и переливают в трехгорлую колбу емкостью 250 см³, снабженную механической мешалкой. Одновременно 17,4 г гексаметилендиамина (0,15 моль) растворяют в смеси из 45 см³ этилового спирта и 16,5 см³ дистиллированной воды. Полученный раствор диамина отфильтровывают и постепенно в течение 15 мин вводят при интенсивном перемешивании в раствор кислоты. После этого перемешивание продолжают в течение 2 ч (при комнатной температуре). Образовавшийся осадок отделяют декантацией, фильтруют на воронке Бюхнера, промывают дважды этиловым спиртом и сушат на воздухе. Полученный продукт – полигексаметилендиамид (соль АГ) представляет собой бесцветные кристаллы с темп. плавл. 183°C.

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

Синтез N-метоксиметилированного нейлона – 66

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

Через 10 мин после начала прибавления формальдегидного раствора быстро добавляют еще 10 г этанола и реакцию продолжают 30 мин. Затем раствор выливают в 250 мл смеси ацетона с водой (50/50 по объему) и постепенно добавляют концентрированный водный раствор аммиака, высаживающий метоксиметилированный полиамид в виде белого и мелкого порошка. После фильтрования полиамид тща-

тельно промывают водой и высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 40°C.

Методика приготовления 10% раствора ПА в этиловом спирте

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

Методика работы по получению слоистого пластика

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

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

Пропитанную бумагу укладывают на фольгу стопкой, сверху накрывают другим слоем фольги, зажимают сформованный препрег зажимами и помещают в нагретый термошкаф или нагретую пресс-форму гидравлического пресса ПГЛ15 при давлении 20-50 МПа.

Рекомендуемые условия отверждения:

- температура 80-100°C;
- время 0,5-1 ч.

Слоистый пластик освобождают от фольги и анализируют.

Определение количества ацетонорастворимых фракций (степени связывания эпоксидной смолы).

Навеску полимера 0,5-1 г, взвешенную на аналитических весах, помещают в кальку, содержимое сворачивают конфеткой, помещают в

колбу с обратным холодильником. В колбу наливают ацетон и нагревают в течение 1 часа. Затем навеску сначала сушат на воздухе, а потом в термощкафу при $T=60^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы.

Количество ацетонорастворимых фракций рассчитывают по формуле:

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

где α_2 – масса навески после экстракции;

α_1 – масса навески до экстракции.

Степень связывания эпоксидной смолы рассчитывают по формуле в ЭСПА:

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

где А – масса связующего в навеске;

В – масса ЭД-20 в навеске.

Степень связывания эпоксидной смолы в слоистых пластиках рассчитывают по формуле:

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

где Р – масса связующего в слоистом пластике, г;

В – масса связующего в образце;

В – масса ЭД-20 в слоистом пластике.

Задание:

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

Лабораторная работа №5
Способы получения наполненных материалов
на основе фенол-формальдегидных смол

Реактивы:

Фенол 1 моль

Формалин (40% раствор) 1,16 моль

Аммиак (25% раствор) или NaOH, Ва(ОН)₂ 1,5 мл

Древесная мука 15 – 20% по фенолу

Глицерин 2,5% по фенолу

Оборудование:

Трехгорлая колба 1 шт.

Обратный холодильник 1 шт.

Нагреватель 1 шт.

Тефлоновая подложка 2 шт.

Механическая мешалка 1 шт.

Плитка 1 шт.

1. Метод физико-механического перемешивания

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

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

2. Метод поликонденсационного наполнения

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

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

Задание:

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

Лабораторная работа №6

Исследование влияния параметров пропитки и отверждения связующего на свойства микропластика

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

Приготовление раствора связующего

С помощью стеклянной палочки взять навеску ЭС 20-30 г, поместив ее в сухую колбу емкостью 100 мл. По разности масс пустой и колбы с навеской рассчитать точную массу навески. Мерным цилиндром отмерить 50 мл ацетона и растворить навеску смолы в ацетоне, закрыв колбу пробкой и взволтав ее содержимое. Рассчитать необходимое количество отвердителя из расчета 10 – 15% ПЭПА (ГМДА) от массы смолы. Поместить отвердитель в раствор смолы и перемешать до полного растворения.

Методика работы

Образцы нитей длиной 1 м сворачивают колечком, затем готовят раствор связующего. Образцы нитей помещают с помощью пинцета в раствор связующего. Время пропитки 20, 30, 40 минут (по заданию преподавателя). По истечении времени пропитки колечки разматывают, закрепляют на рамочке и оставляют для отверждения (время и температура отверждения по заданию преподавателя).

Обработка результатов эксперимента

Изучаемые характеристики	Исходная (непропитанная нить)	Нить после пропитки связующим					
		Время пропитки				Параметры отверждения	
		20 мин	30 мин	40 мин	50 мин	Температура	время
Разрывная нагрузка, сН/текс							
Относительное удлинение, %							
Скорость разрыва 100 мм/мин							

Задание:

1. Построить графики зависимости прочности и удлинения микропластика от параметров пропитки и отверждения;
2. Сделать вывод о влиянии связующего на физико-механические показатели микропластика, сравнив их с такими же показателями для исходной (непропитанной) нити.

Лабораторная работа № 7

Изготовление стеклотекстолита на основе полиэфирной смолы

Исходные материалы: жидкая полиэфирная смола – 20 г; отвердитель – 2% от массы смолы.

Оборудование: плоскодонная колба на 300 мл; обратный холодильник; термощкаф.

Методика работы:

Полиэфирную смолу смешивают в колбе с отвердителем.

Стеклоткань, содержащую замасливатель, нагревают до 200°C в термощкафу для удаления замасливателя, так как его присутствие снижает адгезию.

Пропитку ткани лаком в лабораторных условиях производят в фарфоровом стакане, снимая избыток лака двумя стеклянными палочками.

Сушат пропитанную ткань при комнатной температуре. Определяют содержание связующего по нижеописанной методике. Содержание связующих должно быть в пределах 25 – 35%, летучих – 1 %.

Методика определения содержания полимера в пропитанном материале и потери массы при отверждении

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

Из пропитанной лаком ткани (или бумаги) вырезают образцы размером 15×15 см и определяют массу каждого (a). Одновременно определяют массу такого же по размеру, но пропитанного лаком образца наполнителя (b). Разность $a-b$ равна массе поглощенного материалом полимера.

Потеря в массе при отверждении определяется после сушки пропитанного образца при 150°C в течение 15 мин или более до постоянной массы (c). Для каждого определения берут по 3 образца. Расчет производят по формулам:

$$K = \frac{a-b}{a} 100; \quad P = \frac{a-c}{a} 100,$$

где K – содержание полимера в образце, %; P – потери в массе образца при отверждении, %.

Остаточное содержание летучих до 3% допускается, оно обеспечивает материалу необходимую пластичность.

Полосы пропитанной ткани укладывают в пакеты нужной толщины, которые обкладывают с обеих сторон целлофаном. Пакеты пресуют между плитами пресса. Выдержка – 10 мин на 1 мм толщины изделия. Давление прессования $35 - 50 \text{ кг/см}^2$ увеличивается постепенно.

Лабораторная работа 8

Механические испытания пластмасс [22]

Цель работы: практическое освоение метода механического испытания пластмасс и ознакомление с испытательным оборудованием.

Оборудование: разрывная машина.

Предварительная подготовка:

1. Изучить основные методы механических испытаний пластмасс.
2. Ознакомиться с применяемым для испытаний оборудованием и приборами.

Порядок выполнения работы:

1. Ознакомиться с инструкцией по охране труда и технике безопасности при работе на разрывной машине.

2. Подготовить образцы для проведения испытаний.
3. С помощью соответствующих инструментов измерить рабочие участки образцов.
4. Произвести испытания материалов на растяжение.
5. По результатам испытаний рассчитать прочность полимерных материалов.

Методические указания

Механические испытания пластических масс определяют те или иные свойства полимерных материалов, позволяющие оценить поведение материала в поле механических сил. Испытания проводятся по унифицированным методикам, что позволяет сравнивать поведение различных пластмасс в одинаковых условиях.

Подавляющее большинство механических характеристик полимерных материалов существенно зависит от условий испытаний – времени нагрузки, скорости нагружения, температуры. Поэтому механические свойства пластмасс приходится оценивать множеством показателей, используя большое количество методов испытаний и разнообразную аппаратуру.

Аппаратура для механических испытаний пластмасс разделяется на следующие группы:

- разрывные универсальные машины;
- приборы для испытания на удар;
- приборы для определения твердости;
- машины и приборы для испытания на усталость;
- машины для испытаний на длительную прочность, ползучесть и релаксацию;
- машины для испытания на трение и износ;
- приборы для термомеханических испытаний и определения хрупкости.

Вся испытательная аппаратура должна иметь минимальную инерционность при установленных режимах испытаний, так как она влияет на способность аппаратуры достоверно фиксировать измеряемую величину. Форма и размеры образцов для механических испытаний предусматриваются в соответствующих стандартах и технических условиях на пластмассы, и выбирать их нужно, учитывая вид и величину измеряемой деформации, анизотропию и другие особенности испытываемых материалов. Полученные в результате механических испытаний характеристики применяют для контроля материала при выпуске

серийной продукции, его инженерной оценке (при выборе материала для создания изделий), а также для конструкторских расчетов изделий.

Определение прочности

1. Испытание полимерных материалов на растяжение проводят согласно ГОСТ 11262-80. Сущность метода состоит в испытании образца пластмассы на растяжение, при котором определяют:

- разрушающее напряжение при растяжении, Н/м^2 ;
- предел текучести при растяжении, Н/м^2 ;
- условный предел текучести, Н/м^2 ;
- относительное удлинение при разрыве, %;
- относительное удлинение при пределе текучести, %.

Для испытания применяют образцы типов 1, 2 и 3 (рис. 1). Выбор типа образца предусматривается в стандартах или ТУ на материал. Размеры образцов указаны в табл. 1. Образец типа 1 применяют для испытания пластмасс с высоким относительным удлинением при разрыве (полиэтилен, пластифицированный ПВХ). Образец типа 2 применяют для испытания большинства материалов (термореактивные, термопластичные и слоистые материалы). Образец типа 3 в форме полоски применяют для испытания стеклопластиков.

Все образцы изготавливают формованием или механической обработкой полуфабрикатов или специальных заготовок.

Они должны иметь гладкую ровную поверхность без вздутий, сколов, трещин, раковин и других видимых дефектов.

Количество образцов, взятых для испытаний от одной партии материалов в каждом выбранном направлении должно быть не менее пяти.

Испытание проводят при скорости раздвижения захватов испытательной машины, предусмотренной в стандартах или технических условиях на пластмассу. При выборе скорости следует руководствоваться тем, чтобы время от момента приложения нагрузки к образцу до момента его разрушения было не менее 1 мин при испытании материалов, имеющих предел текучести, и не менее 30 с – для материалов, не имеющих предел текучести.

Перед испытанием измеряют толщину и ширину образца в его рабочей части с точностью до 0,1 мм не менее чем в трех местах. В расчет принимается наименьшая площадь поперечного сечения. Если результаты измерений толщины и ширины рабочей части различаются больше, чем на 0,2 мм, то образец заменяют другим.

Перед испытанием на образец наносят метки, ограничивающие его базу и положение кромок захватов. Метки должны быть расположены симметрично на расстояниях, величины которых приведены в табл. 1. Нанесение меток не должно приводить к изменению свойств образца и к его разрушению по меткам.

Образец закрепляют в захваты испытательной машины по меткам, определяющим положение кромок захватов на образце так, чтобы исключить скольжение его в процессе испытания, при этом разрушение его не должно происходить в месте закрепления. Продольная ось образца должна совпадать с осью захватов и направлением движения подвижного захвата. Скорость разрыва 50 мм/мин.

В процессе растяжения замеряют нагрузку и удлинение непрерывно или в момент достижения предела текучести и разрушения.

В расчет принимают результаты, полученные на образцах, разрушившихся в пределах рабочей части.

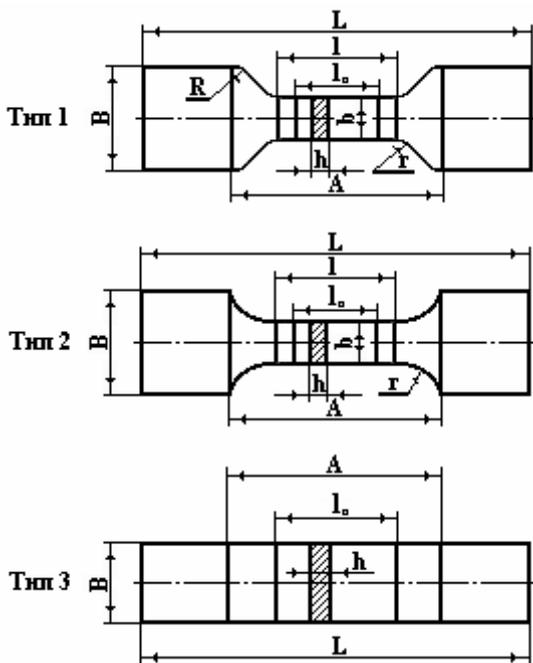


Рис. 1. Типы образцов

Таблица 1

Параметры образцов, испытываемых на растяжение

Типы образцов	Обозначение	Размеры образцов		
		1	2	3
1. Общая длина, мм	L	115	150	150
2. Ширина головки, мм	B	25 ± 1	$20 \pm 0,5$	-
3. Длина рабочей части, мм	l	33 ± 1	$60 \pm 0,5$	-
4. Ширина рабочей части, мм	b	$6 \pm 0,5$	$10 \pm 0,5$	$15 \pm 0,5$
5. Размеры закруглений, мм	R r	25 ± 1	-	-
6. Расстояние между метками А, определяющими положение кромок захватов на образце, мм		80 ± 5	115 ± 5	100 ± 2
7. Толщина рабочей части, мм	h	1 - 2	3 - 4	0,5 - 6
8. Длина базы, мм	l_0	252 ± 1	$50 \pm 0,5$	50 ± 1

Разрушающее напряжение при растяжении σ_p и предел текучести при растяжении σ_T в Н/м^2 вычисляют по формулам (1) и (2):

$$\sigma_p = P_p/bh; \quad (1)$$

$$\sigma_m = P_{mp}/bh, \quad (2)$$

где P_p – нагрузка, при которой образец разрушился, Н; $P_{тр}$ – нагрузка в момент достижения предела текучести, Н; b и h – ширина и толщина рабочей части образца, м.

Относительное удлинение при разрыве ε_p и относительное удлинение, соответствующее пределу текучести $\varepsilon_{тр}$ в % вычисляют по формулам (3) и (4):

$$\varepsilon_p = \frac{\Delta l_p}{l_0} 100; \quad (3)$$

$$\varepsilon_{mp} = \frac{\Delta l_{mp}}{l_0} 100, \quad (4)$$

где Δl_p , $\Delta l_{тр}$ – приращение длины базы образца при разрыве и при пределе текучести, соответственно, м; l_0 – начальная база образца м.

За результат испытания принимают среднее арифметическое всех параллельных определений.

Характеристику разброса данных оценивают по величине среднего или стандартного отклонения.

Среднее отклонение вычисляют по формуле (5):

$$\Delta X = (\Sigma(x - x_{cp}))/N. \quad (5).$$

Величина стандартного отклонения σ рассчитывается из соотношения (6):

$$\sigma = \sqrt{(\Sigma(x^2 - Nx_{cp}^2))/(N - 1)}, \quad (6)$$

где X – величина показателя каждого образца; x_{cp} – величина среднего арифметического значения из результатов испытания параллельных образцов; $\Sigma(x - x_{cp})$ – сумма абсолютных величин разностей.

ВОПРОСЫ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ

Рубежный контроль 1. Понятие о полимерных композиционных материалах (ПКМ). Виды композиционных пластиков и их применение (стеклопластики, углепластики, композиционные материалы с металлической матрицей и т.д.). Матрицы для полимерных композиционных материалов (термопласты). Матрицы для полимерных композиционных материалов (реактопласты). Классификация наполнителей. Дисперсные наполнители.

Основные характеристики дисперсных наполнителей (размер частиц, форма частиц, удельная поверхность, коэффициент Эйнштейна и т.д.). Волокнистые наполнители для ПКМ. Слоистые наполнители для ПКМ. Зернистые наполнители для ПКМ. Дисперсные наполнители (неорганические, полимерные и др.). Основные принципы получения и типы наполнителей.

Влияние наполнителей на механические свойства полимеров и полимерных материалов. Армированные ПКМ. Классификация армирующих наполнителей. Стекловолоконные армирующие элементы. Углеволокнистые армирующие элементы. Органоволокнистые армирующие элементы. Бороволокнистые армирующие элементы. Базальтоволокнистые армирующие элементы. Керамиковолокнистые армирующие элементы. Граница раздела, смачивание. Методы измерения адгезионной прочности. Процессы, протекающие на поверхности раздела наполнитель – матрица.

Рубежный контроль 2. Пластификация как метод структурной модификации полимеров. Влияние пластификаторов на температуру стеклования и текучесть полимеров. Совместимость пластификаторов с полимерами. Механизм пластификации. Влияние пластификаторов на свойства полимеров. Отверждение пластмасс. Механизм отверждения полимеров. Жесткость и прочность ПКМ.

Смеси полимеров. Методы оценки совместимости полимеров в растворе. Совместимые и несовместимые полимеры. Определение взаимной растворимости полимеров. Структура и механические свойства смесей полимеров. Технология получения дисперсно-наполненных пластических масс. Оборудование для подготовки и смешения наполнителя в производстве ПКМ.

Технология получения армированных пластиков: прессование. Технология получения армированных пластиков: намотка. Основные области применения полимерных композиционных материалов.

ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ

1. Виды полимерных композиционных материалов (ПКМ) и их классификация.
2. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) (наполненные, армированные полимеры, смеси).
3. Волокнистые наполнители для ПКМ (стеклянные, органические, углеродные и др. волокна).
4. Виды дисперсных наполнителей для получения ПКМ.
5. Виды волокнистых наполнителей для получения ПКМ.
6. Виды слоистых и зернистых наполнителей для получения ПКМ.
7. Дисперсные наполнители (неорганические, полимерные и др.).
8. Наполнители, используемые при получении ПКМ.
9. Основные виды связующих ПКМ.
10. Термореактивные полимеры как полимерная матрица для создания ПКМ.
11. Основные принципы получения и типы наполнителей.
12. Влияние наполнителей на механические свойства полимеров и полимерных материалов.
13. Механическая прочность и долговечность полимеров.
14. Армированные ПКМ.
15. Процессы, протекающие на поверхности раздела наполнитель – матрица.
16. Адгезия, смачивание.
17. Пластификация как метод структурной модификации полимеров.
18. Влияние пластификаторов на температуру стеклования и текучесть полимеров.
19. Совместимость пластификаторов с полимерами.
20. Механизм пластификации.
21. Влияние пластификаторов на свойства полимеров.
22. Отверждение пластмасс.
23. Механизм отверждения полимеров.

24. Жесткость и прочность ПКМ.
25. Вспенивание пластмасс.
26. Ламинарная теория смещения полимеров.
27. Диффузионная теория смещения полимеров.
28. Старение и стабилизация пластмасс.
29. Усадка полимер и способы ее устранения.
30. Соединение полимера с полимером: сварка, напыление.
31. Каково влияние наполнителей на свойства полимеров и полимерных материалов? Приведите примеры.
32. Технология получения дисперсно-наполненных пластических масс.
33. Соединение полимера с полимером: сварка, металлизация.
34. Опишите механизм смещения полимеров и его особенности.
35. Литье под давлением: заполнение формы расплавом.
36. Опишите технологию смещения полимеров, приведите примеры оборудования для смещения полимеров.
37. Опишите технологию переработки полимеров методом экструзии. Приведите примеры шнеков.
38. Опишите технологию переработки полимеров методом экструзии с применением различных шнековых головок.
39. Каковы особенности переработки полимеров методом литья под давлением?
40. Опишите технологию получения армированных пластиков методом намотки.
41. Опишите технологию получения слоистого пластика на основе бумаги в лабораторных условиях. Какие исходные материалы были использованы?
42. Опишите получение стеклотекстолита на основе полиэфирной смолы. Как можно определить содержание полимерного связующего в стеклотекстолите?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Берлин А.А., Пахомова Л.К. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов (обзор)// Высокомолекулярные соединения. Том (А) 32. – 1990. – № 7. – С. 101-107.
2. Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материалы// Соросовский Образовательный Журнал. – 1995. – № 1. – С. 57-65.
3. Кербер М.Л. Композиционные материалы//Соросовский Образовательный Журнал. – 1999. – № 5. – С. 33-41.
4. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А., Крыжановский В.К., Куперамн А.М., Симонов-Емельянов И.Д., Халиулин В.И., Бунаков В.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие. – 3-е испр. изд. / под ред. А.А. Берлина. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 560 с., ил.
5. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. – 260 с.
6. Захарова И.М., Базаров Ю.М. Методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Основы технологии полимерных композиционных материалов». – Иваново: ГОУ ВПО Иван. гос. хим-технол. ун-т., 2007. – 40 с.
7. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. – М.: Химия, 1982. – 200 с., ил.
8. Козлов П.В., Панков С.П., Физико-химические основы пластификации полимеров. – М.: Химия, 1982. – 224 с., ил.
9. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Научный мир, 2007. – Изд. 4-е, перераб. и доп. – 576 с.
10. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. – Л.: Химия, 1977. – 368 с.
11. Ковалев В. Г. Основы технологии изготовления деталей из пластмасс: учебное пособие по курсу «Технология приборостроения». – М., 1998. – 60 с.

12. В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко. Производство изделий из полимерных материалов. – СПб.: Профессия, 2004.
13. Богданов В.В. Смешение полимеров. – Л.: Химия, 1982. – 109 с.
14. Мэтьюс Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология/ пер. с англ. С.Л. Баженова. – М.: Техносфера, 2004. – 408 с.
15. Шварц О., Эбелинг Ф.-В., Фурт Б.Ж. Переработка пластмасс / под общ. ред. А.Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2005. – 320 с.
16. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и получения полимеров. – М.: Химия, 1985. – 367 с.
17. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
18. Тадмор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров: пер. с англ./ под ред. Р.В. Тонера. – М.: Химия, 1984. – 627 с.
19. А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова Связующие для полимерных композиционных материалов: учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы». – М., 2010.
20. Инженерный справочник. Резины и эластомеры (эластопласты): классификация, свойства, хранение. Сайт: tehtab.ru. 23.04.2016
21. Технология переработки полимерных материалов: лабораторный практикум / под ред. В.Е. Галыгин, П.С. Беляев, А.С. Клинков, Н.А. Чайников, Н.В. Павлов, О.Г. Маликов, С.Н. Хабаров. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2001. – 132 с.
22. docs.gsu.by/.../07.%20Композиты%20с%20дисперсными%20наполнителями.doc. 15.04.2016

Учебное издание

Ирмухаметова Галия Серикбаевна

**ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ:**

Учебное пособие

Редактор *Э.А. Сулейменова*
Компьютерная верстка
и дизайн обложки *Г.Ш. Калиевой*

В оформлении обложки использованы фотографии с сайтов
www.000075823_480_Struktura_polimera_v_prostranstve.com

ИБ №10059

Подписано в печать 05.10.2016. Формат 60x84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Объем 11 п.л. Тираж 120 экз. Заказ №4376.

Издательский дом «Қазақ университеті»

Казахского национального университета им. аль-Фараби.

050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71. КазНУ.

Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».