В. Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, В.Г. Кочетков

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Волжский
2018

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В. Ф. КАБЛОВ, О.М. Новопольцева, В.Г. Кочетков

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Электронное учебное пособие

2018

УДК 678.7(07)
ББК 24.7
К 122

Рецензенты:
к.т.н., технолог ООО «Комед»
Д.А. Провоторова,
главный технолог АО «Волтайр-Пром»
О.В. Тиркашева

Печатается по решению редакционно–издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Каблов, В.Ф.
Технология переработки полимеров : учебное пособие / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, В.Г. Кочетков ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 3,35 МБ). – Волжский, 2018. – Режим доступа: http://lib.volpi.ru. – Загл. с титул. экрана.
ISBN 978-5-9948-2899-1

Пособие содержит сведения о современных промышленных полимерах – термопластах, реактопластах и композиционных материалах, их свойствах, методах переработки и применению в различных областях. Рассмотрены принципы создания композиционных материалов.

Пособие предназначено для обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология», 18.04.01 «Химическая технология» и 18.06.01 «Химическая технология» при изучении дисциплин «Теоретические основы переработки эластомеров», «Общая технология полимерных материалов», «Теоретические основы переработки термо- и реактопластов», «Физико-химические основы переработки ВМС», «Основы проектирования установок предприятий отрасли», «Оборудование производств по переработки полимеров», «Рецептуростроение полимерных композиций», «Технология переработки полимеров» и «Технология переработки полимеров и композитов». Пособие может быть полезно аспирантам, преподавателям вузов, научным и инженерно-техническим работникам, занятым соответствующей тематикой.

Ил.74, табл.8, библиограф. 70 назв.

ISBN 978-5-9948-2899-1

© Волгоградский государственный технический университет, 2018
© Волжский политехнический институт, 2018

Оглавление

Введение..... 7
ГЛАВА 1. Общие сведения о промышленных полимерах. Современное состояние и тенденции развития технологии переработки полимеров..... 9
1.1 Общая характеристика пластмасс..... 9
1.2 Основные тенденции в современной отрасли производства пластиков..... 13
1.3. Объем производства и структура потребления пластмасс..... 15
1.4. Мировое производство и потребление полимерных волокон и нитей..... 17
1.5 Основные научно-технические проблемы создания эластомерных материалов..... 18
1.6 Состояния резиновой промышленности российской федерации. 27
ГЛАВА 2 Термопласты..... 34
2.1 Полиэтилен..... 36
2.2 Полипропилен..... 41
2.3 Полистирол..... 42
2.4 Полиметилметакрилат..... 46
2.5 Полиакрилонитрнил..... 48
2.6 Поливинилхлорид..... 49
2.7 Фторопласты..... 52
2.7.1 Политетрафторэтилен..... 52
2.7.2 Политрифторхлорэтилен..... 53
2.7.3 Поливинилиденфторид..... 55
2.8 Полиформальдегид..... 56
2.9 Пентапласт..... 57
2.10 Полифениленоксид..... 58
2.11 Полисульфон..... 59
2.12 Полиэтилентерефталат..... 60
2.13 Поликарбонат..... 62
2.14 Полиамиды..... 64
2.14.1 Поли-ε-капроамид..... 64
2.14.2 Полифениленизофталамид..... 66
2.15 Полиимиды..... 66
2.15.1 Поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимид..... 66
ГЛАВА 3. Реактопласты..... 69
3.1. Фенолоальдегидные смолы и материалы на их основе..... 71
3.1.1. Фенолоальдегидные смолы..... 71
3.1.2. Фенопласты..... 74
3.2. Аминосмолы и материалы на их основе..... 80
3.2.1. Аминосмолы..... 80
3.2.2. Аминопласты..... 83

3.3. Ненасыщенные полиэфирные смолы и материалы на их основе85
3.3.1. Ненасыщенные полиэфирные смолы..... 85
3.3.2. Материалы на основе полиэфирных смол..... 90
3.4. Полиуретановые полимеры и материалы на их основе 91
3.5. Эпоксидные смолы 94
3.6. Кремнийорганические полимеры и материалы 96
3.6.1. Кремнийорганические связующие 96
3.6.2. Материалы на основе кремнийорганических связующих 97
3.7. Алкидные смолы 98
3.8 Промышленные эластомеры 99
3.8.1. Натуральный каучук 100
3.8.2. Синтетические каучуки общего назначения 100
3.8.2.1 Этилен-пропиленовые каучуки 100
3.8.2.2 Изопреновый каучук..... 101
3.8.2.3 Бутадиеновые каучуки..... 102
3.8.3. Каучуки специального назначения 103
3.8.3.1 Хлоропреновый каучук 103
3.8.3.2 Бутадиен-нитрильный каучук..... 104
3.8.3.3 Бутилкаучуки..... 105
3.8.3.4 Хлорсульфированный полиэтилен..... 105
3.8.3.5 Акриловые каучуки..... 106
3.8.3.7 Силоксановые каучуки 107
3.8.3.8 Фторкаучуки 108
3.8.4 Регенерат 109
3.8.5. Синтетические латексы 110
ГЛАВА 4 Теоретические основы переработки полимеров. 113
4.1. Основные технологические процессы переработки полимеров..... 113
4.2. Особенности теплопередачи при переработке полимеров 114
4.2.1 Механизм теплопередачи 114
4.2.2. Теплопроводность..... 114
4.2.3. Конвекция 116
4.2.4.Число БИО 117
4.2.5. Излучение 117
4.3. Типы реологического поведения полимеров 117
4.4. Механические модели полимеров..... 121
4.5. Течение расплава термопластов 126
4.5.1. Сдвиговое течение 126
4.5.2. Продольное течение..... 128
4.5.3. Влияние молекулярной массы 129
4.5.4. Влияние температуры на течение расплава 131
4.5.5. Разогрев расплава при вязком течении..... 132
4.6. Явления, возникающие при деформировании эластомеров..... 132
4.6.1. Явление аномалии вязкости..... 132
4.6.2. Эффект вайссенберга. нормальные напряжения 135

4.6.3. Высокоэластичность текучих полимерных систем 136
4.6.4. Релаксационные спектры 136
4.6.5. Температурно-инвариантная характеристика аномалии вязкости 138
4.6.6 Явление тиксотропии в эластомерных композициях 139
4.6.7. Неустойчивое течение полимерных систем 140
4.6.8. Одноосное растяжение 142
4.7. Теоретические основы процесса смешения 145
4.7.1. Теория ламинарного смешения 145
4.7.2. Смешение с малым количеством добавки 147
4.7.3. Введение пластификаторов в полимеры 148
4.7.4. Смешение полимеров 149
4.7.5. Диспергирующее смешение 153
4.7.6. Смешение порошков 154
4.7.7. Оценка качества смешения 154
4.8. Методы, применяемые для оценки пластоэластических свойств каучуков и резиновых смесей 156
4.9. Механохимические явления, сопровождающие процессы изготовления и переработки эластомерных композиций 157
4.9.1. Механическая пластикация каучуков 160
4.9.2. Пластицирующиеся и непластицирующиеся эластомеры 166
4.9.3. Кинетика изменения молекулярных параметров изопреновых каучуков при переработке на вальцах 171
4.9.4. Влияние наполнителей на процессы механодеструкции 175
ГЛАВА 5. Технологические способы получения пластмасс 179
5.1. Классификация и общая характеристика способов формования 179
5.2. Особенности механической обработки 183
5.3.Сварка 184
5.4. Подготовка ингредиентов к смешению 185
5.5. Технология и оборудование для смешения 187
5.5.1. Смешение маловязких сред 187
5.5.2. Смешение расплавов полимеров и введение ингредиентов в смесителях периодического действия 187
5.5.3. Смешение расплавов полимеров и введение ингредиентов в смесителях непрерывного действия 189
5.6. Экструзия 193
5.6.1. Устройство экструдера 193
5.6.2. Процессы, происходящие при экструзии 195
5.6.3 Материалы и ассортимент изделий 203
5.7. Технологические схемы производства основных видов изделий 205
5.7.1. Изготовление рукавной пленки 205
5.7.2. Изготовление плоских пленок и листов 216
5.7.3. Изготовление труб, шлангов и профилей 221

5.7.4. Изготовление других видов изделий 230
5.7.5. Получение изделий с использованием многошнековых экструдеров 232
ГЛАВА 6. основные виды наполнителей и типы структур наполненных полимеров 237
6.1. Типы структур наполненных полимеров 237
6.2. Основные характеристики наполнителей для пластмасс 239
6.2.1. Дисперсные наполнители 239

ВВЕДЕНИЕ

Повышение уровня конкурентоспособности российских товаров и само инновационное развитие практически всех отраслей промышленности невозможно без использования полимерных материалов.

Основной задачей науки о полимерах и технологии является получение материалов с заранее заданными свойствами.

В настоящее время развитие технологии полимеров и промышленности полимерных материалов продвигается главным образом по пути создания многокомпонентных материалов и гетерофазных структур (получение наполненных, нанонаполненных и армированных композитов, полимерных смесей и сплавов, синтез привитых и блоксополимеров).

В современных полимерных материалах используется большое количество ингредиентов. Так, в рецептурах резин и пластмасс используется тысячи разнообразных ингредиентов различного функционального назначения. При этом происходит непрерывное обновление рецептур и синтез ежегодно порядка 100000 новых соединений, потенциально пригодных в качестве компонентов резин.

Химическая промышленность выпускает большой ассортимент пластиков, химических волокон, эластомеров, смол, огромное количество различных добавок к полимерным материалам (наполнителей, структурирующих и вулканизующих агентов, стабилизаторов, модификаторов, технологических добавок и т.п.).

Задача технолога при создании материала с заданными свойствами состоит в том, чтобы разработать оптимальный состав (рецепт) материала из имеющихся на рынке полимеров и ингредиентов, выбрать и доработать оптимальную технологию переработки с учетом имеющегося и перспективного оборудования.

Решение этой задачи требует знания свойств и структуры промышленных полимеров и физико-химических процессов, проходящих в многокомпонентном материале при его переработке и эксплуатации (при действии механических нагрузок, эксплуатационных сред, термоокислительного старения и т.п.).

В настоящем пособии рассмотрены общие сведения о пластмассах, современное состояние и тенденции развития технологии переработки пластмасс.

Пособие содержит сведения о современных промышленных полимерах – термопластах, реактопластах и композиционных материалах, их свойствах, методах переработки и применению в различных областях. Рассмотрены принципы создания композиционных материалов, основные технологические процессы переработки полимеров, технологические спо-

собы получения пластмасс. Сведения о свойствах эластомеров и создании резин на их основе рассмотрены в наших пособиях [1-4]. Кроме того, различные вопросы создания полимерных материалов и их переработки рассмотрены в наших пособиях [5-22].

Современные научные, технические и технологические проблемы синтеза и переработки полимеров, защиты полимеров от старения рассмотрены в нашем пособии [23]. В нем же проведен анализ состояния производства полимеров и эластомеров в России и за рубежом, применения информационных технологий в создании полимерных материалов. Применение нанотехнологий и нано-микрогетерогенные полимерные материалы рассмотрены в наших пособиях [24-25].

Обзор работ по полимерной тематике, выполненных на каф. ВТПЭ ВПИ, представлен в [26], а также в монографиях [27-33].

В ВолгГТУ большую роль в становлении волгоградской научной полимерной школы сыграли А.П. Хардин, А.М. Огрель и их ученики – академик РАН И.А. Новаков, С.С. Радченко, О.И. Тужиков, В.А. Навроцкий, В.Ф. Каблов и другие.

Многие вопросы по современным проблемам науки и технологии полимеров представлены в ряде учебных пособий и монографий, в том числе, изданных сотрудниками ВолгГТУ, а также учеными МГТУ (МХТИ им. М.В. Ломоносова), КГХТУ, Воронежского технологического университета, МГУ им. М.В. Ломоносова, НИИШПа, ВНИЭМИ, ВНИИПластмасс, Институте хим.физики, Институте синтетических полимерных материалов РАН и других отечественных организаций.

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ.

1.1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛАСТМАСС

Пластические массы, пластмассы, пластики (plastics) – материалы, основу которых составляют полимеры, находящиеся в период формования изделий в вязкотекучем или высокоэластичном состоянии, а при эксплуатации – в стеклообразном или кристаллическом состоянии.

В зависимости от характера процессов, сопутствующих формованию изделий, пластические массы делят на термопласты и реактопласты. К числу реактопластов относят материалы, переработка которых в изделия сопровождается химическими реакциями образования трехмерного полимера – отверждением; при этом пластик необратимо утрачивает способность переходить в вязкотекучее состояние. При формовании изделий из термопластов не происходит отверждения, и материал в изделии сохраняет способность переходить в вязкотекучее состояние.

История

Первая пластмасса была получена английским металлургом и изобретателем Александром Парксом в 1855 году. Паркс назвал её паркезин (позже получило распространение другое название – целлулоид). Паркезин был впервые представлен на Большой Международной выставке в Лондоне в 1862 году. Развитие пластмасс началось с использования природных пластических материалов (жевательной резинки, шеллака), затем продолжилось с использованием химически модифицированных природных материалов (резина, нитроцеллюлоза, коллаген, галалит) и, наконец, пришло к полностью синтетическим молекулам (бакелит, эпоксидная смола, поливинилхлорид, полиэтилен и другие).

Паркезин являлся торговой маркой первого искусственного пластика и был сделан из целлюлозы, обработанной азотной кислотой и растворителем. Паркезин часто называли искусственной слоновой костью. В 1866 году Паркс создал фирму Parkesine Company для массового производства материала. Однако, в 1868 году компания разорилась из-за плохого качества продукции, так как Паркс пытался сократить расходы на производство. Преемником паркезина стал ксилонит (другое название того же материала), производимый компанией Даниэля Спилла, бывшего сотрудника Паркса, и целлулоид, производимый Джоном Весли Хайатом.

Состав пластмасс.

Пластамассы обычно состоят из нескольких взаимно совмещающихся и несовмещающихся компонентов. При этом, помимо полимера, в их состав могут входить наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители и др.

Пластамассы могут быть однофазными (гомогенными) или многофазными (гетерогенными, композиционными) материалами. В гомогенных

пластиках полимер является основным компонентом, определяющим свойства материала. Остальные компоненты растворены в полимере.

В гетерогенных пластиках полимер выполняет функцию дисперсионной среды (связующего) по отношению к диспергированным в нем компонентам, составляющим самостоятельные фазы. Для распределения внешнего воздействия на компоненты гетерогенного пластика необходимо обеспечить прочное сцепление на границе контакта связующего с частицами наполнителя, достигаемое адсорбцией, химической реакцией связующего с поверхностью наполнителя. Чем большая доля связующего находится в сфере влияния поверхности наполнителя, тем резче изменяются свойства материала: понижается ползучесть, возрастает температура стеклования, изменяются степень кристалличности и морфология кристаллов, скорость и степень отверждения, повышается вязкость расплава.

Наполнитель в пластамассах может быть в газовой или конденсированной фазе. В последнем случае его модуль упругости может быть ниже (низкомодульные наполнители) или выше (высокомодульные наполнители) модуля упругости связующего.

К числу **газонаполненных пластиков** относятся пенопласты и поропласты. Такие пластамассы – наиболее легкие из всех пластиков; их кажущаяся плотность составляет обычно от 0,02 до 0,8 г/см3. В пенопластах газовые пузырьки изолированы друг от друга пленкой связующего. Это придает таким материалам высокие электроизоляционные свойства (диэлектрическая проницаемость 1,1–1,3, тангенс угла диэлектрических потерь $2{,}4\cdot10^{-3}$–$3{,}0\cdot10^{-3}$), плавучесть, высокие звуко- и теплоизоляционные характеристики. Так, коэффициент теплопроводности для них составляет около $4{,}7\cdot10^{-2}$ *Вт/(м·К)* [около $4\cdot10^{-2}$ *ккал/(м·ч·°С)*].

Поропласты пронизаны сквозными каналами и, в зависимости от их диаметра, избирательно проницаемы для частиц различных размеров.

Низкомодульные наполнители (их иногда называют эластификаторами), в качестве которых обычно используют эластомеры, не понижая теплостойкости и твердости полимера, придают материалу повышенную устойчивость к знакопеременным и ударным нагрузкам, предотвращают прорастание микротрещин в связующем. Так, ударная вязкость полистирола после эластификации возрастает с 15 до 80 *кДж/м*^{2}, или *кгс·см/см*^{2}. Однако коэффициент термического расширения эластифицированных пластамасс выше, а деформационная устойчивость несколько ниже, чем монолитных связующих.

Эластификатор диспергируют в связующем в виде частиц размером 0,2–10 *мкм*. Это достигается полимеризацией мономера на поверхности частиц синтетических латексов, отверждением олигомера, в котором диспергирован эластомер, механическим перетиранием смеси жесткоцепного полимера с эластомером. Наполнение должно сопровождаться образованием блок- или привитого сополимера на границе раздела частиц эластификатора со связующим. Это обеспечивает кооперативную реакцию связующего и эластификатора на внешнее воздействие в условиях эксплуатации

материала.

Чем выше модуль упругости наполнителя и степень наполнения материала, тем выше деформационная устойчивость наполненного пластика. Однако введение высокомодульных наполнителей в подавляющем большинстве случаев способствует возникновению остаточных напряжений в связующем, а следовательно, понижению прочности и монолитности полимерной фазы.

Свойства пластиков с твердым наполнителем определяются степенью наполнения, типом наполнителя и связующего, прочностью сцепления на границе контакта, толщиной пограничного слоя, формой, размером и взаимным расположением частиц наполнителя.

Пластики с частицами наполнителя малых размеров, равномерно распределенными по материалу, характеризуются изотропией свойств, оптимум которых достигается при степени наполнения, обеспечивающей адсорбцию всего объема связующего поверхностью частиц наполнителя. При повышении температуры и давления часть связующего десорбируется с поверхности наполнителя, благодаря чему материал можно формовать в изделия сложных форм с хрупкими армирующими элементами. Мелкие частицы наполнителя, в зависимости от их природы, до различных пределов повышают модуль упругости изделия, его твердость, прочность при нагружении, придают ему фрикционные или антифрикционные качества.

Для получения пластиков низкой плотности применяют наполнители в виде полых частиц. Такие материалы (иногда называемые синтактическими пенами) обладают хорошими звуко- и теплоизоляционными свойствами).

Применение в качестве наполнителей природных и синтетических органических волокон, стеклянных, кварцевых, углеродных, борных, асбестовых, хотя и ограничивает выбор методов формования и затрудняет изготовление изделий сложной конфигурации, но резко повышает прочность материала. Упрочняющая роль волокон (диаметром 3–12 *мкм*) в волокнитах и органоволокнитах, стекло-волокнитах, асбоволокнитах, карбоволокнитах проявляется уже при длине волокна в 2–4 *мм*. С увеличением длины волокон прочность возрастает благодаря взаимному их переплетению и понижению напряжений в связующем (в случае высокомодульного наполнителя), локализованных по концам волокон.

В тех случаях, когда это допускается формой изделия, волокна скрепляют между собой в нити и в ткани различного плетения. П. м., наполненные тканью (пекстолиты), принадлежат к числу слоистых пластиков, отличающихся анизотропией свойств, в частности высокой прочностью вдоль слоев наполнителя и низкой в перпендикулярном направлении. Этот недостаток слоистых пластиков отчасти устраняется применением т.н. объемнотканых тканей, в которых полотна переплетены между собой в перпендикулярном направлении. Связующее заполняет неплотности переплетений, и, отверждаясь, фиксирует форму, приданную заготовке из наполнителя (Стеклопластики).

В изделиях несложных форм, и особенно в полых телах вращения, волокна-наполнители укладывают по направлению действия внешних сил. Прочность таких пластиков в заданном направлении определяется в основном прочностью волокон; связующее лишь фиксирует форму изделия и равномерно распределяет нагрузку по волокнам. Модуль упругости и прочность при растяжении изделия вдоль расположения волокон зависят от степени наполнения. Эти показатели соответственно достигают: для стекловолокнитов – 50 и 1,9 ГПа (5000 и 190 кгс/мм^2), для карбоволокнитов – 250 и 1,2 ГПа (25000 и 120 кгс/мм^2), для бороволокнитов – 275 и 1,4 ГПа (27500 и 140 кгс/мм^2).

Для панельных конструкций удобно использовать слоистые пластики с наполнителем из древесного шпона или бумаги, в том числе из синтетического волокна (Древесно-слоистые пластики, Гетинакс, Органогетинакс). Значительное понижение массы панелей при сохранении жесткости достигается применением материалов трехслойной, или сэндвичевой, конструкции, в которых сотопласты защищены тонкими листами обшивки из слоистого пластика.

Свойства

На рисунке 1.1 показаны основные свойства пластиков различных марок.

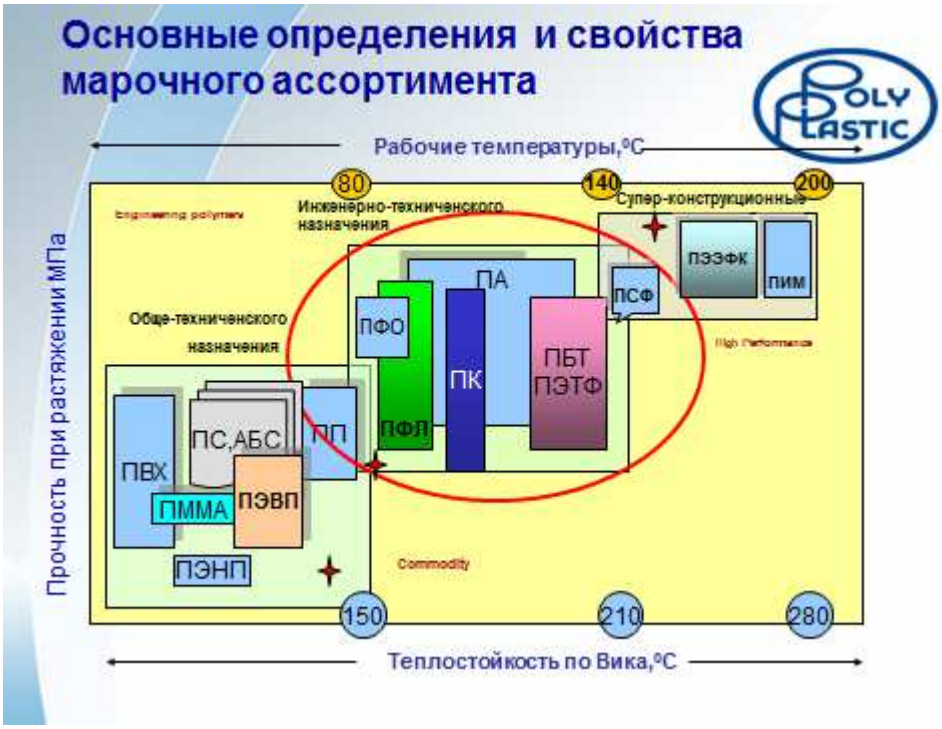


Рисунок 1.1 – Основные свойства пластиков различных марок

Пластмассы характеризуются малой плотностью (0,85-1,8 г/см^3), чрезвычайно низкими электрической и тепловой проводимостями, не очень большой механической прочностью. При нагревании (часто с предварительным размягчением) они разлагаются. Не чувствительны к влажности, устойчивы к действию сильных кислот и оснований, отношение к ор-

ганическим растворителям различное (в зависимости от химической природы полимера). Физиологически почти безвредны. Свойства пластмасс можно модифицировать методами сополимеризации или стереоспецифической полимеризации, путём сочетания различных пластмасс друг с другом или с другими материалами, такими как стеклянное волокно, текстильная ткань, введением наполнителей и красителей, пластификаторов, тепло- и светостабилизаторов, облучения и др., а также варьированием сырья, например, использование соответствующих полиолов и диизоцианатов при получении полиуретанов.

Твёрдость пластмасс определяется по Бринеллю при нагрузках 50-250 кгс на шарик диаметром 5 мм. Теплостойкость по Мартенсу – температура, при которой пластмассовый брусок с размерами 120 × 15 × 10 мм, изгибаемый при постоянном моменте, создающем наибольшее напряжение изгиба на гранях 120 × 15 мм, равное 50 кгс/см², разрушится или изогнётся так, что укреплённый на конце образца рычаг длиной 210 мм переместится на 6 мм.

Теплостойкость по Вика – температура, при которой цилиндрический стержень диаметром 1,13 мм под действием груза массой 5 кг (для мягких пластмасс 1 кг) углубится в пластмассу на 1 мм.

Температура хрупкости (морозостойкость) – температура, при которой пластичный или эластичный материал при ударе может разрушиться хрупко [1-4].

1.2 ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В СОВРЕМЕННОЙ ОТРАСЛИ ПРОИЗВОДСТВА ПЛАСТИКОВ

Все современное развитие человечества неразрывно связано с развитием индустрии пластмасс – созданием новых и развитием существующих полимеров, способов их переработки, созданием изделий с новыми свойствами. Сегодняшний мир уже давно невозможно представить без пластмасс – начиная от предметов, окружающих нас в наших домах, и заканчивая деталями космических спутников и ракет. И эти пластмассовые предметы и детали поражают воображение и своими свойствами, и своими применениями, и размерами (от части корпуса трансатлантических авиалайнеров до наночастей медицинских устройств, вживляемых в организм человека).

Профессор Хельмар Франц отмечает следующие тенденции в современной полимерной отрасли[1]:

во-первых, это связь между всем развитием пластмасс и глобальными мировыми изменениями. Пластмассы стали основной составляющей нашей повседневной жизни и наиболее важным материалом из всех применяемых человечеством, и именно поэтому пластмассы и технологии их переработки (создания продукции из них) играют ключевую роль в стратегиях развития человечества, направленных на решение глобальных задач.

А значит, будет существенно увеличиваться количество продукции (как по видам, так и по свойствам, и по назначению) в отраслях, связанных с решением глобальных вызовов. Основные вызовы стоят сейчас перед человечеством на таких направлениях как: Здоровье и Пища; Климат и Энергия; Коммуникации; Строительство; Безопасность; Транспорт.

И ни в одном из перечисленных выше направлений развития человечества невозможно представить себе жизнь без пластмасс. Это и медицинские устройства, сохраняющие многие тысячи жизней, и упаковка, сберегающая миллионы тонн продуктов, и части устройств, помогающие получать энергию из альтернативных источников, и средства связи, и детали, и части автомобилей, самолетов и космических ракет.

Во-вторых, конечно же, надо обратить внимание на развитие самих полимеров. Ведь для решения глобальных проблем будут требоваться новые подходы, новые изделия (или новые компоненты существующих) с новыми назначениями и свойствами. Все это влечет за собой бурное развитие отрасли по пути создания новых полимеров и поиску технологий по переработке уже существующих, но трудно перерабатываемых. Именно поэтому появляются полимеры со свойствами, которые раньше было трудно, или вообще невозможно, себе представить. Это пластмассы различной тепло- и электропроводности, пластмассы, стойкие к воздействию агрессивных сред, к механическим, ударным или тепловым нагрузкам, пластмассы, способные пропускать или блокировать свет определенной длины волны. И еще десятки, сотни, если не тысячи материалов с различными свойствами. При этом, надо сказать, что многие полимерные материалы были созданы десятки лет назад, но, в силу своих специфических свойств, так и не нашли широкого распространения в виду крайней сложности обработки. Есть ведь пластмассы, способные работать при температурах более 400С0, но при этом настолько неудобные в обработке, что сейчас изделия из них делают на металлообрабатывающих станках, выбрасывая в отходы львиную долю весьма дорогостоящего материала.

В-третьих, конечно же, всех волнует вопрос – что будет, когда закончатся ресурсы нефти. И здесь надо отметить, что на данный момент производство полимерных материалов использует лишь около 5%(!) от всей потребляемой в мире нефти. И это – все материалы, идущие на изготовление всех изделий, включая все миллионы квадратных метров упаковки, включая все миллионы километров труб и все миллионы тонн пластиковых изделий во всем мире. И при этом, существенная часть изделий из пластмасс перерабатывается вторично, превращаясь либо в сырье для новых изделий, либо в топливо для производства энергии.

Кроме того, все мы знаем, что уже давно синтезированы полимеры из биоресурсов. Это полимеры из растений, дерева, целлюлозы, лактозы, крахмала и т. д. И объем производства этих пластмасс растет ежегодно на 80 % (!) последние 5 лет. Но пока еще стоимость производства биополимеров высока, поэтому основные пластмассы, потребляемые в мире, делаются по-прежнему из нефти и нефтепродуктов.

И, конечно же, аспект защиты окружающей среды. Тут, справедливости ради, надо сказать, что многие современные защитники среды, призывая сократить использование полимерной упаковки, в частности, пластиковых пакетов, обращают внимание на стоимость утилизации готовой упаковки (сравнивая, например, утилизацию пластикового, бумажного и текстильного пакетов). При этом они начисто забывают о том, что производство самой этой упаковки также может наносить вред окружающей среде. Так вот, при анализе всего цикла жизни упаковки (включая ресурсы и энергию на производство и на утилизацию упаковки) наименьший вред окружающей среде наносит именно полимерная упаковка. Но, разумеется, в обществе должна прививаться культура правильной утилизации отходов. Более того, сравнительный анализ применения полимерных и альтернативных (металл, стекло, дерево, минеральная вата, резина и пр.) материалов во многих отраслях показывает существенное (от 30 до 300% в зависимости от изделий и отрасли) сокращение потребления энергии и снижение выброса парниковых газов (а, соответственно, и нанесение вреда окружающей среде).

Кроме того, уже многие годы идет создание и совершенствование биоразлагаемых полимеров. И это зачастую не биополимеры, созданные на базе биоресурсов, а полимеры, созданные на основе нефтепродуктов.

Основные направления исследований и инновационных разработок в области пластмасс можно свести к следующим:

– трудногорючие и термостойкие пластики;

– электропроводные, электроизоляционный и радиозащитные пластики;

– пластики на основе жидкокристаллических полимеров;

– биоразлагаемые пластики;

– пластмассы для электроники и медицины;

– полимерные композиты и пластики с нанонаполнителями;

– добавки для улучшения свойств пластмасс;

– пластмассы на основе смесей и сплавов полимеров.

1.3 ОБЪЕМ ПРОИЗВОДСТВА И СТРУКТУРА ПОТРЕБЛЕНИЯ ПЛАСТМАСС

Производство пластмасс развивается значительно интенсивнее, чем таких традиционных конструкционных материалов, как металлы.

Среднемировое потребление полимеров на одного жителя в 2004 г. составило 31 кг и до 2010 г. увеличилось до 37 кг. Наибольший рост наблюдался в Восточной Европе (до 24 кг в 2010 г.), в Северо-Восточной Азии и Латинской Америке (до 25 кг в год). Потребление полимеров на одного жителя в Северной Америке к 2010 г. составило 133 кг (124 в 2004 г.), в Европе - 125,5 кг (99 кг в 2004 г.) и в Японии 105 кг (85 кг в 2004 г.). Китай в настоящее время остается крупнейшим в мире производителем

пластмасс и превосходит по объему производства Европу и Северную Америку [5].

Отрасль производства полимеров и полимерной продукции является одной из самых динамично развивающихся, а количество отраслей потребления полимерных материалов охватывает практически все сферы промышленного производства. (По статистике, 1 рабочее место в нефтехимической отрасли создаёт ещё 4,5 дополнительных рабочих места, и 1 рубль валового внутреннего продукта в нефтехимической отрасли создаёт ещё как минимум 1,9 рубля дополнительных средств ВВП в экономике).

Мировое производство полимеров в 2013 г. составило 245 мегатонн, а с 2016 объем производства превышает 300 млн. т [6].

Выбор термопласта, пригодного для изготовления того или иного конкретного изделия, определяется очень многими факторами. Среди них на первом месте стоят условия эксплуатации данного изделия и технологические свойства полимера. Далее возникает целый ряд факторов, которые также необходимо учитывать, и некоторые из них могут оказаться решающими при выборе. Такими факторами являются стоимость пластмассы, ее доступность, способность окрашиваться и т. п. Иногда определенное значение имеют и соображения патентной чистоты получаемого изделия, т. е. возможность выхода на рынок сбыта.

На рис. 1.2. показана структура мирового потребления пластмасс

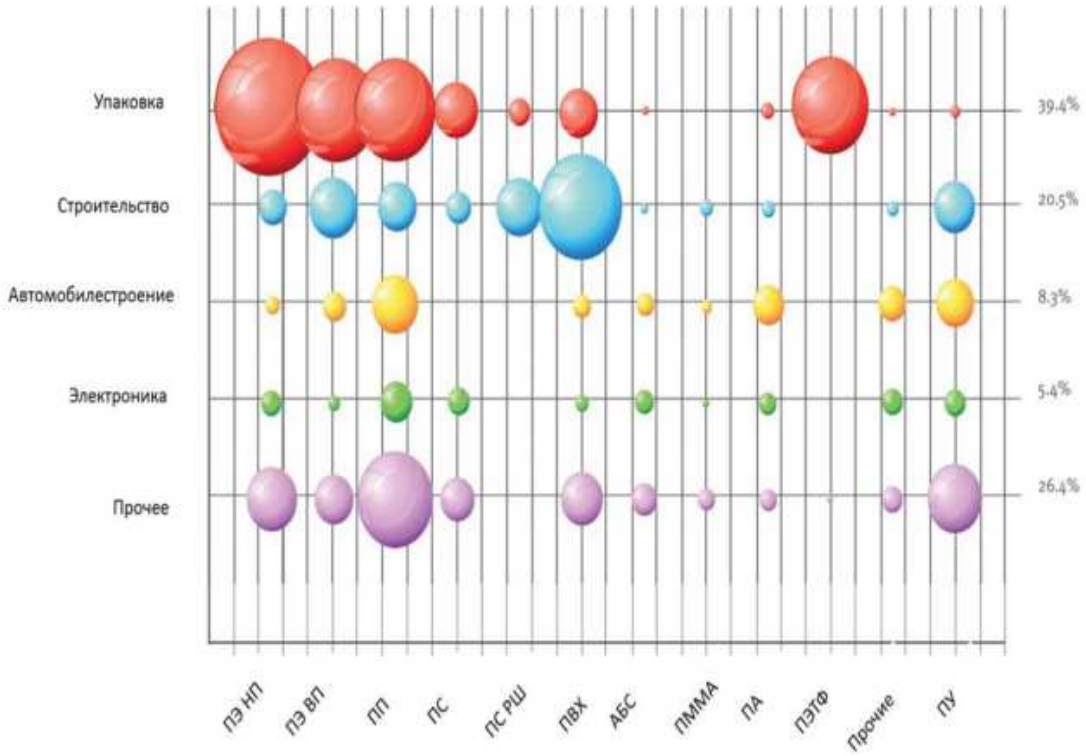


Рисунок 1.2 – Структура мирового потребления пластмасс

Несмотря на множество указанных факторов, играющих роль при выборе пластмассы, все-таки самое главное – это знание свойств пластмасс, умение предсказать их поведение в производстве и эксплуатации уже

на основе формулы строения полимера и выпускаемого марочного ассортимента.

Дальнейшее развитие производства термопластов направлено на создание материалов из тех же полимеров, но с новыми сочетаниями свойств, применением эластификаторов, порошковых и высокомодульных коротковолокнистых наполнителей.

Путем модификации (наполнением, пластификацией, сшиванием, вспениванием, а также смешением с другим полимером, со стабилизатором, антистатиками, антипиренами и т. д.) можно в значительной степени изменить как эксплуатационные, так и технологические характеристики полимеров [2-4].

Важнейшим направлением науки и технологии полимеров является разработка и производство полимерных композиционных материалов (ПКМ) [8-11]. В работах изложены общие сведения о композитах, принципы создания полимерных композиционных материалов. Приводятся основные технологические методы получения композиционных материалов и методы формования изделий на их основе. Содержатся данные об особенностях структуры и свойствах основных видов полимерных композитов: дисперсно- и газонаполненных, армированных волокнами, смесях полимеров, пластифицированных каучуками и др.

Их применение в различных областях дает значительный экономический эффект. Например, использование ПКМ при производстве космической и авиационной техники позволяет сэкономить от 5 до 30 % веса летательного аппарата. А снижение веса, например, искусственного спутника на околоземной орбите на 1 кг приводит к экономии 1000 долларов. В качестве наполнителей ПКМ используется множество различных веществ. К основные типам ПКМ относятся: стеклопластики, углепластики, боропластики, органопластики, текстолиты.

И, конечно, нельзя забывать о возможности появления новых технологий изготовления пластиковых изделий. Так, например, технология 3D-печати, ранее применявшаяся только для прототипирования, сейчас уже используется для изготовления небольших партий сложных изделий [13].

1.4 МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО И ПОТРЕБЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН И НИТЕЙ

Сегодня Россия импортирует все виды полимерных волокон и нитей, в то время как объемы экспорта остаются минимальными. Суммарный объем производства в 2011 году составил 196,5 тыс. т, общий объем потребления – 416,1 тыс. т. Одним из ключевых факторов развития рынка полимерных волокон и нитей, как и любого другого рынка, является наличие сырья. Ситуация с сырьем для полипропиленовых и полиамидных волокон оценивается экспертами, как положительная, но положение дел для полиэфирного волокна – критическое. В России ни одно предприятие не

производит ПЭТФ текстильного качества. Изменить ситуацию может запуск новых мощностей. Но единственный проект в ивановском текстильном кластере заработает не раньше 2017 г.

Объем мирового производства всех видов текстильного сырья, по данным А.В. Энгельгардта – руководителя компании «Год волокон» (Швейцария) в 2011 г. вырос на 6,4 % до 85,9 млн.тонн, в т.ч. натуральных волокон на 7,1 % до 33,2 млн.т и химических – на 6,0 % до 52,7 млн.т из них синтетических на 5,9 % до 48 млн.т и целлюлозных на 6,3 % до 4,7 млн.т. Потребление всех видов волокон при этом составило ок. 82 млн.т, что всего на 2,4 % больше предыдущего года, в то время как за последние 10 лет ежегодные темпы прироста были не ниже 3,3 %. Здесь нашли отражение и кризисный 2008 г., снижение экспортной деятельности ряда стран, например Японии, повышение цен на хлопок и т.п.

С 1966 г. по сегодняшний день их потребление выросло более чем в 10 раз (!) в мире, и после 1997 г. они уверенно опережают по объему выпуска и темпам роста натуральные волокна. Среднедушевое потребление всех видов текстильного сырья в мире составило 11,8 кг.

Треть мирового рынка волокон, сформировавшегося в 2011 г., занимают натуральные волокна и 2/3 – химические, из которых 58 % от общего количества приходится на синтетические.

С 1995 г. потребление химических волокон по ассортиментам характеризуется опережающим ростом комплексных нитей (текстильных, технических, мононитей и др.) по сравнению со штапельным волокном и жгутом (сюда же входит и т.н. «волокно-наполнитель»). Среди всех видов штапельных волокон до настоящего времени на мировом рынке преобладают натуральные (хлопок, шерсть, лен и др.) и лишь в последние годы незначительно увеличивается доля синтетических, а целлюлозных (вискозных, лиоцелл) практически не меняется [13-14].

1.5 ОСНОВНЫЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Резина представляет собой сетчатый эластомер – продукт поперечного сшивания молекул каучуков химическими связями. Свойства определяются как применяемым каучуком, так и ингредиентами резиновой смеси (подробнее ниже). Резины имеют более высокую стойкость к температурам теплостойкость, чем каучуки. Современная теория упрочнения каучука объясняет повышение его прочности наличием сил связи (адсорбции и адгезии), возникающих между каучуком и наполнителем, а также образованием непрерывной цепочно-сетчатой структуры наполнителя вследствие взаимодействия между частицами наполнителя. Возможно и химическое взаимодействие каучука с наполнителем.

Резина как конструкционный материал

Эластомеры широко применяются в технике благодаря уникальным механическим свойствам. Их отличия от всех других материалов – способность к большим обратимым деформациям, низкая скорость развития деформации, малая жесткость при изменении формы и большая – при изменении объема, а также способность поглощать и рассеивать механическую энергию. Эти уникальные свойства реализуются в диапозоне температур, на десятки градусов выше и ниже комнатной, и обусловлены тем, что для эластомеров, в отличие от других материалов, возможно проявление не двух (упругая и пластическая), а трех видов деформации.

Упругая деформация, аналогичная упругой деформации обычных твердых тел, обратима и связана с изменением межмолекулярных и межатомных расстояний, а также углов, образуемых валентными связями, соединяющими атомы в макромолекулах; развитие упругой деформации сопровождается изменением внутренней энергии системы.

Высокоэластическая деформация, характерная только для полимеров в высокоэластическом состоянии, также обратима, но связана с изменением конфигурации макромолекул, т.е. с изменением энтропии системы; весь комплекс уникальных механических свойств каучуков и резин определяется деформацией именно этого типа.

Пластическая деформация связана с необратимым перемещением макромолекул друг относительно друга; особенно важную роль она играет в каучуках и сырых резиновых смесях. Наличие трехмерной сетки поперечных связей препятствует развитию этого вида деформации. При деформировании резин, т.е. эластомеров, имеющих сетку химических поперечных связей, пластическая деформация развивается лишь при разрушении химических связей в процессе старения.

В зависимости от условий деформирования эластомера меняется соотношение между деформациями, что определяется различием скоростей их развития. Так, время развития упругой деформации составляет 10^{-6}-10^{-5} с и не зависит от температуры. Высокоэластичная деформация даже при высоких температурах развивается существенно медленнее – при комнатной температуре на два-три порядка; при понижении температуры это время значительно увеличивается.

Таким образом, для резины как конструкционного материала характерны:

– способность к очень большим обратимым упругим деформациям и малая жесткость, т.е. малые значения модулей при сдвиге, растяжении и сжатии;

– различная физическая природа изменений объема и изменений формы при деформации, при этом изменения формы при деформации происходят практически при постоянном объеме;

– замедленное установление равновесия при деформации, большое влияние температуры и длительности действия нагрузок, т.е. релаксационные явления и, как результат, существенное рассеяние механической энер-

гии в виде тепла при динамическом нагружении, т.е. значительные механические потери.

Знание механических свойств резин создает основу для инженерных расчетов резиновых и резиноармированных (резинотекстильных и резинометаллических) конструкций.

Для эластомеров с пространственной сеткой, каким является резина, каждому значению напряжения соответствует определенное значение равновесной деформации. И наоборот, каждому значению деформации соответствует вполне определенное значение равновесного напряжения, отличное от нуля. Однако истинно равновесные условия при деформации резин обычно не достигаются. При малых скоростях приложения нагрузки имеет место статическая деформация, при описании которой можно пренебречь релаксационными процессами. При больших скоростях нагружения или при периодическом воздействии нагрузки имеет место динамическая деформация, закономерности которой в значительной степени определяются релаксационными процессами [18].

История резины начинается с открытием американского континента. Издревле коренное население Центральной и Южной Америки, собирая млечный сок т. н. каучуконосных деревьев (гевеи), получали каучук. Ещё Колумб обратил внимание, что применявшиеся в играх индейцев тяжёлые монолитные мячи из чёрной упругой массы, отскакивают намного лучше, чем известные европейцам кожаные. Кроме мячей, каучук применялся в быту: изготовления посуды, герметизация днищ пирог, создание непромокаемых «чулков» (правда способ был довольно болезненным: ноги обмазывались каучуковой массой и держались над костром, в результате получалось непромокаемое покрытие); применялся каучук и как клей: с помощью него индейцы приклеивали перья к телу для украшения.

В 1839 году американский изобретатель Чарльз Гудьир нашёл способ температурной стабилизации эластичности каучука – смешиванием сырого каучука с серой и последующим нагревом. Этот метод получил название вулканизация, и, вероятно, является первым промышленным процессом полимеризации. Продукт, получаемый в результате вулканизации, был назван резиной. После открытия Гудьира резина стала широко использоваться в машиностроении в качестве различных уплотнителей и рукавов и в зарождающейся электротехнике, индустрия которой остро нуждалась в хорошем изоляционном эластичном материале для изготовления кабелей. Подробно история резины описана в уникальной книге профессора И.М. Агаянца [59].

С общесистемных позиций проблема параметрического определения резины как конструкционного материала рассмотрена в публикациях [60].

Параметрическое определение резины как конструкционного материала невозможно без написания определяющих уравнений, задающих связи между деформациями и скоростями деформаций, с одной стороны, и возникающими в резине внутренними напряжениями, с другой. Особая сложность постановки и решения такой задачи связана со следующими ос-

новными отличиями механического поведения технических резин от классических материалов – металлов, пластиков, стёкол, бетона и других материалов, подчиняющихся законам линейной теории упругости.

Первое – высокоэластичность и вытекающая из неё необходимость написания уравнений теории упругости и вязкоупругости, а также трибологии, не для бесконечно малых, а для конечных деформаций.

Второе – существенная деформационная нелинейность зависимости напряжения от деформации в любых режимах нагружения, а также вязкоупругая нелинейность, выражающаяся в неподчинении резины принципу суперпозиции Больцмана.

Третье – ярко выраженная термовязкоупругость, или зависимость вязкоупругих свойств от температуры.

Четвёртое – усталостные условия эксплуатации, требующие построения кривых Веллера.

Наконец, пятое – многокомпонентность резины, являющейся эластомерным нанокомпозитом, со сложной зависимостью свойств от состава и структуры.

Если абстрагироваться от каучуковой матрицы, то резины как класс с позиций «внешнего наблюдателя» можно определить неким набором параметров, значения которых находятся в пределах, присущих резинам. Анализируя свойства существующих резин, можно определить максимальные (минимальные) значения физико-механических показателей в классе резин в целом.

Так, перечень предельных максимальных значений показателей существующих резин укладывается в следующие пределы:

прочность при растяжении – до 40 МПа (резины на основе безгелевого каучука СКИ-3). Полиуретаны до 50 МПа и выше, но при твердости около 100 по Шору А. указанные величины соответствуют расчётам теоретической прочности вулканизатов [54].

Относительная деформация при разрыве – до 1300 % (ненаполненные резины на основе каучука СКИ-3Л).

Эластичность по отскоку – до 80 % (резины на основе СКД ненаполненные).

Это своего рода «чемпионы» среди резин по значениям показателей.

С учетом погрешности измерений в ~10 % и выхода показателей на значения больше известных на 15 % можно определить возможные пределы значений показателей резин как класса:

Прочность при растяжении – 1-45 МПа.

Относительная деформация при разрыве – 5-1500 %.

Эластичность по отскоку – 25-90 %.

При этом твердость и остаточное удлинение после разрыва должны быть в следующих пределах: твердость по ТМ-2 – 30-95; остаточное удлинение после разрыва – 2-40 %.

В обозримом будущем, вероятно, эти показатели не будут существенно увеличены.

Получение высокоэластичных материалов с существенно лучшими показателями будет большим достижением в материаловедении. В этом случае можно будет говорить о неких суперматериалах.

По степени вулканизации резина разделяется на мягкую (1-3 % серы), полутвёрдую и твёрдую (более 30 % серы) (эбонит). Плотность около 1200 кг/м^3. Модуль упругости E=1-10 МПа при малых деформациях, коэффициент Пуассона μ=0,4-0,5, соотношение модуля упругости E и модуля сдвига G следующее E=3G.

Определяющее значение в понимании и количественном описании явления усиления наполненных активным наполнителем каучуков имеют процессы взаимодействия между макромолекулами каучуковой матрицы и поверхностью активного наполнителя. Именно эти процессы ответственны за все основные проявления явления усиления:

– многократное повышение прочностных показателей наполненной активным наполнителем некристаллизующейся резины по сравнению с ненаполненной;

– ярко выраженный эффект Пейна;

– ярко выраженный эффект Патрикеева – Маллинза;

– существенное повышение жёсткости;

– превышение гистерезисных (тепловых) потерь в наполненных резинах по сравнению с ненаполненными.

В современной технике резина является одним из важнейших конструкционных материалов. Изделия из резины обладают комплексом уникальных свойств и, прежде всего, высокой эластичностью, сохраняющейся в широком диапазоне температур, усталостной выносливостью, устойчивостью к действию многих агрессивных сред и т.д. Важнейшим свойством резин является наличие у резин высоких обратимых деформаций. С приложением нагрузки резина может растягиваться на сотни процентов и вновь приобретать первоначальное состояние после снятия деформирующей нагрузки. Резина может выполнять роль прекрасного уплотнительного материала, работающего не только в обычных, но и во многих агрессивных средах; является прекрасным амортизирующим материалом; является средством для предотвращения проникновения газов в те или иные среды.

Трудно представить область техники, где резина не использовалась бы в качестве конструкционного материала. Применение шин в автомобильной, авиационной промышленности, сельхозтехнике общеизвестно. Но кроме шин в автомобилях и других агрегатах используется огромное количество резиновых технических изделий (РТИ), требующих специальных технических свойств. К примеру, в автомобиле среднего размера используется около 40 кг эластомеров, исключая автошины, причём наблюдается устойчивая тенденция роста количества РТИ. В современном автомобиле содержится около 500 наименований РТИ.

В таких сложных изделиях, как автомобильные и авиационные шины, приводные ремни, транспортёрные ленты, гидротормозные шланги применяется два, три и более различных материалов (текстильный и ме-

таллический корд, металлическая арматура, пластмассы, керамика и др.). Даже в таких сложных системах основная целевая функция выполняется резиной, а сопутствующие материалы лишь усиливают свойства детали или выполняют армирующую роль. В подобных конструкционных изделиях к резинам предъявляются различные технические требования, что, в свою очередь, предполагает специальные рецептурные проработки для создания необходимой эластомерной композиции с заданными свойствами.

Важным направлением использования резин является изготовление теплоагрессиво и теплостоких изделий для химической, нефтехимической, нефтедобывающей промышленности, авиационной и ракетной техники.

Происходит существенное ужесточение требований к надежности, долговечности изделий и расширению диапазона эксплуатационных параметров резинотехнических изделий. Так, по прогнозам ходимость грузовых шин достигнет 200 тыс. км, а легковых – 100 тыс. км, температурный предел работоспособности деталей в автомобильных двигателях и нефтетехнике достигнет 200 ^{o}C, долговечность резиновых изделий в строительных конструкциях составит десятки лет. Для достижения этого технологу необходимы не только глубокие теоретические знания, но и достаточный практический опыт. Опытный «рецептурщик», обладая большими теоретическими знаниями, может создать композицию, отвечающую техническим требованиям, не прибегая к применению так называемых «экзотических» материалов.

Главной задачей технологии эластомерных материалов (резин) и изделий из них является создание оптимальных рецептов резиновых смесей и технологий изготовления изделий из них.

Основное направление **рецептуростроения** резин связано с выбором каучуков, ингредиентов и их количества в составе эластомерных композиций, обеспечивающим получение высокотехнологичной резиновой смеси и вулканизатов, удовлетворяющих потребителя по свойствам конечного продукта, конкурентоспособного по цене. Разрабатываемый рецепт должен обеспечивать необходимые эксплуатационные свойства изделия, и при этом композиция должна хорошо перерабатываться на технологическом оборудовании и, наконец, быть экологически безопасной, экономически целесообразной.

В конструкционных изделиях к резинам предъявляются различные технические требования, что, в свою очередь, предполагает специальные рецептурные корректировки для создания необходимой эластомерной композиции с заданными свойствами. Созданию эластомерных материалов, описанию свойств каучуков и других компонентов резин, а также их свойствам и применени посвящено немало публикаций, учебников, монографий, учебных пособий, справочников, в том числе, учебные пособия и монографии каф. ВТПЭ [15-58].

Резиновые смеси (эластомерные композиции) представляют собой сложные композиционные материалы, включающие 10-20 компонентов,

хотя, в принципе, для создания простейшей эластомерной композиции их достаточно всего несколько.

В современной резиновой промышленности применяются десятки каучуков различной химической структуры и многие сотни ингредиентов. Применяя различные сочетания каучуков и ингредиентов, получают резины с различными, часто уникальными свойствами.

Необходимые технологические свойства и эксплуатационные характеристики вулканизатов могут быть достигнуты за счёт научно-обоснованного и рационального подбора ингредиентов, обеспечивающих как хорошую перерабатываемость эластомерной композиции на технологическом оборудовании, так и гарантирующих получение вулканизатов с высокими техническими свойствами. При этом создаваемая композиция не должна быть слишком дорогой.

Для выполнения таких требований технолог-рецептурщик должен обладать высокой теоретической подготовкой, знанием достоинств и недостатков применяемого сырья и материалов, высокой интуицией. Требуется предусмотреть, как будут взаимодействовать те или иные ингредиенты при их совместном присутствии в композиции, а такие взаимодействия могут часто приводить не только к положительному, но и к отрицательному результату. По сути дела – создание рецепта новой целевой эластомерной композиции является глубоко творческим процессом, требующим от его создателя высокой теоретической подготовки, опыта и интуиции. Не случайно существующее мнение о том, что создание нового целевого рецепта эластомерной композиции – это наполовину наука, наполовину искусство, остается актуальным и сейчас.

При отработке рецепта необходимо учитывать также способы приготовления резиновых смесей, вулканизации (литьевой метод, вулканизация токами СВЧ, в расплавах солей и т.д.) и способность композиции иметь удовлетворительные технологические свойства при переработке на технологическом оборудовании.

Составные части эластомерных композиций и основные принципы их создания

Основанием для разработки рецепта эластомерной композиции является техническое задание, в котором указывается наименование изделия и перечень условий эксплуатации (окружающая среда, температурный интервал эксплуатации, условия механических воздействий, критические режимы эксплуатации, срок службы изделия и т.д.).

На основании технического задания технолог-рецептурщик должен выбрать необходимые ингредиенты, позволяющие создать композицию для изготовления изделия, полностью удовлетворяющую требованиям технического задания.

Сложность создания новой эластомерной композиции заключается в том, что существует несколько тысяч наименований ингредиентов, из которых необходимо выбрать лишь 10-20, которые смогут обеспечить весь спектр требований как технических, так и технологических.

Работа по созданию нового рецепта осложняется тем, что каждая конкретная марка резины предназначена только для работы в определённых условиях, и задача технолога-резинщика заключается в выборе из нескольких тысяч ингредиентов 10-20 необходимых именно для данного случая, для данной композиции.

Процесс разработки рецептов можно разделить на 3 этапа:

1) выбор базового или аналогового рецепта, чему может способствовать наличие компьютерного банка рецептурных данных и компьютерное проектирование базового рецепта;

2) оптимизация базового рецепта;

3) создание принципиально нового рецепта – самый сложный из возможных этапов.

Системное рассмотрение резиновых смесей проведено в [17, 27, 28]. Резиновая смесь представляет собой многокомпонентную систему, состоящую из 5-20 ингредиентов. Каждый из ингредиентов выполняет определенную функцию на стадиях переработки, вулканизации и эксплуатации резиновых изделий. Резиновая смесь состоит из следующих основных функциональных групп ингредиентов или подсистем:

1. Каучуковая матрица – основная, определяющая подсистема резины, через которую "замыкаются" все взаимосвязи остальных ингредиентов. Каучуковая матрица может состоять из нескольких каучуков или из каучука и пластика, каучука и олигомера, каучука и полимеробразующего соединения.

2. Вулканизующая система (ВС), состоящая из вулканизующих агентов (АВ), первичных и вторичных ускорителей (У), активаторов вулканизации (А) – для серных вулканизующих систем, вулканизующего агента и соагентов вулканизации для перекисных, смоляных, галогеноакцепторных и других бессерных систем, замедлителей подвулканизации (ЗВ). В результате взаимодействия компонентов вулканизующей системы образуется "действительный агент вулканизации" (ДАВ). Затем между ДАВ и каучуком протекают межфазные реакции с образованием цепей каучука, модифицированных фрагментами ДАВ, а затем и поперечных связей. Большая часть АВ и других компонентов ВС плохо растворяется или не растворяются в каучуках, поэтому вулканизация протекает как гетерогенный процесс в результате адсорбции АВ и У на поверхности нерастворимых компонентов, чаще всего оксидов металлов, являющихся активаторами. Активирование АВ происходит на поверхности микрочастиц, а жирные кислоты и подобные им соединения с поверхностно-активными свойствами выполняют функции катализаторов межфазных реакций. В связи с этим структура и свойства вулканизатов зависят не только от характера химических реакций, но и от коллоидно-химических факторов.

3. Наполнители – усиливающие и неусиливающие, минеральные или полимерные, физически или химически связанные с каучуковой матрицей.

4. Пластификаторы, в том числе, так называемые "временные" пластификаторы, структурирующиеся или химически прививающиеся к каучуку.

5. Противостарители – химические и физические противостарители.

6. Технологические и модифицирующие добавки – диспергаторы, добавки, повышающие когезионную прочность, адгезию, предотвращающие или вызывающие образование пор, уменьшающие коррозию пресс-форм, облегчающие объем изделий при вулканизации и т.д.

В каждую функциональную группу компонентов резиновой смеси, как правило, входят несколько компонентов взаимодействующих ингредиентов.

Сложная структура взаимосвязи ингредиентов резиновой смеси показывает, что изменения качеств того или иного ингредиента, тем более замена его другим, вызывает изменение по всей системе взаимосвязей.

В рецептурах резин используется более тысячи разнообразных ингредиентов различного функционального назначения. При этом происходит непрерывное обновление рецептуры резин и синтез ежегодно порядка 100000 новых соединений, потенциально пригодных в качестве компонентов резин. В то же время лишь небольшое количество этих соединений внедряется в рецептуры. С другой стороны, в результате унификации и стремления упростить технологический процесс из действующих рецептур выводится ежегодно 15-20 соединений. Как следствие, происходит обеднение рецептурного разнообразия.

Основные, ключевые свойства резине придает каучук, на базе которого она создана. Нередко один тип каучука не может обеспечить весь спектр свойств, которые требуется придать эластомерной композиции. В таком случае часто в композиции включают два и более типов эластомеров.

Проблема получение материалов на **основе смесей полимеров** является чрезвычайно важной для полимерного материаловедения [33].

Первым шагом в таком выборе может послужить знакомство со справочными данными о свойствах каучуков, знакомство с рекламной продукцией фирм-производителей каучуков, изучение информации научно-технических журналов.

Вторым этапом в разработке рецепта является выбор ингредиентов резиновых смесей, позволяющих улучшить свойства каучука и обеспечивающие заданные свойства резиновой смеси и вулканизата.

Описание свойств каучуков и рецептур резин различного назначения подробно описано в наших учебных пособиях [16-30].

В настоящее время при разработке эластомерных композиций широко применяется компьютерная техника, информационные технологии, которые используются для создания банков данных по рецептуре резин, планирования эксперимента и автоматизированного проектирования, а также для организации контроля качества изделий и технологического процесса.

Подробно эти проблемы изложены в книге Каблова В.Ф., Агаянца И.М. [41] и наших пособиях [16-17].

1.6 СОСТОЯНИЯ РЕЗИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

В последнее время значительное внимание уделяется всестороннему анализу состояния резиновой промышленности Российской Федерации. Оценивается ее технологический уровень и конкурентоспособность по сравнению с мировыми достижениями, предлагаются варианты инновационного развития отрасли [48-50],

Требования к ассортименту, показателям качества и объёмам потребления материалов предприятиями резиновой промышленности РФ в значительной степени будут диктоваться запросами зарубежных производителей, локализованных на территории РФ, и базироваться на целом ряде законодательных актов, принятых в странах ЕС в отношении защиты окружающей среды и безопасности дорожного движения (Директивы ЕС 661/2009 (или GSR — General Safety Regulation) и 1222/2009 (или Tyre Labeling Regulation и др.).

Законодательные меры экологической и энергосберегающей направленности в сочетании с необходимостью значительного повышения конкурентоспособности продукции резиновой промышленности РФ предполагают достаточно глубокие изменения в материалах, технологии и инфраструктуре секторов промышленного производства.

Шинный сегмент является неотъемлемой частью автомобильного рынка. Ожидается рост автомобильного парка до 2022 г., в первую очередь, в сегменте легковых автомобилей (до 44.5-45.2 млн. ед.) – самом емком по потреблению шин. На текущий момент парк легковых автомобилей составляет около 41 млн. ед., легкого коммерческого транспорта – 4.4. млн. ед., грузовиков – 3.7 млн. ед., автобусов – 0.44 млн. ед. Если говорить о структуре легкового автотранспорта, то здесь доминируют зарубежные марки, а отечественные составляют лишь 40 %; к 2022 г. их доля сократится до 35 %. Гораздо лучше для российских брендов ситуация обстоит в других видах транспорта: они доминируют в сегменте LCV с долей 65 %, грузовой техники – 70 % и автобусов – 75 %.

В 2014 г. емкость российского рынка шин составила 55.3 млн. ед., но в прошлом году сегмент продемонстрировал сильное падение – до 45.8 млн. ед. В 2016 г. нисходящий тренд продолжился, и объем рынка составил около 41-43 млн. ед. При этом стоит отметить, что с 2014 г. в России наблюдается увеличение шинного производства, которое продолжилось в 2016 г. и достигло 46.6 млн. ед. [50].

Структура игроков рынка РТИ стабильна на протяжении нескольких лет. Крупнейшим производителем РТИ в России является холдинг Rubex Group. Группа включает в себя две производственные площадки –

«Курскрезинотехника» и «Саранский завод «Резинотехника» – общей мощностью 60 тыс. т продукции в год. Более подробно по сегментам рынок РТИ оценивается следующим образом: тканевая конвейерная лента – 32,1 тыс. т. (6 млрд. руб.), тросовая конвейерная лента – 1,35 тыс. т (338 млн. руб.), рукава высокого давления – 11,6 тыс. т (4.15 млрд. руб.), промышленные рукава – 38 тыс. т (10 млрд. руб.), прочие РТИ (ремни, формовые и неформовые РТИ, профили и уплотнения и др.) – 135,7 тыс. т (59,2 млрд. руб) [55].

Ожидается дальнейшее увеличение потребности в грузовых и автобусных шинах: до более 10 млн. шт., с увеличением доли радиальных шин выше 70 %. Будет продолжаться дальнейшее увеличение потребности в шинах с бортом 15, 16 и 17,5 дюймов и тяжелых грузовых шин, в том числе бес камерных, преимущественно типа ЦМК. Начался рост производства сельхозшин и мотошин.

Для укрепления своих позиций на внутреннем рынке и, по крайней мере, удержания своих позиций на внешних рынках к 2020 г. в РФ необходимы следующие объёмы производства и потребления основных материалов резиновой промышленности: объём производства СК ~ 1-2 млн. т; мощности заводов СК – 2,1-2,2 млн. т; объём внутреннего потребления каучуков российского производства 1,0-1,2 млн. т, в том числе на производство шин до 760 ±40 тыс. т и на производство РТИ – до 410 ±20 тыс. т; общая прогнозируемая потребность в других компонентах резиновых смесей для внутреннего потребления оценивается в объёмах не ниже 1,1 млн. т, в том числе, усиливающих наполнителей 350-450 тыс. т, пластификаторов – 70-80 тыс. т, других ингредиентов резиновых смесей – 130-150 тыс. т.

Глобальная концепция синтеза резин нового поколения основана на использовании новых эластомеров, новых наполнителей в сочетании с бифункциональными «агентами сочетания», регулирующих процессы межфазного взаимодействия, и понимании важнейшей роли наноструктурных характеристик в формировании свойств наполненных резин: степени сшивания и распределения поперечных связей; степени диспергирования наполнителей и роли вторичных структур, образуемых наполнителями в резинах; размера и формы фаз каучуков в резинах на основе комбинаций каучуков.

Потенциал улучшения свойств резин за счёт направленного регулирования разномасштабных наноструктурных показателей наполненных резин оценивается весьма высоко.

Традиционная организация и технология производства резиновых смесей методом «сухого» смешения в смесителях периодического действия (разных конструкций) ограничивает реализацию ресурсных возможностей новых материалов, в том числе и новых усиливающих систем и не обеспечивает всё возрастающие требования к показателям стабильности технологических свойств резиновых смесей).

Приоритетными направлениями развития резиновой промышленности в России на среднесрочную перспективу являются: консолидация про-

изводственных активов предприятий резиновой промышленности, в первую очередь производителей СК и перспективных усиливающих наполнителей; разработка и организация на новой технологической основе конкурентно способных на внутренне и внешних рынка инновационных материалов для резиновой промышленности на территории РФ (путём создания новых и модернизации действующих производств) – каучуков, усиливающих наполнителей, усиленных эластомерных композитов, химикатов, резиновых смесей и др. полуфабрикатов резинового производства; разработка и организация на новой технологической основе производств шин и наиболее массовых РТИ на модульной основе в регионах и странах, максимально приближенных к растущим рынкам сбыта; создание наиболее благоприятных условий для инвестиций в разработку инновационных материалов для резиновой промышленности и организацию их производства на территории РФ [11-26].

В работах сотрудников НИИШП, НИИЭМИ и др. в докладах на ежегодных симпозиумах, рассматриваются тенденции развития мировой и отечественной промышленности производства шин, изменения в технологии и оборудовании, обосновывалась необходимость большего внимания к стабильности качества шин, как обязательного условия успеха в конкурентной борьбе на шинном рынке, как во всем мире, так и в России [50].

К положительным изменениям в отечественной шинной промышленности можно отнести перестройку группового ассортимента шин, который приблизился к мировому. Предусматривается дальнейшее увеличение потребности в легковых радиальных шинах, а на комплектацию новых автомобилей практически требуются только радиальные шины.

Таким образом, резиновая промышленность остается важнейшей отраслью, обеспечивающей большинство направлений техники, и имеет устойчивый рост.

Библиографический список

1. Большой справочник резинщика. Ч1. Каучуки и ингредиенты / Под ред. С. В. Резни-ченко, Б 79 Ю. Л. Морозова.- М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012.-744с.; ил.
2. Корнев Е.А. Технология эластомерных материалов / Е.А. Корнев, А.М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М. : Эксим, 2009. - 504с.
3. Технология резины: Рецептуростроение и испытания/Под ред. Дика Дж. С. – Спб: Научные основы и технологии, 2010.-620с.
4. Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф.. Каучук и резина. Наука и технология. Монография. Пер.с англ.: «Интеллект», г. Москва, 2011.-768с.
5. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности. Казан. Гос. Технол. Ун-т.-Казань: КГТУ,2010. -506с.
6. А.М. Пичугин. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. Научное издание - Москва, 2008.-383 с.

7. Куперман Ф.Е. Новые каучуки для шин.- М.: НТЦ «НИИШП», 2005. -329с.

8. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы переработки, применение.- М.: «НИФ РИ-АС» , 2007. -384с.

9. Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В. Производство резиновых техниче-ских изделий. - Воронеж:Воронеж.гос.технол.акад., 2007.-972с.

10. Махлис Ф.А. Терминологический справочник по резине / Ф.А. Махлис, Д.Л. Фе-дюкин. – М.: Химия. 1989. – 400 с.

11. Федюкин Д.Л.,Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. – М.:Химия, 1985. 240с.

12. Handbook of elastomers / Ed by A. K Bhowmick. H. L. Stephens. - 2 nd edi¬tion - N. Y., Basel: Marcel Dekker, 2001. – 922 p.

13. White,J.R. Rubber Tethnologist's: Handbook / J. R White. S. K. De. United Kingdom: Smithers Rapra Technology, 2001.- Vol.1.- 600 p.

14. Handbook of Specialty Elasiomers/ Edited by Robert C. Klingender. - USA: CRC Press. 2008. - 558 p

15. Handbuch für die Gummi - Industrie. - Leverkusen: Bajer, 1992. – 797 с.

16. Туторский И.А. Химическая модификация эластомеров / И.А. Туторский, Е.Э. Потапов, А.Н. Шварц. – М.: Химия, 1993. – 340 с.

17. Каблов В.Ф. Каучуки и рецептуры эластомерных композиций. Часть 1. : учеб. пособ. / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М. Я. Логвинова; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – 194 с.

18. Каучуки и рецептуры эластомерных композиций [Электронный ресурс]: учеб. пособие (Часть 2) / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, // Электрон. текстовые дан.(1 файл: 3,5 МБ) – Волжский: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2017 г.-156с.

19. Каблов В.Ф. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности : учеб. пособ.(гриф). Доп. УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 321 с.

20. Каблов, В.Ф. Краткий курс лекций по дисциплине «Введение в химическую технологию полимеров» Раздел 2 [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.Ф. Каблов, Аксенов В.И., Н.А. Кейбал, М. Я. Логвинова, Т.В. Крекалева // Сборник «Учебные пособия». Серия «Технические дисциплины». – Выпуск 1. – Электрон. текстовые дан. (1 файл:1,03 МБ) – Волжский: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2017 г.

21. Егоров, В.А. Экструзионное оборудование предприятий по переработке полимеров (по специальностям 240501.65, 240502.65) [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.А. Егоров, В.Ф. Каблов; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учебные пособия : сб. Сер. «Естественнонаучные и технические дисциплины". Вып. 2. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM), формат pdf. - Волгоград, 2012. - 99 с.

22. Каблов, В.Ф. Дипломное проектирование предприятий резиновой промышленности (по специальности 240502.65): учеб. пособие / В.Ф. Каблов, В.А. Егоров; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2010. - 34 с.

23. Каблов, В.Ф. Междисциплинарное курсовое проектирование предприятий резиновой промышленности (по специальности 240502.65): учеб. пособие / В.Ф. Каблов, В.А. Егоров, А.М. Чудин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2010. - 65 с.

24. Кейбал, Н.А. Химия и технология полимерных покрытий. Часть 1 [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Н.А. Кейбал, В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учебные пособия : сб. Сер. «Естественнонаучные и технические дисциплины". Вып. 2. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM), формат pdf. - Волгоград, 2012. - 62 с.

25. Вулканизация и вулканизующие системы для эластомерных композиций [Электронный ресурс] : учеб. пособие / О.М. Новопольцева, М.П. Спиридонова, А.Ф. Пучков, В.Ф. Каблов, В.А. Казначеева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учеб. пособ. : сб. Сер. "Хим. технол. полимеров и пром. экология" (№ ГР 0321102945, св. № 24017). - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM), формат pdf. - Волгоград, 2011. - 75 с

26. Армированные полимерные композиционные материалы [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.П. Спиридонова, О.М. Новопольцева, А.Ф. Пучков, В.Ф. Каблов, С.В. Лапин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учебные пособия : сб. Вып. 2. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Волгоград, 2015. - 97 с.

27. Наполнители для резин: учеб. пособие / С.В. Туренко, А.Ф. Пучков, В.Ф. Каблов, М.П. Спиридонова; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград: РПК "Политехник", 2005. - 72 с.

28. Основы технологии производства изделий из латексов: учеб. пособие / С.В. Туренко, А.Ф. Пучков, В.Ф. Каблов, М.П. Спиридонова; ВПИ (филиал) ГОУ ВПО "Волгогр. гос. техн. ун-т". - Волгоград, 2010. - 49 с.

29. Шабанова, В.П. Методические указания к дипломному и курсовому проектированию: учеб. пособие / В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2008. - 116 с.

30. Оборудование и производственная безопасность на предприятиях резиновой промышленности [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов, И.Н. Хлобжева, Т.В. Крекалева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Волжский, 2016. - 65 с.

31. Шабанова, В.П. Процессы получения полимеров. Аппараты для полимеризации [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учеб. пособ. : сб. Сер. "Хим. технол. полимеров и пром. экология" (№ ГР 0321102945, св. № 24017). - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM), формат pdf. - Волжский, 2011. - 65 с.

32. Шабанова, В.П. Процессы получения полимеров. Выделение и обработка синтетических каучуков [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.П. Шабанова, В.И. Аксенов, В.Ф. Каблов; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учебные пособия : сб. Сер. "Естественнонаучные и технические дисциплины". Вып. 1. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM), формат pdf. - Волгоград, 2012. - 65 с.

33. Шиповский, И.Я. Долговечность шин: конструкционные и эксплуатационные факторы [Электронный ресурс] : учеб. пособие / И.Я. Шиповский, В.Ф. Каблов, А.В. Голубь; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учеб. пособ. : сб. Сер. "Хим. технол. полимеров и пром. экология" (№ ГР 0321102945, св. № 24017). - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM), формат pdf. - Волжский, 2011. - 42 с.

34. Шиповский, И.Я. Оборудование заводов резиновой промышленности [Электронный ресурс] : учеб. пособие / И.Я. Шиповский, В.Ф. Каблов, С.В. Лапин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Волгоград, 2015. - 68 с.

35. Клеи и технология склеивания деталей в машиностроении : учеб.пособ. (гриф). Доп. УМО вузов РФ по образованию в области автоматизированного машиностроения / В.Ф. Каблов, В.А. Носенко, М.М. Матлин, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2013. - 129 с.

36. Каблов, В.Ф. Огнетеплозащитные эластомерные композиции и покрытия на их основе: учебное пособие / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, О.М. Новопольцева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. –87 с.

37. Оборудование и производственная безопасность на предприятиях резиновой промышленности [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов, И.Н. Хлобжева, Т.В. Крекалева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. -1 электрон. опт. диск(CD-ROM). - Волжский, 2016. - 65 с.

38. Каблов, В.Ф. Введение в химическую технологию полимеров : краткий курс лекций [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, Т.В. Крекалева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волжский, 2016. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - 101 с.

39. Каблов, В.Ф. Современные проблемы полимерной науки и технологии [Электронный ресурс]: учебное пособие / В. Ф. Каблов, А.Ю. Александрина // Электрон. текстовые дан. (1 файл: 3,5 МБ) – Волжский: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2018 г

40. Нано-микрогетерогенные эластомерные материалы [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.П. Спиридонова, А.Ф. Пучков, В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, С.В. Лапин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учебные пособия : сб. Вып. 2. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Волгоград, 2015. - 76 с.

41. Каблов, В.Ф. Введение в наноматериалы и нанотехнологии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.Ф. Каблов, М.П. Спиридонова,

О.М. Новопольцева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учебные пособия : сб. Вып. 5. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Волгоград, 2015. - 92 с.

42. Каблов В.Ф.Разработка и исследование полимерных материалов с функционально-активными компонентами. Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 13: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»).- № 3 (198). - С. 7-28.

43. Координационная полимеризация бутадиена-1,3 на различных каталитических системах : монография / В.И. Аксенов, С.С. Галибеев, Р.В. Аширов, И.Н. Тихомирова, Ю.М. Казаков, Д. Максимов, В.Ф. Каблов; ЗАО "Сибур-Холдинг", ООО "НИОСТ", ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2011. - 322 с.

44. Технология получения мономеров и синтетических каучуков : монография / В.И. Аксенов, Ю.М. Казаков, В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ, 2013. - 515 с.

45. Каблов, В.Ф. Информационные технологии в разработке и в производстве эластомерных материалов: монография / В.Ф. Каблов, И.М. Агаянц; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2009. - 408 с.

46. Каблов, В.Ф. Механика армированных пластиков и резинокордных композитов : монография / В.Ф. Каблов, Ю.А. Гамлицкий, В.Н. Тышкевич; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ, 2014. - 348 с.

47. Каблов, В.Ф. Модификация эластичных клеевых составов и покрытий элементсодержащими промоторами адгезии: монография / В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко, Н.А. Кейбал; под ред. В.Ф. Каблова; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2010. - 237 с.

48. Каблов, В.Ф. Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами: монография /В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, О.М. Новопольцева // ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. – 203 с.

49. Каблов, В.Ф. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Исследования и технологии (часть 1): монография / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – 406 с.

50. Аксенов В. И., Золотарев В.Л. Итоги работы российских предприятий по произ-водству синтетического каучука в 2015 году // XXI международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Тех-нологиb», Москва, 2016г.: Научная программа / ФГУП "НИИ шинной промыш-ленности" : тезисы докл. / ООО «НТЦ «НИИШП». – Москва, 2016.

ГЛАВА 2 ТЕРМОПЛАСТЫ

При обычной температуре термопласты находятся в твердом (стеклообразном или кристаллическом) состоянии. При повышении температуры они переходят в высокоэластическое и далее – в вязкотекучее состояние, что обеспечивает возможность формования их различными методами. Эти переходы обратимы и могут повторяться многократно, что делает возможной, в частности, переработку бытовых и производственных отходов в изделия.

Выбор термопласта, пригодного для изготовления того или иного конкретного изделия, определяется очень многими факторами. Среди них на первом месте стоят условия эксплуатации данного изделия и технологические свойства полимера. Далее возникает целый ряд факторов, которые также необходимо учитывать, и некоторые из них могут оказаться решающими при выборе. Такими факторами являются стоимость пластмассы, ее доступность, способность окрашиваться и т. п. Иногда определенное значение имеют и соображения патентной чистоты получаемого изделия, т. е. возможность выхода на рынок сбыта.

Несмотря на множество указанных факторов, играющих роль при выборе пластмассы, все-таки самое главное – это знание свойств пластмасс, умение предсказать их поведение в производстве и эксплуатации уже на основе формулы строения полимера и выпускаемого марочного ассортимента.

Основные виды термопластов и особенности их свойств.

Среди термопластов наиболее разнообразно применение материалов из полиэтилена, поливиннлхлорида и полистирола, преимущественно в виде гомогенных или эластифицированных материалов, реже газонаполненных и наполненных минеральными порошками или короткими стеклянными, углеродными либо синтетическими органичическими волокнами.

Пластики на основе полиэтилена легко формуются и свариваются в изделия сложных форм, они устойчивы к ударным и вибрационным нагрузкам (ударная вязкость 100-120 кДж/м^2, или кгс·см/см^2), химически стойки, отличаются высокими электроизоляционными свойствами (диэлектрическая проницаемость 2,1-2,3) и низкой плотностью. П.м. с особенно удачным сочетанием свойств получаются при наполнении полиэтилена коротким (до 3 мм) стекловолокном. При степени наполнения 20% прочность при растяжении возрастает в 2,5 раза, при изгибе – в 2 раза, ударная вязкость – в 4 раза и теплостойкость – в 2,2 раза.

Жесткий пластик на основе поливинилхлорида – винипласт, в том числе эластифицированный (ударопрочный), формуется значительно труднее полиэтиленовых пластиков, но прочность его к статическим нагрузкам много выше; напр., прочность при растяжении 60 МПа (600 кгс/см^2) по сравнению с 15 МПа (150 кгс/см^2), ползучесть ниже и твердость выше. Наиболее широкое применение находит пластифицированный поливинилхлорид – пластикат. Он легко формуется и надежно сваривается, а требуе-

мое сочетание в нем прочности, деформационной устойчивости и теплостойкости достигается изменением количества пластификатора и твердого наполнителя.

Пластики на основе полистирола формуются много легче, чем из винипласта, их диэлектриеские свойства близки к свойствам полиэтиленовых П. м., они оптически прозрачны и по прочности к статическим нагрузкам мало уступают винипласту, но более хрупки, менее устойчивы к действию растворителей и горючи. Низкая ударная вязкость (10–12 кДж/м^2, или кг·см/см^2) и разрушение вследствие быстрого прорастания микротрещин устраняются при наполнении полистирольных пластиков полимерами или сополимерами с температурой стеклования ниже –40 °С. Эластифицированный (ударопрочный) полистирол наиболее высокого качества получают полимеризацией стирола на частицах латекса из сополимеров бутадиена со стиролом или с акрилонитрилом. Материал, названный АБС, содержит около 15% гель-фракции, состоящей из блок- и привитых сополимеров полистирола и указанного сополимера бутадиена, эластифицирующего эластомера и полистирола, создающего жесткую матрицу. Морозостойкость материала ограничивает температура стеклования эластомера, теплостойкость – температура стеклования полистирола.

Теплостойкость перечисленных термопластов (ненаполненных) лежит в пределе 60-80 °С, коэффициеетнт термичности расширения высок и составляет ~10 °С, их свойства резко изменяются при незначительном изменении температуры, низка деформационная устойчивость под нагрузкой. Этих недостатков ненаполненных термопластов отчасти лишены иономеры, напр. сополимеры этилена, пропилена, стирола с мономерами, содержащими ионогенные группы (обычно ненасыщенные карбоновые кислоты или их соли). Ниже темпратуры текучести благодаря взаимодействию ионогенных групп между макромолекулами создаются прочные узлы и образуется сетчатая структура, которая разрушается при размягчении полимера. В иономерах удачно сочетаются свойства термопластов, благоприятные для формования изделий с повышенными деформационной устойчивостью и жесткостью, со свойствами, характерными для сетчатых полимеров. Однако с повышением концентрации ионогенных групп в составе полимера ухудшаются его диэлектрические свойства и понижается влагостойкость.

Пластики с более высокой теплостойкостью (100-130 °С) и менее резким изменением свойств с повышением температуры производят на основе полипропилена, полиформальдегида, поликарбонатов, полиакрилатов, ароматических полиамидов. Особенно быстро расширяется номенклатура изделий, изготавливаемых из поликарбонатов, в том числе наполненных стекловолокном.

Для деталей, работающих в узлах трения, широко применяются пластики из алифатических полиамидов, наполненных теплопроводящими материалами.

Особенно высоки химическая стойкость, прочность к ударным

нагрузкам и диэлектрические свойства пластиков на основе политетрафторэтилена и сополимеров тетрафторэтилена. В материалах на основе полиуретанов удачно сочетается износостойкость с морозостойкостью и длительной прочностью в условиях знакопеременных нагрузок. Полиметилметакрилат используют для изготовления оптически прозрачных атмосферостойких материалов, применяемых в качестве ударопрочных, легких, легко штампуемых, механически обрабатываемых и свариваемых органических стекол. Объем производства термопластов с повышенной теплостойкостью и органических стекол составляет около 10 % общего объема всех полимеров, предназначенных для изготовления пластмасс.

Отсутствие реакций отверждения во время формования термопластов дает возможность предельно интенсифицировать процесс переработки, производить вакуум- и пневмоформование ранее изготовленных листов и профилей, раздув трубчатых заготовок в пленки и полые изделия, сборку сложных конструкций сваркой и повторное формование амортизированных изделий. Поскольку вязкость расплава высокомолекулярных полимеров велика, формование термопластов на литьевых машинах или экструдерах требует удельного давлений 30-130 МПа (300-1300 кгс/см^2).

Дальнейшее развитие производства термопластов направлено на создание материалов из тех же полимеров, но с новыми сочетаниями свойств, применением эластификаторов, порошковых и высокомодульных ко-ротковолокнистых наполнителей.

Путем модификации (наполнением, пластификацией, сшиванием, вспениванием, а также смешением с другим полимером, со стабилизатором, антистатиками, антипиренами и т. д.) можно в значительной степени изменить как эксплуатационные, так и технологические характеристики полимеров. Соответствующие примеры конкретных рецептур, а также принципы создания полимерных композиционных материалов приведены далее.

2.1 ПОЛИЭТИЛЕН

Полиэтилен (ПЭ) – полимер этилена

$\sim CH_2 - CH_2 \sim$

В зависимости от условий полимеризации получают марки ПЭ, различающиеся по разветвленности и содержанию сомономера, вводимого для регулирования степени кристалличности.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) получают радикальной полимеризацией в присутствии кислорода и инициаторов (пероксидных соединений) при температурах 200-300° С и давлениях 100-350 МПа.

Марочный состав определяется способом получения, плотностью (от 910 до 935 кг/м^3) и показателем текучести расплава ПТР (от 0,3 до 20 г/10 мин).

В названиях базовых марок содержится восемь цифр. Четыре первые цифры указывают на способ получения, пятая соответствует группе плотности, три последние через дефис – удесятеренному значению среднего показателя текучести расплава полимера. Так, например, марка ПЭ 15803-020 принадлежит ПЭНП (до 930 кг/м^3), имеющему показатель текучести расплава 2 г/10 мин. В обозначении композиций сохраняются лишь три первые цифры базовой марки. ПЭНП выпускается стабилизированным в виде гранул, реже – в виде порошка.

За рубежом ПЭНП имеет названия: петротен (США), алкатен (Англия), хостален LD (Германия), стафлен (Япония), лотрен (Франция), фертен (Италия).

Комплекс свойств ПЭНП, полученного радикальной полимеризацией, определяется разветвленной структурой его макромолекул – 15-25 ответвлений на 1000 атомов углерода цепи. Молекулярная масса $M = 30 \div 500$ тыс.

ПЭНП способен кристаллизоваться. Наличие разветвлений ограничивает степень кристалличности (менее 60 %). Температура плавления составляет 108-110°С. Высокая скорость кристаллизации делает величину степени кристалличности и, следовательно, свойства ПЭ мало зависящими от режима охлаждения. Температура деструкции – 320 °С.

ПЭ является неполярным полимером. При нормальных условиях вследствие кристалличности он не растворяется в известных органических растворителях; при нагревании выше 80 °С растворяется в алифатических и ароматических растворителях и их галогенопроизводных. Стоек к кислотам и щелочам, нестоек к сильным окислителям.

ПЭНП относят к термопластам общетехнического назначения. Он отличается сравнительной дешевизной и технологичностью, морозостоек, сохраняет эластичность до -70 °С, обладает высокой химической стойкостью, что позволяет использовать его в изготовлении тары для агрессивных жидкостей: имеет малое водопоглощение. ПЭ инертен к физиологическим средам и пищевым продуктам, кроме жиров. Он является прекрасным электроизоляционным материалом и используется для низко- и высокочастотной изоляции.

ПЭНП радиационностоек, может сшиваться при воздействии ионизирующих излучений, имеет низкую газопроницаемость. Ниже приведены некоторые характеристики ПЭНП:

σ_P, МПа	12–16	T_M, °С	50
ε_p,%	150-600	T_B,°С	80—100
ρ_V, Ом·м	10^{16}	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	$(2 \div 2{,}5) \cdot 10^4$

(здесь T_B – теплостойкость по Вика, T_M – теплостойкость по Мартенсу)

К недостаткам этого полимера следует отнести низкие предельные температуры эксплуатации (невозможность стерилизации), низкие прочностные характеристики и твердость, горючесть, способность накопления электростатических зарядов.

ПЭНП перерабатывается всеми основными методами переработки термопластов, не склеивается без специальной обработки поверхности. Низкая стоимость позволяет использовать его для изготовления тары и изделий культурно-бытового и медицинского назначения. Более половины производимого ПЭНП перерабатывается в пленки для упаковки и нужд сельского хозяйства.

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) получают полимеризацией на катализаторах типа Циглера-Натта, протекающей по ионно-координационному механизму при температуре 80° С и давлении 0,3-0,5 МПа.

Обозначение марок ПЭВП аналогично обозначению марок ПЭНП, но начинается с цифры «2». Плотность изменяется от 945 до 955 кг/м^3, а ПТР – от 0,1 до 17 г/10 мин.

Выпускается стабилизированным в виде гранул или порошка.

За рубежом ПЭВП имеет названия бакелит (США), карлон (Англия), хостален G (Германия), хей-жекс (Япония), манолен (Франция), монлен (Италия).

Способ полимеризации обусловливает малую разветвленность ПЭВП (количество ответвлений на 1000 атомов углерода составляет 3-6). М = 50÷3500 тыс., однако, обычно значение М не превышает 800 тыс. При М > 2 млн. ПЭ хотя и имеет хороший комплекс свойств, но практически теряет текучесть (высокомолекулярный полиэтилен). Предел прочности при растяжении превышает 40 МПа.

Низкая разветвленность приводит к высокой степени кристалличности, которая составляет 70-80 %, а температура плавления – 120-125 °С. ПЭВП обладает большей стойкостью к растворителям, чем ПЭНП, растворяется при повышенной температуре в алифатических и ароматических растворителях и их галогенопроизводных. Стоек к кислотам и щелочам, нестоек к сильным окислителям.

Вследствие более высокой степени кристалличности ПЭВП имеет более высокие прочностные показатели: теплостойкость, жесткость и твердость. Он имеет высокую морозостойкость, химическую и радиационную стойкость. Наличие остатков катализаторов не позволяет использовать его в контакте с пищевыми продуктами (требуется отмывка от катализаторов). Несколько хуже, чем у ПЭНП (из-за остатков катализаторов), высокочастотные электрические характеристики, однако это не ограничивает применения ПЭВП в качестве электроизоляционного материала. Ниже приведены некоторые характеристики ПЭВП:

δ_p, МПа	22–30	$T_М$, °С	100
$\delta_И$, МПа	20-35	$T_В$,°С	110–120
ε_p, %	300–800	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	$(2 \div 5) \cdot 10^{-4}$
ρ_V, Ом·м	10^{16}		

ПЭВП перерабатывается в изделия всеми основными методами, наиболее часто – литьем под давлением. Хорошо сваривается. Он используется для изготовления тары, листов, труб, ориентированных лент и различных изделий технического назначения.

Полиэтилен среднего давления (высокой плотности) – ПЭСД – получают полимеризацией в растворителе в присутствии оксидов Co, Mo, V при 130-170 °С и давлении 3,5-4 МПа.

Разветвленность ПЭСД менее 3 на 1000 атомов углерода основной цепи М = 70÷400 тыс. Линейный ПЭСД имеет еще большие значения плотности (от 950 до 976 кг/м^3) и высокую температуру плавления (от 128 до 132°С), ПТР – от 0,3 до 20 г/10 мин. Обозначение марок – как у ПЭВП.

По большинству эксплуатационных и технологических свойств он близок к ПЭВП, однако большая упорядоченность надмолекулярной структуры делает его более прочным, жестким и теплостойким. Вот его некоторые характеристики:

δ_p, МПа	20–40	ρ_V, Ом·м	10^{16}
ε_p, %	200–1000	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	$(2 \div 4) \cdot 10^{-4}$

При сополимеризации этилена с небольшими количествами α-олефинов – пропилена, бутилена и других (0,2–3% мол.) – можно получать линейные полиэтилены средней (930÷940 кг/м^3) и низкой (менее 930 кг/м^3) плотности (ПЭСП и ЛПЭНП). Эти модификации ПЭ в настоящее время получают все более широкое применение, так как совмещают положительные качества ПЭНП и ПЭВП. Так, пленка из ЛПЭНП, сохраняя эластичность, характерную для пленок из ПЭНП, имеет большую прозрачность. Экструзионные пленки, изготовленные из ПЭСП, по внешнему виду подобны бумаге (шероховатость, мутность), а прочностные характеристики их такие же, как у пленок из ПЭВП, однако они более эластичны.

На сегодняшний день большинство полимеров производят из полиолефинов (полиэтилена и полипропилена), которые занимают в этом производстве ключевые позиции (их доля в группе термопластических полимеров составляет 63 %). Полиэтилен – один из широко применяемых полимеров, а его использование в различных отраслях промышленности дает весомый экономический эффект. Кроме того, полиэтилен перерабатывается всеми известными в мировой практике способами – экструзией, литьем под давлением, выдуванием, ротационным формованием, прессованием, напылением, заливкой и т.д.

Мировое производство полиэтилена

Мощности по производству полиолефинов в мировой практике в 2004 г. составили 109,2 млн. т, т.е. более 50 % от суммарных мощностей полимеров. При этом мощности по производству ПЭ составили 70,1 млн.т., а по ПП – 39,1 млн. т. Статистический анализ показал, что полиолефины остаются самыми востребованными полимерами в мировой практике, а ежегодные темпы роста их потребления в ближайшее десятилетие составят 4-5 %. В этом году наращивание мощностей объясняется запуском новых,

а также интенсификацией уже имеющихся производств в Китае (два производства по 900 и 600 тыс. т.), Иране (520 тыс. т. и 1 млн. т.), Бразилии (540 тыс. т.), на Тайване (400 тыс. т.), в Венгрии (250 тыс. т.) и Польше (300 тыс. т.). Мировое производство полипропилена превысило в 2004 г. 72 млн. т.

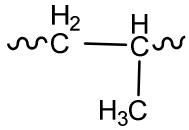
Мощности по производству полиолефинов в странах СНГ в настоящее время составили 2,29 млн. т. Ведущим производителем полиолефинов на территории СНГ является Россия (71 %). Наиболее крупными потребителями полиэтилена являются производители упаковочных материалов, тары и товаров народного потребления. Для ПЭ низкой плотности одним из самых емких сегментов отечественного рынка является производство пленок. Исходя из прогнозируемого объема производства ПЭ в 2005 г. на уровне 64 млн. т, объем мирового потребления ПЭ пленок составит в 2005 г. 32 млн. т. Наиболее крупным потребителями являются Азиатско-Тихоокеанский регион, Европа и Северная Америка.

Однако потребительский рынок полиэтилена в настоящее время базируется в основном на отечественных марках, анализ свойств которых показывает, что в большинстве случаев используемый полимер не соответствует потребительским свойствам изделий для многолетней эксплуатации. Это привело к поступлению на наш рынок большого количества успешно конкурирующих импортных изделий из полиэтилена. Анализ структуры потребления в мире линейного полиэтилена низкой плотности показывает, что основными его потребителями (60 %) являются пленочные и листовые материалы. ЛПЭНП широко представлен в качестве упаковочного материала для хлебобулочных и кондитерских изделий, мясной и молочной продукции. В развитых странах ЛПЭНП стали использовать вместо ПЭНП при изготовлении таких изделий, как сельскохозяйственные пленки, пленки для захоронения отходов и т.д. К 2010 г. ожидается увеличение спроса на полиэтилен на 166,1 %. Наивысшие темпы роста потребления (15 %) отмечены на рынке линейного полиэтилена, производимого с использованием металлоценовых катализаторов – мПЭ. Потребление таких полимеров составило в 2004 г. 350 тыс. т. Спрос на ЛПЭВД вырос в 2004 г. на 5,2 % и продолжает доминировать. ЛПЭВД применяют как сырье для производства биаксиально-ориентированных усадочных пленок, кроме того, он занимает лидирующие позиции в секторе усадочных пленок, используемых для упаковки продуктов питания. На протяжении последних трех лет главными импортерами ПЭ в страны Западной Европы были Саудовская Аравия (около 200 тыс. т.) и Чехия (50 тыс. т). США поставили европейским потребителям в 3,5 раза меньше ПЭ, чем в прошлом году. Анализ приведенных цифр позволяет сделать вывод, что тенденции роста импорта ЛПЭВД будут стабильными в ближайшие несколько лет.

Потребности мирового рынка в полиэтилене превысили в настоящее время 53 млн. т, из которых 44 % приходится на ПЭНД, 32 % – на ПЭВД и 24 % – на ЛПЭВД.

2.2 ПОЛИПРОПИЛЕН

Полипропилен (ПП) – полимер пропилена.



Полипропилен – наиболее легкий из всех известных жестких полимеров, отличающийся высокой прочностью на разрыв и твердостью. Благодаря своей кристаллической структуре ПП сохраняет форму и механические свойства вплоть до температуры плавления и может подвергаться обычной стерилизации. По прочности ПП превосходит ПЭ, однако уступает по морозостойкости.

Изотактический ПП получают полимеризацией в растворителях в присутствии катализаторов типа Циглера-Натта.

Марочный ассортимент определяется способом получения и показателем текучести расплава полимера (от 0,3 до 23 г./10 мин.). В названиях базовых марок содержится пять цифр. Две первые цифры определяют способ получения ПП, три последние цифры соответствуют удесятеренному значению ПТР. Так, ПП 21090 имеет ПТР, равный 9 г./10 мин. Выпускается в виде гранул, отмытым от катализаторов и атактической фракции и стабилизированным. Нестабилизированный порошкообразный ПП имеет буквенное обозначение марок (А, Б и В).

За рубежом ПП имеет названия профакс, поли-про, олеформ (США), моплен (Италия), гостален (Германия), пропатен (Англия), данлай, донбанд (Япония).

Промышленно выпускаемый ПП имеет линейную регулярную структуру макромолекул. А=60÷200 тыс. Способен кристаллизоваться. Вследствие пониженной скорости кристаллизации размер сферолитов, а, следовательно, и комплекс физико-механических свойств зависят от режима охлаждения изделий (мелкосферолитная структура более желательна).

Степень кристалличности достигает 73-75 %), при этом плотность ПП составляет 900-910 кг/м^3, а температура плавления – 165-170 °С.

ПП является неполярным полимером. Растворяется при повышенных температурах в ароматических и гидроароматических, а также хлорированных углеводородах, маслостоек, стоек к кислотам и щелочам.

Наличие третичного углерода в молекулярной цепи делает его менее стойким к термоокислительной деструкции ($T_{дестр} \geq 300$ °С) и действию ионизирующих излучений.

ПП относится к полимерам общетехнического назначения. Он обладает высокой химической и водостойкостью, имеет хорошие электроизоляционные характеристики. Имеются марки, допущенные к контакту с пищевыми продуктами. Ниже приведены некоторые характеристики ПП:

$\delta_р$, МПа	30–35	$T_М$, °С	85–100
$H_Б$, МПа	40-70	ρ_V, Ом·м	10^{15}–10^{16}

а, кДж/м^2	80	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	$(3 \div 5) \cdot 10^{-4}$
ε_p, %	400–800	$T_В$,°С	140–155

(здесь а – ударная вязкость, $H_Б$ – твердость по Бринеллю)

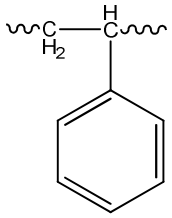
К недостаткам ПП следует отнести низкую морозостойкость (-15°С); он горюч, плохо склеивается, способен накапливать электростатические заряды.

ПП хорошо перерабатывается всеми основными методами переработки термопластов. Он используется в медицине, пищевой промышленности, в электротехнике (в том числе в виде ориентированных конденсаторных пленок) и так далее. При его переработке следует учитывать возможность ухудшения механических свойств при неправильном выборе режима охлаждения изделий.

Установленные мощности по ПП невелики и удовлетворяют потребность лишь на треть. Начиная с 1998 г. среднегодовой прирост производства полипропилена составил 6,8 %. В 2003 г. мировое производство полипропилена достигло 36 млн. т., а уже в 2004 г. этот показатель составил 38 млн. т. Согласно прогнозам компании Neextant Chem Systems, годовые темпы объемов потребления ПП в Европе составят 3,6 %, что ниже среднемировых на 2,9 %. Такая разница объясняется увеличением спроса на рынках Азии, ожидаемый рост которого составит около 8 %. Основные поставщики ПП – Южная Корея (800 тыс. т.) и Тайвань (более 400 тыс. т.), крупнейшие импортеры – Италия, Китай и Германия. Основная часть полипропилена в Европе производится компаниями Bassel и Borealis. Более всего ПП используют в производстве литьевых изделий и в производстве пленок.

2.3 ПОЛИСТИРОЛ

Полистирол (ПС) — полимер стирола.



Атактический ПС получают радикальной полимеризацией стирола в присутствии пероксидных или азосоединений в качестве инициаторов. В промышленности полимеризацию осуществляют в массе, в эмульсии (в водной среде), реже – в суспензии, М = 500÷2000 тыс. Наибольшую молекулярную массу и лучший комплекс прочностных характеристик имеет эмульсионный ПС. Марочный состав определяется способом получения ПС. Марки ПС, полученного полимеризацией в массе, имеют обозначение ПСМ, суспензионные – ПСС, эмульсионные – ПСЭ. Показатель текучести

расплава ПС изменяется от 1,5 до 16. Выпускается стабилизированным в виде гранул или порошка.

ПС имеет высокую степень разветвленности. Вследствие нерегулярности строения молекулярной цепи он является типичным аморфным полимером плотностью 1050-1150 кг/м^3 и с температурой стеклования 100° С. При нормальных условиях ПС – это жесткий материал (в отличие от эластичного атактического полипропилена). Это объясняется снижением гибкости молекулярной цепи и возрастанием межмолекулярного взаимодействия вследствие увеличения размера заместителя ($–C_6H_5$). Отсутствие кристаллической фазы делает его прозрачным, с коэффициентом светопропускания до 90 %.

Третичный углерод в основной цепи более активен по отношению к термоокислительной деструкции, облегчена деполимеризация (температура деполимеризации около 260 °С). При нормальных условиях ПС хорошо растворим в ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, кетонах. Маслостоек, стоек к щелочам и минеральным кислотам.

ПС относится к термопластам общетехнического назначения. Обладая хорошими прочностными свойствами, прозрачностью и прекрасным внешним видом, он широко используется в светотехнике и в изделиях культурно-бытового назначения.

ПС является прекрасным диэлектриком, хорошо работающим при низких и высоких частотах, используется в электротехнике, в том числе для изготовления тонких ориентированных конденсаторных пленок. Нетоксичен, благодаря чему допущен к контакту с пищевыми продуктами и используется в медицинской технике. ПС водостоек и радиационностоек. Ниже приведены некоторые характеристики ПС:

$\delta_р$, МПа	40–45	$T_М$, °С	70–80
$\delta_И$, МПа	100-105	n_D^{20}	1,59
$Н_Б$, МПа	140-200	ρ_V, Ом·м	10^{15}–10^{16}
а, кДж/м^2	20-30	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	$(1 \div 4) \cdot 10^{-4}$
$\varepsilon_р$, %	1-3	$T_В$,°С	100–105

К недостаткам ПС можно отнести хрупкость при нормальных условиях, низкую ударную прочность – это значительно ограничивает его применение. Теплостойкость, химическая стойкость и стойкость к воздействию УФ-лучей невелики. Пленки из ПС сильно электризуются. ПС горюч, температура самовоспламенения – 444 °С.

ПС перерабатывается всеми методами переработки термопластов, хорошо сваривается и склеивается, совмещается с фосфатными пластификаторами, хорошо окрашивается. За рубежом ПС выпускается под названиями сирен, дилен, лютрекс, полистрон, стирекс (США), каринекс, дистрен, стиросел, стирон (Англия), стирофлекс, стирофол, вестирон (Гер-

мания), гедекс, родолин, стиварин (Франция), рестироло, рефлит, синостирол (Италия).

Широкое распространение получил вспененный ПС.

Способы переработки полистирола (ПС) сегодня достаточно разнообразны: термоформование, экструзия, литье под давлением. В целом можно выделить несколько направлений применения ПС на мировом рынке: детали для бытовой техники, штампованные детали, одноразовая тара и упаковка, строительство. Основной критерий применения данного полимера – возможность выдерживать высокие ударные нагрузки. Из ПС общего назначения делают жесткую упаковку для аудиокассет и компакт–дисков. Незаменим в упаковке и так называемый газонаполненный полистирол (пенопласт), получаемый при нагревании смеси ПС с парообразователем выше температуры размягчения полимера. В 2004 г. линии производства полистирола были загружены лишь на 80 %. Около 63 % ПС перерабатывают методом экструзии, остальную часть – методом формования. Западная Европа потребляет более 770 тыс. т ПС, из них 30 % идет на производство упаковки. Более половины производимого ПС приходится на долю его сополимеров.

В промышленности (в основном в автомобилестроении) получили распространение оптически прозрачные сополимеры стирола с акрилонитрилом (80:20) – САН, стирола с метилметакрилатом (40:60) – МС, стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилом (40:52,5:7,5) – МСН. Эти литьевые материалы обладают по сравнению с ПС более высокой бензостойкостью и прочностью при изгибе (до 130 МПа).

Повышенной теплостойкостью (7м до 95° С) и хорошими светотехническими и диэлектрическими свойствами обладает сополимер стирола с аметилстиролом – САМ. Однако наибольшее распространение получили ударопрочные сополимеры стирола.

Ударопрочный полистирол (УПС) – продукт привитой сополимеризации стирола с бутадиеновым или бутадиен-стирольным каучуком.

Процесс сополимеризации с каучуком проводят в растворе стирола в присутствии пероксидных инициаторов и регуляторов. М = 70÷100 тыс. При этом одновременно проходят гомополимеризация стирола и привитая сополимеризация стирола с каучуком. Доля сополимера – около 15 %.

Марочный ассортимент определяется способом получения и назначением ударопрочного ПС. При полимеризации в массе буквенное обозначение марки – УПМ, при суспензионной полимеризации – УПС, при механическом методе (компаундирование) – УПК. Марки группируются по величине ударной прочности от сверхударопрочных (например, УПС-1104, УПМ-523) до марок с низкой ударной прочностью (например, УПК-675). За рубежом он имеет названия симак, дилен, люстрекс, амоко РН, стирекс, стокофлекс, стико (США), каринекс, дистрен, стиросел (Англия), стиромал (Германия). Выпускается стабилизированным в виде белых гранул. Первые две цифры четырехзначного номера марки и первая цифра трехзначного номера соответствуют минимальному значению ударной вязкости с

надрезом в Дж/м, последняя цифра – удесятеренное максимальное содержание остаточного мономера.

Этот материал можно считать композиционным, содержащим матрицу жесткого ПС (ММ = 70-100 тыс.), с частицами каучука размером 1-5 мкм окруженными тонким слоем привитого сополимера. Несмотря на низкую молекулярную массу полистирольной матрицы, благодаря присутствию каучука, вязкость ударопрочного ПС близка по величине к вязкости ПС общего назначения (ПТР = 1,5-15 г./10 мин.). Плотность – 1040-1070 кг/м^3).

Наличие эластичных частиц, химически связанных с жесткой матрицей, повышает ударную прочность и эластичность этого материала по сравнению с ПС. По химическим свойствам он близок к ПС. Ниже приведены некоторые характеристики ударопрочного ПС:

δ_p, МПа	30–35	$T_М$, °С	65–74
$\delta_И$, МПа	55-60	$T_В$,°С	75–90
$Н_Б$, МПа	100-130	ρ_V, Ом·м	10^{14}–10^{15}
а, кДж/м^2	40-50	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	$(5 \div 7) \cdot 10^{-4}$
ε_p, %	20-30		

Одновременно наблюдается снижение его жесткости, прочности и твердости. Теплостойкость уменьшается на 20-25 °С. Ухудшаются электроизоляционные характеристики. Наличие частиц каучука снижает прозрачность ударопрочного ПС. Нашел применение в радио-, электро- и приборостроении, в основном для изготовления крупногабаритных корпусных деталей и технических изделий и фурнитуры, широко используется для изготовления тары одноразового использования и посуды.

Основные методы переработки – литье под давлением и экструзия листа с последующим пневмо- или вакуум-формованием.

АБС-пластики – продукт привитой сополимеризации стирола с акрилонитрилом и бутадиеновым или бутадиен-стирольным каучуком.

Процесс сополимеризации мономеров с каучуком проводят в эмульсии в присутствии пероксидных инициаторов. Одновременно протекает сополимеризация мономеров – стирола с акрилонитрилом. В конечном продукте содержится 65 % стирола, 20 % акрилонитрила и 15 % каучука.

Обозначение марок включает буквенное (АБС) и цифровое обозначение, аналогичное цифровому обозначению марок ударопрочного ПС.

АБС-пластики выпускаются стабилизированными в виде белых гранул и порошка. За рубежом они имеют названия силак, люстран, турбин (США), люстран (Англия), тиан резин (Япония).

Материал представляет собой композицию из жесткой матрицы статистического сополимера стирола и акрилонитрила и эластичных частиц (около 1 мкм) каучука с тонким слоем привитого сополимера. Он объединяет положительные качества САН и ударопрочного ПС. Плотность АБС-пластиков составляет 1020-1050 кг/м^3. Повышение ударной прочности

происходит при сохранении теплостойкости, жесткости и прочности на уровне значений, характерных для ПС общего назначения. Ниже приведены некоторые характеристики АБС-пластиков:

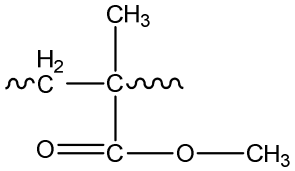
$\delta_р$, МПа	40–55	$T_М$, °С	65–74
$\delta_И$, МПа	50-100	$T_В$,°С	105–115
$Н_Б$, МПа	100-150	ρ_V, Ом·м	10^{14}–10^{15}
а, кДж/м^2	50-60	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	$(6 \div 10) \cdot 10^{-3}$
$\varepsilon_р$, %	20-40		

АБС непрозрачен, имеет низкие электроизоляционные характеристики.

Основные методы переработки АБС-пластиков – литье под давлением и экструзия. Вследствие повышенной вязкости расплава необходимо применять более высокие температуры и напряжения, чем при переработке ударопрочного ПС. АБС-пластики хорошо металлизируются. Они используются для изготовления крупногабаритных корпусных деталей, листов, фурнитуры и т. д.

2.4 ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

Полиметилметакрилат (ПММА) — полимер метилметакрилата.



ПММА получают радикальной полимеризацией метилметакрилата в присутствии пероксидных инициаторов. Полимеризацией в массе изготавливают листы ПММА (стекла органические), содержащие, как правило, пластификаторы (фталаты, фосфаты) и остаточный мономер.

Сополимеризацией метилметакрилата с небольшими количествами (2–4%) метил- или бутилакрилата получают гранулированные материалы с улучшенной перерабатываемостью: в массе – дакрилы, в суспензии– ЛСОН. За рубежом ПММА имеет названия: блочный – плексиглас (США, Германия, Франция), перспекс (Англия), кларекс (Япония), мофлекс (Швейцария); суспензионный – люсайт (США), диакон (Англия), плексигум (Германия), ведрил (Италия).

Органические стекла имеют наибольшую молекулярную массу до 600 тыс. и, как правило, неспособны переходить при нагревании в вязкотекучее состояние. Молекулярная масса суспензионного полимера – 20-30 тыс.

ПММА является атактическим аморфным полимером с высокими степенью разветвленности, плотностью (1180-1200 кг/м^3) и температурой стеклования (100-110 °С), что обусловлено значительным межмо-

лекулярным взаимодействием. В нормальных условиях это жесткий прозрачный полимер. Несмотря на наличие четвертичного углерода в его мономерном звене, температура деструкции (деполимеризации) превышает 280-300 °С.

Являясь полярным полимером, ПММА хорошо растворяется в сложных эфирах, кетонах, хлорированных и ароматических углеводородах, плохо растворяется в алифатических углеводородах и низших спиртах. Хорошо совмещается с большинством пластификаторов. Растворимость с увеличением молекулярной массы (у органических стекол) значительно снижается. При нормальных условиях ПММА стоек к кислотам и щелочам, масло- и водостоек.

ПММА является материалом общетехнического назначения. Основным его достоинством является высокая прозрачность (более 90 %), в том числе для УФ- и ИК-лучей, и достаточно высокие прочностные характеристики (максимальные значения они имеют для органического стекла, что позволяет широко использовать этот материал для изготовления светотехнических изделий, остекления (например, авиационное стекло). Он является морозостойким материалом (-60 °С) и имеет сравнительно высокую теплостойкость, нетоксичен, инертен к физиологическим средам, что позволяет использовать его в изделиях медицинского назначения. Ниже приведены некоторые характеристики ПММА:

$\delta_р$, МПа	40–70	$T_М$, °С	60–90
$\delta_И$, МПа	100-150	$T_В$,°С	105–115
$H_Б$, МПа	130-180	n_D^{20}	1,49
а, кДж/м^2	14-30	ρ_V, Ом·м	10^{13}–10^{15}
$\varepsilon_р$, %	2-3	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	$(0{,}02 \div 0{,}05) \cdot 10^{-3}$

Ударная прочность ПММА невелика. Являясь неплохим диэлектриком, он непригоден вследствие своей полярности для использования при высоких частотах. Горюч, температура самовоспламенения составляет 440-460 °С. Однако основным недостатком ПММА является поверхностное растрескивание под действием механического напряжения в присутствии кислорода. Для обозначения этого явления используется термин «серебрение». На начальных стадиях этого процесса оно проявляется как помутнение («синева») стекла, затем происходит рост трещин вплоть до разрушения изделия. Процесс ускоряется в присутствии органических растворителей. Следствием «серебрения» является падение прочности (в 2 раза и более) и прозрачности (до 75 %). Основными способами борьбы с «серебрением» являются пластификация и ориентационная вытяжка органических стекол. При этом улучшается и комплекс прочностных характеристик. Так, при вытяжке органического стекла ударная вязкость повышается до 30 кДж/м^2.

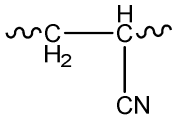
Сополимеры метилметакрилата с метил- или бутилакрилатом хорошо перерабатываются всеми методами переработки термопластов. Изделия

из органических стекол изготавливают пневмо- или вакуум-формованием в высокоэластическом состоянии, а также сваркой и склеиванием. Переработка отходов органических стекол затруднена.

ПММА используется в светотехнике, медицине, авиа- и машиностроении.

2.5 ПОЛИАКРИЛОНИТРНИЛ

Полиакрилонитрил (ПАН) — полимер нитрила акриловой кислоты.



ПАН получают радикальной полимеризацией акрилонитрила в присутствии пероксидных или аэоинициаторов в атмосфере азота. Полимеризацию проводят в водной эмульсии, в водных растворах солей, в органических растворителях и реже в массе. Выпускается в виде белого порошка или лаков. ММ >5÷100 тыс. В условиях гетерофазной полимеризации получают полимер с широким ММР, гомофазной – с узким ММР (около 1,5).

ПАН – жесткоцепной неплавкий полимер плотностью 1140-1170 кг/м^3. Температура стеклования – около 140° С. При температуре размягчения 220–230 °С начинает изменяться цвет (до темно-коричневого) и ПАН разлагается с выделением большого количества газофазных продуктов (в основном аммиака), при температуре 270 °С выделяется цианистый водород. Температура плавления (317 °С) превышает температуру деструкции. Продукты термодеструкции имеют полупроводниковые свойства.

ПАН – полярный гигроскопичный полимер (водопоглощение – 1-2 %). Он растворяется в диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, в водных растворах солей (бромида лития, роданида натрия, хлорида цинка и др.): гидролизуется, растворяясь в концентрированных кислотах. Нестоек к действию концентрированных щелочей.

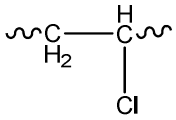
Ниже приведены некоторые характеристики ПАН:

δ_p, МПа	60	ρ_V, Ом·м	10^{13}–10^{15}
ε_p, %	10-35	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	$0{,}03 \cdot 10^{-3}$
n_D^{20}	1,49–1,52		

Это хрупкий материал с невысокой радиационной стойкостью. ПАН недостаточно размягчается, что ограничивает его переработку. В основном он используется для изготовления волокон из раствора (волокно нитрон). За рубежом волокно из ПАН имеет названия орлон, акринан (США), кашмилон (Япония), куртель (Англия), дралон (Германия).

2.6 ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

Поливинилхлорид (ПВХ) – полимер винилхлорида.



ПВХ получают радикальной полимеризацией винилхлорида в присутствии пероксидных или азоинициаторов. В промышленных условиях полимеризацию осуществляют в основном в суспензии (в водной среде), а также в массе и в эмульсии.

Марочный состав определяется способом получения ПВХ, а также величиной средней молекулярной массы полимера, характеризуемой константой Фикентчера $К_ф$, которая соответствует вязкости раствора полимера. Для промышленных марок константа Фикентчера изменяется от 50 до 80, при этом степень полимеризации *n* практически линейно растет от 450 до 1750:

$$n \approx 40(К_ф–40)$$

Марки ПВХ, полученного полимеризацией в суспензии, имеют буквенное обозначение ПВХ-С, в эмульсии – ПВХ-Е, в массе – ПВХ-М. Первые две цифры после буквенного обозначения указывают на минимальную величину $К_ф$. Буквы после цифр определяют возможное применение ПВХ данной марки. Так, буква М – ПВХ для мягких изделий, Ж – для жестких изделий, П – для паст. Например, ПВХ-С 7058 М – это суспензионный ПВХ с $К_ф \geq 70$ (средняя степень полимеризации – 1200), рекомендуемый для изготовления мягких изделий.

ПВХ выпускается в виде порошка с размером частиц 100-200 мкм.

ПВХ характеризуется очень широким молекулярно-массовым распределением. Степень полимеризации для различных фракций полимера одной и той же марки может изменяться в несколько десятков раз. Разветвленность макромолекул составляет 2-5 на 1000 атомов углерода основной цепи и зависит от способа получения полимера.

ПВХ – аморфный полимер (степень кристалличности не превышает 10 %) плотностью 1380-1400 кг/м^3 и с температурой стеклования 70-80 °С. Это один из наиболее полярных полимеров с высоким межмолекулярным взаимодействием. При нагревании он растворяетсяв хлорированных углеводородах, кетонах, циклогексаноне, тетрагидрофуране: масло-, бензо- и водостоек, стоек к действию кислот и щелочей. Он хорошо совмещается с большинством выпускаемых промышленностью пластификаторов.

При нагревании до температур более 150-170 °С при переходе в вязкотекучее состояние ПВХ начинает разлагаться с выделением большого количества тепла и хлороводорода с образованием сопряженных двойных связей. Это вызывает уже на начальных стадиях деструкции (до заметного изменения физико-механических характеристик) потемнение полимера. Выделяющийся хлороводород ускоряет процесс разложения, что делает

невозможной переработку ПВХ обычными методами, без термостабилизации.

Большое содержание хлора в ПВХ делает его самозатухающим материалом. ПВХ – это полимер общетехнического назначения. На практике имеют дело с винипластами, пластикатами и пластизолями ПВХ.

Винипласты – жесткие материалы на основе ПВХ, содержащие стабилизирующие добавки и смазывающие вещества. Выпускаются в виде листов, труб и пленок. За рубежом винипласты выпускаются под названиями бреон, корвик (Англия), хосталит, децелит (Германия), винибан (Япония).

Особенностью стабилизации ПВХ является то, что наряду с обычными антиоксидантами и светостабилизаторами в композиции на его основе необходимо вводить до 3 % акцепторов и нейтрализаторов хлороводорода (обычно это соли кальция, бария, свинца и жирных кислот). При правильном подборе стабилизирующих систем (комплексов) температура деструкции ПВХ в композициях повышается до 180-200 °С, что делает возможной его переработку.

Винипласт обладает высокими прочностными характеристиками, в том числе ударной прочностью, высокой химической и водостойкостью. является антикоррозионным материалом. Достаточно масло- и бензостоек. Он широко применяется в машиностроении. Это негорючий электроизоляционный материал. Его диэлектрические характеристики мало зависят от температуры (до 80 °С) и влажности окружающей среды. Нетоксичность позволяет использовать изделия из винипласта в пищевой промышленности и медицине. Некоторые композиции прозрачны и используются в светотехнике. Ниже приведены основные характеристики винипласта:

$\delta_р$, МПа	40–60	$T_М$, °С	65–70
$\delta_И$, МПа	100-120	$T_В$,°С	75–90
$Н_Б$, МПа	130-160	ρ_V, Ом·м	10^{14}–10^{15}
а, кДж/м^2	70-150	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	0,015–0,02
$\varepsilon_р$, %	10-50		

Недостатком винипластов является их небольшая морозостойкость (–10°С) и теплостойкость. Высокая вязкость расплава и невысокая термостабильность осложняют переработку жесткого ПВХ. Однако при правильном подборе компонентов и режимов его можно перерабатывать вальцеванием, экструзией, литьем под давлением и прессованием (грампластинки). Винипласты хорошо свариваются и склеиваются (клеями на основе перхлорвинила).

Пластикаты – мягкие материалы на основе стабилизированного и пластифицированного ПВХ. За рубежом пластикаты выпускаются под названиями велвик (Англия), кохинор, джеон (США), сикрон (Италия), люколен G (Франция), винихлон, самикон VM (Япония).

В зависимости от назначения пластикаты могут содержать различные виды и количества пластификаторов. Обычно используют пластификаторы на основе фталатов, себацинатов, трикрезилфосфат и другие высококипящие жидкости и их смеси. Общее количество пластификаторов и смазок может достигать 50 %.

Введение пластификаторов снижает вязкость расплава ПВХ, повышает его эластичность, морозостойкость (до –50 °С). Пластикаты выпускаются в виде гранул, пленок, шлангов.

Пластикаты используются для изготовления изделий технического и медицинского назначения, упаковки (в том числе для пищевых продуктов), линолеума.

Электрические характеристики при введении пластификаторов несколько снижаются, тем не менее, эти материалы в больших объемах используются для изготовления электроизоляционных покрытий (кабельные пластикаты). Они негорючи. Ниже приведены некоторые характеристики пластикатов:

δ_p, МПа	10–18	ρ_V, Ом·м	10^{10}–10^{13}
$Н_Б$, МПа	0,7-6	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	0,05–0,01
ε_p, %	100-250		

Однако введение большого количества пластификаторов снижает прочностные характеристики и теплостойкость материала.

Пластикаты ПВХ имеют более низкие, чем жесткий ПВХ, температуры переработки, что снижает вероятность начала термо- и механодеструкции. Они хорошо перерабатываются всеми методами переработки термопластов, а также склеиваются и свариваются.

Пластизоли (пасты) – это дисперсии ПВХ (эмульсионного) в жидких пластификаторах (диплазоли). За рубежом пластизоли выпускаются под названиями велвик, декорт (Англия), корогель (США), дибенол (Германия), випласт (Италия).

Количество пластификаторов (диалкилфталатов, сложных эфиров адипиновой, себациновой, фосфорной кислот) составляет от 30 до 80%.

При обычных температурах частицы ПВХ практически не набухают в указанных пластификаторах, что делает пластизоли стабильными. При нагревании до 35-40 °С в результате ускорения процесса набухания (желатинизация) пластизоли превращаются в высоковязкие массы, которые после охлаждения переходят в эластичные материалы. Свойства этих материалов не отличаются от свойств пластиков ПВХ.

Пластизоли применяются для изготовления искусственных кож, клеенки. Заливкой в формы изготавливают медицинские изделия, обувь, игрушки и т. д. Широкое применение нашли вспененные пластизоли ПВХ (пено- и поропласты).

ПВХ занимает второе место по объемам производства после полиолефинов. Он отличается многообразием своего агрегатного состояния (порошкообразный, жидкий, твердый, пастообразный, эластичный) и способ-

ностью перерабатываться всеми известными способами (экструзия, каландрирование, прессование, термоформование, промазка, спекание, механическая обработка и ротационное формование). Это и определило многогранность использования ПВХ во многих отраслях.

Слабым же звеном ПВХ является его повышенная чувствительность к термическому разложению (термодеструкции). Производство ПВХ в прошлом году составило 27 млн. т при мировых мощностях 33 млн. т. Мощности производства в Западной Европе составили в 2004 г. 6,355 млн. т, в то время как спрос на ПВХ в данном регионе превышал 5,6 млн. т.

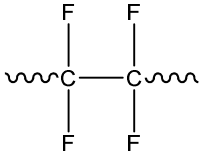
Аналитики прогнозируют ежегодное увеличение спроса на ПВХ на уровне 1 % для Западной и 3-4 % для Центральной и Восточной Европы.

2.7 ФТОРОПЛАСТЫ

Фторопласты – группа галогенсодержащих полимеров, к которым относятся политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен, поливинилиденфторид и поливинилфторид.

2.7.1 ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) – это полимер тетрафторэтилена (фторлон-4, фторопласт-4).



ПТФЭ получают радикальной полимеризацией тетрафторэтилена в присутствии пероксидных инициаторов. Полимеризацию обычно проводят в суспензии и эмульсии (в водной среде). Низкомолекулярные продукты (М = 20÷30 тыс.) получают полимеризацией в растворе. Выпускается в виде порошка и водных суспензий. Основой названия марок ПТФЭ является обозначение Ф-4. Существуют разновидности ПТФЭ, имеющие более низкую молекулярную массу или сополимеры, например, с гексафторпропиленом с пониженной температурой плавления: Ф-4Д, Ф-4М и др. За рубежом ПТФЭ имеет названия тефлон (США), флюон (Англия), гостафлон (Германия), полифлон (Япония), сорефлон (Франция), альгофлон (Италия).

ПТФЭ имеет линейное строение макромолекул. ММ = 100÷500 тыс.

Химическая структура ПТФЭ, а именно полное замещение атомов водорода на атомы фтора и симметрия мономерного звена, делает этот полимер материалом с уникальным комплексом свойств. Это неполярный гибкоцепной полимер; степень кристалличности до 95 %. При этом температура плавления составляет 310-315 °С, плотность – наибольшая из известных у полимеров: 2100-2300 кг/м^3. Вследствие высокой кристалличности ПТФЭ непрозрачен.

Он обладает высокой термостойкостью ($T_{дестр} \geq 415$ °С, при этом он разлагается с выделением соединений фтора) и химической стойкостью. ПТФЭ не растворяется в известных органических и неорганических растворителях (нестоек к газообразному фтору и расплавам щелочей).

Уникальный комплекс свойств ПТФЭ делает его незаменимым во многих областях техники. Несмотря на сравнительно высокую стоимость, он находит широкое применение. Обладая прекрасными диэлектрическими свойствами и широким диапазоном рабочих температур, он используется для изготовления низко- и высокочастотной электроизоляции, работающей в особо жестких условиях, ПТФЭ негорюч. Высокая химическая стойкость позволяет использовать ПТФЭ для транспортировки агрессивных веществ и футеровки поверхностей, контактирующих с ними. ПТФЭ инертен к физиологически активным средам и находит применение в медицине, в том числе при протезировании.

Он является хорошим антифрикционным материалом. Хотя стойкость к истиранию у него ниже, чем у ряда других антифрикционных полимеров, он используется для изготовления деталей, работающих в узлах трения (особенно в агрессивных средах). Свойства и эластичность ПТФЭ сохраняет в очень широком диапазоне температур: от -196 до 250 °С. Ниже приведены некоторые характеристики ПТФЭ:

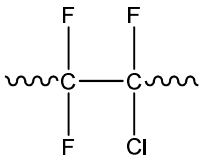
δ_p, МПа	15–30	$T_М$, °С	100–110
$H_Б$, МПа	30-60	$T_В$,°С	100–120
а, кДж/м^2	100	ρ_V, Ом·м	10^{16}–10^{18}
ε_p, %	250–500	$K_{тр}$(по стали)	0,02–0,04

ПТФЭ обладает низкими значениями твердости и стойкости к истиранию. Теплостойкость его невелика. Он обладает свойством перекристаллизовываться под действием механических напряжений при низких температурах. При этом он деформируется необратимо уже при невысоких напряжениях («хладотекучесть»). Это ограничивает его использование как конструкционного материала. Радиационная стойкость ПТФЭ низка. Основным недостатком ПТФЭ является трудность его переработки в изделия, которая обычно осуществляется прессованием с последующим спеканием и механической обработкой. Он плохо сваривается, не склеивается без специальной обработки поверхности. Однако в настоящее время получили развитие более прогрессивные технологии переработки высококонцентрированных суспензий фторопласта.

Среди других фторопластов, нашедших применение, хотя и выпускаемых в меньших объемах, следует отметить политрифторхлорэтилен, поливинилиденфторид, поливинилфторид.

2.7.2 ПОЛИТРИФТОРХЛОРЭТИЛЕН

Политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ) – полимер трифторхлорэтилена (фторлон-3, фторопласт-3).



ПТФХЭ получают радикальной полимеризацией трифторхлорэтилена в присутствии пероксидных инициаторов. Полимеризацию проводят в суспензии и эмульсии, реже – в массе в бескислородной среде. При эмульсионной полимеризации получают менее вязкий продукт. ПТФХЭ выпускается в виде порошка и водных суспензий.

Основой наименования марок является обозначение Ф-3. Модифицированный (полученный полимеризацией с примесями винилхлорида и винилиденфторида) ПТФХЭ, имеющий несколько более разветвленную структуру молекулы, обозначается Ф-3М. За рубежом ПТФХЭ имеет названия флюоретен, кель-F (США), хостафлон (Германия), дайфлон (Япония), волталеф (Франция).

ПТФХЭ имеет линейное строение молекулярной цепи, конформация цепи – спираль. Преобладают синдиотактические структуры. М=50÷200 тыс. Это кристаллизующийся полимер с температурой плавления 208-210 °С. Размеры сферолитов и степень кристалличности зависят от режима охлаждения. Максимальная степень кристалличности составляет 80 %, у «закаленных» образцов она не превышает 15-30 %, они прозрачны. Плотность ПТФХЭ изменяется от 2080 до 2160 кг/м^3. Температура стеклования аморфной фазы составляет 50-55° С. При нагревании до температур, превышающих 300-315 °С, ПТФХЭ начинает разлагаться с выделением хлора, становится темно-коричневым или черным (его термостабильность на 100 °С ниже, чем у ПТФЭ).

Полярность ПТФХЭ несколько возрастает в сравнении с таковой у ПТФЭ, однако по химическим свойствам эти полимеры близки. ПТФХЭ нестоек лишь к действию расплавов щелочей, олеума, хлора и фтора. Он растворяется в кипящих толуоле, ксилоле, дибутиладипина-те, дибутилсебацинате, тетрахлориде углерода и некоторых других растворителях.

Области применения ПТФХЭ и ПТФЭ совпадают. ПТФХЭ, обладая высокой химической, водо-, морозостойкостью (-195° С), негорючестью, имеет ряд преимуществ по сравнению с ПТФЭ. Он имеет повышенные прочностные характеристики (особенно после «закалки») и лишен «хладотекучести». Прозрачность (85-90 %) позволяет использовать ПТФХЭ в светотехнике (смотровые стекла). Более низка по сравнению с ПТФЭ его газопроницаемость. Это хороший антифрикционный материал. Ниже приведены некоторые характеристики ПТФХЭ:

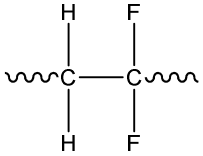
$\delta_р$, МПа	30–45	$T_М$, °С	70
$\delta_И$, МПа	60-80	$T_В$,°С	130
$H_Б$, МПа	100-130	n_D^{20}	1,43
а, кДж/м^2	20-160	ρ_V, Ом·м	10^{13}–10^{14}
$\varepsilon_р$, %	40-200	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	0,01–0,02

Стоимость ПТФХЭ выше, чем ПТФЭ. Диэлектрические характеристики несколько ниже, тем не менее, являясь хорошим диэлектриком, он используется для производства конденсаторных пленок. Радиационная стойкость его невысока.

Вследствие снижения температуры плавления, несмотря на высокую вязкость расплава, он может помимо прессования перерабатываться экструзией, литьем под давлением, пневмоформованием, может свариваться.

2.7.3 ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД

Поливинилиденфторид (ПВДФ) – полимер винилиденфторида.



ПВДФ получают радикальной полимеризацией винилиденфторида в присутствии инициаторов. Полимеризацию проводят в растворе в диметилацетамиде, в суспензии, в массе. Выпускается в виде порошка (с размером частиц 2 мкм и 20-200 мкм), гранул, растворов и дисперсий.

Основой наименования марок ПВДФ является обозначение Ф-2. Модифицированный Ф-2М имеет лучшую перерабатываемость. За рубежом ПВДФ имеет названия кайнар (США), KF-полимер (Япония).

ММ превышает 100 тыс. Это кристаллизующийся полимер, его степень кристалличности зависит от режима охлаждения и изменяется от 20 до 65 %, соответственно плотность в пределах 1750-1800 кг/м^3. Температура плавления составляет 171-180 °С, температура стеклования аморфной фазы равна -(33÷38) °С. При температуре выше 340 °С он разлагается с выделением фтористого водорода с образованием сопряженных двойных связей.

ПВДФ – полярный полимер. Он растворяется в диметилсульфоксиде, диметилацетамиде, диметилформамиде, стоек к кислотам и щелочам. ПВДФ – прочный, твердый теплостойкий материал, лишенный «хладотекучести». Он обладает высокой химической и водостойкостью, радиационностоек, имеет хорошие электроизоляционные и антифрикционные характеристики, морозостоек (-50 °С). Является самозатухающим материалом. Ниже приведены некоторые характеристики ПВДФ:

δ_p, МПа	35–45	$T_В$,°С	140–160
$Н_Б$, МПа	130-150	ρ_V, Ом·м	10^{11}–10^{13}
а, кДж/м^2	160-190	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	0,015–0,02
ε_p, %	10-300		

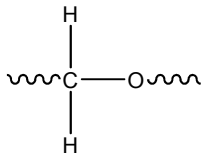
ПВДФ широко используется в химической и электротехнической промышленности для изготовления антикоррозионных и электроизоляционных покрытий. Он является хорошим электретом, способным со-

хранять стабильными поверхностные заряды до 10 лет. Используется для изготовления термоусаживаюшихся изоляционных трубок.

Являясь типичным термопластом с низкой вязкостью ($ПТР_{220°C}$=0,5÷12 г/10 мин), он может перерабатываться прессованием, литьем под давлением и экструзией. Хорошо сваривается и окрашивается.

2.8 ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИД

Полиформальдегид (полиметиленоксид) – ПФ – простой полиэфир, полимер оксиметилена.



ПФ получают в процессе полимеризации формальдегида или триоксана в присутствии малых количеств воды и катионных катализаторов. Полимеризацию проводят в растворе, расплаве и суспензии. В последнем случае получают более высокомолекулярный продукт, но с более широким ММР и соответственно худшими свойствами. ММ = 30÷50 тыс., ММР – узкое.

ПФ является полимером с низкой термостабильностью: уже при 100 °С он разлагается с выделением формальдегида. Ацетилирование концевых ОН-групп предотвращает начало отщепления конечных мономерных звеньев и повышает термостабильность ПФ до 180 °С. Дальнейшего повышения термостабильности добиваются, проводя полимеризацию формальдегида с примесями (до 5 %) диоксолана. После термообработки сополимера при температуре 200-220 °С с его частичной деполимеризацией получают термостабильный продукт ($Т_{дестр}$ = 250 °С) со свойствами, аналогичными свойствам ПФ.

На практике технологи имеют дело именно с сополимерами формальдегида марок СФД и СТД. Выпускаются СФД и СТД в виде гранул или порошка в стабилизированном виде (в том числе с акцепторами формальдегида).

За рубежом ПФ имеет названия дельрин, целкон (США), хоста-форм, ультраформ (Германия), дуракон (Япония).

СФД – кристаллизующийся полимер с высокой скоростью кристаллизации. Степень кристалличности достигает 90 % (у ПФ – более 90 %). Плотность составляет 1410-1420 кг/м^3, а температура плавления 165-170 °С. Температура стеклования аморфной фазы –60 °С.

Это полярный полимер с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия. При 20 °С он растворяется в гексафторацетонгидрате, при высоких температурах – в других галогенсодержащих углеводородах, феноле, уксусном ангидриде, сложных эфирах. Стоек к щелочам, минеральные кислоты вызывают его разложение с выделением формальдегида.

По своим характеристикам ПФ и его сополимеры относятся к конструкционным термопластам. Он может использоваться для изготовления точных деталей, длительное время работающих под нагрузкой (рычаги, кулачки и т. д.), хорошо выдерживает как статические, так и ударные и знакопеременные нагрузки. Свойства и размеры стабильны в широком диапазоне температур (морозостойкость –40-50°С), мало зависят от влажности окружающей среды. Он бензо- и маслостоек, имеет низкое водопоглощение.

Низкий коэффициент трения, высокие твердость и износостойкость при более высокой, чем у других термопластов, теплостойкости делают СФД прекрасным антифрикционным материалом, способным заменять цветные металлы в узлах трения.

Хотя электроизоляционные характеристики СФД ниже, чем у многгих других термопластов, он является неплохим диэлектриком. Ниже приведены некоторые характеристики СФД:

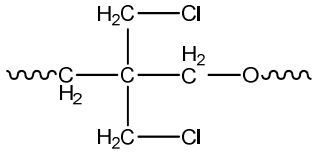
$\delta_р$, МПа	65–75	$T_В$,°С	160-170
$\delta_И$, МПа	100-120	n_D^{20}	1,43
$Н_Б$, МПа	120-140	ρ_V, Ом·м	10^{12}–10^{13}
$\delta_{сж}$,%	20-160	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	0,004–0,007
$\varepsilon_р$, %	10-25		

К недостаткам СФД следует отнести малую радиационную стойкость и горючесть (с выделением токсичных веществ).

Высокая вязкость расплава усложняет переработку СФД. Основным методом переработки является точное литье под давлением; может перерабатываться экструзией. Хорошо сваривается, но склейка затруднена. Применяется для изготовления деталей технического и санитарно-гигиенического назначения, прецизионных литьевых деталей.

2.9 ПЕНТАПЛАСТ

Пентапласт (ПТП) – простой полиэфир, полимер 3,3-бис(хлорметил)оксициклобутана.



ПТП получают полимеризацией 3,3-бис(хлорметил)оксициклобутана в среде органических растворителей (например, метиленхлориде) в присутствии катализаторов ионного типа.

ПТП выпускается в виде нескольких марок (А и Б), различающихся по вязкости раствора в циклогексане и соответственно по средней молекулярной массе. В США ПТП имеет название пентон.

ММ = 250÷400 тыс. Содержание связанного хлора 45,5 %. Он медленно кристаллизуется с образованием сферолитов. Температура плавления ПТП – около 180 °С, температура стеклования – около 0 °С. Степень кристалличности не превышает 22-30 %, его легко получить в аморфном виде. При резком охлаждении в холодной воде получается низкомодульный материал, близкий по свойствам к каучукам. Плотность ПТП – 1320-1410 кг/м^3. В отличие от других хлорсодержащих термопластов хлороводород не отщепляется вплоть до 280 °С.

ПТП – слабополярный полимер, стоек к действию щелочей, кислот и большинства органических растворителей. При повышенных температурах он растворяется в циклогексаноне, хлорбензоле, диоксане, диметилформамиде. Нестоек к сильным окислителям.

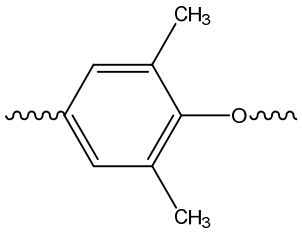
ПТП является конструкционным термопластом. Это высокопрочный материал, хорошо выдерживающий статические и ударные нагрузки. Отличительной чертой ПТП является сохранение или даже увеличение прочностных показателей с ростом температуры. По этому показателю он превосходит большинство термопластов. ПТП – хороший антифрикционный материал с повышенной стойкостью к истиранию. Он имеет высокую химическую стойкость и низкое водопоглощение и используется как антикоррозионный материал, в том числе для покрытий; хороший диэлектрик, огнестоек и нетоксичен. Ниже приведены некоторые характеристики ПТП:

$\delta_р$, МПа	38–55	$T_М$, °С	42–48
$\delta_И$, МПа	60-85	$T_В$,°С	155-165
$Н_Б$, МПа	80-100	n_D^{20}	1,43
а, кДж/м^2	30-140	ρ_V, Ом·м	10^{14}–10^{15}
$\delta_{сж}$, МПа	85-95	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	0,035
$\delta_{р\ 100°С}$, МПа	85	$К_{тр}$ (по стали)	0,12

Морозостойкость ПТП невелика (0–10°С). ПТП имеет невысокую вязкость расплава, широкий температурный диапазон переработки, низкую технологическую усадку. Хорошо перерабатывается литьем под давлением, экструзией, прессованием, хорошо сваривается. Из него изготавливают детали, работающие в узлах трения; листы, трубы, пленки, антикоррозионные покрытия.

2.10 ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИД

Полифениленоксид (ПФО) – (поли-2,6-диметил-n-фениленоксид). простой полиэфир 2,6-диметилфенола.



ПФО получают дегидрополиконденсацией 2,6-диметилфенола в присутствии кислорода и катализатора (например, $CuCl_2$) в инертном растворителе. Марка ПФО арилокс выпускается в виде порошка или гранул. В США ПТП выпускается под названием норил.

ММ=25÷700 тыс. Это жесткоцепной кристаллизующийся полимер плотностью 1060 кг/м^3, с температурой стеклования 225 °С и температурой плавления 267 °С. При температурах выше 350 °С происходит окисление метальных групп и образование трехмерных структур за счет взаимодействия с водородными атомами бензольного кольца. Дальнейшее повышение температуры приводит к деструкции ПФО.

ПФО – слабополярный полимер. Он растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах, диметилформамиде, диметил-сульфоксиде, устойчив к кислотам и основаниям. Имеет хорошие адгезионные свойства. ПФО – теплостойкий, эластичный, прочный конструкционный термопласт, обладающий также высокой ударной прочностью. Он сохраняет высокие прочностные характеристики в широком диапазоне температур. Его морозостойкость – минус 60°С.

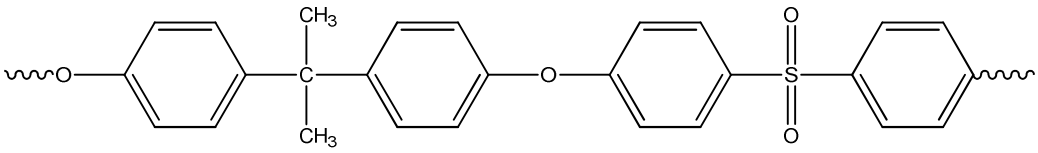
ПФО обладает хорошими электроизоляционными и антифрикционными свойствами, негигроскопичен, масло- и бензостоек, является самозатухающим материалом, радиационностоек. Ниже приведены некоторые характеристики ПФО:

$\delta_р$, МПа	60–80	$T_М$, °С	185–190
$\delta_И$, МПа	100–120	$T_В$,°С	180-200
$H_Б$, МПа	160–170	n_D^{20}	1,43
а, кДж/м^2	50-100	ρ_V, Ом·м	10^{15}–10^{16}
$\delta_{сж}$, МПа	105-110	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	0,0009
$\varepsilon_р$, %	20-100	$К_{тр}$ (по стали)	0,35

ПФО перерабатывается литьем под давлением и каландрованием (переработка осложняется ее узким температурным интервалом). Он используется для изготовления прецизионных изделий для радио- и электротехники, а также в машиностроении как замена цветных металлов.

2.11 ПОЛИСУЛЬФОН

Полисульфон (ПСФ) – простой эфир 2,2-бис(4-оксифенил) пропана (бис-фенола А, дифенилолпропана, диана) и дифенилсульфона.



ПСФ получают поликонденсацией солей (обычно фенолятов натрия) и 4,4-дихлордифенилсульфона. Полимеризацию проводят в растворе диметилсульфоксида. Выпускается под названием полисульфон в виде гранул. В США выпускается под названиями полисульфон, астрел-360.

ММ = 30÷60 тыс. ПСФ имеет низкую степень разветвленности и стереорегулярное строение макромолекул, однако вследствие высокой жесткости цепи является аморфным прозрачным полимером. Плотность ПСФ – 1240-1250 кг/м^3, температура стеклования 190-195 °С. Температура деструкции 420 °С.

ПСФ – слабополярный полимер. Он растворяется в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, диацетамиде, стоек к кислотам и щелочам. ПСФ – теплостойкий прочный конструкционный термопласт с высокой ударной вязкостью. Свойства и размеры изделий сохраняются в широкой области температур: морозостойкость достигает -100 °С. Это химически, водо-, масло- и бензостойкий полимер. Он стоек к УФ-излучению. Прозрачность ПСФ – 72-79 %. ПСФ – самозатухающий полимер. Он обладает хорошими антифрикционными и электроизоляционными свойствами: нетоксичен, стерилизуется кипячением.

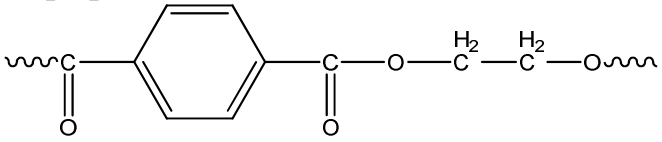
Ниже приведены некоторые характеристики ПСФ:

δ_p, МПа	55–80	$T_В$,°С	170-180
$\delta_И$, МПа	110–120	ρ_V, Ом·м	10^{15}
а, кДж/м^2	100-110	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	0,003-0,006
$\delta_{сж}$, МПа	100-110	$К_{тр}$ (по стали)	0,45-0,50
ε_p, %	50-100		

ПСФ перерабатывается литьем под давлением. Пленки из ПСФ изготавливают поливом из раствора, реже – экструзией. Применяется в электротехнике, машиностроении и в медицине. Наиболее распространенными термопластичными сложными полиэфирами являются полиэтилентерефталат и поликарбонаты.

2.12 ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – сложный полиэфир этиленгликоля и терефталевой кислоты (лавсан).



ПЭТФ получают из диметилтерефталата и этиленгликоля через реакцию переэтерификации с последующей поликонденсацией дигликольтерефталата в расплаве в присутствии катализатора (например, ацетата цинка) в токе азота. ПЭТФ выпускается в виде квадратных гранул в стабилизированном виде. За рубежом ПЭТФ имеет названия майлар, дакрон (США), мелинекс, терилен (Англия), хостафан (Германия), эстар, терфан (Франция), монтивел (Италия), лумиррор (Япония).

ММ = 15÷40 тыс., он имеет узкое ММР – 1,2-1,6. Это жесткоцепной полимер с малой скоростью кристаллизации. При быстром охлаждении получается прозрачный ($К_{св}$ > 90 %) аморфный полимер с температурой стеклования 80 °С. При медленном охлаждении получаются частично-кристаллические образцы сферолитной структуры со степенью кристалличности до 50 % и температурой плавления 265 °С. Плотность составляет 1380-1400 кг/м^3. Температура деструкции 380 °С.

ПЭТФ – слабополярный полимер с низким водопоглощением, однако перед переработкой его необходимо сушить. Он растворяется при нагревании в фенолах, трифторуксусной кислоте, метиленхлориде, циклогексаноне. Нестоек к щелочам и концентрированным кислотам, бензо- и маслостоек; нетоксичен.

Закристаллизованный ПЭТФ является термопластом конструкционного назначения. Он обладает высокой прочностью (в том числе при ударных нагрузках) и жесткостью в широком диапазоне температур. Его морозостойкость ниже –100 °С. Прочность пленок значительно повышается при ориентационной вытяжке. Высокие диэлектрические характеристики позволяют использовать его для производства тонких конденсаторных пленок и деталей электротехнического назначения.

ПЭТФ – антифрикционный материал с высокой износостойкостью. Он стоек к действию УФ- и ионизирующих излучений, является самозатухающим материалом. Ниже приведены некоторые характеристики ПЭТФ:

$\delta_р$, МПа	50–70	$Т_В$,°С	235
$\delta_И$, МПа	100–120	n_D^{20}	1,574
$Н_Б$, МПа	80–120	ρ_V, Ом·м	10^{14}–10^{15}
а, кДж/м^2	90	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	0,01–0,03
$\varepsilon_р$, %	80-130		

ПЭТФ имеет малую вязкость расплава и хорошо перерабатывается литьем под давлением и экструзией (пленки). Используется для производства корпусных, электротехнических деталей.

Все больше широкое применение находит близкий по химической структуре и свойствам к ПЭТФ полибутилентерефталат (ПБТФ) – сложный эфир бутиленгликоля и терефталевой кислоты.

При меньшей кристалличности он имеет плотность 1270-1310 кг/м^3 и более низкую температуру плавления. Соответственно его теплостойкость и прочность ниже, чем у ПЭТФ ($Т_в$ = 210÷218°С, $\delta_р$ = 35÷50 МПа), но он

имеет меньшие значения технологической усадки, является хорошим антифрикционным материалом, его прозрачность достигает 90 %. Наличие большей по длине алифатической части молекулы делает его более водостойким: водопоглощение менее 0,1 %. Основным методом переработки ПБТФ является литье под давлением.

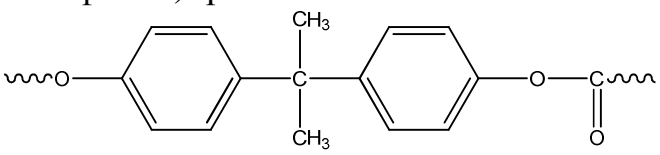
Прорыв ПЭТФ на мировой рынок произошел в 70-х гг. прошлого века. Материалы на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) используются за рубежом для упаковки пищевых продуктов уже более 30 лет. Основным направлением использования ПЭТФ является применение полимера при изготовлении бутылочной тары, где он быстро вытесняет такой традиционный материал, как стекло. Бутылки из ПЭТФ занимают сегодня лидирующее положение среди упаковок для растительного масла, газированных напитков и питьевой воды, так как ПЭТФ обладает высокими барьерными свойствами к воздействию кислорода и углекислого газа. Настоящий прорыв ПЭТФ совершил в 90-х гг., когда в бутылки из него начали разливать пиво. По разным оценкам, от 45 до 52 % от общего объема производимых в мире безалкогольных напитков приходится на ПЭТФ-тару. Для питьевой воды позиции ПЭТФ еще выше – 85 %. В 2004 г. производство ПЭТФ для изготовления бутылок превысило 2 млн. т, в то время как спрос составлял 2,5 млн. т. В связи с этим в Европе ожидается существенное увеличение объемов уже действующих производств и запуск новых линий.

Доля ПЭТФ на рынке молочной продукции еще невелика, но новые технологические решения в области повышения барьерных свойств ПЭТФ позволяют рассчитывать на существенный рост потребления материала в ближайшее время. Существующие в массовом производстве ПЭТФ-бутылки не позволяют хранить молоко более семи дней.

Аналитики связывают дальнейшее ПЭТФ-бутылок с рынком пива. Мировой рынок пивной тары равен сегодня 1 млн. т ПЭТФ. Но для производителей, пастеризующих свое пиво непосредственно в упаковке, важно учитывать термостойкость материала. Интересные решения данной проблемы в мировой практике уже найдены, так что рост производства и потребления ПЭТФ будет стабильным.

2.13 ПОЛИКАРБОНАТ

Поликарбонат (ПК) – сложный полиэфир угольной кислоты и 2,2-бис(4-оксифенил)пропана:



ПК главным образом получают межфазной поликонденсацией раствора фосгена в метиленхлориде со щелочным раствором 2,2-(4-оксифенил)пропана в присутствии катализатора.

ПК выпускается под марками ПК, дифлон и ДАК в виде прозрачных гранул (бесцветных или желтоватых), стабилизированным. За рубежом ПК имеет названия макролон (Германия), лексан, мерлон (США), пепплайт, юпилен, тоуфлон (Япония).

ММ = 35÷100 тыс. Регулярное строение макромолекул обеспечивает степень кристалличности до 10-40 %. ПК кристаллизуется очень медленно и при переработке остается практически аморфным и прозрачным ($К_{св}$ до 90 %); плотность – 1200 кг/м^3.

ПК – слабополярный полимер с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия, обусловленным полярностью карбоксильных групп. Это обеспечивает высокую температуру стеклования (141-149 °С) и плавления (220–230 °С); $Т_{дестр}$ = 380 °С.

ПК устойчив к действию растворов кислот и слабых щелочей; растворяется в хлорированных углеводородах, фенолах, кетонах, тетрагидрофуране, диметилформамиде, диоксане, частично растворим в ароматических углеводородах; разлагается в сильных щелочах, аминах и низших спиртах; водо-, масло- и бензостоек. ПК нетоксичен, инертен к физиологическим средам, широко применяется для изготовления медицинских изделий и тары для пищевых продуктов.

ПК относится к термопластам инженерно-технического назначения. Это теплостойкий жесткий прочный материал, отличающийся высокой стойкостью к удару, стабильностью свойств и размеров в широком диапазоне температур (морозостойкость ниже –100 °С). Стоек к УФ- и ионизирующим излучениям. Это хороший диэлектрик, самозатухающий материал. Ниже приведены некоторые характеристики ПК:

$\delta_р$, МПа	56-78	$Т_М$, °С	115-127
$\delta_И$, МПа	80-110	$Т_В$,°С	164-166
$Н_Б$, МПа	150-160	n_D^{20}	1,587
а, кДж/м^2	120-140	ρ_V, Ом·м	10^{15}-10^{16}
$\delta_{сж}$, МПа	80-120	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	0,007-0,01
$\varepsilon_р$, %	50-110	$К_{тр}$ (по стали)	0,45

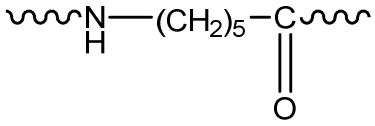
Несмотря на высокую вязкость, ПК перерабатывается литьем под давлением, экструзией, пневмоформованием. Тонкие пленки я волокна получают поливом из раствора, они хорошо склеиваются и свариваются. ПК применяется для изготовления прецизионных, оптически прозрачных, ударостойких изделий в электротехнической, медицинской промышленности, в приборостроении и др.

2.14 ПОЛИАМИДЫ

Полиамиды (ПА) – продукты поликонденсации аминокислот или дикарбоновых кислот и диаминов. Наибольшее распространение получили алифатические ПА.

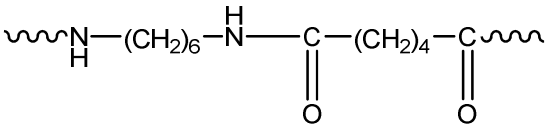
2.14.1 ПОЛИ-ε-КАПРОАМИД

Поли-ε-капроамид (капрон) – продукт полимеризации ε-капролактама в расплаве в присутствии воды или металлического натрия в (капрон и капролон соответственно):



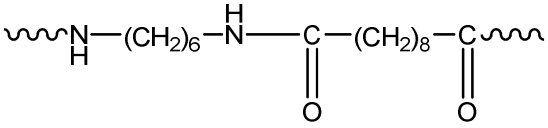
ММ = 10÷40 тыс. Выпускается под маркой ПА-6 (капрон). За рубежом имеет названия найлон-6, нейленина, фоста-найлон, капропан, пласкон (США), амилан (Япония), перлон L, игамид D (Германия), грилон (Швейцария).

Полигексаметиленадипамид (анид) получают поликонденсацией продукта взаимодействия эквимолярных количеств адипиновой кислоты и гексаметилендиамина в метаноле (соль АГ).



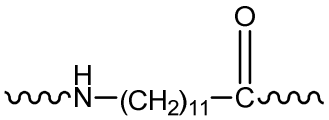
ММ = 15÷40 тыс. Выпускается под маркой ПА-66 (анид). За рубежом имеет названия найлон-6,6, зайтель-101, зайтель-105 (США), маранил, лурон, сутрон, брулон (Англия), перлон, игамид А, энтарамид (Германия).

Полигексаметиленсебацинамид получают поликонденсацией себациновой кислоты и гексаметилендиамина.



ММ = 8÷25 тыс. Выпускается под маркой ПА-610. За рубежом имеет названия найлон-6,10, зайтель-31, зайтель-33 (США), перлон Н, энтарамид С (Германия).

Поли-ω-ундеканамид (полидодеканамид) получают полимеризацией додекалактама:



М = 15÷40 тыс. Выпускается под маркой ПА-12, стабилизированным в виде гранул. За рубежом имеет названия вестамид (Германия), гриламид (Швейцария), рильсан А (Франция).

Это полимеры с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия, обусловленного наличием большого количества водородных связей.

Алифатические ПА являются гибкоцепными полимерами и кристаллизуются с большой скоростью. Степень кристалличности – 40-70 %. Плотность изменяется от 1010 до 1130 кг/м^3. Переход полимера в расплав происходит в узком интервале температур, вязкость низкая; $T_{дестр}$=350 °С.

ПА – полярные гидрофильные полимеры. Водопоглощение их достигает нескольких процентов. Они растворяются в сильных кислотах (в том числе в уксусной и муравьиной), фенолахамидах; масло- и бензостойки, биологически инертны.

Комплекс свойств алифатических ПА определяется соотношением количеств амидных и метиленовых групп и соответственно числом водородных связей на единицу длины макромолекулы. В ряду ПА-12, ПА-610, ПА-6, ПА-66 концентрация водородных связей возрастает, число метиленовых групп (длина алифатической части) уменьшается. В этом ряду температуры плавления ПА повышаются от 180 до 260 °С (у ПА-6 215-230 °С), температуры стеклования от 40 до 60°С (у ПА-6 50 °С). Механические (прочностные) характеристики, теплостойкость, растворимость в полярных растворителях, водопоглощение в этом ряду также возрастают. Диэлектрические характеристики, стабильность свойств и размеров уменьшаются.

ПА – это инженерные пластики. Они обладают высокими прочностью и ударной вязкостью в широком диапазоне температур; морозостойкость -60 °С.

ПА – хорошие антифрикционные материалы. По износостойкости они превосходят ПТФЭ и СФД. Пленки из ПА прозрачны и не накапливают электростатических зарядов. Ниже приведены некоторые характеристики ПА:

$\delta_р$, МПа	5-75	$T_М$, °С	55-65
$\delta_И$, МПа	90-110	$T_В$,°С	180-220
$H_Б$, МПа	90-110	n_D^{20}	1,54
а, кДж/м^2	100-140	ρ_V, Ом·м	10^{12}-10^{14}
$\delta_{сж}$, МПа	80-110	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	0,02-0,03
$\varepsilon_р$, %	100-250	$К_{тр}$ (по стали)	0,2-0,3

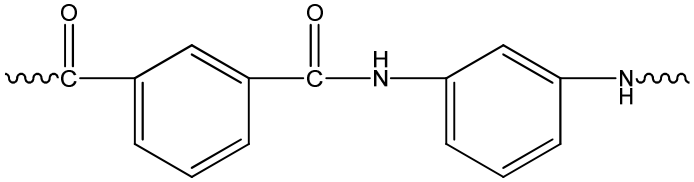
Основным недостатком ПА является большое водопоглощение. ПА не являются хорошими диэлектриками. Свойства и размеры изготовленных из них изделий зависят от влажности окружающей среды и, следовательно, нестабильны. ПА нестойки к УФ-излучению, горючи.

Основным методом переработки алифатических ПА является литье под давлением. Методом экструзии изготавливают пленки и шланги. Сушка перед переработкой обязательна. ПА хорошо свариваются, склеиваются.

ПА применяют для изготовления корпусных деталей, а также деталей, работающих в узлах трения, под нагрузкой, реже — кабельной изоляции.

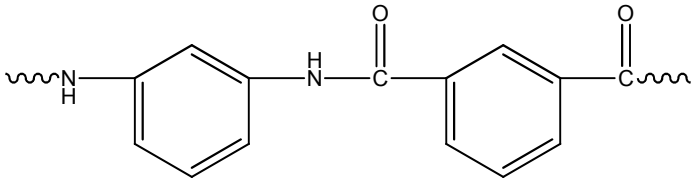
2.14.2 ПОЛИФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИД

Полифениленизофталамид – ароматический полиамид, получаемый гетерофазной поликонденсацией *м*-фенилендиамина и хлорангидрида изофталевой кислоты в диметилформамиде:



Выпускается в виде лаков, волокон и пленок под маркой фенилон. ММ = 20 ÷70 тыс. Это жесткоцепной полимер с $T_{стскл}$ = 285 °С. Плотность – 1350-1400 кг/м^3. Растворяется в диметилформамиде. По химической стойкости превосходит алифатические ПА, водостоек, но нестоек к щелочам. Это теплостойкий, прочный высокомодульный (E_p = 3000 МПа) полимер с хорошими антифрикционными и электроизоляционными свойствами $(\rho_V = 10^{13} \div 10^{14} Ом \cdot м)$, стабильными в широком диапазоне температур.

Аналогом фенилона по химической структуре является поли-n-фенилентерефталамид (**кевлар**):



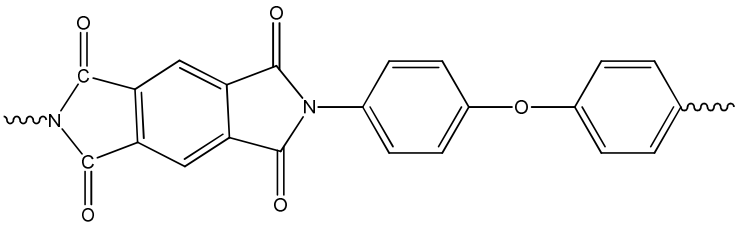
Это наиболее распространенный представитель жидкокристаллических полимеров (ЖК-полимеров). Из него получают главным образом высокопрочные, высокомодульные волокна – с модулем 67-130 ГПа, прочностью 2600 МПа и разрывным удлинением 2,5-4 %. Введением ЖК-полмеров в термопласты получают композиты с высокими механическими характеристиками и хорошей перерабатываемостью.

2.15 ПОЛИИМИДЫ

Полиимиды. Большинство полиимидов используется в качестве связующих для изготовления термостойких полимерных композитов. Наибольшее распространение при производстве пленок получил полипиромеллитимид.

2.15.1 ПОЛИ-(4,4'-ДИФЕНИЛОКСИД)ПИРОМЕЛЛИТИМИД

Поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимид (ПМ) – полиимид пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида.



ММ≤200 тыс. Процесс получения полиимидов – двухстадийный. На первой стадии проводится синтез полиамидокислоты (ПАК) из пиромеллитового ангидрида и диаминодифенилоксида в растворе (в диметилформамиде) в эквимолярных количествах. Полученная ПАК при нормальных условиях неустойчива и подвергается гидролизу при хранении. Поэтому сразу после получения ПАК проводят формование пленки или покрытия с последущей термической или химической ее циклизацией (имидизацией). Обычно эту стадию проводят в инертной среде путем термообработки ПАК при температуре выше 300 °С. В процессе циклизации удаляется остаточный растворитель, а полимер становится неплавким и нерастворимым материалом.

ПМ в виде пленок выпускается под маркой ПМ-1. Модифицированные, с плавким фторопластовым покрытием ПМ-пленки – ПМФ. За рубежом ПМ выпускается под названиями кантон Н (США), упилекс (Япония).

ПМ характеризуется высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия. С этим связана малая подвижность его макромолекул. Несмотря на регулярность структуры, он практически не кристаллизуется. Плотность составляет 1400-1430 кг/м^3, материал прозрачен, но окрашен в желто-коричневые тона. Температура стеклования определяется условиями получения (в основном имидизации) и равна 300-400 °С. Это термостойкий полимер, температура начала термоокислительной деструкции 410-415 °С, в инертной среде – выше 500 °С. Деструкция сопровождается потемнением, а затем карбонизацией полимера. Морозостойкость — минус 180-200 °С.

ПМ растворяется лишь в концентрированных кислотах, сильные щелочи и водяной пар гидролизуют его. ПМ – теплостойкий, жесткий, прочный и ударопрочный материал. Он химически, водо-, масло- и бензостоек. Радиационная стойкость – одна из наиболее высоких для промышленных полимеров (до D = 10^{14} Мрад). ПМ является хорошим антифрикционным и электроизоляционным материалом; свойства его стабильны в широкой области температур.

Ниже приведены некоторые характеристики ПМ:

δ_p, МПа	100-150	$T_В$,°С	280
$E_Р$, МПа	3000	ρ_V, Ом·м	10^{16}-10^{17}
а, кДж/м^2	50-100	$tg\delta$ (при 10^6 Гц)	0,002-0,005
$E_{эл}$, кВ/мм	100	ε_p, %	80-150

Он дорог, однако материалы на его основе (пленки, покрытия, волокна) нашли применение в электронной и электротехнической про-

мышленности в качестве кабельной изоляции, основы гибких плат и магнитных дисков.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы технологии переработки пластмасс/ С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др.– М.: Химия, 2004.– 600 с.
2. Кербер М.Л., Буканов А.М., Вольфсон С.И., Горбунова И.Ю., Кандырин Л.Б., Сирота А.Г., Шерышев М.А. Физические и химические процессы при переработке полимеров**.** М.: Научные основы и технологии. 2013.-402с.
3. Н.Миллс Конструкционные пластики – микроконструктора, характеристики, применения. Пер. с англ.: Учебно-справочное руководство / Н. Миллс – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 512 с. ISBN 978-5-91559-047-1
4. Баженов С.Л., Берлин А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы: Научное издание / Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
5. Переработка пластмасс/ Шварц О., Эбелинг Ф.-В., Фурт Б.; под общ. Ред. Паниматченко.- СПб.: Профессия. 2005.- 320с.
6. Производство изделий из полимерных материалов. Учеб. пособие/ Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д. – СПб.: Профессия, 2004.- 464с.
7. Михайлин Ю.А.Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов**.** М.:Научные основы и технологии, 2011.-382с.
8. Технология и производство химических волокон [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко, Н.А. Кейбал, Т.В. Крекалева, М.П. Спиридонова, О.В. Головешкина; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учебные пособия : сб. Вып. 1 (№ ГР 0321002598 / ФГУП НТЦ "Информрегистр"). - Волгоград, 2010. - Формат pdf. - 63 с.
9. Кржижановский В.К. Пластмассовые детали технических устройств М.: Научные основы и технологии, 2013 – 386с.
10. Андриянова Г.П.. Полякова К.А., Матвеев Ю.С. Технология переработки пластических масс и эластомеров в производстве полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. Учебник. М.: Колосс, 2008. – 367с.
11. : Крыжановский В. Технические свойства пластмасс. ЦОП Профессия,2014.- 386с.
12. Микитаев А.К., Козлов, Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты. – М.: Наука. 2010. – 278с.

ГЛАВА 3. РЕАКТОПЛАСТЫ

Термореактивные полимеры под действием тепла и химически активных добавок могут приобретать пространственную структуру, что сопровождается потерей текучести.

Термореактивные полимеры сравнительно редко применяются в чистом виде, когда они содержат только структурирующие добавки. Обычно в них вводят совместимые и несовместимые добавки, такие как наполнители, разбавители, загустители, стабилизаторы, красители, смазки, и благодаря этому получают сложные многокомпонентные материалы – реактопласты. Полимерную основу реактопласта – термореактивный полимер – называют при этом «смола» или «связующее». Поэтому реактопласты можно определить как полимерные материалы, которые под действием тепла, отвердителей, катализаторов или инициаторов химических реакций переходят в нерастворимое и неплавкое состояние с образованием трехмерной сетчатой структуры.

В качестве связующих используются реакционноспособные олигомеры (ММ до 1500), в молекуле которых имеется более двух функциональных групп. На начальной стадии получения материалов и изделий термореактивные связующие, как правило, имеют низкую вязкость, что облегчает процесс формования изделии.

В качестве наполнителей используют различные дисперсные, волокнистые и непрерывные материалы, выбор которых определяется назначением реактопласта и требованиями к изготавливаемому из него изделию.

Различие в химической структуре термореактивных связующих, широкий спектр отвердителей, инициаторов отверждения, модифицирующих добавок, использование различных наполнителей позволяют получать конструкционные материалы с очень большим диапазоном прочностных, электротехнических, триботехнических и других эксплуатационных характеристик.

В зависимости от типа связующего реактопласты подразделяются на фенопласты, аминопласты, полиэфирные, эпоксидные, кремнийорганические, полиуретановые и полиимидные пластики.

После окончания формования изделий из реактопластов полимерная фаза приобретает сетчатую (трехмерную) структуру с высокой плотностью сетки. Благодаря этому отвержденные реактопласты имеют более высокие, чем термопласты, показатели по твердости, модулю упругости (до 4,5 ГН/м^2 (до 450 кгс/мм^2), теплостойкости (до 250-300 °С), усталостной прочности, более низкий температурный коэффициент расширения. Однако неспособность отвержденных реактопластов переходить в вязкотекучее состояние вынуждает проводить синтез полимера в несколько стадий.

Первую стадию оканчивают получением олигомеров (смол) с молекулярной массой 500-1000. Благодаря низкой вязкости раствора или расплава олигомеры легко совмещать с наполнителем и равномерно распределять по его поверхности даже в том случае, когда степень наполнения

достигает 80-85 % (по массе). После введения всех компонентов текучесть неотвержденного реактопласта остается настолько высокой, что изделия из него можно формовать заливкой (литьем), контактным формованием, намоткой. Такие реактопласты называют компаундами полимерными и премиксами – в том случае, когда они содержат наполнитель в виде мелких частиц, и препрегами – если наполнителями являются непрерывные волокна, ткань, бумага.

Технологическая оснастка для формования изделий из компаундов, премиксов и препрегов проста и энергетические затраты невелики, по процессы связаны с длительной выдержкой материала в индивидуальных формах для отверждения связующего. При этом происходит сильная усадка материала, и в нем возникают значительные остаточные напряжения, а монолитность, плотность и прочность не достигают предельных значений (за исключением изделий, полученных намоткой с натяжением), особенно в случае отверждения по реакции поликонденсации.

Чтобы избежать этих недостатков, в технологии получения материала предусмотрена дополнительная стадия (после смещения компонентов) – предотверждение олигомера, осуществляемое при вальцевании или сушке. При этом сокращается длительность выдержка материала в формах и повышается качество изделий, однако заполнение форм из-за понижения текучести связующего становится возможным только при давлениях 25-60 МПа (250-600 кгс/см^2).

Олигомеры в реактопластах могут отверждаться самопроизвольно (с тем большей скоростью, чем выше температура) или с помощью полифункционального низкомолекулярного вещества – отвердителя. Отверждение может осуществляться по механизму поликонденсации (напр., в случае фенолоальдегидных, эпоксидных, карбамидных, кремнийорганич. смол) и полимеризации (полиалкиленгликольмалеинаты, олигоэфиракрилаты, форполимеры диаллилфталата).

Реактопласты с любым наполнителем изготавливают, применяя в качестве связующего феноло-формальдегидные смолы, часто эластнфицированные полпвинилбутиралем, бутадиен-нитрильным каучуком, полиамидами, поливинилхлоридом (такие материалы наз. фенопластами), и эпоксидные смолы, иногда модифицированные феноло- или анилиноформальдегидными смолами или отверждающимися олигоэфирами.

Высокопрочные пластики [прочность при изгибе 1,0-1,9 ГН/м^2 (100-190 кгс/мм^2), ударная вязкость 100-150 кДж/м^2, или кгс•см/см^2] с термостойкостью до 200 ºС производят сочетанием стеклянных волокон или тканей с отверждающимися олигоэфирами, фенолоальдегидными или эпоксидными смолами. В производстве изделий, длительно работающих при 300 °С, применяют стекло- или асбопластики с кремнийорганическим связующим: при 300-340 °С – полиимиды в сочетании с кремнеземным, асбестовым или углеродным волокном; при 350-500 °С в воздушной и при 2000-2500 °С в инертной средах – фенопласты или пластики на основе по-

лиимидов, наполненные углеродным волокном и подвергнутые карбонизации (графитизации) после формования изделия.

Высокомодульные пластики [модуль упругости 250-350 ГН/м^2 (25000-35000 кгс/мм^2)] производят сочетанием эиоксидных смол с углеродными, борными или монокристаллическими волокнами. Монолитные и легкие материалы, устойчивые к вибрационным и ударным нагрузкам, водостойкие и сохраняющие диэлектрические свойства и герметичность в условиях сложного нагружения, изготавливают сочетанием эпоксидных, полиэфирных или меламино-формальдегидных смол с синтетическими волокнами, тканями, бумагой из синтетических волокон.

Наиболее высокие диэлектрические свойства в сухой среде (диэлектрическая проницаемость 3,5-4,0) характерны для материалов на основе кремнеземных или кварцевых волокон и полиэфирных или кремнийорганических связующих.

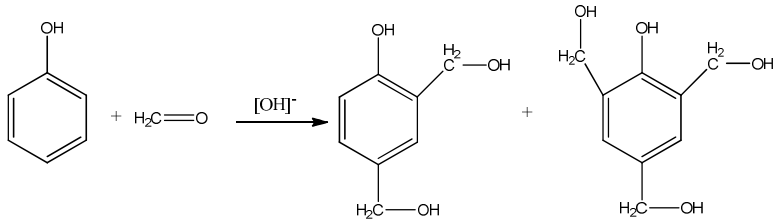
Древесно-слоистые пластики особенно широко используют в строительной технике и в судостроении.

3.1 ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

3.1.1 ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

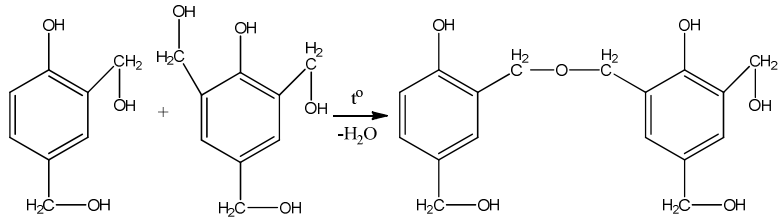
Фенолоальдегидные смолы – это продукты взаимодействия фенолов и альдегидов, чаще всего фенола и формальдегида. В зависимости от условий получения конечные продукты различаются по химическому строению, молекулярной массе и способности к отверждению. Различают два вида фенолоформальдегидных смол (ФФС) – резольные и новолачные [1, 5].

Резольные смолы. При взаимодействии избытка формальдегида (6 : 7) в щелочной среде происходит реакция замещения водородных атомов, находящихся в орто- и пара-положениях к гидроксильной группе, на метилольные группы. Одновременно получаются ди- и триметилольные производные фенола.

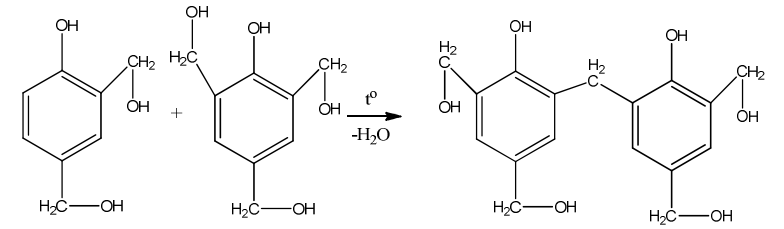


Образующиеся ди- и триметилолфенолы устойчивы только в щелочных средах и при низкой температуре. При увеличении концентрации ионов водорода в реакционной среде или повышении температуры эти продукты вступают в реакцию поликонденсации между собой.

1)



2)

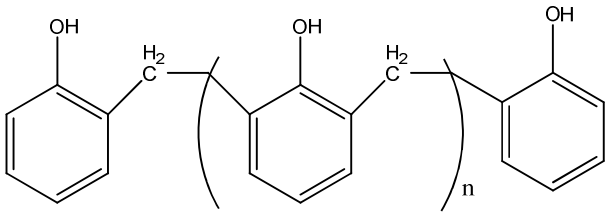


В конечном продукте сохраняются метилольные группы, способные на следующей ступени реакции вступать во взаимодействие с образованием разветвленных продуктов. В том случае, когда получаемый продукт предполагается использовать для производства клеев, лаков, связующих для фенопластов, реакцию приостанавливают на стадии образования сравнительно низкомолекулярного продукта (ММ = 400-1000). Полученный на этой стадии олигомер, обычно называемый фенолоформальдегидной смолой, представляет собой аморфную твердую стекловидную, янтарного цвета массу. При нагревании до 60-90 °С продукт переходит в текучее состояние, легко растворяется в спирте, ацетоне и бензоле. Такой продукт, содержащий непрореагировавшие метилольные группы, способные к участию в дальнейших реакциях, получил название резола.

При дальнейшем нагревании резола происходит увеличение молекулярной массы, появляются разветвленные структурные образования и пространственная сетка в объеме полимера. Полимер, сохраняющий способность к переходу в вязкотекучее состояние и набуханию в растворителях, получил название резитола. На этой стадии он еще способен к формованию под действием сравнительно невысокого давления. Степень отверждения на этой стадии составляет около 50 %.

По мере увеличения степени отверждения продукт реакции полностью утрачивает текучесть и способность к набуханию в растворителях. Нерастворимый и неплавкий продукт конечной стадии поликонденсации фенола и формальдегида носит название резита.

Новолачные смолы. При избытке фенола (6:5) в кислой среде взаимодействие с формальдегидом заканчивается образованием низкомолекулярных (М = 600-1300) соединений типа

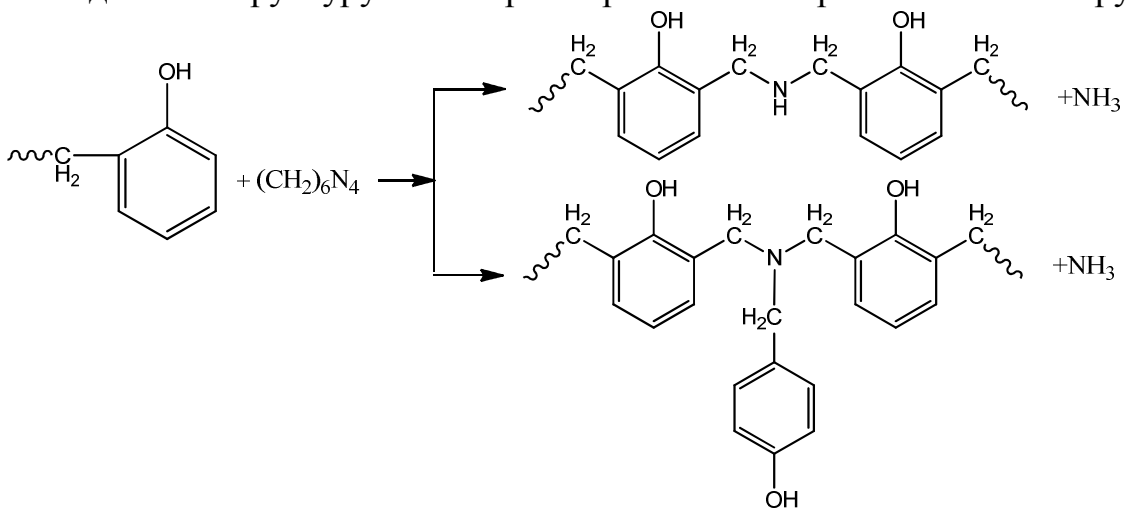


где n = 4÷8.

Такие продукты получили название новолаков (новолачные смолы).

Получаемые соединения не имеют метилольных групп и не могут вступать в реакцию поликонденсации при нагревании в отличие от резолов.

Новолак можно перевести в резол при нагревании с формальдегидом. При этом образуются дополнительные метилольные группы в орто- и пара-положениях. Если нагревать новолак с гексаметилентет-рамином (уротропином), то новолак можно непосредственно превратить в резит за счет введения в структуру полимера вторичных или третичных аминогруп.



Таким образом, в отличие от резольных смол для перевода новолачных смол в сшитое состояние обязательным условием является присутствие отвердителей.

Неотвержденные ФФС растворимы в фонолах, растворах щелочей, органических растворителях. Плотность жидких смол 1140-1220, твердых – 1220-1270 кг/м^3; температура каплепадения по Уббелоде 70-130 °С; вязкость жидких смол 0,1-200 Па•с. Цвет – от светло-желтого до темно-коричневого.

В резольных смолах даже при комнатной температуре протекают реакции поликонденсации, что делает ограниченным срок хранения. Новолачные смолы в отсутствие влаги стабильны при хранении.

Различия в строении молекул олигомерных резолов и новолаков приводит к различиям в их поведении при переработке. Скорость отверждения новолачных смол значительно выше, что уменьшает время пребывания их в вязкотекучем состоянии и ухудшает условия формования.

Уровень физико-механических свойств отвержденных смол связан со степенью превращения олигомерных продуктов в сшитый полимер. На заключительных стадиях отверждения подвижность молекулярных цепей очень ограничена, что не позволяет достичь 100 %-й степени отверждения. Резиты всегда содержат некоторое количество олигомерных продуктов. Наряду с химическими в отвержденном полимере имеются и водородных связи, которые распадаются при нагревании. Поэтому деформируемость резитов при повышенных температурах несколько возрастает.

Физико-механические характеристики отвержденных резитов (I) выше, чем неотвержденных (II):

	I	II
ρ, кг/м^3	1140–1220	1250–1380
$\delta_и$, МПа	34–40	50–100
а, кДж/м^2	2,5–7,7	10–20

Если в смеси фенола с формальдегидом часть фенола заменить на крезол ($CH_3C_6H_4OH$), ксилол [$(CH_3)_2C_6H_4$], ксиленол [$(CH_3)_2C_6H_3OH$] или их смеси, то образующиеся в результате отверждения резиты имеют улучшенные диэлектрические свойства. Частичная замена фенола анилином ($C_6H_5NH_2$) повышает водостойкость и диэлектрические показатели резитов; добавление к фенолу резорцина [$C_6H_4(OH)_2$] снижает температуру отверждения смол и повышает их химическую стойкость и теплостойкость в отвержденном состоянии.

С целью повышения водо- и кислотостойкости резитов в них вводят ПВХ, а для повышения ударопрочности и вибростойкости – бутадиен-нитрильный каучук.

3.1.2 ФЕНОПЛАСТЫ

Фенопласты – конструкционные материалы на основе фенолоальдегидных связующих. Необходимые для эксплуатации изделии свойства обеспечиваются за счет введения в связующее наполнителей.

Наполненные материалы на основе ФФС подразделяют на группы в зависимости от вида используемых наполнителей: пресс-порошки (содержат дисперсные наполнители), волокниты (содержат волокнистые наполнители), слоистые пластики (содержат в качестве наполнителя ткани, бумажные листы, шпон) и газонаполненные фенопласты [1, 5].

Пресс-порошки. Наиболее широкий марочный ассортимент имеют пресс-порошки. В зависимости от состава (тип связующего, наполнителя, отвердителя, наличие смазок, стабилизаторов) они подразделяются на пресс-порошки общетехнического и специального назначения.

Пресс-порошки общетехнического назначения предназначены в основном для изготовления изделий, к которым не предъявляется особых требований по электротехническим, химическим, теплофизическим показателям. Связующим в таких пластиках является новолачная смола, а в качестве наполнителя используется древесная мука. Отверждаются они, как правило, гексаметилентетрамином (уротропином). Для улучшения текучести при формовании изделий в композицию вводят смазки (стеараты металлов). При этом учитывается способ переработки материала: прессование или литье под давлением. Ниже приведен примерный состав новолачного пресс-порошка общего назначения для переработки (в мас. ч.).

Прессование	Литье под давлением
Связующее	43-50
Древесная мука	43-50
Уротропин	6,5-7,5
Каолин	4,5-5,0
Нигрозин (краситель)	1,5

CaO или MgO	1,0-2,0
Стеарин или стеарат Са	0,7-1,5

Физико-механические показатели изделий из новолачных пресс-порошков с различными наполнителями представлены в табл. 3.1.

Как следует из табл. 3.1 новолачные пресс-порошки с древесной мукой в качестве наполнителя имеют наилучшие механические показатели, но уступают асбонаполненным порошкам по теплостойкости и водопоглощению.

Жаростойкие пресс-порошки – новолачные пресс-порошки на основе фенолоальдегидных олигомеров, наполненных слюдой и асбестом. Предназначены для изготовления деталей электро- и радиоаппаратуры, работающих при высоких температурах.

Таблица 3.1. – Физико-механические показатели изделий из новолачных пресс-порошков с различными наполнителями

Показатель	Древесная мука с добавкой каолина	Асбест с добавкой древесной муки	Древесная мука с добавкой асбеста	Слюда и асбест
Плотность, кг/м^3	1400	1750	1400	1850
Разрушающее напряжение, МПа, не менее: при сжатии при статическом изгибе	 160 60	 160 45	 160 60	 100 50
Ударная вязкость, кДж/м^2, не менее	5,0	3,0	5,0	3,5
Теплостойкость по Мартенсу, ˚С, не менее	125	145	135	140
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м, не менее	10^{12}	10^{10}	10^{12}	$2{,}7\cdot10^{11}$
Тангенс угла диэлектрических потерь 50 Гц	0,1-0,7	0,3	0,1–0,7	0,2-0,25
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	6-9	50–80	6–9	22,5-23,0
Водопоглощение за 24 часа, мг, не более	90	20	60	10

Электроизоляционные пресс-порошки – резольные пресс-порошки на основе фенолоальдегидных олигомеров и древесной муки. Используются для изготовления деталей электротехнического назначения и деталей автотракторного электрооборудования, которые эксплуатируются в среде бензина и масла.

Высокочастотные пресс-порошки – резольные пресс-порошки на основе фенолоальдегидных олигомеров, наполненных слюдой, кварцевой мукой, плавиковым шпатом. Изделия из этих пресс-порошков сохраняют высокие диэлектрические показатели при повышенной влажности.

Безаммиачные пресс-порошки – резольные пресс-порошки на основе фенолоанилиноформальдегидных олигомеров и древесной муки. Не содержат уротропина. Предназначены для деталей слаботочной и радиотех-

нической аппаратуры, контактирующей с элементами, содержащими серебро.

Влагохимстойкие пресс-порошки – пресс-порошки на основе новолаков, совмещенных с ПВХ. В качестве наполнителей используют каолин, кокс, графит, древесную муку. Используются при изготовлении водо- и кислотостойких изделий (крышки и пробки аккумуляторных баков, детали стиральных машин, антифрикционные изделия и т. д.).

Ударопрочные пресс-порошки – пресс-порошки на основе новолаков, совмещенных с каучуком; наполнитель – древесная мука. Применяются для изготовления деталей общетехнического назначения, армированных деталей сложной конфигурации.

Волокниты. Недостатком изделий из пресс-порошков всех видов является невысокая прочность при статических и ударных нагрузках. Более высокие прочностные показатели обеспечиваются при введении в связующее волокнистых наполнителей. Наиболее важными волокнистыми наполнителями являются хлопковая целлюлоза, длинноволокнистый асбест и стеклянное волокно. Пресс-материалы с их применением называются соответственно волокниты, асбоволокниты и стекло-волокниты.

Волокниты с хлопковым наполнителем. Волокнистые наполнители хуже пропитываются связующим, чем порошкообразные. Поэтому в качестве связующего для хлопковых волокон применяют олигомеры резольного типа в виде эмульсий и водно-спиртовых растворов. Примерная рецептура волокнита (в мас. ч.):

олигомер (в пересчете на сухой остаток)	46,0
хлопковая целлюлоза (сухая)	44,0
тальк	7,5
олеиновая кислота	2,0
MgO, CaO	0,7

Волокнистая структура наполнителя обеспечивает, прежде всего, повышенную стойкость к ударным нагрузкам, прочность на истирание и на статический изгиб. Чем длиннее волокна хлопковой целлюлозы, тем выше ударная вязкость. При длине волокна до 20 мм ударная вязкость составляет 9–15 кДж/м^2, а при длине 30 мм она повышается до 20 кДж/м^2.

Волокниты перерабатываются методом прессования в изделия, обладающие повышенной стойкостью к истиранию, изгибу, кручению и хорошими антифрикционными свойствами (переключатели, фланцы, кулачки, шестерни, направляющие втулки и т. п.).

Асбоволокниты. Асбестовые волокна придают пресс-материалам фрикционные свойства, повышенную теплостойкость. Из асбоволокнитов изготавливают тормозные колодки, диски сцепления, накладки.

Ударная вязкость асбоволокнитов 9-20 кДж/м, теплостойкость по Мартенсу не ниже 200 °С. Асбоволокниты уступают пресс-порошкам по водостойкости и диэлектрическим свойствам [5]. Примерный состав асбоволокнитов (в мас. ч.):

олигомер (в пересчете на сухой остаток)	33,0
хлопковая целлюлоза (сухая)	44,0

тальк	5,0
олеиновая кислота	2,0
MgO, CaO	

Процесс получения асбоволокнитов достаточно трудоемкий. При пропитке асбестового волокна используют водоэмульсионные и водно-спиртовые фенолоформальдегидные, фенолокрезолоформальдегидные, а также фенолоформальдегидные олигомеры, модифицированные канифолью. В качестве смазки для асбоволокнитов применяют олеиновую кислоту, мыла жирных кислот в виде 50-60 %-го водного раствора, а также сульфированную ворвань. В рецептуру могут входить графит, латунная стружка (для улучшения теплопроводности), молотый барий (для повышения водостойкости). Введение графита или речного песка наряду с асбестом в количестве от 100 до 160 мас. ч. наполнителя на 100 мас. ч. олигомера позволяет получать материалы, отличающиеся стойкостью ко многим концентрированным кислотам даже при нагревании, стойкие к растворам солей, а также хлорированным углеводородам и минеральным маслам. Эти материалы получили название фаолиты. Фаолиты неустойчивы к действию азотной и хромовой кислот, йоду, брому, щелочам, пиридинам, ацетону и спирту.

Из фаолитов изготавливают листы, трубы (методом штранг-прессования), а также прессовочные массы и замазки для работы в агрессивных средах.

Стекловолокниты. Фенопласты, содержащие в качестве наполнителя стеклянное волокно, называют стекловолокнитами. Стеклянное волокно обусловливает в основном высокие физико-механические показатели материала. Диэлектрические свойства и химическая стойкость определяются природой связующего, которым, как правило, являются фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа. Эти олигомеры могут быть совмещены с другими полимерами. Стекловолокно может использоваться для наполнения резольных олигомеров в виде мононитей неограниченной длины, в виде нитей, скрученных из нескольких отдельных волокон (иногда более 10 волокон в одной нити), в виде пучка нитей, а также в виде предварительно нарезанного и распущенного волокна. В последнем случае материал имеет гораздо более низкие механические показатели, чем при использовании непрерывных нитей или волокон, но пригоден для изготовления изделий сложного профиля. В случае формования сложных изделий из стекло-волокнита с непрерывным волокном не удается сохранить длинные ориентированные волокна, что делает невыгодным его применение. Кроме того, ориентированные длинные волокна снижают текучесть пресс-материала и не обеспечивают заполнения сложных по профилю пресс-форм.

Стекловолокниты обладают высокой удельной прочностью (прочностью, отнесенной к плотности) и жесткостью, хорошо противостоят вибрационным и знакопеременным нагрузкам. Высокие диэлектрические и теп-

лоизоляционные свойства стекловолокнитов сочетаются с устойчивостью к химическим реагентам, к воздействию микроорганизмов и коррозии.

При производстве стекловолокон используют щелочные (известково-натриевые) или малощелочные (боросиликатные) стекла. Первые обладают высокой кислотостойкостью, а вторые – водостойкостью и высокими диэлектрическими показателями. Поэтому и свойства стекловолокнитов во многом зависят от типа стекловолокна. Значительную роль играет толщина волокон: чем тоньше волокно, тем выше прочность при изгибе, но ниже ударная вязкость.

Таблица 3.2. Физико-механические свойства волокнитов, содержащих хлопковое, асбестовое, и стеклянное волокна в качестве наполнителя

Показатель	Хлопковое волокно	Асбестовое волокно	Стекловолокно
Плотность, кг/м^3	1450	2700	1700-1900
Разрушающее напряжение, МПа, не менее при сжатии при статическом изгибе	 120 80	 85 55	 130 120
Ударная вязкость, кДж/м^2, не менее	9	12	30
Теплостойкость по Мартенсу, ˚С, не менее	140	200	280
Удельное объёмное электрическое сопротивление, Ом·м, не менее	10^9	10^{10}	10^{12}
Тангенс угла диэлектрических потерь 10^6 Гц, не более	–	–	0,05
Водопоглощение, мг, не более	90	0,2	0,05

Физико-механические показатели и стабильность свойств стекловолокнитов, особенно при повышенной влажности и в воде, сильно зависят от адгезии связующего к стекловолокну.

Процесс получения стекловолокнитов состоит из пропитки волокна связующим и его сушки. Содержание стекловолокна в готовом материале 68-78%, содержание летучих 2-5 %.

В табл. 3.2 приведены сравнительные свойства волокнитов, содержащих хлопковые, асбестовые и стеклянные (нарезанные) волокна.

Стекловолокниты перерабатываются в изделия методом прямого или литьевого прессования.

Слоистые пластики. Пресс-материалы на основе фенопластов с листовыми наполнителями имеют обычно слоистую структуру, поэтому их называют также слоистыми пластиками.

Связующими в производстве слоистых пластиков являются как твердые фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа, так и водные эмульсии и водно-спиртовые растворы олигомеров. Наиболее технологичным и производительным является применение водно-спиртовых растворов олигомеров, особенно в том случае, когда предусмотрено улавливание на стадии сушки летучих продуктов (фенол, спирт) и возвращение их в производственный цикл.

При повышенных требованиях к диэлектрическим свойствам используют фенолокрезолоформальдегидные, крезолоформальдегидные и фенолоанилиноформальдегидные олигомеры. Для повышения адгезии к стекловолокну фенолоформальдегидные олигомеры совмещают с поливинилбутиралем.

Слоистые пластики имеют самые высокие показатели механической прочности среди фенопластов. Уровень прочности зависит от вида связующего и его содержания, типа и толщины листов наполнителя, от его прочности вдоль и поперек листа, от способа нанесения связующего на наполнитель и метода переработки пропитанного листового материала.

В табл. 3.2 приведены сравнительные свойства слоистых пластиков с различными типами наполнителей.

Древеснослоистые пластики (ДСП) представляют собой плиты или тонкие листы, изготавливаемые горячим прессованием лущеного древесного шпона, пропитанного полимерным связующим. Используется березовый или буковый шпон. Связующим служат водно-спиртовые растворы феноло- или крезолоформальдегидных олигомеров.

Газонаполненные фенопласты. Газонаполненные фенопласты представляют собой ячеистые или пенистые материалы (пенофенопласты) и сотовые пластмассы (сотофенопласты).

Пенофеноп ластами называют материалы, в которых газ заполняет не сообщающиеся между собой макро- или микроскопические ячейки, образовавшиеся в результате вспенивания исходного материала. Получают пенофенопласты на основе олигомеров как новолачного, так и резольного типов.

Пенопласты на основе новолачных олигомеров получают путем вспенивания расплава газом, выделяющимся при разложении органических газообразователей (порофоров), а затем фиксирования образовавшейся структуры термообработкой. При этом отверждение происходит за счет уротропина, введенного одновременно с новолаком в реакционную смесь. Для эластификации пенопласта новолачные смолы модифицируют каучуком.

Состав пенопластов на основе новолачных олигомеров приведен ниже (в мас. ч.).

Олигомер (в пересчете на сухой остаток)	100	100	100
Уротропин	10	10	10
Бутадиен-нитрильный каучук	-	20	40
Сера	-	0,6	1,2
Порофор	1-2	2-5	3-7

При производстве пенопластов на основе резолов используют твердые вещества, выделяющие газы при взаимодействии с кислотами (бикарбонат натрия) или низкокипящие углеводороды (н-пентан, фреоны). Вспенивание происходит за счет тепла, выделяющегося при отверждении олигомеров в присутствии кислот, являющихся катализаторами.

Для резольных пенопластов кажущаяся плотность составляет 30-200 (чаще 40-80), а для новолачных 180-300 кг/м^3. Недостатком вспененных фенопластов является их низкая ударная вязкость: 0,06-0,16 для резольных и 0,12–2,2 кДж/м^2 для новолачных.

Применяются пенофенопласты в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов, в качестве заполнителей в многослойных конструкциях.

Сотофенопласты – газонаполненные материалы в форме сот, получаемые склеиванием гофрированных листов, изготовленных прессованием листового наполнителя, пропитанного фенолоформальдегидным олигомером.

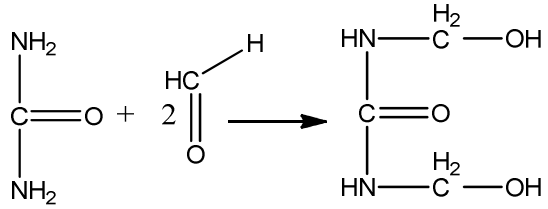
Кажущаяся плотность сотофенопластов 60-140 кг/м^3. Их используют в качестве заполнителей при изготовлении легких и прочных трехслойных конструкций в самолето- и судостроении.

3.2 АМИНОСМОЛЫ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

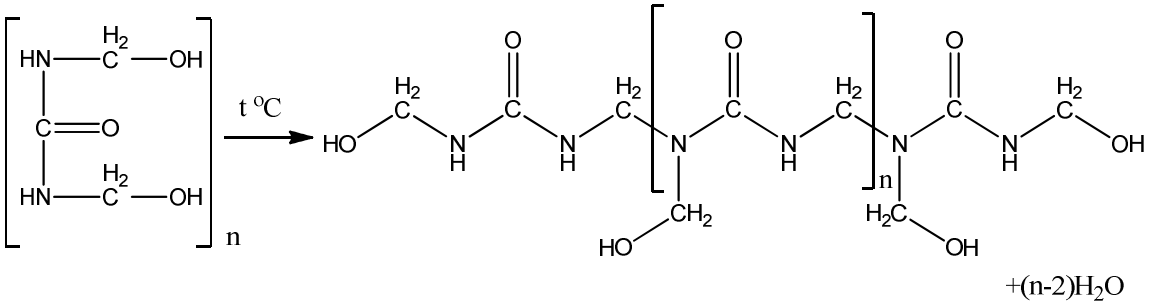
3.2.1 АМИНОСМОЛЫ

Аминосмолы – связующие, получаемые путем поликонденсации карбамида с формальдегидом, меламина с формальдегидом, а также анилина с формальдегидом [2, 5].

Карбамидоформальдегидные (или мочевиноформальдегидные) смолы получают путем нагревания водных растворов смеси моно- и диметилолмочевины с формальдегидом. Соотношение метилолмочевины и формальдегида 1 к 1,5 2; среда слабокислая (pH 5-6), температура 60-100°С. Схема получения мочевиноформальдегидной смолы приведена ниже:

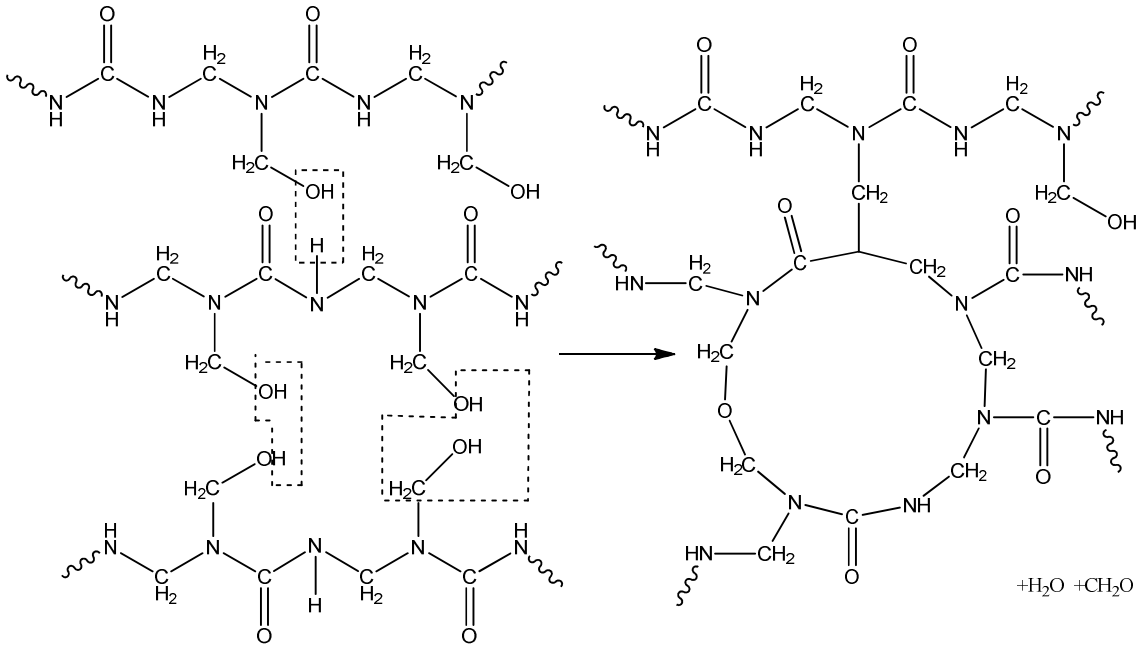


Карбамид Формальдегид Диметилолмочевина
(мочевина)



+(n-2)H_2O

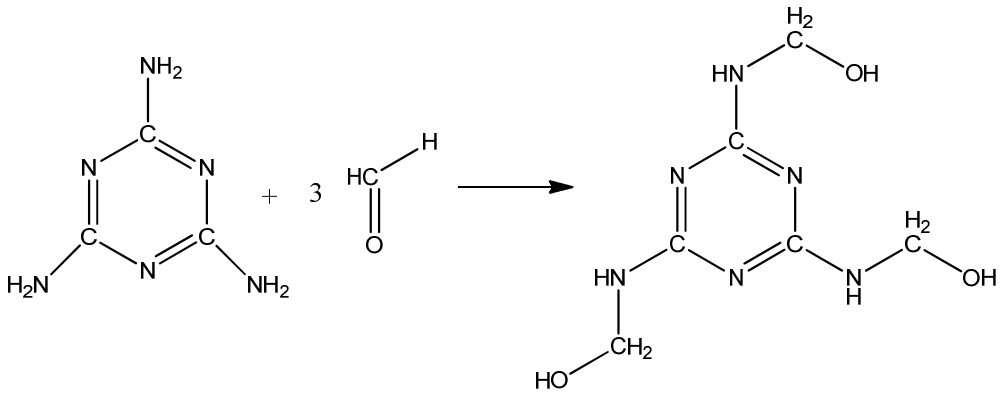
В молекуле смолы содержатся реакционноспособные метилольные группы, которые при уменьшении pH среды способны к дальнейшей поликонденсации с образованием высокомолекулярных продуктов по следующей схеме:



На стадии образования трехмерной структуры выделяются вода и формальдегид. Число образующихся сшивок невелико. Переход от низкомолекулярных продуктов линейного строения к трехмерному высокомолекулярному полимеру происходит в три стадии: на стадии А смола представляет собой вязкую жидкость, легко растворимую в воде, температура стеклования смолы не ниже –5°С; на стадии Б смола представляет собой рыхлую студнеобразную массу, а на стадии В смола нерастворима и неплавка, но из-за малого числа поперечных связей набухает в воде, спирте, формалине и глицерине, обладает низкой стойкостью к горячей воде и водным растворам кислот.

Мочевиноформальдегидные смолы прозрачны и используются для изготовления изделий методом заливки.

Меламиноформальдегидные смолы получают при взаимодействии меламина с формальдегидом через стадию образования триметилолмеламина:

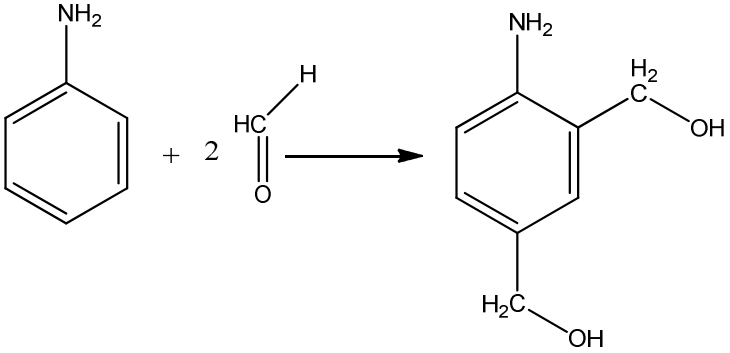


Меламин Триметилолмеламин

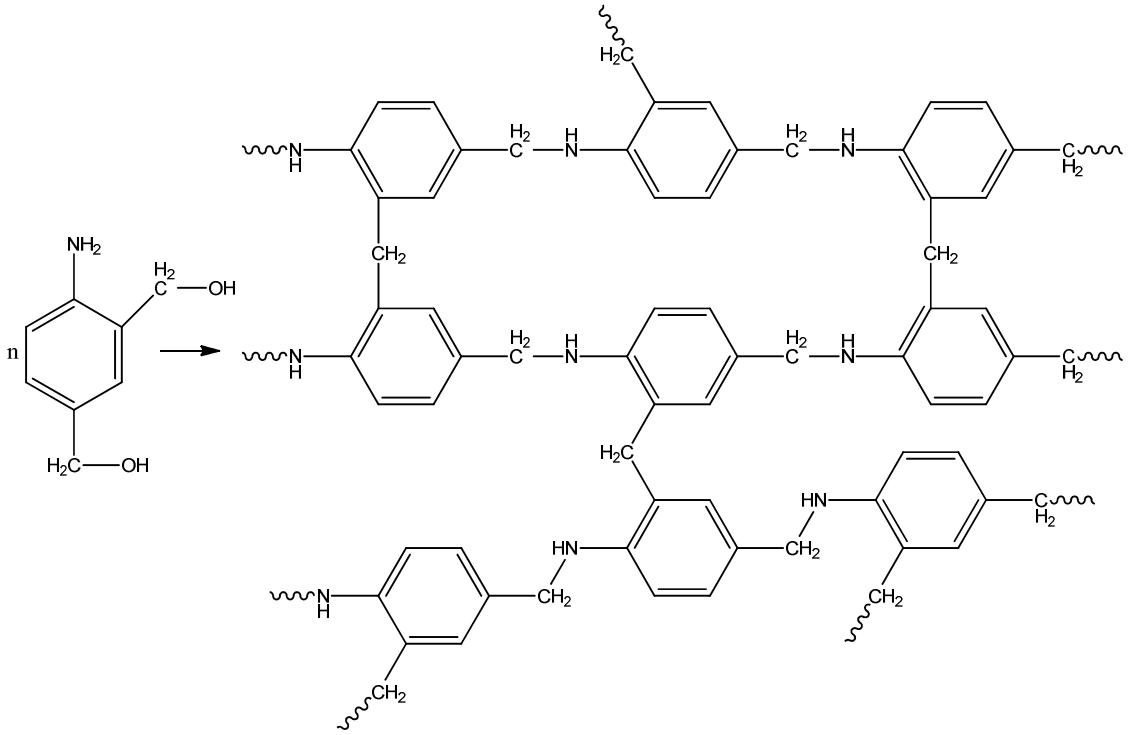
Триметилолмеламин в слабокислой среде образует смолы разветвленного строения. Эти смолы при нагревании, при снижении pH среды и при хранении способны к образованию поперечных связей, что приводит к переходу смолы в гелеобразное состояние.

Нагревание меламиноформальдегидной смолы до 130-150 °С в присутствии кислых катализаторов приводит к получению сшитых продуктов с большим числом поперечных связей. Поэтому их водо- и теплостойкость выше, чем у мочевиноформальдегидных смол. Без наполнителя эти смолы применяют в качестве клеев и лаков.

Анилиноформальдегидные смолы получают при взаимодействии анилина с избытком формальдегида в кислой среде. Продукты реакции имеют линейную структуру, растворимы и плавки. Смола содержит свободные метилольные группы, за счет которых возможна при нагревании до 150-160 °С дальнейшая поликонденсация с образованием поперечных связей. Схема процесса получения анилиноформальдегидных смол приведена ниже.



Анилин *о*, *п*-диметилоланилин



Ненаполненные анилиноформальдегидные смолы применяют для изготовления электротехнических изделий методом прессования.

Смолы обладают высокой водо-, масло- и щелочестойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами. Недостатком их является низкая теплостойкость.

3.2.2 АМИНОПЛАСТЫ

Аминопласты – конструкционные материалы на основе аминосмол и различных наполнителей, обеспечивающих комплекс эксплуатационных показателей. Эта группа термореактивных материалов занимает второе место по объему выпуска и применения после фенопластов.

Пресс-порошки на основе аминоформальдегидных смол получают путем введения в мочевиноформальдегидные смолы измельченной сульфитной целлюлозы и литопона, а в меламиноформальдегидные смолы помимо указанных могут быть введены и минеральные наполнители (асбест, молотая слюда).

Пресс-порошки на основе мочевиноформальдегидной смолы получили название аминопластов, а на основе меламиноформальдегидной – мелалита.

И аминопласт, и мелалит характеризуются хорошей окрашиваемостью в яркие тона и поэтому широко применяются для изготовления изделий бытового и декоративного назначения.

Сравнительные свойства изделий из пресс-порошков аминопласта и мелалита приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3 – Свойства изделий из аминопластов и мелалита, содержащих сульфатную целлюлозу

Показатель	Аминопласт	Мелалит
Плотность, кг/м^3	1400–1500	1450–1550
Разрушающее напряжение, МПа, не менее		
при растяжении	35–50	30
при сжатии	120–150	200
при изгибе	60–90	80
Ударная вязкость, кДж/м^2	5–6	7,0
Теплостойкость по Мартенсу, ˚С	100–120	120
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м, не менее	10^{11}-10^{12}	10^{11}
Тангенс угла диэлектрических потерь 50 Гц	0,03–0,10	0,3
Усадка, %	0,8	0,8
Водопоглощение за 24 часа, мг, не более	1,0–1,5	–

Слоистые пластики на основе аминоальдегидных связующих получают на основе бумаги (в основном декоративного назначения), стеклоткани, а также древесностружечных наполнителей.

Декоративные бумажно-слоистые пластики производят на основе мочевиномеламиноформальдегидного связующего (соотношение мочевины и меламина 65 : 35) для обеспечения большой водостойкости. В состав пластика входит 50-53% (мас.) смолы и 47-50% (мас.) бумажного наполнителя.

Листовые заготовки (бумага, ткань, стеклоткань) пропитываются водными эмульсиями, водно-спиртовыми или водными растворами связующих, затем сушатся и из полученных заготовок прессуются листы.

Примерные рецептуры пропитывающих водных растворов приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4 – Рецептуры для изготовления пропиточных растворов (мас.ч.)

Компоненты	I	II	III
Мочевина	100	62	75
Меламин	38	27	–
Формалин (37%–й)	264	200	165
Аммиак (25 %–й)	–	15	–
Уротропин	14	10	–
$MgCO_3$	–	–	0,3
Уреид фталевой кислоты	–	2,0	–
Дихлоргидрин глицерина	–	–	2,0
Этиловый спирт	–	–	6,0

Аммиачная вода вводится для придания раствору стабильности при хранении и для связывания непрореагировавшего формальдегида. Моноуреид фталевой кислоты и дихлоргидрин глицерина являются катализаторами отверждения, активными в условиях прессования листов из пропитанных смолой заготовок. Этиловый спирт улучшает пропитываемость бумаги и ускоряет процесс ее сушки после пропитки.

Содержание смолы в пропитывающем растворе составляет 50-55 %, вязкость раствора 100-200 Па•с, pH 7,0-7,8.

Так как аминоальдегидные смолы не обеспечивают высокой прочности слоистого пластика, то их используют для получения внешних декоративных слоев, а внутренние слои бумаги пропитываются растворами резольных фенолоформальдегидных смол.

Физико-механические показатели декоративного слоистого пластика приведены ниже.

Плотность, кг/м^3, не более	1400
Разрущающее напряжение при статическом изгибе, МПа, не менее	120
Ударная вязкость, кДж/м^2, не менее	8,0
Твердость по Бринеллю, МПа, не менее	250
Водопоглощение за 24 часа, %, не более	2,7

Материал с такими свойствами широко используется как отделочный в строительстве и мебельной промышленности, а также в электротехнике.

Стеклотекстолиты получают, используя 50%-й водный раствор меламиноформальдегидных олигомеров (соотношение 1 : 3); часто олигомеры модифицируют триэтаноламином. Из пропитанной и высушенной ткани прессуют листы.

Стеклотекстолиты имеют разрушающее напряжение при растяжении 200-210 МПа, не деформируются при нагревании до 150-200°С. Однако

после 24 ч выдержки в воде механические показатели материала снижаются на 25-30 %, а диэлектрические – до 50 %. Для повышения водостойкости стеклотекстолита ткань обрабатывают кремнийорганическими аппретами.

Газонаполненные пластики на основе аминоальдегидных связующих получают на основе водоэмульсионных мочевиноформальдегидных олигомеров. Такой пенопласт называется мипорон. Материал обладает исключительной легкостью, высокими тепло- и звукоизоляционными свойствами.

В качестве пенообразователя используют следующий состав (мас. ч.):

Натриевая соль нефтяных сульфокислот	33,3
Фосфорная кислота (100%-я)	25,3
Резорцин	2,9
Вода	38,5

Натриевая соль нафтеновых кислот является пенообразователем, фосфорная кислота способствует пенообразованию и придает негорючесть, резорцин – стабилизатор пены. Дополнительно вводятся щавелевая кислота и однозамещенный фосфат аммония.

Физико-механические показатели мипоры приведены ниже.

Кажущаяся плотность, кг/м^3, не более	20
Разрущающее напряжение при сжатии, МПа	0,025–0,05
Коэффициент теплопроводности, кДж/(м·ч·К)	0,1075–0,1168
Водопоглощение за 24 часа, г, не более	7,5

Мипора в 10 раз легче пробки, а ее теплопроводность в 2 раза ниже, чем у пробки. Недостатками мипоры являются хрупкость и сравнительно низкая водостойкость, что требует защиты блоков мипоры водонепроницаемой оболочкой.

3.3 НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИЭФИРНЫЕ СМОЛЫ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

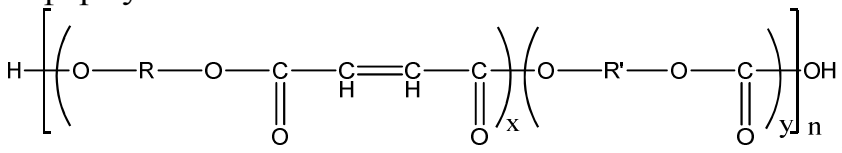
3.3.1 НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИЭФИРНЫЕ СМОЛЫ

Ненасыщенные полиэфиры – это гетероцепные или карбоцепные термо-реактивные олигомеры и полимеры, содержащие сложноэфирные группы и кратные углерод-углеродные связи. Сырьем для получения ненасыщенных полиэфиров являются ненасыщенные дикарбоновые кислоты, их смеси с насыщенными дикарбоновыми кислотами и многоатомные спирты. В результате поликонденсации исходных компонентов получают соединения, содержащие двойные связи и способные к дальнейшей полимеризации и сополимеризации с различными мономерами [5, 6].

Растворы ненасыщенных полиэфиров в непредельных мономерах называют ненасыщенными полиэфирными смолами. Концентрации полиэфиров в мономерах составляют 60-75 % (мас.). Так как непредельные мо-

номеры способны вступать в реакцию с растворенными в них полиэфирами, их называют активными растворителями. При со-полимеризации полиэфиров с активными растворителями образуются неплавкие и нерастворимые соединения пространственной структуры. Наиболее широко известные разновидности ненасыщенных полиэфиров описаны ниже.

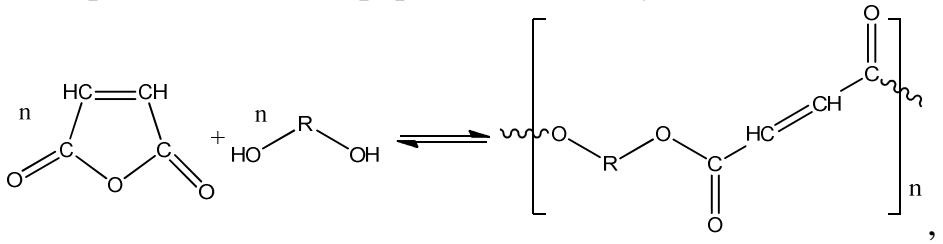
Полималеинаты и полифумараты – олигомерные продукты поликонденсации малеиновой и фумаровой кислот (или их производных) с алифатическими, реже – с арилалифатическими и алициклическими гликолями. Их общая формула:



где R и R’ – радикалы, входящие в состав гликолей и ненасыщенных кислот; обычно x=1÷5, y=1÷5, n=1÷20.

Малеиновая и фумаровая кислоты являются изомерами, но малеиновая кислота легко переходит при нагревании в малеиновый ангидрид, который и используется при синтезе полиэфиров.

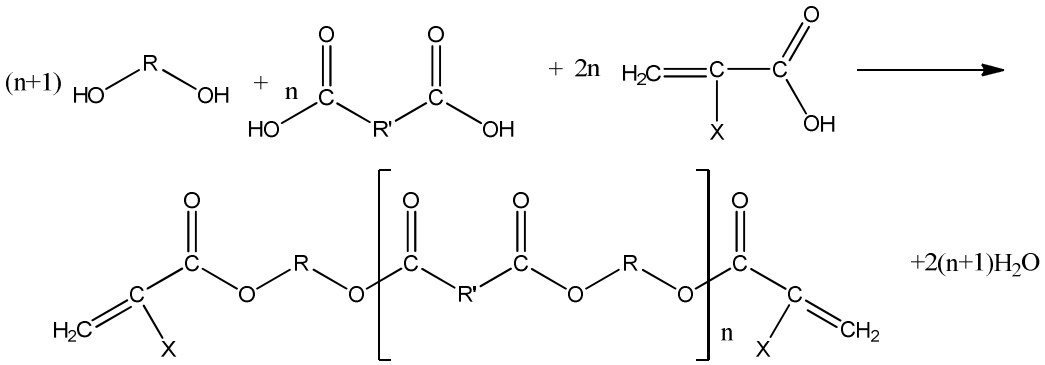
Реакция образования полиэфира идет по следующей схеме:



где R: C_2H_2, C_4H_8, C_6H_{12}, C_4H_6.

В качестве сшивающего агента чаще всего используется стирол. Некоторые свойства отвержденных полималеинатных связующих приведены в табл. 3.5.

Полиэфиракрилаты – олигомерные продукты поликонденсации многоатомных спиртов с ароматическими, алициклическими или насыщенными алифатическими двухосновными кислотами в присутствии ненасыщенных одноосновных кислот – метакриловой и акриловой. Реакция протекает по следующей схеме:

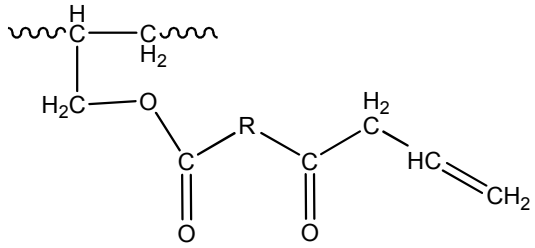


где X – H, CH3, галоген, CN; R или R' – алкильные или арильные радикалы.

Реакция их получения ведется в среде инертных растворителей в присутствии катализаторов кислотного типа и ингибиторов полимеризации. Выделяющаяся при поликонденсации вода выводится из сферы реакции азеотропной отгонкой с возвратом растворителя.

Олигомерные полиэфиракрилаты – это жидкие низкоплавкие вещества с ММ = 300-5000. Полимеризация их в присутствии инициаторов радикальной полимеризации дает неплавкие нерастворимые полимеры трехмерного строения.

Форполимеры аллиловых эфиров многоосновных кислот, например диаллилфталата или диаллилизофталата.



где R – радикал, входящий в состав ненасыщенной многоосновной кислоты; $n = 30 \div 100$.

Ненасыщенные полиэфирные смолы выгодно отличаются от многих других термореактивных полимеров тем, что они способны отверждаться при невысокой температуре (иногда даже при комнатной) без выделения летучих и других побочных продуктов. Это позволяет проводить формование изделий из материалов на основе полиэфирных смол при низких давлениях.

Сополимеризация ненасыщенных полиэфиров с непредельным мономером протекает в присутствии различных инициаторов пероксидного типа (пероксид бензоила, пероксид трет-бутила и др.). Ускорителями полимеризации являются третичные ароматические амины (диметиланилин и др.), меркаптаны, соли жирных и нафталиновых кислот и металлов переменной валентности (нафтенат кобальта, нафтенат марганца), а также оксиды и гидроксиды Mg, Ca, Sr, Ba.

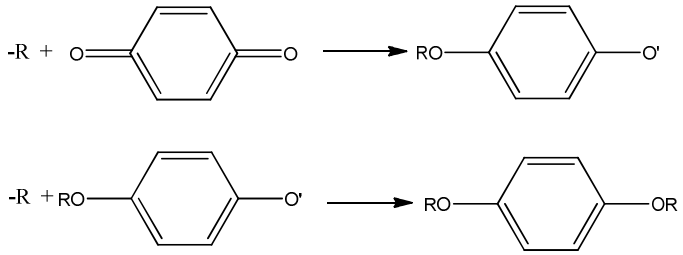
Инициирование может осуществляться радикалами, образовавшимися при фотолизе бензоина, бензила, ароматических дисульфидов, а также за счет радиационного воздействия непосредственно на активные растворители ненасыщенных полиэфиров.

Стабильность полиэфиров при хранении, скорость их гелеобразования и отверждения зависят от типа и концентрации используемых ингибиторов радикальной полимеризации. Ингибирование заключается во взаимодействии ингибирующих добавок со свободными радикалами с образованием устойчивых радикалов или соединений нерадикальной природы.

Таблица 3.5 – Механические свойства отвержденных полималеинатных связующих

Показатель	ПН–1	ПН–3	ПН–1С	ПН–10	НПС–609–21М	СКПС–2	ПН–15
Плотность, кг/м^3	1210–1250	1220–1250	1330–1340	1180–1210	–	1130–1150	1100–1130
Разрущающее напряжение, МПа:							
при растяжении	40–65	40–55	25–30	24–30	40–60	6–11	35–60
при сжатии	90–140	80–125	90–120	100–135	90–140	–	120–140
при изгибе	70–100	70–100	45–70	50–90	55–80	–	40–55
Относительное удлинение при разрыве, %	5–8	–	–	0,5–0,8	1,8–3,3	150–250	1,5–2,0
Модуль упругости при изгибе, МПа	2200–2800	2200–2800	2800–2900	3200–3500	–	–	3200–3900
Ударная вязкость, кДж/м^2	6–12	7–11	3–7	2–3	3–7	–	4–5
Твердость по Бринеллю, МПа	140–180	120–170	150–220	200–230	150–200	–	160–200
Теплостойкость по Мартенсу, ˚С	45–55	55–65	40–60	60–90	50–70	–	75–100
Водопоглощение за 24 ч, %	0,4	0,3	–	0,1	–	–	–
Назначение связующего	Общего назначения	Повышенной теплостойкости	Пониженной горючести	Химически стойкое	Не содержащие летучих мономеров	С повышенной эластичностью	Химически стойкое

Ингибитор должен обеспечивать длительное хранение растворов полиэфиров в мономерах и необходимую скорость их гелеобразования, но не должен замедлять отверждение и ухудшать свойства отвержденных продуктов.



В качестве ингибиторов отверждения ненасыщенных полиэфиров применяются одно- и многоатомные фенолы (фенол, крезол, гидрохинон), первичные и вторичные ароматические амины, соли аминов и четвертичных аммониевых оснований, органические кислоты (щавелевая, аскорбиновая, салициловая), алкоголяты щелочных и щёлочноземельных металлов и ряд других соединений. Ингибиторы вводятся в количестве от 0,001 до 2,0 %.

Одно из важнейших свойств термореактивных олигомеров, определяющих их технологичность при переработке, – жизнеспособность. Жизнеспособность – это время, в течение которого олигомер сохраняет способность к переработке в вязкотекучем состоянии после введения в него соединений, вызывающих отверждение. Как правило, инициатор и ускоритель отверждения вводят в систему непосредственно перед переработкой. Состав инициирующей системы определяет время гелеобразования, которое характеризует для жидких олигомеров и их растворов жизнеспособность. Жизнеспособность полиэфирных композиций может составлять от нескольких часов до нескольких месяцев.

В промышленности выпускаются несколько типов ненасыщенных полиэфирных смол, различающихся по своим свойствам и назначению. Отвержденные полиэфиры являются твердыми прозрачными или непрозрачными материалами. Светопропускание прозрачных материалов достигает 92 %. Полиэфиры в отвержденном состоянии устойчивы к действию минеральных и органических кислот, растворам солей, бензина, масел; нестойки к действию щелочей, горячих кислот и хлорированных углеводородов.

По свойствам и назначению полиэфирные смолы делятся на смолы: общего назначения; повышенной теплостойкости; пониженной горючести; для светопроницаемых стеклопластиков; химически стойкие; не содержащие летучих мономеров; повышенной эластичности [6].

Смолы общего назначения получают из наиболее доступного сырья (этиленгликоль, диэтиленгликоль, малеиновый и фталевый ангидриды). Мономером-растворителем является стирол или диметакрилат триэтиленгликоля (эфир ТГМ-3). Для повышения теплостойкости смол до 150-170 °С их сополимеризуют с кислотами циклического строения или используют мономеры, молекулы которых содержат две или больше реакци-

онноспособных двойных связей, например эфир ТГМ-3. Снижению горючести полиэфирных смол способствует введение галоген или фосфорсодержащих добавок в сочетании с соединениями сурьмы. Эффективным является и химическое модифицирование полиэфирных смол галогенсодержащими кислотами или их ангидридами.

Для светопрозрачных полиэфирных смол используют сочетание пропиленгликоля, тетрагидрофталевого ангидрида и метилметакрилата со стиролом. Для повышения устойчивости этих смол к УФ-лучам вводят небольшие количества светостабилизаторов.

Повышенная химическая стойкость достигается введением в состав полиэфирных смол гидрофобных циклических радикалов (изофталевый, эндометилентетрагидрофталевый), канифоли, антрацена, а также гликолей разветвленного строения.

Замена стирола и метилметакрилата на диаллилфталат, диметакрилат триэтиленгликоля, диаллилизофталат или на олигоэфиракрилаты, имеющие меньшую летучесть, позволяет улучшить условия труда при производстве и переработке смол, снизить пористость изделий.

Повышению эластичности полиэфирных смол способствует применение в качестве модифицирующих добавок алифатических кислот (адипиновой, себациновой), а также димеров жирных кислот и гликолей с длинной цепью.

3.3.2 МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

Чаще всего эти материалы содержат стекловолокнистый наполнитель (в том числе и непрерывный) и различные модифицирующие добавки. Примерный состав для литья под давлением включает (мас. ч.):

Полиэфирное связующее	40
Кварцевая мука	34
Белая сажа	26
Пероксид бензоила	1

Для переработки методом прессования используют композиции, содержащие (в мас. ч.):

Полиэфирная смола ПН-1	100
Пероксид бензоила	1
Минеральные порошкообразные наполнители (тальк, слюда, каолин, кварцевая мука)	84
Загуститель	66

В электро- и радиотехнике широко применяют заливочные композиции, содержащие (в мас. ч.):

Полиэфир	50–60
Стирол	40–50
Пероксид бензоила	1
Гидрохинон	0,05

Использование полиэфирных связующих для клеев определяется уровнем адгезионной прочности между ними и различными материалами. Так, при испытании на сдвиг адгезия ПН-1 составляет (в МПа):

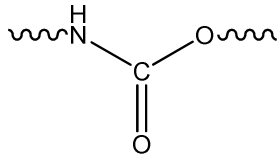
Полиэфирный стеклопластик	10 – 12
Древесина	5 – 10,5
К металлам:	
Сталь	10 – 19
Дуралюмин	9
К волокнам:	
Вискозное	7,4
Капроновое	7,3
Лавсановое	4,5
Полистирольное	3,4
Полипропиленовое	2,5
Стеклянное	15

Свойства пресс-материалов на основе неориентированных стекловолокнистых наполнителей (СВ) и полиэфирного связующего представлены ниже.

Плотность, кг/м^3	1700
Содержание СВ, % (мас.).	22–30
Разрушающее напряжение, МПа:	
при растяжении	70–90
при изгибе	120–180
Ударная вязкость, кДж/м^2	50–70
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10^{15}
Теплостойкость по Мартенсу, ^{o}C	120–180
Усадка, %	0,4
Водопоглощение за 24 часа, %	0,3–0,25

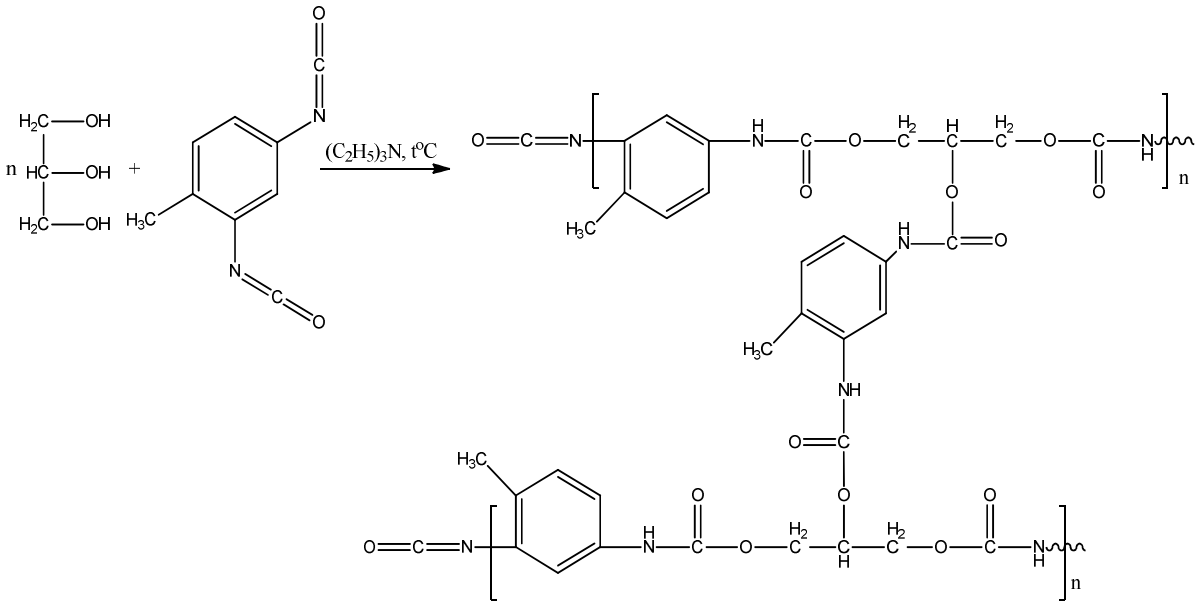
3.4 ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Полиуретановые полимеры (ПУ) содержат в основной цепи макромолекул уретановые группы



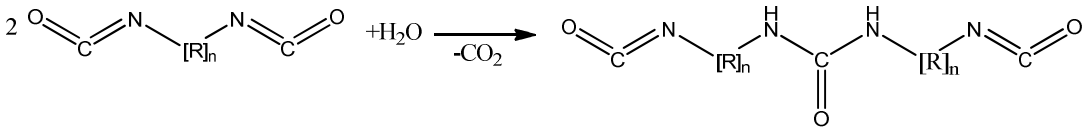
ПУ могут иметь как линейное, так и пространственное строение (сшитые полиуретаны).

Сшитые ПУ получают при взаимодействии ди- и трифункциональных соединений, содержащих гидроксильные и изоцианатные группы. Так, при взаимодействии глицерина с толуилендиизоцианатом в присутствии третичного амина, являющегося катализатором, реакция идет по схеме с образованием трехмерного полимера:

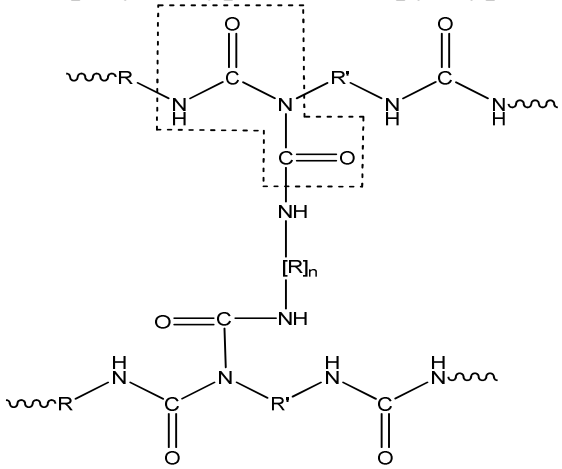


В промышленности для одностадийного синтеза сшитых ПУ используют диизоцианаты и олигомеры, содержащие три гидроксильные группы в молекуле (полиокситетраметиленгликоль, полиоксиэтилен- и полиоксипропиленгликоли, сополимеры оксида этилена: продукты поликонденсации адипиновой или фталевой кислоты или их смеси с этилен-, пропилен- или диэтиленгликолями).

Сшитые ПУ могут быть получены в две стадии. На первой стадии получают линейный ПУ, содержащий на концах макромолекул изоцианатные группы (макродиизоцианат), а на второй стадии проводят отверждение линейного полимера водой, диаминами, диолами. В результате реакции удлинения цепи образуется полимер, содержащий мочевинные группы.

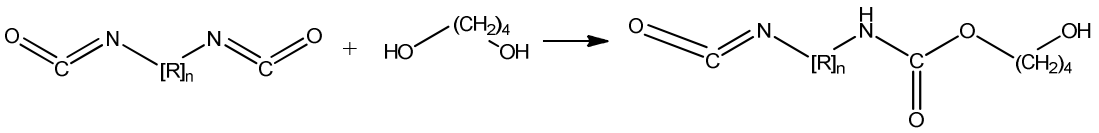


Макродиизоцианат, невступивший в реакцию с водой, реагирует с мочевинными группами, образуя биуретовые структуры.

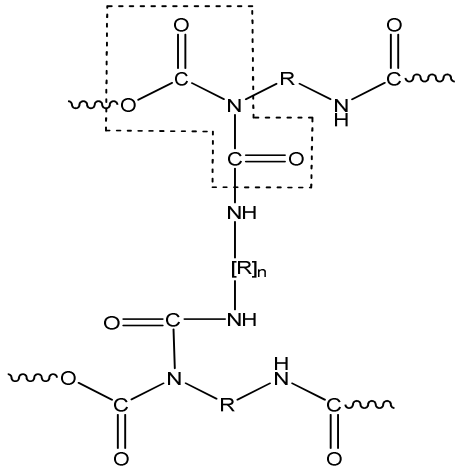


Эта реакция лежит в основе получения пенополиуретанов.

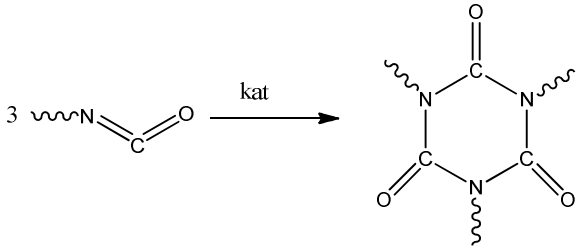
При отверждении макродиизоцианатов гликолями удлинение цепи происходит за счет образования уретановых связей.



При взаимодействии изоцианатных концевых групп, не вступивших в реакцию с гликолем, с уретановыми группами образуются аллофанатные структуры.



Для получения сшитых ПУ можно использовать циклотримеризацию изоцианатных групп в присутствии специфических катализаторов, в результате чего образуется узел сшивания – изоциануратный цикл:



При получении сшитых ПУ в одну стадию все компоненты, включая катализатор, смешивают одновременно. При двухстадийном процессе получают линейный полимер, а затем при получении конкретных изделий вводят удлинители цепи и отвердители. Сшитые ПУ имеют как аморфную, так и кристаллическую структуру. Способность их к кристаллизации определяется строением и молекулярной массой олигомерного блока. В отличие от других реактопластов физические связи (ван–дер–ваальсовы и водородные) в ПУ составляют 50-90 % от общего числа поперечных связей в объеме полимера. Поэтому структура ПУ обладает даже в сшитом состоянии способностью разрушаться и перестраиваться при нагревании, при механическом нагружении, т. е. способна «самозалечивать» дефекты при деформации.

Преобладание физических связей в сетке сшитых ПУ приводит к тому, что температура стеклования определяется не числом поперечных связей, а природой олигомерного блока и количеством уретановых групп в нем. С увеличением числа уретановых групп растет температура стеклования.

Изменение природы и молекулярной массы олигомерного блока и плотности сетки позволяет получать высокоэластичные или твердые жесткие сшитые ПУ.

Физико-механические свойства ПУ определяются строением диизоцианата, олигоэфира и отвердителя, используемых при их получении. Так, ПУ на основе нафтилендиизоцианата, олигоэтиленадипината, отвержденный этиленгликолем, имеет прочность при растяжении 30 МПа, относительное удлинение 500 %, остаточное удлинение 85 %, модуль упругости при 30 %-ом удлинении 21 %; а отвержденный бутандиолом-1,4 – прочность при растяжении 48 МПа, относительное удлинение 590 %, остаточное удлинение 15 %, модуль упругости 11 МПа.

Сшитые ПУ применяют в качестве эластомеров, для основы лаков, эмалей, клеев, герметиков, волокон и искусственных кож, а также эластичных и жестких пенопластов.

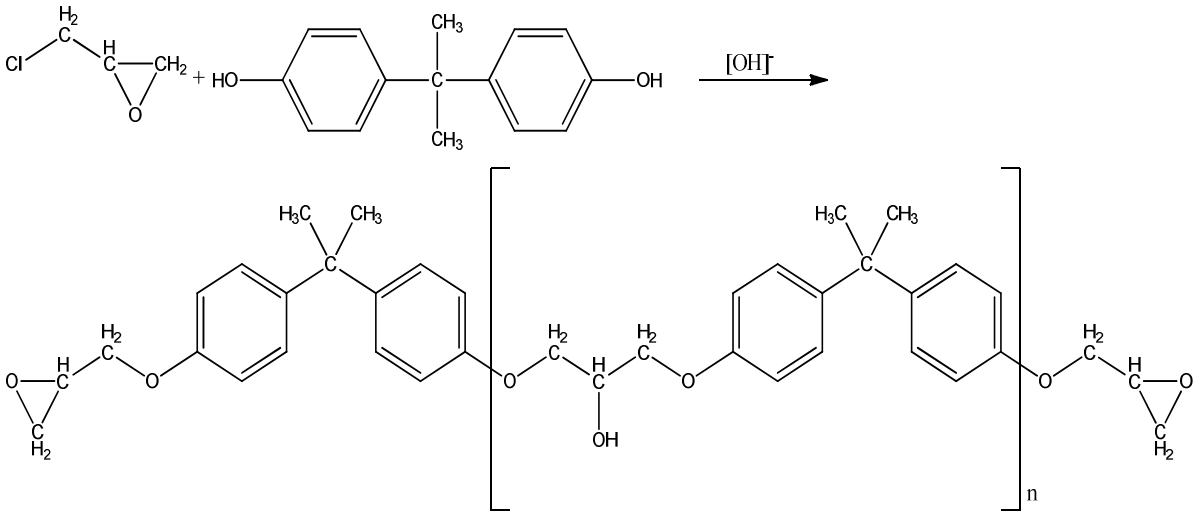
В последние годы развивается производство иономеров на основе ПУ, а также взаимопроникающих сетчатых полимеров.

3.5 ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

Эпоксидные смолы (ЭС) – мономерные, олигомерные или полимерные растворимые соединения, в состав молекул которых входит не менее двух эпоксидных или глицидиловых групп.

Получение ЭС 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 пероксидом водорода [3, 5].

Реакция между эпихлоргидрином и дифенилолпропаном приводит к получению диановой ЭС.



В молекулах дианових смол имеется два типа функциональных групп – эпоксидные и гидроксильные. Поэтому отвердителями этих смол могут быть соединения различных классов, а режимы отверждения варьируются в широком диапазоне.

Дианові ЭС в зависимости от молекулярной массы являются жидкими (М < 600) или стеклообразными продуктами (ММ > 1000). ЭС растворимы в кетонах, эфирах, ароматических углеводородах.

Для характеристики ЭС используют эпоксидное число, т. е. содержание эпоксидных групп в граммах на 100 г смолы. Так, смолы ЭД-20 и ЭД-16 содержат соответственно 19-22 %) и 16-18 %) эпоксидных групп. Кроме того, смолы характеризуются эпоксидным эквивалентом – массой одного грамм-эквивалента смолы.

Отверждение низкомолекулярных дианових смол проводят как при низких температурах (20-60 °С), так и путем горячего отверждения. При низких температурах отвердителями являются алифатические полиамины (5-15 % от массы смолы) или олигоаминоамиды (50-100 % от массы смолы), а при повышенных – ангидриды дикарбоновых кислот. Для горячего отверждения дианових ЭС с ММ > 1000 применяют ФФС или аминоформальдегидные смолы (25-75 % от массы ЭС).

Отвержденные дианові смолы имеют высокую температуру стеклования (55-170 °С), низкое водопоглощение (0,0-0,1 %), высокие диэлектрические показатели, но малое удлинение при растяжении (0,5-6 %)). Высокая стойкость к ударным нагрузкам (до 250 кДж/м^2) обеспечивается при отверждении смесей дианових смол с диглицидил-уретанами, полученными на основе сополимеров тетрагидрофурана и оксида пропилена. Отвержденные смолы на основе галогенированного дифенилолпропана и ароматических диаминов обладают низкой горючестью.

Характерной чертой эпоксидных смол является совершенная прилипаемость почти ко всем пластмассам, к металлам; они имеют хорошие механические и электрические свойства.

Термостойкость под напряжением упрочненных эпидианов лежит в пределах 55-120 °С в зависимости от вида упрочнителя, а без нагрузки превышает 150 °С. Упрочненная эпоксидная смола горит в огне так же, как

и полиэстровые ламинаты: она трудно загорается, после чего начинает коптить. В отличие от полиэстра эпоксидная смола сильно пахнет во время горения.

Эпоксидные смолы служат для изготовления лаков, клеев, а также производства ламинатов.

Наряду с плановыми смолами в промышленности широко применяются эпоксиноволачные смолы, эпоксициурановые или циклоалифатические ЭС. Благодаря наличию в молекулах этих смол ароматических ядер или термостойких гетероциклов отвержденные образцы имеют теплостойкость по Мартенсу около 300 °С и могут длительно эксплуатироваться на воздухе при температурах до 250 °С.

ЭС используют как основу для лаков, эмалей, клеев, связующих для высокопрочных армированных пластиков, для изготовления абразивных и фрикционных материалов, полимербетонов, герметикой, пенопластов.

Выбор состава связующих на основе ЭС для композиционных материалов основан на том, что с уменьшением расстояния между узлами сетки растут температура стеклования, прочность при сжатии, химическая и термическая стойкость, но растет и хрупкость. Аналогично изменяются свойства отвержденных связующих при увеличении содержания ароматических циклов в молекуле ЭС.

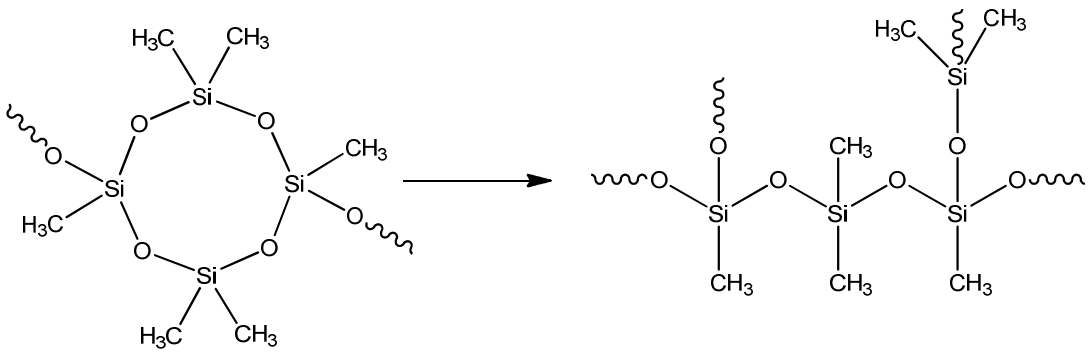
Наиболее эффективным является применение ЭС в качестве связующих при получении крупногабаритных изделий контактным способом с использованием стеклотканей и стекломатов в качестве армирующих наполнителей.

3.6 КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.6.1 КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СВЯЗУЮЩИЕ

Из большого числа кремнийсодержащих полимеров в качестве связующих применяются в основном полиорганосилоксаны. Это соединения, главная цепь молекул которых состоит из чередующихся атомов кремния и кислорода, а боковые ответвления – органические радикалы различного строения. Полиорганосилоксаны в зависимости от исходного сырья и условий синтеза имеют линейное, разветвленное, циклическое или пространственное строение [4, 5].

Термореактивные полиорганосилоксаны (смолы) получают поликонденсацией олигомеров, содержащих циклические звенья. Циклоразветвленные олигомеры, полученные путем гидролиза, нагревают до 120-200 °С при одновременной продувке их током воздуха.



Образование пространственной структуры полимера происходит за счет ряда процессов, связанных с межмолекулярной поликонденсацией по остаточным гидроксильным группам, за счет сшивания макромолекул силоксановыми мостиками Si-O-Si или по валентным связям, образовавшимся в результате термического распада связи Si-C и отщепления боковых алифатических радикалов, а также за счет полимеризации циклов под действием высокой температуры.

3.6.2 МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СВЯЗУЮЩИХ

К этой группе относятся материалы на основе олигомеров, полученных гидролизом метил- и фенилхлорсиланов, а также продуктов совместной поликонденсации кремнийорганических олигомеров, содержащих гидроксильные и эфирные группы, с органическими олигомерами, содержащими спиртовые и фенольные гидроксильные группы.

Пресс-порошки наряду со смолой содержат порошкообразные наполнители (слюда, кварц, фторопласт). Кремнийорганические пресс-порошки обладают хорошей текучестью, перерабатываются методами литьевого и компрессионного прессования в изделия электро- и радиотехнического назначения.

Пресс-порошки на основе полиорганосилоксановой смолы и измельченного плавленного кварца имеют плотность 1860 кг/м^3, разрушающее напряжение при растяжении 25 МПа, сжатии – 120 МПа и изгибе – 60 МПа, ρV – 5•1016 Ом•м и tg (при 106 ГЦ) – 0,002

Детали из кремнийорганических пресс-порошков выдерживают более 1000 ч при 250-300 °С, сохраняют высокие диэлектрические показатели во влажной среде.

Волокниты на основе КС в качестве армирующего наполнителя содержат (в мас. %): 50-59 асбестовых, стеклянных, кремнеземных или кварцевых волокон; в рецептуру входят 1-1,5 смазки, 5-8 порошкообразных наполнителей (загустителей) и 2-5 катализатора отверждения (триэтаноламин, металлоорганика).

Изделия имеют диапазон рабочих температур от –60 до 400 °С (кратковременно до 2000-3000 °С), теплостойкость по Мартенсу 250-300°С, прочность при изгибе 40-60 МПа, ударную вязкость 15-60 кДж/м^2

Стеклотекстолиты на основе кремнийорганических связующих используют в основном для деталей электроизоляционного оборудования и теплозащитных устройств.

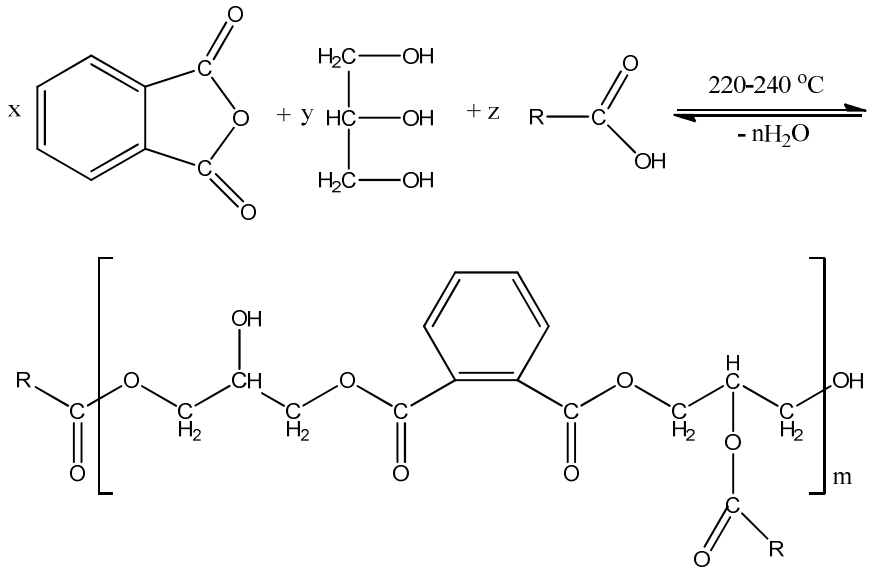
3.7 АЛКИДНЫЕ СМОЛЫ

Алкидные полимеры (смолы) относятся к группе гетероцепных сложных полиэфиров и представляют собой продукты взаимодействия многоосновных спиртов с многоосновными кислотами (или ангидридами) и одноосновными высшими жирными кислотами.

Многоосновные спирты, используемые в промышленности как сырье для алкидных смол, – глицерин, пентаэритрит и триметилолпропан (этриол); из многоосновных кислот чаще всего применяют фталевый ангидрид и изофталевую кислоту. Высшие жирные кислоты используют или в виде индивидуальных соединений (C_{10}-C_{13} и C_{13}-C_{16}), или в составе растительных масел. В этом случае проводят алкоголиз масел многоатомным спиртом в присутствии щелочных катализаторов, а затем переэтерификацию полученной смеси неполных эфиров фталевым ангидридом.

По содержанию (в %) остатков жирных кислот в алкидной смоле продукты делят на сверхтощие (35), тощие (35-45), средние (46-55), жирные (56-70) и очень жирные (70). Чем выше жирность смолы, тем лучше ее растворимость, меньше хрупкость, но ниже твердость, светостойкость и блеск.

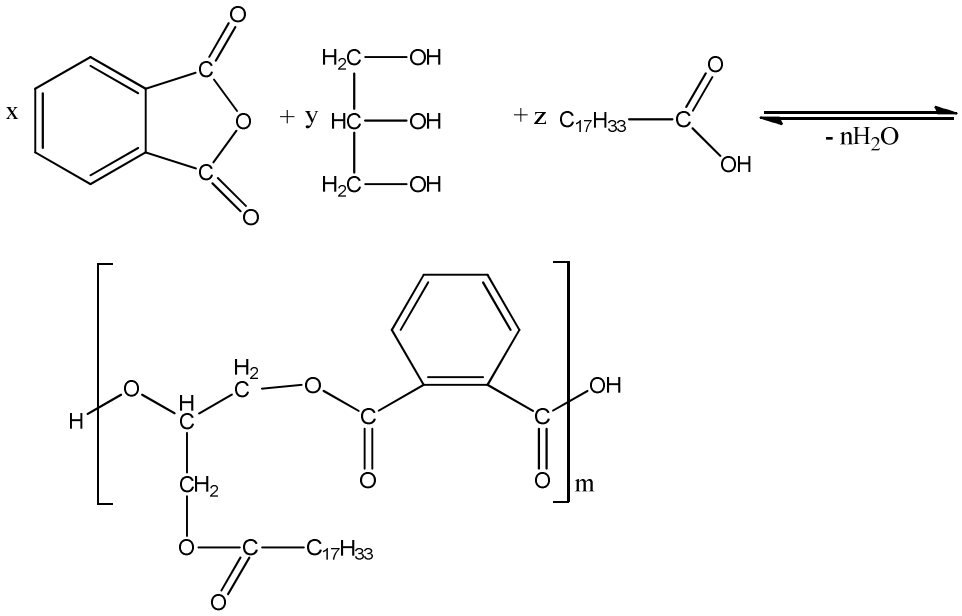
Глифталевые смолы получают переэтерификацией глицерина, фталевого ангидрида и высшей жирной кислоты.



где R – алкил или алкилен; m ≥ 2.

Образование пространственной структуры в глифталевой смоле идет при дополнительном нагревании по р-гидроксильным группам глицерина и карбоксильным группам кислоты. После 75-80 %-й степени превращения глифталевый полимер желатинизируется. В случае применения ненасы-

щенной жирной кислоты (например, олеиновой) структурирование может идти и за счет полимеризации по двойным связям в боковых ответвлениях полиэфирной смолы.



Пентафталевые смолы получают на основе пентаэритрита $C(CH_2OH)_4$, обладающего большей функциональностью, чем глицерин. Смолы на его основе имеют большую молекулярную массу и большую разветвленность. По сравнению с глифталевыми отвержденные пенгафталевые смолы имеют большую водо- и атмосферостойкость, повышенную твердость.

Этрифталевые смолы получают на основе триметилолпропана. Модифицированные алкидные смолы получают в процессе синтеза или за счетреакционноспособных групп в готовой смоле, а также путем смешения растворов алкидных смол с другими отверждающимися олигомерами.

Для модификации в целях ускорения процесса отверждения вводят канифоль, низкомолекулярные эпоксидные смолы, ароматические диизоцианаты, стирол, эфиры метакриловой кислоты; для повышения стойкости к коррозии и атмосферостойкости используют бензостойкую кислоту, стабилизированные алкоголяты, меламиноформальдегидные, фенолоформальдегидные смолы.

Алкидные смолы используются как пленкообразующие вещества (эмали, лаки) в качестве грунтов и шпаклевок. Алкидные смолы имеют молекулярную массу от 1500 до 5000, представляют собой высоковязкие липкие продукты. Выпускаются в виде 40-60 %-х растворов в органических растворителях.

3.8 ПРОМЫШЛЕННЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ

В большинстве случаев резины испытывают одновременно действие нескольких факторов как внутри узлов машин, так и со стороны внешней

среды. Все это определяет применение для изготовления резиновых технических изделий большого ассортимента эластомеров. Практически, в производстве РТИ используются все виды промышленных синтетических каучуков (СК) и натуральных (НК).

3.8.1 НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК

Натуральный каучук основных промышленных сортов (смокед-шитс и креп) получают из латекса (млечного сока) каучуконосной гевеи бразильской.

В соответствии с Международным стандартом по качеству и упаковке НК установлено 8 типов НК, включающих 35 сортов. 1-3 % общего выпуска НК применяется в виде латекса. Одним из перспективных направлений является выпуск НК не в виде листов или кип, а в виде крошки, пригодной для саже- и маслонаполения.

В зависимости от рецепта и назначения резиновой смеси, НК пдастицируется до пластичности 0,25-0,50. Резиновые смеси на основе НК характеризуются хорошей каландруемостью, шпринцуемостью, клейкостью и небольшой усадкой.

НК может одновременно иметь две фазы – кристаллическую и аморфную. Кристаллическое состояние НК наблюдается при хранении около –10 °С и ниже, особенно от 0 до –25 °С. При нагревании НК переходит в аморфное состояние. Разрушение кристаллов приводит к увеличению мягкости каучука (процесс декристаллизации НК).

Как кристаллизующийся каучук, НК характеризуется высокими прочностными показателями ненаполненных резин. Он обладает высокой прочностью при растяжении и эластичностью. Последняя характеризуется малыми гистерезисными потерями, сравнительно небольшим теплообразованием при многократных деформациях, хорошим сопротивлением разрушению при многократных деформациях и высокой эластичностью по отскоку.

НК обладает высокой морозостойкостью: температура хрупкости его вулканизатов (при испытании ударной нагрузкой) до~63 °С.

Резины из НК имеют высокие сопротивление истиранию и раздиру, газо- и водонепроницаемость и хорошие диэлектрические свойства.

Натуральный каучук применяется для изготовления шин, формовых и неформовых РТИ, резиновых клеев, изделий медицинского и специального назначения и др.

3.8.2 СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

3.8.2.1 ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

Этилен-пропиленовые каучуки обладают комплексом ценных свойств, позволяющих использовать их в производстве резин, как общего,

так и специального назначения и являются одними из наиболее перспективных. Двойные сополимеры (СКЭП) получают сополимеризацией этилена с пропиленом с применением комплексообразующих каталтзаторов различного состава. Молекулы СКЭП состоят из чередующихся звеньев этилена и пропилена. На долю пропилена приходится 30-50 % (мол.).

Весьма существенный недостаток СКЭП – сравнительно медленная вулканизация.

Отечественная промышленность выпускает в основном тройные сополимеры – этиленпропилендиеновые каучуки (СКЭПТ), содержащие не эльшое количество [0,9-2,0 % (мол.) диенов: СКЭПТ-30, СКЭПТ-40, СКЭПТ-50, СКЭПТ-60 др. (цифра указывает вязкость по Муни)].

Этиленпропиленовые каучуки характеризуются низкой плотностью (самые легкие из всех синтетических каучуков), хорошими изоляционными свойствами и достаточной износостойкостью. Вулканизация двойного сополимера осуществляется органическими перекисями. Тройные сополимеры вулканизуют обычными методами с применением серы, ускорителей и активаторов.

СКЭП и СКЭПТ не кристаллизуются. Вулканизаты неналолнениых смесей этих каучуков обладают низкой прочностью при растяжении. Для повышения их прочностных свойств вводят углеродные сажи и минеральные наполнители.

Этиленпропиленовые каучуки не совместимы с обычными каучуками общего назначения, но применяются в комбинации с бутилкаучуком для изготовления прорезиненных тканей.

Благодаря превосходным диэлектрическим свойствам, тепло-, озоно- и атмосферостоикости, стойкости к химически агрессивным средам, двойной сополимер пригоден для изготовления формовых и неформовых изделий, защитных перчаток, губчатых изделии, автомобильных и оконных прокладок, различных автодеталей и т. д.

Области применения тройного сополимера, как и двойного, разнообразны. Он используется для производства формовых и неформовых изделий, рукавов, конвейерных лент, прорезиненных тканей, прокладок, губчатых изделий, изоляция, герметиков для гидравлических систем.

3.8.2.2 ИЗОПРЕНОВЫЙ КАУЧУК

Изопреновый каучук СКИ-3 – продукт каталитической полимеризации изопрена в растворах – 1,4-цис-полимер изопрена. СКИ-3 близок по структуре, ряду технологических и физических свойств к натуральному каучуку, но характеризуется более низкой когезнонной прочностью и клейкостью резиновых смесей на его основе. СКИ-3 кристаллизуется в том же температурном интервале, что и НК, но медленнее. Растяжение ускоряет процесс кристаллизации СКИ-3 в меньшей степени,

чем НК ; температура плавления кристаллов СКИ-3 на 10-15 °С ниже. Эти различия связаны с более высокой степенью чистоты микроструктуры НК, его большой относительной молекулярной массой и наличием в нем полярных групп и некоторых природных примесей.

Изопреновый каучук не требует пластикации. По скорости вулканизации и характеру изменения свойств в процессе вулканизации СКИ-3 подобен НК. Особенно важно отметить, что смеси на основе СКИ-3 характеризуются более высокой текучестью, что облегчает их переработку формованием и литьем под давлением.

Изопреновые каучуки применяются в производстве шин, конвейерных лент, формовых изделий, губчатых медицинских и других изделий.

3.8.2.3 БУТАДИЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

Бутадиеновый каучук стереорегулярный (СКД) получают полимеризацией бутадиена-1,3 (дивинила) в растворе в присутствии комплексного металлорганического катализатора.

Отечественная промышленность выпускает СКД I и II групп, различающиеся по пластичности, а также СКДМ – маслонаполненный с содержанием масла от 16 до 25 мас.ч.; СКДП – содержащий 9-10 % пиперилена.

СКД обладает высокими морозостойкостью (температура хрупкости 110-115 °С) и сопротивлением истиранию.

СКД отличается плохой шприцуемостью и каландруемостью. Для улучшения этих свойств к СКД добавляют НК и СКИ-3. Наиболее часто используют СКД и СКИ-3 в соотношениях 30 : 70 ; 40 : 60 ; 50 : 50.

Маслонаполненный СКД обладеет лучшими пласго-эластическими свойства вулканизатов на его основе – комплексом улучшенных физико-механических свойств. Существенным недостатком СКД является хлад о гену честь. Смеси на основе СКД характеризуются низкой клейкостью. СКД уступает НК по прочности вулканитов.

Бутадиен-стирольные (СКС) в бутадиен-метилстирольные (СКМС) каучуки эмульсионной полимеризации вырабатывают в широком ассортименте и большом объеме. Это объясняется сравнительно простой технологией, относительной доступностью исходных мономеров (бутадиена и стирал) и высокими физико-механическими свойствами этих каучуков.

Шире стали применять СКС и СКМС – маслонаполненные каучуки, не требующие термопластикации.

Резины на основе бутадиен-стирольных и бутадиен-метилстирольных каучуков имеют высокое сопротивление истиранию – 200-230 $см^3$/(кВт-ч в стандартных смесях. По этому показателю из каучуков общего назначения они уступают только СКД.

СКС и СКМС широко применяются в производстве шин, конвейерных лент для обкладочных резин, различных РТИ.

Выпускаются специальные марки морозостойких каучуков с пониженным содержанием стирола или метилстирола: СКС-10, СКМС-10 и СКС-10-1. Температура хрупкости их ниже -75 °С. Каучуки СКС-10 и СКМС-10 характеризуются большой твердостью и должны подвергаться термопластикации. Каучук СКС-10-1 не требует предварительной пластикации. Эти каучуки применяют для изготовления морозе тонких формовых и неформовых РТИ.

3.8.3. КАУЧУКИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

3.8.3.1 ХЛОРОПРЕНОВЫЙ КАУЧУК

Хлоропреновый каучук – продукт эмульсионной полимеризации 2-хлорбутадиен-1,2. Это единственный эластомер, большая часть молекулярных звеньев которого находится в 1,4-транс-конфигурации. Хлоропреновые каучуки относятся к числу стереорегуляриых кристаллизующихся полимеров, что обусловливает высокие физико-механические показатели ненаполненых вулканизатов.

Отечественная промышленность выпускает хлоропреновые каучуки разных типов, которые могут быть разделены на две основные группы; модифицированные серой и модифицированные меркаптанами.

Наирит СР50, наирит СР 100 и наирит КР50, наирит КР100 относятся к первой «группе и в молекулярной цепи полимера содержат серу. Один атом серы приходится в среднем на 100 хлоропреновых звеньев (серные каучуки).

Ко второй группе относятся наирит П, наирит НП, наирит ПНК, наирит НЕ. Они не содержат серы в молекулярной цепи, имеют более регулярную структуру и соответственно большую склонность к кристаллизации.

Присутствие в наприте хлора [около 40 % (мас.)] придает ему масло-, бензо-, озоностойкость, негорючесть, повышенную теплостойкость, определяющих специфику его применения. Его вулканизаты значительно более стойки к набуханию в маслах, чем резины на основе НК и СКС, хотя несколько уступают по этому показателю бутадиен-нитрильным каучукам. В то же время по отношению к спиртам, кетонам, нитросоединениям, вулканизаты наирита устойчивее, чем резины из бутадиен-нитрильного каучука. Резины на основе наирита с успехом применяют для обкладки химической аппаратуры, подвергающейся действию щелочей, растворов солей и других агрессивных сред.

Другая особенность наирита – исключительно высокая стойкость к атмосферным воздействиям. Высокое содержание хлора делает наирит более огнестойким, он горит только в пламени, при удалении же источника огня горение быстро прекращается. Поэтому его применяют для

изготовления огнестойких конвейерных лент. Наириты используют также для изготовления плоских и клиновых ремней, рукавов, приготовления резиновых клеев. Склонность наирита к кристаллизации является существенным недостатком при хранении каучука. В результате кристаллизации значительно возрастает его жесткость и затрудняется переработка. Особенно легко кристаллизация идет в зимний период. Для разрушения кристаллических образований наирит перед использованием прогревают при 50-60 °С.

Вулканизующими веществами для наиритов служат оксиды металлов, чаще оксид цинка.

3.8.3.2 БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫЙ КАУЧУК

Бутадиен-нитрильный каучук (СКН) – основной тип маслобенэостойкого каучука, широко применяемого при изготовлении очень большого ассортимента РТИ.

СКН относится к некристаллизуюшимся каучукам. Основной особенностью СКН является наличие нитрильных групп, которые придают ему специфические свойства: стойкость к действию масел и бензинов, повышенную теплостойкость, но пониженные эластичность и морозостойкость. Свойства вулкан из атов СКН зависят от содержания нитрильиых групп. С увеличением их улучшаются механические свойства, повышаются сопротивление тепловому старению, маслобензостойкость, эластичность и морозостойкость.

Промышленность РТИ применяет следующие типы каучуков: СКН-18М, СКН-26, СКН-26М, СКН-40, СКН-40М, СКН-40Т, СКН-18РВДМ, СКН-26РВДМ.

В настоящее время разрабюотанны новые типы бутадиен-нитрильных каучуков. К ним относится каучук с большим содержанием нитрила акриловой кислоты, мягкого типа, получаемый с нетоксичным эмульгатором, – СКН-50СМ. Этот каучук может быть переработан на штатном резиноперерабатывающем оборудовании. Основные преимущества СКН-50СМ по сравнению с СКН-40М: значительно более высокие маслобензостойкость и сопротивление раздиру, повышенная теплорадиационная стойкость.

БНК, модифицированный поливинилхлоридом (СКН-26ПВХ-50) обладает хорошими технологическими свойствами при смешении, шприцевании, каландровании, формовании, литье под давлением. Резины из СКН-26ПВХ-50 значительно превосходят резины на основе серийного СКН-26 по погодоизносостойкости, имеют более высокое сопротивление раздиру и тепловому старению, а аткже стойкость к агрессивным средам.

3.8.3.3 БУТИЛКАУЧУКИ

В зависимости от относительной молекулярной массы и насыщенности отечественной промышленности СК, выпускаются бутилкаучуки марок БК-1030Т; БК-1040Т; БК-1059Т; БК-1645Т; Б-2045; Б-2045Н и др.

Смеси из БК характеризуются большой стойкостью к преждевременной вулканизации, имеют удовлетворительную клейкость, но низкую адгезию.

Бутилкаучук широко применяют как каучук общего и специального назначения. В шинном производстве на основе БК изготовляют ездовые камеры и диафрагмы для форматоров-вулканизаторов. В производстве РТИ из БК изготовляют паропроводные рукава, конвейерные ленты и резиновые технические детали, от которых требуются повышенные тепло-, паро-, озоно- и химическая стойкость. БК применяют для изготовления электроизоляционных резин, различных прорезиненных тканей и обкладки химической аппаратуры. Резины из БК используются в деталях доильных аппаратов и в пищевой промышленности.

Бромбутилкаучук (ББК) получается в результате введения брома различными методами в полимерную молекулу бутилкаучука. Физико-механические свойства и скорость вулканизации его зависят от количеств-введенного брома. ББК обладает, в отличие от БК, повышенной скоростью вулканизациии способностью совмещаться с натуральными и синтетическими каучуками.

3.8.3.4 ХЛОРСУЛЬФИРОВАННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН

Хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ) получают из полиэтилена, растворенного в четыреххлористом углероде или другом растворителе, обработкой смесью хлора и сернистого газа или хлористым сульфоном в присутствии катализатора.

В молекуле полимера отсутствуют двойные связи, но содержатся активные хлорсульфоновые группы и хлор. Хлор содержится в составе полимера как в хлорсулъфоновая группах, так и в основной цепи. Один атом хлора приходится примерно на 7 атомов углерода, а одна хлорсульфоновая группа – примерно на 90 атомов углерода.

Присутствие в молекуле полимера хлора сообщает ему огнестойкость. Хлорсульфоновые группы являются реакционноспособными центрами, по которым в процессе вулканизация происходит сшивание цепей. Атомы хлора и хлорсульфоновые группы способны относительно легко отрываться от углеродной цепи.

По ряду показателей ХСПЭ превосходит наириты. Его вулканизаты обладают отличной озоностойкостъю, высоким сопротивлением износу и стойкостью к атмосферным воздействиям, низким водопоглощением,

хорошими диэлектрическими показателями, высокой химической стойкостью и маслобензостойкостью.

ХСПЭ используют для обкладки конвейерных лент, транспортирующих нагретые материалы. Рекомендуется применять его в производстве рукавов, ремней, теплостойких уплотнителей, прокладок, губчатых изделий, специальных видов прорезиненных тканей. Перспективно применение растворов из ХСПЭ для нанесения покрытий на ткани, металлы, дерево.

3.8.3.5 АКРИЛОВЫЕ КАУЧУКИ

Акриловые каучуки получают полимеризацией акриловых эфиров с другими мономерами. Часто используется, сополимеризация этил- или бутилакрилового эфира с галогеносодержашими мономерами или акрилонитрилом. Акрилатные каучуки являются полностью насыщенными.

Отечественная промышленность выпускает акрилатный каучук БАК – продукт сополимеризации бутилакрилата с нитрилом акриловой кислоты в соотношении 88:12 соответственно. Отличительные свойства акриловых каучуков – их высокая тепло- и маслостойкость. По теплостойкости они уступают только силоксановым и фторкаучукам. Предельная рабочая температура для, них 200 °С. В течение длительного времени они устойчиво работают при 150 °С.

Акрилатный каучук – один из синтетических каучуков, способных противостоять воздействию серосодержащих масел и смазок, т.е. удовлетворять требованиям, предъявляемым к уплотнительным материалам в автомобилестроении. Недостаток резни из акрилатных каучуков – низкая эластичность и невысокие прочностные показатели.

Рекомендуется применять акрилатные каучуки для различных тепло- и масло- стойких уплотнительных изделий (например, сальников, колец, прокладок), рукавов, диафрагм, защитных покрытий, гуммирования аппаратуры, липких лент и т. д.

3.8.3.6 УРЕТАНОВЫЕ КАУЧУКИ

Уретановые каучуки (СКУ) получают взаимодействием диизоцианатов с простыми или сложными эфирами.

Уретановые каучуки можно разделить на две группы: на основе простых эфиров (СКУ-ПФ, СКУ-ПФЛ) и на основе сложных эфиров (СКУ-8, СКУ-7, СКУ-8П, СКУ-7Л, СКУ-7П). Общей особенностью СКУ является исключительно высокое сопротивление истиранию. По этому показателю они значительно превосходят не только все типы каучуков общего и специального назначения, но и многие металлы. Наряду с этим СКУ отличаются хорошей эластичностью. Резины из СКУ характеризуются высокой стойкостью к набуханию в маслах, различных

топливах и растворителях, озоно- и светостойкостью, радиационной и вибростостойкостью, оптической активностью и др. Совокупность таких свойств делает СКУ одним из наиболее ценных синтетических каучуков.

Основная область применения СКУ в производстве РТИ – для изготовления изделий, работающих в условиях истирания: различных формовых изделий, печатных валиков, обкладок трубопроводов и спускных желобов, по которым транспортируются абразивные материалы, и т. д.

3.8.3.7 СИЛОКСАНОВЫЕ КАУЧУКИ

Силоксановые каучуки относятся к классу кремнийорганических полимеров. Они отличаются от других каучуков характером основной цели, которая состоит из чередующихся атомов кремиия и кислорода.

Силоксановый каучук, содержащий только метильные группы, называется диметилсилоксановым каучуком (СКТ), с винильными – винилсилоксановым (СКТВ), с фенильными – фенилсилоксановым (СКТФ), с фторпропильными – фторсилоксановым (СКТФГ), с этильными – этилсилоксановым (СКТЭ).

Для изготовления герметиков и паст применяют низкомолекуляркые каучуки. Эти каучуки имеют те же марки, что и высокомолекулярные, но с индексом Н, т.е. низкомолекулярные. Например, низкомолекулярный винильный каучук – СКТВН.

В настоящее время промышленность выпускает каучуки СКТ, СКТВ. СКТВ, СКТН, СКТВФ, СКТФТ, СКТЭ.

Свойства резин из силоксановых каучуков, особенно способность сохранять эластические свойства при низких температурах и теплостойкость, в значительной степени определяются характером и строением органического радикала, входящего в молекулу каучука. Силоксановые каучуки характеризуются высокой термостойкостью, что объясняется повышенной энергией связи Si-O по сравнению с энергией связи С-С в обычных карбоцепных полимерах. Кроме того, полисилоксановыс полимеры имеют высокую морозостойкость (от -60 до -100 °С).

Резины из силоксановых каучуком характеризуются хорошими диэлектрическими свойствами, которые практически не изменяются при повышении температуры до 250-300 °С даже при контакте с водой. Однако они обладают неудовлетворительным сопротивлением истиранию и нестойки к действию ряда агрессивных сред (топлив, масел горячих щелочей).

Области применения силоксановых резин довольно многообразны: эластичные материалы специального назначения в различных областях промышленности, многих областях техники и в народном хозяйстве. 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.

Высокая теплостойкость резин из силоксанового каучука позволяет применять их также для изготовления резинометаллических амортизаторов, антивибраторов воздухопроводов, оболочек свечей зажигания, уплотнителей прожекторов и т. п.

3.8.3.8 ФТОРКАУЧУКИ

Фторкаучуки (СКФ) – сополимеры на основе фторолефинов. Атом фтора, входящий в состав молекулы полимера, придает ему особо высокую термо- и химическую стойкость. Промышленное применение нашли две марки фторкаучуков: СКФ-26 и СКФ-32.

Каучук СКФ-26 получают при сополимеризации винилиденфторида с гексафторпропнленом.

При сополимеризации трифторхлорэтилена с винилиденфторндом получают СКФ-32.

Высокая термостойкость фторкаучуков в сочетании с достаточно высокой механической прочностью, сопротивлением действию агрессивных сред – масел, органических жидкостей, сильных окислителей – определяет их применение в производстве различных РТИ.

Из фторкаучуков изготавливают уплотнительные и герметизирующие детали, предназначенные для работы в маслах и топливах при 200 °С и выше. Фторкаучуки нашли применение и в производстве рукавов, шлангов и трубок для горючих агрессивных жидкостей и газов, изоляции проводов и кабелей, эксплуатируемых в условиях высоких температур.

Карбоксильные каучуки содержат в качества одного из мономеров от 1 до 5 % акриловой кислоты.

Ненаполненные резины на основе карбоксилатных каучуков обнаруживают высокую прочность и эластичность, подобно вулканизатам натурального каучука. Это объясняется особенностями структуры вулканизата, полученного с помощью окислов металлов, за счет солеобразования, так как карбокселатные каучуки по своей структуре по существу не отличаются от структуры обычных полимеров ввиду малого содержания карболильных групп

Ненаполненные и наполненные вулканизаты обладают малым теплообразованием и высоким сопротивлением раздиру, не уступая резинам из натурального каучука и значительно превосходя вулканизаты синтетических каучуков; это, очевидно, тоже связано с особенностью пространственной сетки вулкаиизата, образованной окислами металлов.

Дня обозначения карбоксилатных каучуков к основной марке добавляется цифра. Например, СКС-30-1 – бутадиен-стирольный

карбоксилатный каучук с содержанием стирола 30 % и акриловой кислоты 1 %.

3.8.4 РЕГЕНЕРАТ

Регенерат является частичным заменителем каучука. При введении регенерата следует учитывать, что он хорошо смешивается с порошкообразными ингредиентами; снижает теплообразование при переработке смесей; снижает усадку и улучшает технологические свойства смесей; повышает плотность и монолитность изделий; улучшает сопротивление тепловому и атмосферному старению; повышает маслобензостойкость резин; снижает себестоимость изделий.

По составу и структуре регенерат существенно отличается от резины, из которой он получен. Структурные отличия регенерата связаны с тем, что девулкаиизация – основной процесс в производстве регенерата – по механизму и конечным результатам молекулярных превращений каучукового вещества не является процессом, обратным вулканизации. В отечественной промышленности получают регенерат водонейтральными и термомеханическими методами.

По ГОСТ 3550-78 выпускают регенерат следующих марок:

РШ – регенерат шинный, получаемый из целых автомобильных покрышек;

РКЕ – регенерат камерный, получаемый из варочных камер на основе НК;

РК – регенерат каркасный, получаемый из каркасов покрышек,

В настоящее время организуется производство регенерата протекторного (РП); при маркировке новых типов регенерата к обозначенным будут добавляться буквы Т (полученный термомеханическим методом) и Д (полученный методом диспергирования). Так, марка РКТ – регенерат каркасный термомеханического метода производства.

Выпускают цветной регенерат, получаемый из отходов производства резиновых игрушек и некоторых изделий сангигиены, а также шинный регенерат (РШН). В процессе производства РШН на вальцах отходы регенирования, технический углерод и рубракс смешиваются в определенных соотношениях.

Показателями качества регенерата являются: плотность 50-1250 кг/м^3, мягкость 2,5-3,5 мм, эластическое восстановление 0,5-1,4 мм, прочность при растяжении 6,2-1,4 МПа, относительное удлинение 425-525 %.

В производстве РТИ регенерат используется при изготовлении транспортных лент, рукавов, прокладок. Регенерат образует клей с высокой клеящей способностью и при диспергировании в воде с добавкой натурального или синтетического латекса – высококачественные адгезивы.

При использовании регенерата в губчатых резинах снижается эластическое восстановление смеси и уменьшаются размеры пор.

Из одного регенерата в производстве РТИ изготавливают, в основном, товары широкого потребления: ковры, бытовые дорожки, полутвердые трубки для изоляции, садовые рукава и т.д.

3.8.5 СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЛАТЕКСЫ

В производстве ПШ и РТИ синтетические латексы применяют в пропиточных составах дчя обработки корда тканей и корд шнуров.

Синтетические латексы представляют собой водные дисперсии синтетических каучуков. Каучук в латексе находится в виде отрицательно заряженных частиц микроскопических размеров (глобул), которые легко проникают в ткани и волокна. Для пропитки корда и тканей применяют следующие латексы : СКД-1, СКД-1ж, ДМВП-10Х, ДСВП-15, БНК-5/1,5.

Латекс СКД-1 является продуктом совместной полимеризации бутадиена с метакриловой кислотой, взятых в соотношении 100:2 (мас.). Полимеризация проводится в водной эмульсии при 278 К.

Латекс СКД-1ж – низкомолекулярный бутадиеновый латекс с высоким содержанием карбоксильных групп на основе жидких каучуков с характеристической вязкостью 0,2. При добавлении 30 % мас. этого латекса в пропиточный состав, содержащий СКД-1, прочность связи с кордом и усталостная выносливость корда возрастают по сравнению с материалами, обработанными пропиточным составом на основе только СКД-1.

Латекс ДМВП-10Х является продуктом совместной эмульсионной полимеризации бутадиена и 2-метил-5-винилпиридина, взятых в соотношении 90:10. При использовании латекса ДМВП-10Х прочность связи корда с резиной на 10-15 % больше, чем в случае применения СКД-1. Это объясняется тем, что у винилпиридиновых латексов межмолекулярное взаимодействие на границе адгезив – резина больше по сравнению с латексом СКД-1.

Латекс ДСВП-15 является продуктом совместной эмульсионной полимеризации бутадиена, стирола и 2-метил-5-винилпиридина в соотношении 70:15:15. Применение латекса ДСВП-15 или смеси латексов ДСВП-15 и СКД-1 позволяет не только повысить прочность связи корда с резиной на СК и НК, но и отказаться от использования технического углерода в пропиточных составах.

Латекс БНК-5/1,5 является продуктом совместной полимеризации бутадиена, акрилонитрила, метакриловой кислоты, взятых в соотношении 93,5 : 5 :1,5. Этот латекс обеспечивает высокую прочность связи текстильных материалов с резиной. Он дешевле остальных латексов и поэтому широко применяется в пропиточных составах.

БИБЛОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы технологии переработки пластмасс/ С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др.– М.: Химия, 2004.– 600 с.
2. Кербер М.Л., Буканов А.М., Вольфсон С.И., Горбунова И.Ю., Кандырин Л.Б., Сирота А.Г., Шерышев М.А. Физические и химические процессы при переработке полимеров**.** М.: Научные основы и технологии. 2013.-402с.
3. Н.Миллс Конструкционные пластики – микроконструктора, характеристики, применения. Пер. с англ.: Учебно-справочное руководство / Н. Миллс – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 512 с. ISBN 978-5-91559-047-1
4. Баженов С.Л., Берлин А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы: Научное издание / Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
5. Переработка пластмасс/ Шварц о.,Эбелинг Ф.-В., Фурт Б.; под общ. Ред. Паниматченко.- СПб.: Профессия. 2005.- 320с.
6. Производство изделий из полимерных материалов. Учеб. пособие/ Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д. – СПб.: Профессия, 2004.- 464с.
7. Михайлин Ю.А.Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов**.** М.:Научные основы и технологии, 2011.-382с.
8. Технология и производство химических волокон [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко, Н.А. Кейбал, Т.В. Крекалева, М.П. Спиридонова, О.В. Головешкина; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учебные пособия : сб. Вып. 1 (№ ГР 0321002598 / ФГУП НТЦ "Информрегистр"). - Волгоград, 2010. - Формат pdf. - 63 с.
9. Кржижановский В.К. Пластмассовые детали технических устройств М.: Научные основы и технологии, 2013 – 386с.
10. Андриянова Г.П.. Полякова К.А., Матвеев Ю.С. Технология переработки пластических масс и эластомеров в производстве полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. Учебник. М.: Колосс, 2008. – 367с.
11. Крыжановский В. Технические свойства пластмасс. ЦОП Профессия,2014.- 386с.
12. Микитаев А.К., Козлов, Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты. – М.: Наука. 2010. – 278с.
13. Новопольцева О.М. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности. Часть 1. : учеб. пособ. / О.М. Новопольцева, В.Ф. Каблов, М. Я. Логвинова ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – 194 с.
14. Новопольцева О.М. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности. Часть 2. : учеб. пособ. / О.М. Новопольцева, В.Ф. Каблов; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. –

Волгоград, 2017. – 210 с.

15. Каблов В.Ф. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и ре-зинотехнической промышленности : учеб. пособ.(гриф). Доп. УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 321 с.

16. Ваниев М.А., Сидоренко Н.В., Демидов Д.В., Соловьева Ю.В. Каучуки для изготовления резинотехнических изделий с повышенным ресурсом работоспособности. Учебное пособие. – Волгоград, ИУНЛ ВолгГТУ 2013.-72с.

17. Технология резины: Рецептуростроение и испытания/Под ред. Дика Дж. С. – Спб: Научные основы и технологии, 2010.-620с.

18. Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф.. Каучук и резина. Наука и технология. Монография. Пер.с англ.: «Интеллект», г. Москва, 2011.-768с.

19. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности. Казан. Гос. Технол. Ун-т.-Казань: КГТУ,2010. -506с.

20. А.М. Пичугин. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. Научное из-дание-Москва, 2008.-383 с.

21. Куперман Ф.Е. Новые каучуки для шин.- М.: НТЦ «НИИШП», 2005. - 329с.

22. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы переработки, применение.- М.: «НИФ РИАС» , 2007. -384с.

23. Махлис Ф.А. Терминологический справочник по резине / Ф.А. Махлис, Д.Л. Фе-дюкин. – М.: Химия. 1989. – 400 с.

24. Федюкин Д.Л.,Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. – М.:Химия, 1985. 240с.

25. Каблов В.Ф., Кейбал, Н.А., Новопольцева, О.М. Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами: монография //ВПИ (фили-ал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. – 203 с.

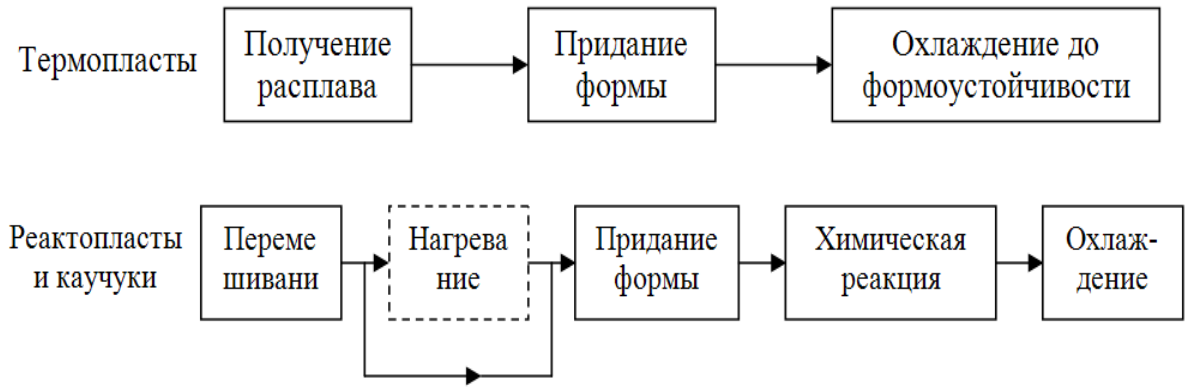
26. Каблов, В.Ф. Огнетеплозащитные эластомерные композиции и покрытия на их основе: учебное пособие / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, О.М. Новопольцева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. –87 с.

27. Агаянц И.М. Поваренная книга резинщика. М: Гелиопринт. 2009. – 120 с

ГЛАВА 4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ.

4.1 ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

В этой главе рассмотрены основные технологические процессы переработки полимеров, показана их связь с формой и конструкцией изделий, а также с экономическими аспектами производства. Подробные детали некоторых процессов приведены в специализированной литературе. Большинство процессов переработки термопластов включает три стадии (рис. 4.1). Первая стадия состоит в нагреве материала до состояния расплава при сравнительно не высокой температуре. При этом рассматриваются скорость и виды теплопередачи, выясняется роль шнека экструдера в этих процессах. На второй стадии происходит изменение состояния расплава. Высоковязкие расплавы полимеров, в отличие от металлов, являются неньютоновскими жидкостями, что способствует образованию пузырьков газа. Важность исследования течения расплава обусловлена связью производительности процесса переработки с прикладываемым давлением. На третьей стадии происходит охлаждение готового изделия в форме; низкая теплопроводность полимера влияет на конструкцию изделия и на производительность процесса переработки. В следующей главе обсуждается связь процессов переработки с микроструктурой изделий.



Рисонок 4.1 – Блок-схема стадий переработки термопластов, реактопластов и каучуков

Переработка реактопластов включает дополнительную стадию полимеризации и/или химической сшивки. Исходные материалы для литья реактопластов под давлением являются низковязкими, поэтому легко перемешиваются и впрыскиваются в форму.

4.2 ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИМЕРОВ

4.2.1 МЕХАНИЗМ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ

Основные процессы теплопередачи, которые встречаются в процессе переработки полимеров, – это теплопроводность, конвекция и разогрев вследствие вязкого трения. Тепловое излучение играет существенную роль только при термоформовании. Толщина большинства изделий меньше их ширины, и поэтому при анализе можно рассматривать одномерный поток тепла (рис. 4.2). Поток направлен вдоль оси x перпендикулярно поверхности изделия; планарные изотермы располагаются перпендикулярно оси X. Поток тепла Q проходит через площадь перпендикулярную изотермической поверхности.

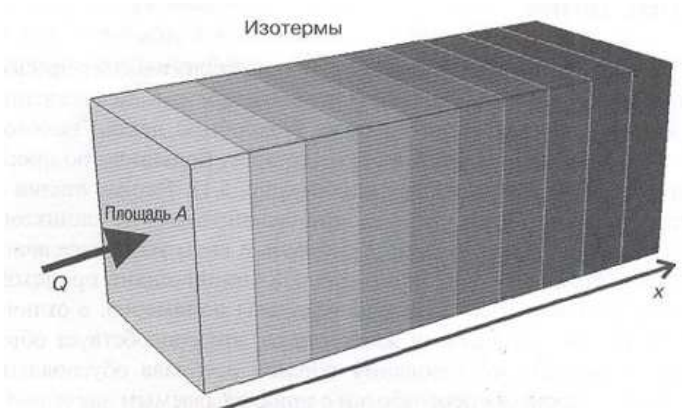


Рисунок 4.2 – Изотермы при стационарном одномерном тепловом потоке через поверхность А полимера при излучении, конвекции или передаче тепла от металла

4.2.2 ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

При стационарной теплопроводности поток тепла Q(W) пропорционален градиенту dT/dx

$$Q = -kA\frac{dT}{dx}$$

Для полимеров коэффициент теплопроводности А равен примерно 0,2 Вт/м - К. Это намного меньше, чем аналогичный коэффициент для стали (50 Вт/м - К), что обусловлено отсутствием свободных электронов в полимерах и слабым взаимодействием между полимерными цепями. Стационарный теплообмен, например, происходит через изолированную пенопластом стенку бытового холодильника; при этом температура в каждой точке пенопласта остается постоянной.

Нестационарный теплообмен встречается при переработке полимеров. Для описания процесса одномерного нестационарного теплообмена, важен коэффициент температуропроводности α.

Этот показатель определяется как

$$\alpha^2 = k/\rho c_P,$$

т. е. представляет собой сочетание коэффициента теплопроводности k плотности ρ и удельной теплоемкости c_P. Для большинства расплавов полимеров α^2 равно приблизительно 0,) 0.1 мм^2/с (рис. 4.3).

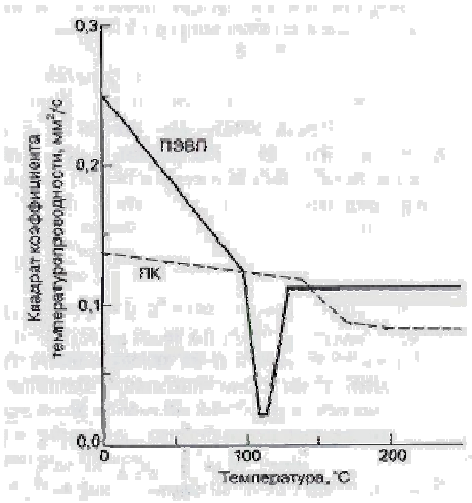


Рисунок 4.3 – Изменение коэффициента температуропроводности с ростом температуры для аморфного поликарбоната и частично – кристаллического ПЭВП

Типичные условия при плавлении ПЭНП в экструдере следующие: температура внутренней стенки T_0= 220 °С, начальная температура полимера $T_п$ = 20 °С, полное плавление материала происходит при температуре Т= 120°С. При времени контакта t положение фронта расплава определяется расстоянием x_m от стенки экструдера

$$x_m \approx \sqrt{\alpha t}$$

отсюда при α = 0, 1 мм^2/с толщина слоя расплава (в миллиметрах) связана со временем / следующим образом:

$$x_m \approx 0.3\sqrt{t}$$

Данное выражение характеризует плавление в экструдере и в условиях контактной сварки, но применяется, когда x_m намного меньше толщины слоя. Таким образом, теплопередачи только за счет теплопроводности недостаточно для плавления толстых слоев полимеров. Например, для плавления поверхностного слоя полимера толщиной 3 мм требуется 100 с.

На стадии охлаждения при переработке полимеров изделие должно полностью застыть до удаления из формы. При охлаждении изделия с двух сторон, например при литье под давлением, процесс происходит быстрее, чем при получении изделия с той же толщиной методом экструзии, при формовании с раздувом и термоформовании, где одна сторона фактически термоизолирована. Профили температур приводится с учетом числа Фурье, а безразмерное время описывается уравнением как

$$F_0 = \frac{\alpha t}{L^2},$$

где t – время охлаждения; L – половина толщины при литье под давлением или полная толщина при формовании с раздувом. Изделие полностью затвердевает, когда F_0= 0,3, так, если α^2= 0.1, то время затвердевания (в секундах) определяется как

$$t_s \cong 0.3\frac{L^2}{\alpha} \cong 3L^2,$$

где L измеряется в миллиметрах. Для обеспечения высокой производительности формования необходимо выдерживать минимальную толщину изделия.

В действительности α не является постоянной величиной. На рисунке 4.3 показано, что для аморфного поликарбоната при изменении физического состояния полимера от расплава до аморфного значение α^2 увеличивается. Для частично-кристаллического полиэтилена при охлаждении в температурном интервале кристаллизации α^2 имеет очень низкое значение вследствие высокой удельной теплоемкости. При решении задачи нестационарной проводимости нужно применять компьютерный расчет с учетом зависимости диффузии от температуры.

4.2.3 КОНВЕКЦИЯ

Конвекционное охлаждение происходит в воздушной или водной среде, плотность которой при нагревании уменьшается, и подвижность нагретой жидкости обеспечивает ее подъем в вертикальном направлении. Однако в высоковязких расплавах полимеров конвекционные потоки не наблюдаются. Конвекционное охлаждение может встречаться в жидкой или газообразной среде над поверхностью полимера. Тепловой поток через границу раздела полимер/ жидкость описывается формулой, похожей на закон Фика:

$$Q = hA(T_s - T_0),$$

где h – коэффициент теплопередачи; T_s – температура поверхности полимера; T_0 – температура окружающей среды. Коэффициент теплопередачи в некоторой степени зависит от размера, формы и положения образца. Примерные значения коэффициента теплопередачи для различных охлаждающих сред приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1 – Коэффициент теплопередачи

Среда	Коэффициент теплопередачи
Неподвижный воздух	10
Воздух при скорости 5м $с^{-1}$	50
Вода при 5 ^{0}C	1000
Брызги воды	1500

Известен охлаждающий эффект совместного воздействия ветра и дождя на открытую кожу, и это сочетание в прогнозах погоды определяется как дополнительный фактор охлаждения. В таблице показана эффективность охлаждения поверхности экструдированных труб за счет распыления воды. Таким образом, скорость охлаждения трубы определяется коэффициентом теплопроводности полимера. Можно считать, что поверхность расплава находится при постоянной температуре, и для расчета скорости охлаждения можно использовать анализ, представленный выше.

4.2.4 ЧИСЛО БИО

При охлаждении одной стороны полимерного листа толщиной L посредством конвекции необходимо знать величину градиента температуры в полимере при охлаждении. Его можно рассчитать при помощи безразмерного параметра, называемого иногда числом Био и определяемого следующим образом:

$$B = \frac{hL}{k}$$

Если B ≥ 1, это свидетельствует о значительном градиенте температуры, а при B ≤ 1 градиента нет. Для пленки полимера толщиной >1 мм, охлаждаемой водой или посредством контакта со стальным листом, B ≥1. При B > 10 можно считать, что температура поверхности полимера практически мгновенно снижается до температуры охлаждающей среды. Для изделия, получаемого формованием раздувом и имеющего толщину L = 0,002 м, охлаждаемого снаружи неподвижным воздухом, значение B= 2. Если нижний конец изделия остывает до смыкания формы в течение 150 с, то градиент температуры через стенку можно не учитывать и рассчитывать среднюю величину снижения температуры на поверхности изделия.

4.2.5 ИЗЛУЧЕНИЕ

В процессе термоформования температура керамического или металлического нагревателя обычно составляет около 400 °С (673 К). Излучающий нагреватель можно считать черным телом с абсолютной температурой Т, для которого тепловой поток излучения на площади А равно

$$Q=A\sigma T^4$$

4.3 ТИПЫ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Реологическое поведение полимеров определяется не только температурой, но и природой полимера, его молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением, а также величинами напряжения и скорости сдвига.

Известно множество разнообразных уравнений состояния полиме-

ров, каждое из которых содержит некоторое число эмпирических параметров. Любое реологическое уравнение является некоторой идеализацией, упрощением структуры исследуемого вещества. Поэтому любая их классификация будет в известной мере произвольной. Наиболее простой является классификация Доджа, группирующая неньютоновские жидкости в зависимости от характера кривой течения (рис 4.4) по трем основным видам [22]:

– вязкие жидкости, для которых скорости сдвига зависят только от приложенных сдвиговых напряжений;

– жидкости, реологические характеристики которых зависят не только от напряжений, но и от времени действия этих напряжений;

– вязкоупругие жидкости, проявляющие одновременно как сдвиговую вязкость, так и высокую эластичность.

На рис. 4.4 приведены кривые течения жидкостей, относящихся к различным видам [6].

К первой группе можно отнести следующие системы:

– **Вязкопластические тела** (тела Бингама). Кривая течения таких жидкостей отсекает на оси напряжения некоторый отрезок τ_y, называемый **пределом текучести**, который характеризует пластические свойства вещества. Поведение вязкопластических материалов объясняется тем, что в состоянии покоя они имеют пространственную структуру, не разрушающуюся при напряжениях, не превосходящих предел текучести. Превышение значения τ_y приводит к полному разрушению структуры и система может вести себя как обычная ньютоновская жидкость. Вязкость таких систем описывается уравнением:

$$\eta = \frac{\tau - \tau_y}{\dot{\gamma}}$$

К этой группе можно отнести, например, масляные краски, буровые растворы, зубную пасту и др.

– **Аномально-вязкие системы** с нелинейной кривой течения проходящей через начало координат.

Возможны два типа аномально-вязких жидкостей: псевдопластичные, для которых $\partial^2\tau / \partial\dot{\gamma}^2 > 0$, и **дилатантные**, для которых $\partial^2\tau / \partial\dot{\gamma}^2 < 0$ [6]. Явление дилатансии заключается в возрастании вязкости системы при увеличении $\dot{\gamma}$.

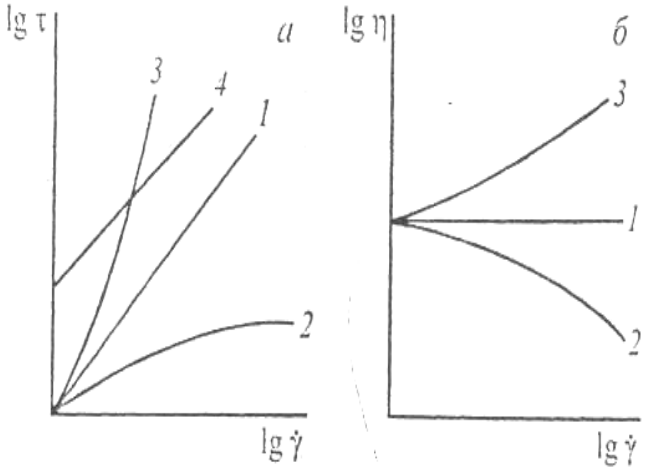


Рисунок 4.4 – Кривые течения (а) и зависимость вязкости от скорости сдвига (б) для различных по реологическому проведению жидкостей: 1 – ньютоновская; 2 – псевдопластичная; 3 – дилатантная; 4 – бингамовская

Этот эффект типичен для полимерных систем, содержащих большое количество твердых наполнителей. Повышение вязкости по мере увеличения деформации наблюдается также в переходных (неустановившихся) режимах сдвигового течения и при растяжении полимерных струй. В этих случаях увеличение вязкости обусловлено, по крайней мере, двумя причинами – разворачиванием молекулярных клубков и их деформацией, т.е. ориентационным эффектом.

Характеристикой поведения псевдопластических жидкостей служит так называемая **кажущаяся вязкость** $\eta = \tau / \dot{\gamma}$. Для псевдопластических жидкостей кажущаяся вязкость будет постоянно убывать с возрастанием скорости сдвига (например, для расплавов термопластов, растворов целлюлозы и др. ВМС), а вязкость для дилатантных жидкостей (например, для суспензий с большим содержанием твердой фазы) будет возрастать. Кривая течения таких систем в координатах $\lg\tau - \lg\dot{\gamma}$ зачастую оказывается прямой линией с тангенсом угла наклона либо меньше единицы (псевдопластические жидкости), либо больше единицы (дилатантные жидкости). Для описания этих жидкостей в инженерных расчетах используют эмпирическую зависимость в виде степенного закона Оствальда-де-Вила:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^{n}$$

где k и n – реологические константы для данной жидкости: индекс k характеризует меру консистенции; n – характеризует степень неньютоновского поведения жидкости.

Псевдопластики это системы, для которых характерно постепенное уменьшение эффективной вязкости с увеличением скорости сдвига (рис. 4.3). К ним относятся расплавы и растворы полимеров, каучуки и резино-

вые смеси.

Эти уравнения применимы для описания кривых течения резиновых смесей в условиях установившегося течения и достаточно узком диапазоне $\dot{\gamma}$- один – три десятичных порядка [1].

Индекс консистенций К в уравнении Оствальда-де-Вила соответствует ньютоновской вязкости (при n=1 или $\dot{\gamma}$-1) и весьма заметно изменяется в зависимости от условий деформирования, температуры и состава резиновой смеси [8, 26].

Индекс течения n отражает степень отклонения характера течения материала от ньютоновского, т.е. является количественной мерой аномалии вязкости. Индекс течения является важнейшим реологическим показателем и входит в большинство уравнений, используемых в инженерных расчетах процессов переработки полимеров.

Ко второй группе неньютоновских жидкостей относятся вещества, кажущаяся вязкость которых определяется не только скоростью, но и продолжительностью сдвига. Такие жидкости подразделяются на два класса: **тиксотропные** и **реопектические**.

Тиксотропия – это протекающее во времени обратимое изменение реологических свойств материала, возникающее в результате внешнего воздействия. Термин «тиксотропия» был предложен Г.Фрейндлихом и означает «изменяющийся от соприкосновения».

Обычно тиксотропия проявляется как понижение вязкости при течении с постоянной скоростью и ее восстановление после прекращения течения. Тиксотропия является одной из причин проявления аномалии вязкости – зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига. Тиксотропными явлениями обусловлена зависимость максимального напряжения в предстационарной стадии вязкого течения растворов и расплавов полимеров от продолжительности «отдыха» ненагруженного материала. Тиксотропию в полимерах можно рассматривать как одну из форм релаксационных процессов. В ненаполненных полимерах тиксотропия обусловлена изменением надмолекулярной структуры, а также формы макромолекул при деформировании и их восстановлении при «отдыхе» [19].

В наполненных системах тиксотропия обусловлена, кроме того, разрушением и восстановлением физических контактов между частицами наполнителя, образующих пространственную структуру [8, 10].

При теоретическом описании тиксотропии обычно определяют аналитические зависимости эффективной вязкости от времени нагружения или скорости сдвига [2, 11-15].

При течении тиксотропного материала происходит обратимое разрушение структуры до динамического равновесия, а кажущаяся вязкость уменьшается со временем.

В отличие от тиксотропных **реопектические** жидкости с увеличением скорости сдвига постоянно структурируются, т.е. их вязкость возраста-

ет. Как правило, свойство реопексии обнаруживается при небольших скоростях сдвига.

Третью группу неньютоновских жидкостей составляют вязкоупругие тела, отличительной особенностью которых является одновременное развитие при течении упругой высокоэластической и пластической деформации (например, растворы и расплавы каучуков).

Вязкоупругая жидкость не может быть охарактеризована простым реологическим соотношением $\dot{\gamma} = f(\tau)$, а для описания явлений вязкоупругости, возникающих при простом сдвиговом течении, применяют два типа уравнений. Первые называются уравнением скоростного (дифференциального) типа, поскольку они содержат временные производные напряжения и деформации. Применение таких уравнений правомерно в тех случаях, когда временные производные удовлетворяют принципу материальной объективности. Ко второму типу относятся интегральные уравнения, являющиеся интегральными разложениями функционала для простой жидкости.

Общее выражение уравнения дифференциального типа имеет вид:

$$(1 + \sum_{m=1}^{M} a_m D^m)\tau_{ij} = 2\eta_0 (1 + \sum_{n=1}^{N} b_n D^n)\dot{\gamma}_{ij},$$

где a_m, b_n - постоянные; τ_{ij}, γ_{ij} -компоненты тензора напряжения и скорости сдвига. Оператор D представляет собой некоторый нелинейный оператор, предложенный для описания поведения упруговязких жидкостей.

Преимуществом интегральных уравнений является то, что они дают явные выражения для напряжения. Если известна предыстория деформации, то интегральное выражение имеет вид:

$$\textit{напряжение} = \int_{\infty}^{t} (\textit{релаксационная функция}) \cdot (\textit{история деформации})$$

Решение подобных уравнений для реальных жидкостей представляет большие трудности. Появляющиеся в уравнении константы определяются экспериментальным путем. Справедливость уравнения устанавливается проверкой их способности правильно описывать характеристики реального материала в широкой области изменения переменных [22].

4.4 МЕХАНИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПОЛИМЕРОВ

Зависимость между напряжением, деформацией и временем может быть описана линейным дифференциальным уравнениями с постоянными коэффициентами вида

$$a_0\sigma + a_1\frac{d\sigma}{dt} + \cdots + a_m\frac{d^m\sigma}{dt^m} = b_0\gamma + b_1\frac{d\gamma}{dt} + \cdots + b_n\frac{d^n\gamma}{dt^n},$$

где a_0, …, a_m,b_0,…b_n – постоянные коэффициенты, определяющие

механические свойства изучаемого материала; напряжение σ и деформация γ – функции времени t.

Задача экспериментатора заключается в том, чтобы по заданной входной функции (например, напряжению) и экспериментально определенной выходной функции (в данном случае деформации) найти коэффициенты в уравнении (1.38). При этом теоретическая зависимость должна достаточно хорошо описывать экспериментальную зависимость «напряжение – деформация – время».

По дифференциальным уравнениям трудно представить особенности механического поведения материала. Для наглядного описания механического поведения используются модели, однако модели с малым числом элементов не могут достаточно хорошо описать реальное поведение эластомеров. Метод механической аналогии основан на том, что поведение простых механических моделей описывается дифференциальным уравнением вида.

В качестве идеально упругого элемента такой модели можно рассматривать стальную пружину, которая при деформации полностью подчиняется закону Гука $\sigma = E \cdot \varepsilon_{упр.}$, где E – модуль упругости, Па. Упругая деформация такой пружины мгновенна и не зависит от времени, т.е. при приложении нагрузки, вызывающей в пружине напряжение σ, мгновенно возникает деформация ε, которая также мгновенно исчезает при снятии нагрузки (рис.4.5,а).

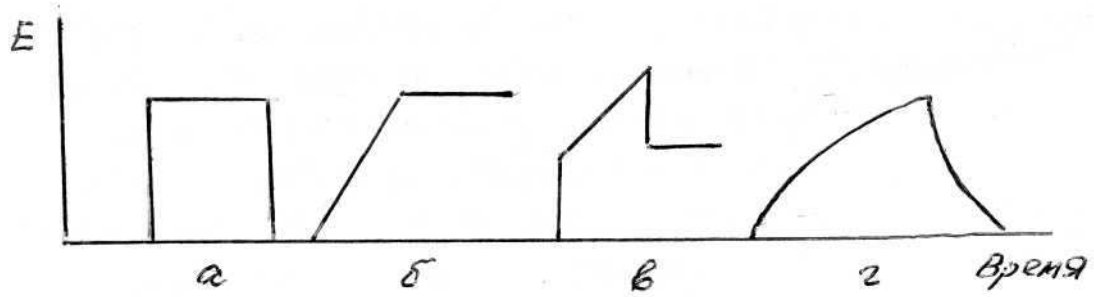


Рисунок 4.5 – Развитие деформации во времени при действии постоянного напряжения для моделей элементов структуры: *а* – идеальная пружина; *б* – идеально вязкая ньютоновская жидкость (поршень, свободно перемещающийся в цилиндре); *в* – последовательное соединение пружины и поршня (модель Максвелла); *г* – параллельное соединение пружины и поршня (модель Кельвина – Фойгта)

Идеально вязким элементом является поршень, свободно движущийся в цилиндре с вязкой жидкостью (демпфер). Его поведение подчиняется закону Ньютона, согласно которому в процессе деформации при приложении напряжения σ увеличивается скорость движения жидкости: $\sigma = \eta \cdot \upsilon$, где υ – скорость деформирования вязкой жидкости, т.е.. $\upsilon = d\varepsilon_{вязк.}/dt$, а η – вязкость жидкости. Деформация линейно растет со временем действия силы и не исчезает после прекращения действия силы (рис. 4.5, б), т.е. деформация полностью необратима.

$$d\varepsilon_{вязк.}/dt = \frac{\sigma}{\eta} \quad \text{или} \quad \sigma = \eta\frac{d\gamma}{dt}$$

Сочетание этих двух простейших элементов могут с различной степенью точности моделировать вязкоупругие свойства полимерных тел.

Модель Максвелла. Модель состоит из пружины и демпфера, соединенных последовательно. При последовательном соединении деформации элементов складываются, а общее напряжение равняется напряжению на каждом элементе:

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2,\ \sigma = \sigma_1 = \sigma_2$$

Дифференцируя уравнения Гука $\sigma = E \cdot \gamma$ по t и складывая его с уравнением (1.38), получим уравнение модели Максвелла.

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{E}\ \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta}\sigma$$

Рассмотрим поведение модели Максвелла при различных видах деформирования.

а) **Постоянная деформация**. Пусть в начальный момент времени (t=0) задана мгновенная деформация γ_0, которая затем остается постоянной. Тогда $\frac{d\gamma}{dt} = 0$ и уравнение принимает вид

$$0 = \frac{1}{E}\ \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta}\sigma$$

Преобразуем его в уравнение

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E}{\eta}dt,$$

Решение, которого будет иметь вид

$$\sigma = c \cdot e^{-\frac{E\cdot t}{\eta}}$$

где *c* – произвольная постоянная, которая находится по начальному условию при t=0. Подставляя в уравнение t=0, получим

$$\sigma(0) = c,\ \text{т.е..}\ c = \sigma_0$$

окончательно

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \ell^{-\frac{1}{\theta}}$$

где $\theta = \frac{\eta}{E}$ - время релаксации, с.

Таким образом, при γ = const напряжение монотонно убывает от начальной величины σ_0, стремясь к нулю при $t \to \infty$. При $t=0 \leftarrow \theta$ (рис. 1.14)

$$\sigma = \sigma_0/e$$

т.е.. начальное напряжение уменьшается в «*e*» раз.

б) **Постоянное напряжение**. Пусть в начальный момент времени

(t=0) приложено напряжение σ_0, которое остается постоянным. Уравнение (1.41) при этом принимает вид:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta}$$

Интегрируя это уравнение получим

$$\gamma = \frac{\sigma_0}{\eta} t + c$$

Принимая t=0, находим произвольную постоянную *c*:

$$c = \gamma_0.$$

Тогда

$$\gamma = \frac{\sigma_0}{\eta} t + \gamma_0$$

Как видно из уравнения, модель Максвелла обладает мгновенной деформацией и вязким течением, но не имеет запаздывающей (упругой) деформации.

Модель Кельвина-Фойгта. Модель, состоящая из пружины и демпфера, соединенных параллельно, называется моделью Кельвина-Фойгта. При параллельном соединении элементов выполняется следующее условие:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2, \gamma = \gamma_1 = \gamma_2$$

Сложив уравнения закона Гука ($\sigma=E\cdot\gamma$) и уравнение получим уравнение Кельвина-Фойгта:

$$\sigma = E \cdot \gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

Рассмотрим поведение модели Кельвина-Фойгта при основных видах деформирования.

а) **Постоянное напряжение**. Пусть в начальный момент времени (t=0) задано напряжение σ_0, которое остается постоянным. Тогда:

$$\sigma_0 = E \cdot \gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\gamma = \frac{\sigma_0}{E} + e^{-\frac{E}{\eta}t} \cdot c$$

Произвольную постоянную ***c*** определяют по начальному условию t=0. При этом напряжении σ_0 не может вызвать мгновенную деформацию модели Кельвина-Фойгта, так как демпфер, соединенный параллельно с пружиной, не дает ей мгновенно деформироваться. Отсюда получаем начальное условие: $\gamma(0)=0$. Использовав его при t=0, найдем значение постоянной *c*:

$$c = -\frac{\sigma_0}{E}$$

Тогда уравнение (1.54) имеет вид

$$\gamma = \frac{\sigma_0}{E}(1 - e^{-t/\lambda})$$

или

$$\gamma = \gamma_\infty (1 - e^{-t/\lambda})$$

где $\lambda = \eta / E$ - время запаздывания *c*;

$\gamma_\infty = \frac{\sigma_0}{E}$ - предельная гуковская деформация, к которой асимптотически стремится деформация при t→∞ (рис. 4.6).

Постоянная деформация для модели Кельвина-Фойгта невозможна, поскольку эта модель не допускает мгновенной деформации.

Обобщенная модель Максвелла-Кельвина-Фойгта. Основная особенность эластомеров заключается в том, что в них развиваются все три вида деформации: упругая (Гуковская) деформация $\gamma_{уп.}$; высокоэластическая (запаздывающая) деформация $\gamma_{в.эл.}$ и пластическая (вязкотекучая) деформация $\gamma_{пл.}$

$$\gamma = \gamma_{уп.} + \gamma_{в.эл.} + \gamma_{пл.}$$

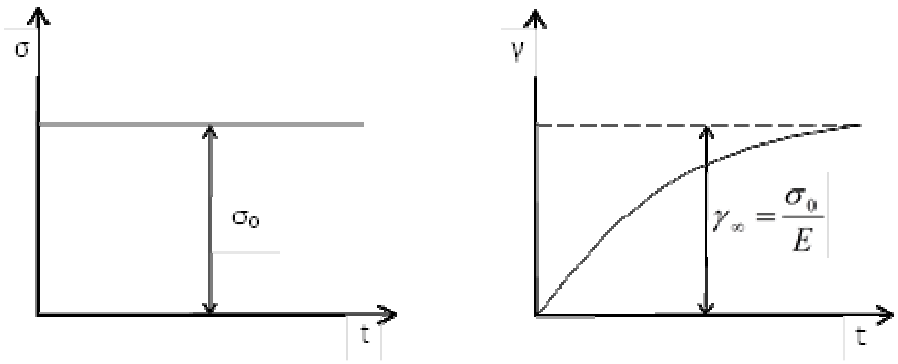


Рисунок 4.6 – Зависимость деформации от времени. Кривые ползучести деформации.

Для моделирования поведения макромолекул эластомеров применяют обобщенную модель Максвелла-Кельвина-Фойгта. В этом случае общая деформация при постоянном напряжении:

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{\sigma_0}{\eta_1} \cdot t + \gamma_\infty (1 - e^{-t/\lambda}),$$

или

$$\gamma = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{\eta_1} \cdot t + \frac{\sigma_0}{E_2}(1 - e^{-t/\lambda}).$$

Зависимость деформации от времени для обобщенной модели Максвелла-Кельвина-Фойгта показана на рис. 4.7.

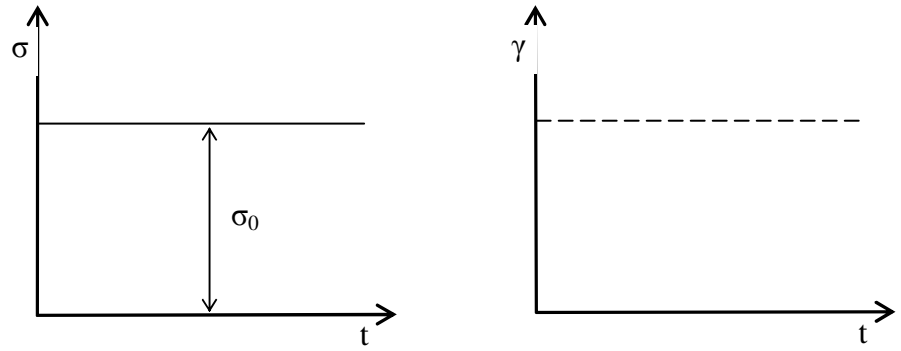


Рис. 4.7 – Зависимость деформации от времени при постоянном напряжении

4.5 ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВА ТЕРМОПЛАСТОВ

Течение жидкости бывает двух видов: ламинарное, когда линии течения жидкости представляют собой гладкие кривые и течение является стационарным во времени; и турбулентное, когда линии течения соответствуют непредсказуемым вихревым траекториям, причем характер течения изменяется со временем. Переход от одного режима течения к другому характеризуется критическим значением числа Рейнольдса, определяемого как произведение скорости течения расплава и диаметра канала, разделенное на кинематическую вязкость жидкости. Высокая вязкость расплава термопластов является причиной низкой скорости ламинарного течения с низким значением числа Рейнольдса. Мы будем считать течение стационарным без учета стадий начала и окончания впрыска, когда процесс ускоряется или замедляется. В условиях РИМ-технологии турбулентный режим течения низковязких компонентов в смесительной головке обеспечивает хорошее перемешивание.

4.5.1 СДВИГОВОЕ ТЕЧЕНИЕ

При простом сдвиговом течении линии течения являются параллельными. Скорость вдоль каждой линии течения остается постоянной, а градиент скорости направлен под прямым углом к потоку. Если ось x направлена вдоль линии течения, а ось y - в направлении наибольшего градиента скорости, то скорость сдвига определяется как

$$\gamma \equiv \frac{\partial V_x}{\partial y},$$

где V_x — компонента скорости вдоль линии потока.

Расплавы полимеров имеют высокую адгезию к металлам, и поэтому на границе раздела полимера с металлом проскальзывание не происходит. Когда слои расплава двигаются вдоль поверхности металла параллельно друг другу со скоростью V, то причиной сдвигового течения с постоянным значением скорости сдвига является гидравлическое торможение.

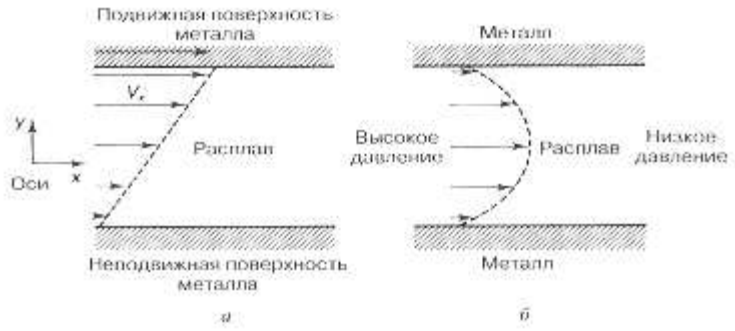


Рисунок 4.8 – Поле скоростей при сдвиговом течении, вызванном гидравлическим торможением (а) и напорным потоком (б)

На границе раздела скорости расплава полимера и поверхности металла равны (и составляют 0 на неподвижной поверхности и V_m на движущейся поверхности). Скорость сдвига при этом определяется как

$$\gamma = \frac{V_m}{h},$$

где h – величина зазора между поверхностями. Это выражение не зависит от того, подчиняется ли течение расплава закону Ньютона (см. ниже). В экструдере наблюдается гидродинамическое торможение потока в результате вращения шнека.

Напорное течение – это сдвиговое течение между неподвижными границами металла вследствие градиента давления в расплаве. Давление p падает вдоль линий потока, которые перпендикулярны изобарам. Для прямоугольного, круглого и кольцеобразного сечения напряжение сдвига г изменяется линейно поперек канала, а скорость имеет максимальное значение в центре. Закон ньютоновского течения имеет вид

$$T = \eta\gamma,$$

где константа η – сдвиговая вязкость. Расплавы полимеров подчиняются этому закону только при очень низких скоростях сдвига. Более реальным приближением является степенной закон течения

$$\tau = k\gamma_a^n,$$

где k и n – константы; γ_a – кажущаяся скорость сдвига. Обычно определяется эффективная сдвиговая вязкость

$$\eta_a = \frac{\tau}{\gamma_a},$$

Эта характеристика не является постоянной и зависит от скорости сдвига. При уменьшении скорости сдвига вязкость стремится к значению η_0.

В большинстве случаев сдвиговое течение представляет собой комбинацию гидродинамического торможения и напорного течения.

4.5.2 ПРОДОЛЬНОЕ ТЕЧЕНИЕ

При продольном течении может происходить либо повышение скорости (например, при формовании волокон из расплава), либо ее снижение (при радиальном течении расплава от литника при литье под давлением) вдоль линий потока, но при этом отсутствует градиент скорости в перпендикулярном направлении. На рис. 4.9 показано формование волокна из расплава, когда скорость V_x возрастает при увеличении расстояния x от фильеры в результате действия растягивающего напряжения σ_x вдоль волокна.

Скорость удлинения определяется как

$$e_x \equiv \frac{\partial V_x}{\partial x},$$

а вязкость при растяжении как

$$\eta_T \equiv \frac{\sigma_x}{e_x}$$

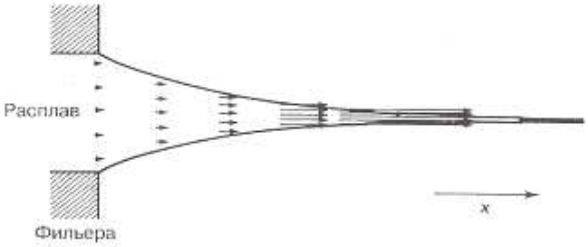


Рисунок 4.9 – Поле скоростей течения при растяжении волокна в процессе его формирования

В результате уменьшения поперечного сечения волокна с ростом x растягивающее напряжение возрастает. Если расплав не охлаждается и вязкость при растяжении не зависит от скорости деформации, то напряжение возрастает экспоненциально. Скорость деформации определяется как

$$\frac{V_x}{V_0} = \exp\left(\frac{\sigma_{x0} x}{\eta_T V_0}\right),$$

где σ_{x0} – растягивающее напряжение; V_0 – средняя скорость расплава на выходе из фильеры.

В результате теплообмена с окружающей средой температура расплава уменьшается, что является причиной увеличения вязкости при растяжении, которая в свою очередь ограничивает скорость формования волокна. В результате кристаллизации полимера происходит дальнейшее затруднение течения.

Когда при литье под давлением расплав поступает в полость формы постоянной толщины через центральный литник, характер течения является радиальным (рис. 4.10).

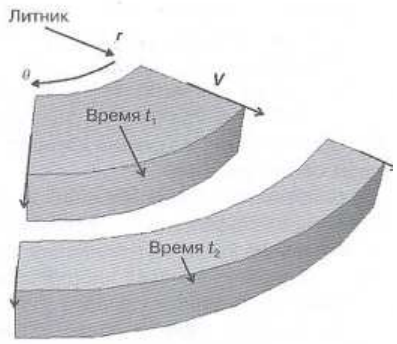


Рисунок 4.10 – Радиальное течение из литника с положением блоков расплава при двух временах

Радиальная составляющая скорости V_r обратно пропорциональна радиальному расстоянию, а тангенциальная компонента скорости V_θ равна 0. В соответствии с уравнением величина радиальной деформации растяжения является отрицательной, уменьшаясь с ростом радиального расстояния. Расплав имеет постоянный объем, и таким образом, суммарная скорость деформации в направлениях r, θ и z равна 0. Поскольку скорость деформации в направлении оси z, нормальной к стенке формы, равна нулю, то скорость в кольцевом направлении является положительной величиной. Для идеально вязких жидкостей в направлении оси r присутствует постоянный отрицательный градиент давления. Однако упругие напряжения в расплаве вносят в градиент давления и непостоянную составляющую.

4.5.3 ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Много исследовалась связь реологического поведения расплава с его молекулярной структурой. Для объяснения влияния молекулярной массы на сдвиговую вязкость специалисты по физической химии полимеров учитывали режимы колебаний коротких цепей макромолекул; математики пытались объяснить неньютоновское поведение и упругие свойства расплавов полимеров существованием зацеплений между молекулами, а физики для той же цели применяли модель рептации (змеевидного движения) сегментов полимерных цепей. Однако ни один из этих подходов не был полностью удачным.

Качественное объяснение изменения кажущейся вязкости с изменением скорости деформации сдвига заключается в том, что сдвиговая вязкость при скорости сдвига, близкой к нулю, определяется зацеплением макромолекул. Вязкость увеличивается с ростом молекулярной массы полимера, потому что каждая молекула зацеплена с большим количеством соседних макромолекул. Под действием больших напряжений в процессе переработки расплава сегменты макромолекул вытягиваются между точками зацепления. Поэтому среднее значение вектора r, направленного из одного конца макромолекулы в другой, становится больше равновесного

значения r_0. При сдвиговом течении удлинение макромолекулы является причиной падения эффективной вязкости благодаря уменьшению количества зацеплений макромолекул или в результате сокращения времени, в течение которого они взаимодействуют, или под воздействием обоих факторов.

Для объяснения влияния молекулярной массы на поведение расплавов при течении сначала рассмотрим течение сдвиговое течение полиэтилена, в котором все молекулы имеют одинаковую молекулярную массу M. На рисунке 4.11 в двойных логарифмических координатах показана зависимость сдвигового напряжения τ от скорости сдвига γ.

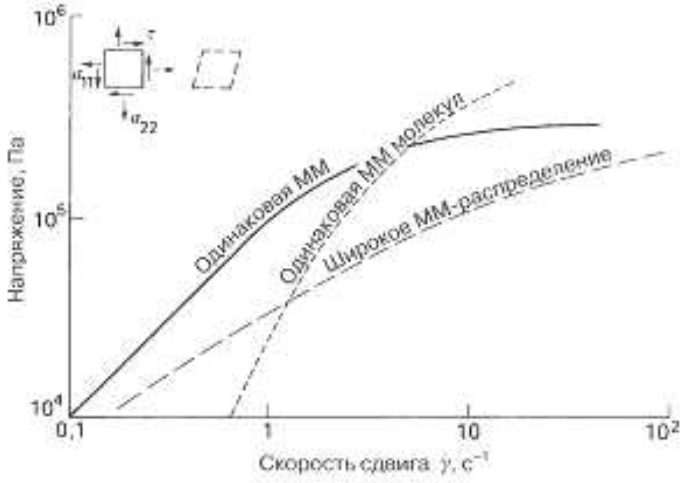


Рисунок 4.11 – Зависимость сдвигового напряжения от скорости сдвига для полиэтилена с одинаковой и полидисперсной молекулярной массой молекул. Кривые построены в двойных логарифмических кривых. Показана разница нормальных напряжений для монодисперсного ПЭ

При малых скоростях сдвига γ сдвиговое напряжение τ пропорционально γ упругая составляющая напряжения незначительна. В области ньютоновского течения молекулы полимера имеют равновесную форму гауссовского клубка, показанного на рисунке.

Упругие эффекты в расплавах полимеров связаны с деформацией клубка макромолекулы, как показано на рисунке. Такие эффекты включают разбухание экструдата, выражающееся в увеличении диаметра при выходе расплава из формующего отверстия, и нестабильность течения, связанную с нарушением сплошности расплава (что приводит к шероховатости поверхности). Мерой упругих эффектов является разность растягивающих напряжений σ_{xx}-σ_{yy} которая возникает при сдвиговом течении в плоскости xy. Этими напряжениями могут быть растягивающее напряжение σ_{xx} в направлении течения, напряжение сжатия σ_{yy} на стенках канала или комбинация этих двух напряжений. На рисунке показано, что с возрастанием скорости сдвига разность σ_{xx}-σ_{yy}, увеличивается с ростом γ^2 – до тех пор, пока не достигнет той же величины, что и τ. Сегменты макромолекул между точками зацепления вытягиваются под действием упругих

напряжений, и дальнейший рост сдвигового напряжения происходит непропорционально изменению γ. Упругая деформация расплава полимера всегда приводит к неньютоновскому характеру течения.

Кривая течения расплава полиэтилена с широким молекулярно-массовым распределением имеет более выраженный неньютоновский характер, чем для полиэтилена с узким ММ (см. рис. 4.7). В последнем случае молекулярная масса молекул близка, и, согласно уравнению, они имеют одинаковое значение вязкости при очень малой скорости сдвига. На упругие напряжения при низкой скорости сдвига влияет высокомолекулярный хвост ММ. Когда разница растягивающих напряжений мала, она может быть описана уравнением

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = B\gamma^2 \left(M_w M_z\right)^{3.5},$$

где B – константа. Таким образом, расширение ММ, и, в частности, параметра M_z/M_w, приводит к увеличению упругости расплава и в связи с этим – к уменьшению показателя степени и степенного закона текучести. ММ большинства полимеров можно регулировать с помощью добавок таким образом, чтобы свойства расплава соответствовали конкретному виду переработки. Процессы переработки, связанные с раздувом расплава, требуют сочетания высокой вязкости и термической стабильности, что возможно только для ограниченного числа полимеров. То же самое относится и к процессу образования в расплаве пузырьков размером меньше миллиметра. Например, для получения вспененного полипропилена необходима его модификация для создания длинных боковых ответвлений.

4.5.4 ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВА

Перемешивание расплава в экструдере влияет на процесс теплообмена и, наоборот, течение вязкого расплава зависит от выделения тепла в соответствии с уравнением (4.8). Повышение температуры приводит к снижению эффективной вязкости расплава в соответствии с уравнением

$$\eta_a = A\exp\left(-B/T\right),$$

где A и B – константы; T – абсолютная температура. Взаимосвязь вязкости и температуры означает, что расчеты течения расплавов и возникающего давления целесообразно проводить на компьютере с учетом изменения температуры и вязкости расплава.

Так как константа $\sigma = 5{,}72\ 10^{-8}$ Вт/м^2 К^4, то поток тепла от нагревателя при 673 К составляет 12 кВт/м^2. При увеличении температуры черного тела спектральная функция излучения смещается в область коротких длин волн. Для нагревателя при 673 К большая часть спектра лежит в ИК-области с длиной волны 2-5 мкм. Некоторые полимеры являются прозрачными в видимой части спектра, но все полимеры имеют сильное поглощение в ИК-области, что связано с колебаниями ковалентно связанных атомов. Таким образом, тепловое излучение поглощается в поверхностном слое полимера. Так как температура поверхности полимера редко превы-

шает 200 ^{0}C, из уравнения следует, что тепловое излучение из полимера мало.

4.5.5 РАЗОГРЕВ РАСПЛАВА ПРИ ВЯЗКОМ ТЕЧЕНИИ

Течение вязкой жидкости вызывает выделение тепла во всем объеме жидкости. Этот процесс не следует смешивать с разогревом при трении движущихся относительно друг друга поверхностей твердых материалов. Энергия, рассеянная в элементе расплава при сдвиговом течении, равна произведению напряжения сдвига на градиент скорости течения. Если эту величину разделить на объем элемента, то плотность рассеиваемой энергии в расчете на единицу объема W определяется следующим образом:

$$W=\tau\gamma$$

В напорном потоке наибольшая часть энергии рассеивается вблизи стенок канала, где максимален градиент скорости течения. Отсюда следует, что нагревание при вязком течении является причиной температурного различия между центральной частью и поверхностным слоем расплава. Когда расплав течет вдоль канала под действием разности давления Δp, перенос тепла к стенкам канала можно не учитывать, и режим течения является адиабатическим. Среднее значение повышения температуры расплава определяется как

$$\Delta p=\rho C_P \Delta T$$

При разности давления Δp = 50 МПа в условиях литья под давлением повышение температуры ΔT расплава достигает 40 °C.

4.6 ЯВЛЕНИЯ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ЭЛАСТОМЕРОВ

Ранее отмечалось, что основная особенность, характерная для течения расплавов эластомеров заключается в их особенности к развитию трех видов деформаций: упругой, высокоэластической и пластической. Одновременное развитие всех трех видов деформаций приводит к возникновению явлений, присущих только высокомолекулярным соединениям.

4.6.1 ЯВЛЕНИЕ АНОМАЛИИ ВЯЗКОСТИ

Результаты экспериментальных работ по исследованию течения различных эластомеров показали, что их эффективная вязкость $\eta_э$, т.е. отношение напряжения сдвига τ к скорости сдвига $\dot{\gamma}$ изменяется с ростом $\dot{\gamma}$. Явление зависимости вязкости от напряжения и скорости сдвига получило название аномалии вязкости.

Резиновые смеси ведут себя как ньютоновские жидкости только при очень малых сдвиговых деформациях.

Если влияние теплового движения на изменение структуры материала оказывается более слабым, чем действие сдвига, вязкость начинает зависеть от τ и $\dot{\gamma}$. Такие системы называются неньютоновскими или аномально-вязкими. На полной кривой течения (зависимость τ от $\dot{\gamma}$ или $\dot{\gamma}$ от τ) аномально-вязкой жидкости различают три характерных участка (рис. 4.12).

Область 1 – течение с наибольшей ньютоновской вязкостью, когда $\dot{\gamma}$ пропорциональна τ; область 2 – переходный участок, в пределах которого $\dot{\gamma}$ возрастает быстрее τ (η уменьшается с увеличением τ); область 3 – течение с наименьшей ньютоновской вязкостью, когда $\dot{\gamma}$ вновь увеличивается пропорционально τ [9].

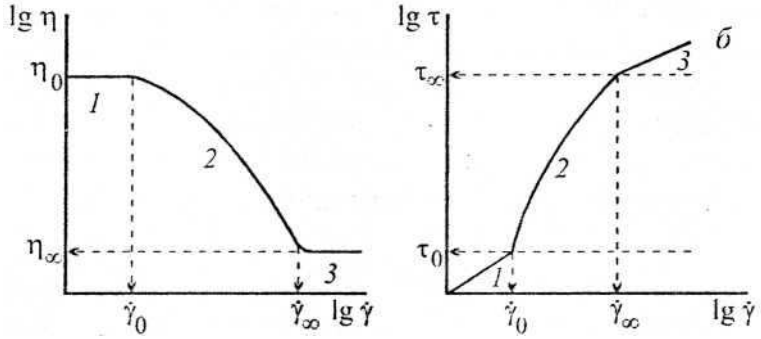


Рисунок 4.12 – Зависимость η и τ от скорости

Для полимеров при очень низких значениях $\dot{\gamma}$ существует предел, до которого может возрастать вязкость. Эта предельная вязкость называется *наибольшей ньютоновской вязкостью* η_0 и определяется как $\lim_{\tau \to 0} \eta$ или $\lim_{\dot{\gamma} \to 0} \eta$. В высоконаполненных эластомерах наблюдается явление резкого возрастания вязкости при приближении к критическому значению напряжения *(предел текучести*), причем ниже этого напряжения течение осуществляется в режиме ползучести с очень высокой вязкостью. Таким образом, существует область скорости и напряжений сдвига, в которой τ ~ $\dot{\gamma}$ и вязкость является постоянной величиной, т.е.. $\eta=\eta_0$=const. С повышением $\dot{\gamma}$ эффективная вязкость монотонно убывает, т.е. напряжение растет медленнее, чем скорости. При ламинарном устойчивом течении зависимость $\dot{\gamma}$ от τ имеет плавный вид без разрывов.

При очень высоких напряжениях сдвига наблюдается скачкообраз-

ное изменение $\dot{\gamma}$ – *эффект «срыва струи»* [27].

В настоящее время существует много концепций, объясняющих эффект аномалии вязкости. Так, в работах Алфрея, Бартенева снижение вязкости при увеличении скорости сдвига объясняется постепенно углубляющимся разрушением структуры полимера. Под этим авторы понимают уменьшение числа узлов, в которых осуществляются специфические взаимодействия, распутывание переплетенных макромолекул или разрушение надмолекулярных структур. Представления о структурных превращениях как причины аномалии вязкости обсуждаются в литературе, начиная с работ В. Оствальда, который предложил для данного эффекта термин *«структурная вязкость»*. Дальнейшее развитие этих представлений основано с использованием идей Эйринга, согласно которым приложенное напряжение при деформировании смещает равновесие между флуктуационными процессами образования и разрушения структуры в сторону распада структурных связей. Аналогичная по физическому смыслу идея о разрушении структуры высказана также в работах Г.В. Виноградова с сотрудниками. В работах Ребиндера разрушение структуры рассматривается как общая причина всех особенностей механических свойств полимерных систем.

Бики объясняет эффект аномалии вязкости по аналогии с известным явлением снижения динамической вязкости с увеличением частоты. Эта аномалия основывалась на представлении о том, что полимерный клубок, вращаясь относительно центра масс, подвергается периодическому растяжению и сжатию по синусоидальному закону. При увеличении $\dot{\gamma}$ возрастает скорость вращения и, следовательно, частота колебаний, что приводит к снижению вязкого сопротивления деформированию. Достоинством этой теории следует считать то, что при построении экспериментальных зависимостей не приходится использовать какие-либо произвольные коэффициенты. Этот подход получил развитие в работах Г.В. Виноградова с сотрудниками, в которых показана аналогия между падением вязкости при больших амплитудах гармонического колебания и в сдвиговом течении.

В работах В. Филиппова, Р. Торнера и др. [28, 29] указывается, что аномалия вязкости всегда проявляется при стационарном течении любых материалов, способных к большим эластическим деформациям, имеющим релаксационную природу. При этом возникает сдвиг фаз между главным направлением тензора напряжений и тензора деформаций. С увеличением $\dot{\gamma}$ коэффициент пропорциональности между напряжением сдвига и энергией, диссипируемой в единицу времени в результате циклической деформации полимера, уменьшается. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению эффективной вязкости. Другие теории аномалии вязкости подробно описаны в статьях и монографиях Г.В. Виноградова и А.Я. Малкина [1, 2, 30, 31].

Таким образом, в настоящее время нет единого подхода к объяснению аномалии вязкости. Только при одновременном рассмотрении различных аспектов механики и физики течения эластомеров возможно полное объяснение явления аномалии вязкости при сдвиговом течении.

4.6.2 ЭФФЕКТ ВАЙССЕНБЕРГА. НОРМАЛЬНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ

Экспериментально различные следствия возникновения нормальных напряжений наблюдал Вайссенберг. Он показал, что жидкости, обладающие высокой эластичностью и находящиеся в условиях кругового течения, как бы стягиваются силами, возникающими при появлении нормальных напряжений и противодействующих силам тяжести и центростремительным силам.

Эффект Вайсенберга количественно исследуют с помощью приборов двух типов: ротационных и капиллярных вискозиметров. Кроме того, нормальные напряжения рассчитываются на основании тех или иных косвенных показателей.

Хорошо известен так называемый эффект Баруса – эластическое восстановление струи, выходящей из капилляра. Этот метод широко применяется в связи с возросшим за последние годы интересом к изучению эластичности очень разбавленных полимеров, что обусловлено практическим применением эффекта Томса – снижением гидравлического сопротивления малыми добавками полимера при переходе в область турбулентного течения.

А.Я. Малкиным и Г.Я. Виноградовым на основании метода корреляции частотных и стационарных характеристик текучести полимерных систем предложен расчет σ_1 по кривым течения. При этом получаются простые соотношения, позволяющие находить начальный коэффициент первой разности нормальных напряжений ξ_0, отвечающий началу аномально вязкого течения:

$$\xi_0 = 0{,}36\frac{\eta_0}{B};$$

$$\xi(\dot{\gamma}) = \xi_0(\frac{\eta}{\eta_0})^2;$$

$$\sigma_1 = 2\xi\dot{\gamma}^2,$$

где B – скорость сдвига, отвечающая началу аномально-вязкого течения. Необходимым условием существования ограниченного значения ξ_0 является равенство нулю $d\eta/d\dot{\gamma}$ в начальной точке.

Согласно предсказаниям различных теорий в линейной области де-

формирования полимерных систем должно выполняться соотношение $\sigma_1 \sim \dot{\gamma}^2$. Как показывают результаты большого числа экспериментальных исследований, для σ_1 данное соотношение действительно имеет место. Значит, существует предельное значение $\xi_0 = \lim_{\dot{\gamma} \to 0} \xi$. При увеличении $\dot{\gamma}$ наблюдается снижение ξ, что соответствует уменьшению темпа роста нормальных напряжений.

Вторая разность нормальных напряжений σ_2 при измерении равна не более 20% от σ_1, а коэффициент второй разности нормальных напряжений $\beta=(0{,}2\text{-}0{,}1)\xi$, что не позволяет судить о величине предельного значения $\beta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \to 0} \beta$.

4.6.3 ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ ТЕКУЧИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Для изучения высокоэластичности применяют как прямые методы, так и косвенные явления, связанные с большими упругими деформациями системы.

Прямой метод измерения состоит в том, что после быстрого (практически мгновенного) прекращения деформирования и снятия внешней нагрузки наблюдают за восстановлением образца.

Наиболее важным косвенным методом является использование результатов определения нормальных напряжений, поскольку они прямо связаны с упругими деформациями при сдвиге. По данным работ В.Филиппова [28] высокоэластические деформации $\gamma_c = \sigma_1 / \tau$. Согласно А. Лоджу, должно выполняться соотношение $\gamma_c = \sigma_1 / 2\tau$.

В работах А. Тобольского [23] метод определения модуля высокоэластичности G связан с расчетом релаксационного спектра системы в линейной области механического поведения. Форма зависимости γ_c от τ наиболее просто решается для области малых значений τ и $\dot{\gamma}$, когда выполняются соотношения линейной теории вязкоупругости, где величина $G = \tau / \gamma_c$ является параметром системы, не зависящим от режима деформации.

4.6.4 РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ

Деформирование полимерных систем, находящихся в текучем состоянии, приводит к изменению их внутренней структуры, что сопровождает-

ся развитием аномалии вязкости, высокоэластических деформаций, нормальных напряжений. Все это является следствием изменений релаксационных свойств системы под влиянием внешних нагрузок. Для того чтобы могло развиться установившееся течение, должны подвергнуться разрушению наиболее долгоживущие, т.е. медленно релаксирующие элементы структуры, сдерживающие достижение установившегося режима течения. Это означает, что в релаксационном спектре должна усекаться длинновременная часть.

Релаксационный спектр – это совокупность простых релаксационных процессов, на которые может быть разложен сложный линейный релаксационный процесс. Следует отметить, что физическое истолкование спектров релаксации, как реально сосуществующих простых релаксационных процессов, возможно лишь в тех случаях, когда известно из других исследований, что такие механизмы действительно существуют в изучаемом полимерном теле.

Существуют три независимых метода определения релаксационных свойств упруговязких текучих систем: динамические испытания, измерениерелаксации напряжений после мгновенного задания постоянной деформации и после мгновенного прекращения установившегося течения. Кроме того, предложены методы определения релаксационного спектра расплавов эластомеров исходя непосредственно из кривой течения:

$$H(\theta) = -\eta\dot{\gamma}\frac{d\lg\eta}{d\lg\dot{\gamma}}; \quad \theta = \frac{1}{\dot{\gamma}}$$

где θ – время релаксации, ***с***.

В ряде работ проведено сопоставление результатов расчета релаксационного спектра для расплавов полимеров, вычисленного по методу Фуше, Ферри, Де-Фриза-Тохона и приближению Тобольского-Мураками. За истинный релаксационный спектр принят спектр, рассчитанный по формуле

$$H(\theta) = -\frac{1}{\dot{\gamma}\cdot t}\left[\frac{d\tau(t)}{d\ln t}\right], \quad \theta = t$$

В работе Тонако с сотрудниками исследовалась релаксация нормальных напряжений. В данном случае существенным фактом является замедленность релаксации нормальных напряжений по сравнению с касательными.

Наиболее часто спектры времени релаксации вычисляют приближенными методами. Одним из них является метод Вильямса-Ферри, согласно которому спектр времен релаксации рассчитывается по данным динамических испытаний:

$$H(\theta) = AG' \left| \frac{d \lg G'}{d \lg \omega} \right|_{\frac{1}{\omega}=\theta},$$

$$H(\theta) = BG'' (1 - \left| \frac{d \lg G''}{d \lg \omega} \right|)_{\left|\frac{1}{\omega}=\theta\right.}$$

где G’ и G” – упругий модуль и модуль потерь соответственно;

A и B – коэффициенты.

Зная спектр времен релаксации, можно определить особенности механического поведения полимерных систем в любой момент времени.

4.6.5 ТЕМПЕРАТУРНО-ИНВАРИАНТНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АНОМАЛИИ ВЯЗКОСТИ

Для понимания сущности процессов переработки каучука и резиновых смесей необходимо знать их реологические свойства в условиях аналогичных условиям переработки. Промышленное оборудование для переработки каучуков в резиновые смеси обеспечивает скорости сдвига перерабатываемого материала порядка 10^1-10^3 $с^{-1}$. Вместе с тем известно, что непосредственное определение реологических характеристик каучуков и резиновых смесей при $\dot{\gamma}$ свыше 10^1-10^2 $с^{-1}$ связано с большими трудностями. Для получения реологических характеристик материалов выше этих скоростей используется метод температурно-временной суперпозиции, впервые представленный А. Александровым и Д. Лазуркиным. Сущность метода состоит в том, что экспериментальные данные, полученные при различных температурах, могут быть совмещены параллельным перемещением скорости сдвига вдоль оси логарифма скорости сдвига на графике зависимости $\lg\eta = f(\lg\dot{\gamma})$.

Возможность распространения принципа температурно-временной суперпозиции на результаты реологических исследований обоснована в работах Г.В. Виноградова с сотрудниками [33]. В работах Р.Торнера [29] предлагается применять данный принцип непосредственно к кривым течения. Для этого, выбрав температуру приведения, умножают все значения $\dot{\gamma}$ при других температурах на значение

$$a_T = \frac{\eta}{\eta_c} \cdot \frac{T_0 \cdot \rho_0}{T \cdot \rho},$$

а все значения τ_0 – на коэффициент $T_0\rho_0/T\rho$ (индекс «0» означает, что соответствующая величина взята при температуре приведения T_0; ρ – плотность материала). При этом результаты испытаний при различных температурах совпадают на одной общей кривой.

Аналогичные результаты получатся, если представить эксперимен-

тальные данные в координатах $\lg(\eta(\dot{\gamma})/\eta_0 - \lg(\dot{\gamma}a_T)$.

Для большинства расплавов эластомеров величина $T_0\rho_0/T\rho$ мало отличаются от единицы, поэтому ее без большой ошибки приравнивают единице. В этом случае зависимость $a_T(T)$ выражается так называемым *уравнением Вильямса-Лэндела-Ферри (ВЛФ).*

$$\lg\ a_T = -\frac{C_П^{'}(T - T_П)}{C_П^{''} + (T - T_П)}$$

Константы $C_П^{'}$ и $C_П^{''}$ определяют по тангенсу угла наклона зависимости $(T\text{-}T_n)/\lg a_T = f(T\text{-}T_n)$ и по отрезку, отсекаемому ею на оси абсцисс.

Уравнение ВЛФ нельзя использовать при $T>T_c$ и $T>(T_c+100)$, поскольку выполняется условие одинаковой температурной зависимости всех времен релаксации, а также в тех случаях, когда внутренняя структура полимерной системы существенно изменяется с температурой, хотя в отдельных случаях принцип температурно-временной суперпозиции можно формально применять (например, для высококристаллических полимеров). Применение принципа температурно-временной суперпозиции затруднено также в случае сильно разветвленных полимеров, когда механическое поведение в равной степени обусловлено движением, как боковых групп, так и основных цепей, что приводит к существованию двух типов температурной зависимости времен релаксации [7, 3, с.568].

Таким образом, для получения полных данных по изменению вязкости в зависимости от режима течения в широком диапазоне температур и скоростей деформации достаточно получить кривую течения при какой-либо одной температуре, а также определить значения наибольшей ньютоновской вязкости в интересующем исследователя интервале температур [22].

4.6.6 ЯВЛЕНИЕ ТИКСОТРОПИИ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Существует два типа тиксотропных систем:

1. Истинно тиксотропные системы (краски, некоторые наполненные техническим углеродом резиновые смеси), реологические свойства которых отличаются наличием явно выраженного предела сдвиговой прочности. Особенностью их являются наличие устойчивой пространственной сетки и гистерезиса вязкостных свойств.

2. Квазитиксотропные системы (большинство каучуков и расплавов пластмасс), в которых отсутствуют явно выраженный предел текучести и устойчивый пространственный каркас. Для реологических свойств таких систем типично существование области течения с наибольшей ньютоновской вязкостью.

По физической природе тиксотропия связана со структурными превращениями. Обратимые тиксотропные превращения у полимеров в кон-

денсированном состоянии легче всего обнаруживаются при регистрации зависимости напряжение сдвига τ от времени при постоянной скорости деформации. При достаточно высоких $\dot{\gamma}$ зависимость τ(t) перестает быть монотонной и на ней появляется максимум – предел сдвиговой прочности τ_m, выраженный тем отчетливее, чем выше $\dot{\gamma}$. В настоящее время τ_m трактуют как следствие тиксотропных процессов разрушения материала. При этом существенной является зависимость τ_m и ее воспроизводимость от режима предшествующей деформации и «отдыха» полимера. Полагают, что интенсивное разрушение структуры полимерной системы происходит в области близкой к пределу прочности и продолжается после достижения τ_m. При этом наблюдается постепенное уменьшение значения эффективной вязкости, соответствующей стационарному режиму течения ($\dot{\gamma}$=const).

Феноменологическая теория тиксотропии конденсированных систем развития в работах Леонова, описывается моделью, которая состоит из параллельно соединенных максвелловских элементов, моделирующих элементы структуры, сдерживающие развитие деформации в материале. Особенностью данной теории является представление о последовательном разрушении и восстановлении параллельно соединенных максвелловских элементов, что соответствует изменению функции релаксации под влиянием деформирования и во времени. Предполагается, что разрыв n-го элемента происходит в тот момент, когда его упругая энергия достигает критического значения. Процесс разрыва максвелловских элементов идет в направлении от элемента *n+1* к *n*. Он сопровождается сжатием релаксационного спектра. При восстановлении структуры релаксационный спектр расширяется в направлении от *n* к *n+1*. В установившемся режиме имеется динамическое равновесие между процессами разрушения и восстановления структуры.

Таким образом, под тиксотропией понимают способность полимерных систем самопроизвольно восстанавливать свою максимальную прочность после механического разрушения. Количественная оценка тиксотропии предполагает сопоставление значений τ_s и τ_m и изменение соотношения τ_s и τ_m во времени.

4.6.7 НЕУСТОЙЧИВОЕ ТЕЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

В настоящее время наименее изученными являются свойства полимера и явления, происходящие при высоких скоростях деформирования. Прежде всего, это относится к тому, что при достижении некоторых критических значений $\dot{\gamma}$ и τ нарушается регулярность течения расплава полимера и наблюдается эффект срыва струи. Еще в 1958 году Бегли с сотрудниками описал эффект срыва и ряд сопутствующих ему явлений.

На вискозиметрах постоянных давлений критическому напряжению соответствует *срыв потока полимера* – скачкообразное возрастание объемного расхода, которое может быть тысячекратным и более. При напряжениях примерно в пять раз меньше критических, обнаруживается искажение формы струи. Первоначально это проявляется в появлении шероховатости поверхности полимера, затем дефектность поверхности усиливается и при напряжениях близких к критическому, струя экструдата становится винтообразной.

Визуальные наблюдения критических режимов деформирования полимера в поляризованном свете показали процесс перемещающегося прилипания и отрыва в пристенных слоях, где напряжение наивысшее. Попадая в канал, поток полимера тормозится у стенки. Этому способствует высокое напряжение, под действием которого совершается локальный разрыв сплошности полимера. В результате происходит разгрузка в полимере, что приводит к «залечиванию» зоны разрыва, и прилипание полимера к стенке. Напряжение снова растет до тех пор, пока не достигнет значения, при котором вновь совершается отрыв полимера от стенки, который воспринимается как скольжение полимера относительно стенки. Процессу «скольжение-прилипание» соответствует указанное выше колебание расхода полимера. Критическому напряжению сдвига отвечает такой разрыв полимера в пристенном слое, который уже не может быть «залечен» на протяжении всего его пути в канале. Из канала выбрасывается гладкий участок струи, поперечное сечение и длина которого соответствуют сечению и длине канала. Это вызывает ускорение движения полимера в устье канала, что сопровождается разрывом сплошности экструдата полимера по всему его сечению. Вслед за гладким участком из канала выбрасывается нерегулярный поток полимера.

Критическое напряжение сдвига, соответствующее эффекту срыва, для высокомолекулярной части гомолитического ряда линейных полимеров не зависит от молекулярной массы и при $T > T_{ст}$ очень слабо повышается с температурой. *Критическая скорость сдвига* обратно пропорциональна начальной вязкости полимера и зависит от температуры и молекулярной массы. Чем выше молекулярная масса и ниже *критическая молекулярная масса* (M_c) гомолитического ряда, начиная с которой проявляются высокомолекулярные свойства полимера, тем более резко проявляется вынужденный переход полимера из текучего в высокоэластическое состояние и связанный с этим разрыв сплошности экструдата.

Проведение экспериментов в ротационных вискозиметрах, в которых возможно реализовать высокую однородность напряженного состояния, осложнено тем, что при высоких напряжениях становится существенным действие нормальных напряжений, что приводит к «выползанию» полимера из зазора между измерительными поверхностями.

4.6.8 ОДНООСНОЕ РАСТЯЖЕНИЕ

Одноосное растяжение текучих полимерных систем является важным видом их деформирования и часто сочетается со сдвиговым течением в различных технологических процессах. Рассмотрим основные соотношения между напряжениями, деформациями и *градиентом продольной скорости* при одноосном растяжении полимера.

Пусть к свободному концу образца приложена сила P и он перемещается со скоростью υ. Начальная длина образца l_0 и радиусу R_0. В некоторый момент времени t длина образца становится l, а радиус R. Поскольку изменение объема образца при деформировании отсутствует, выполняется равенство

$$l_0 R_0^2 = lR^2 .)$$

При изменении скорости во времени υ(t)

$$l(t) = l_0 + \int_0^t \upsilon(t^1)dt^1,$$

а при $\upsilon = \upsilon_0 = \text{const}$

$$l(t) = l_0 + \upsilon\, t$$

Если в момент времени t снять нагрузку, то за счет накопленной при растяжении высокоэластической деформации начнется упругое восстановление образца. После завершения этого процесса длина образца становится равной l_f.

Количественной мерой деформации при одноосном растяжении, как правило, является относительная деформация, позволяющая суммировать обратимую ε_l деформацию и необратимую ε_f деформацию независимо от способа и порядка развития деформации. Тогда полная деформация

$$\varepsilon = \ln(\frac{l}{l_0}),$$

деформация вязкого течения

$$\varepsilon_f = \ln(\frac{l_f}{l_0}),$$

высокоэластическая составляющая

$$\varepsilon_\ell = \ln(\frac{l}{l_f})$$

Согласно определению высокоэластической составляющей деформации, общая деформация равна сумме необратимой и обратимой составляющих

$$\varepsilon = \varepsilon_\ell + \varepsilon_f$$

Скорость деформации растяжения $\dot{\varepsilon}$ определяется как

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d}{dt}\left[\ln\left(\frac{l}{l_0}\right)\right] = \frac{1}{l}\cdot\frac{dl}{dt} = \frac{\upsilon}{l}$$

Если растяжение происходит с постоянной скоростью движения свободного конца, т.е. $\upsilon = \upsilon_0 = \text{const}$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\upsilon_0}{l} = \frac{\upsilon_0}{l_0 + \upsilon_0 t} = \frac{\dot{\varepsilon}}{1 + \dot{\varepsilon} t},$$

где начальная скорость деформации $\dot{\varepsilon}_0 = \frac{\upsilon_0}{l_0}$ (c^{-1}), т.е. градиент скорости $\dot{\varepsilon}$ оказывается зависимым от времени.

Если к образцу приложена постоянная сила F, то истинное напряжение растяжения σ определяется из выражения

$$\sigma = \sigma_0 \frac{l}{l_0} = \sigma_0\left[1 + \frac{1}{l_0}\int_0^t \upsilon(t^1)dt^1\right].$$

Чтобы обеспечить при растяжении режим $\sigma = \sigma_0 = \text{const}$, необходимо изменить растягивающее усилие во времени F(t) по закону

$$F(t) = \frac{\sigma_0 \pi R_0^2}{1 + \frac{1}{l_0}\int_0^t \upsilon(t^1)dt^1}$$

Для количественной оценки вязкостных и высокоэластических свойств эластомера полную деформацию следует разделить на обратимую и необратимую составляющие.

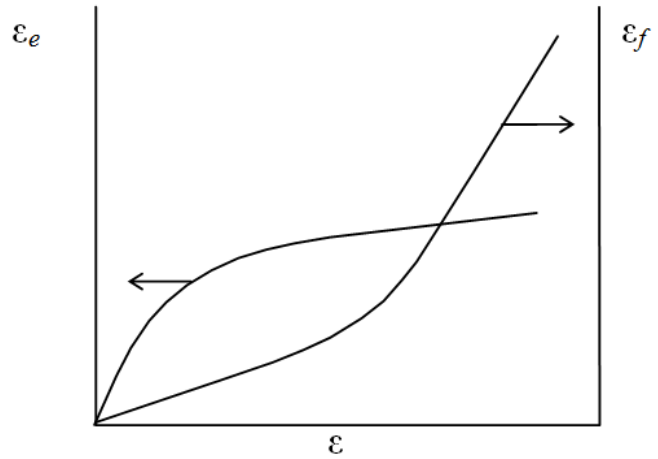


Рисунок 4.13 – Зависимость ε_e и ε_f от ε

Типичная зависимость ε_f и ε_ℓ от ε представлена на рис. 4.13.

Достижению режима установившегося течения отвечает постоянство величины ε_e, следовательно, выполняется равенство $\varepsilon_f = \varepsilon$. Измерения необратимой и высокоэластической компонент полной деформации позволя-

ет рассчитать *продольную вязкость* $\lambda = \sigma / \dot{\varepsilon}$ и *модуль высокоэластичности* $E = \sigma / \varepsilon_{\ell}$.

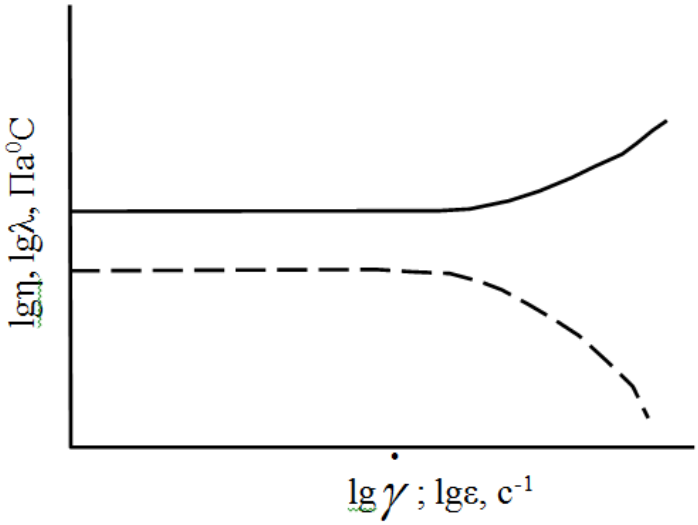


Рисунок 4.14 – Зависимость λ (-) и η (---) от скорости сдвига при установившемся течении

Общий характер изменения продольной вязкости от скорости деформации в режиме установившегося течения показан на рис. 4.14. В линейной области деформации η и λ не зависят от $\dot{\gamma}$ и $\dot{\varepsilon}$ соответственно. В этой области всегда выполняется *закон Трутона*

$$\lambda_0 = 3\eta_0$$

а также

$$E = 3G$$

Структурные и механические явления, наблюдаемые при одноосном растяжении полимеров, обусловлены конкурирующим влиянием двух процессов – ориентации и разрушения структурных связей. При растяжении, в отличие от сдвига, важное значение имеет ориентационный эффект. Поэтому при установившихся режимах течения вязкость может не только оставаться постоянной (чему отвечает равновесие всех структурных процессов), но и возрастать с увеличением продольного градиента скорости.

4.7 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА СМЕШЕНИЯ

Смешение – это процесс, уменьшающий композиционную неоднородность системы, в результате чего она становится более однородной [3, 4]. 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.

4.7.1 ТЕОРИЯ ЛАМИНАРНОГО СМЕШЕНИЯ

Известен опыт, при котором в прозрачную жидкость, текущую по трубе, добавляют струю той же, но окрашенной жидкости. Если течение ламинарное, то смешения окрашенной жидкости, движущейся по центру трубы, долгое время не происходит. В то же время увеличение скорости дает внезапный эффект хорошего перемешивания, как только режим течения из ламинарного переходит в турбулентный. Смена режима происходит при достижении числа Re = 2320. Известно, что

$$\mathrm{Re} = \upsilon d\rho/\eta .$$

Если по трубе диаметром d = 0,01 м пустить поток расплава полимера с $\rho = 10^3$ кг/м^3 и вязкостью $\eta = 10^5 \div 10^6$ Па·с, то легко подсчитать, что критическое значение критерия Рейнольдса будет достигнуто при поистине космических скоростях *v,* что неосуществимо на практике. Поэтому реально смешение с участием расплавов полимеров происходит в ламинарном режиме.

Механизм ламинарного смешения состоит в увеличении поверхности раздела контактирующих жидких фаз. На рис. 4.15, *а* показана схема идеального смесителя; в нем зазор между цилиндрами заполнен расплавом полимера, в который помещена полоска того же полимера, наполненного техническим углеродом (сажей). Внутренний цилиндр вращается, и темная полоска вытягивается и переходит в спираль. При этом увеличивается поверхность раздела между диспергируемой фазой (полоской) и матрицей. Чем больше витков, тем ближе витки спирали друг к другу и тем однороднее смесь. Если H – ширина кольцевого зазора смесителя, а r – расстояние между витками, то $r = H/(n+1) \approx H/n$. В данном случае при количестве оборотов n = 1000 расстояние между частицами технического углерода вдоль полосы становится сопоставимым с величиной *r,* что указывает на высокую однородность смеси.

Вытягивание и утонение полосы диспергируемого материала при деформации сдвига удобнее рассматривать не в кольцевом, а в плоском за-

зоре между параллельными пластинами (рис. 4.15). Здесь деформация сдвига $\gamma = L/H$, т. е. $\gamma = ctg\varphi$. Но при больших γ (и малых φ) $\sin\varphi \approx tg\varphi$. Из рис. 4.16 видно, что $r/r_0 = \sin\varphi$, следовательно, при большой деформации сдвига $r = r_0 tg\varphi = r_0/\gamma$.

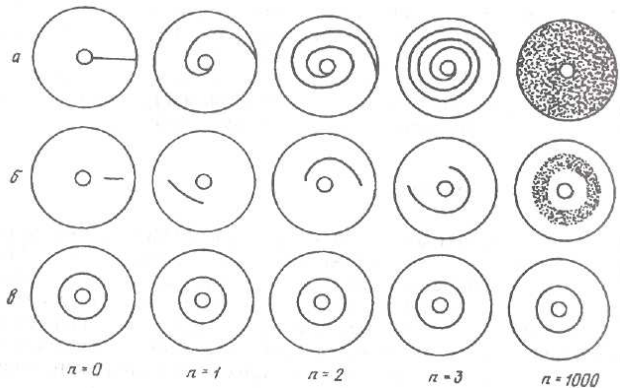


Рисунок 4.15 – Ламинарное смешение в зазоре между двумя коаксиальными цилиндрами («идеальный» смеситель). Начальная ориентация компонентов и общая деформация сдвига определяют степень смешения *(а, б, в)*

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

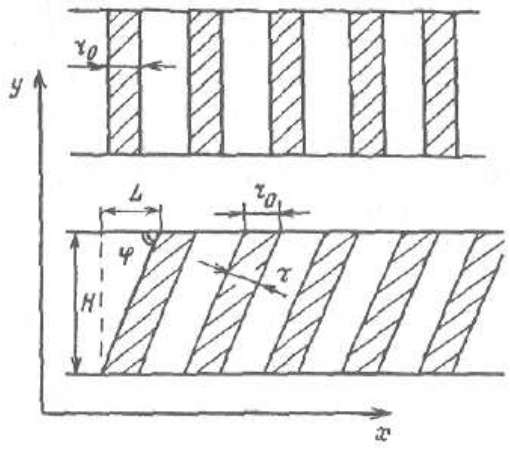


Рисунок 4.16 – Схема утонения полос диспергируемого полимера в процессе деформации сдвига в массе композиционного материала

Существенно, что указанный эффект определяется необратимой (вязкой, пластической) деформацией сдвига. Чем больше эластичность (упругость) расплава, тем большие деформации необходимы для достижения такого же увеличения поверхности раздела фаз, т.е.. для достижения одинаковой степени смешения. Больше соответствует реальному смешению анализ сдвига в объеме, когда деформируется пластина диспергируе-

мого материала начальной толщины r_0, ориентированная определенным образом в матрице полимера.

Существуют методики приближенных расчетов, которые показывают, что хорошее качество смеси достигается при суммарной необратимой деформации сдвига $\gamma = 800 \div 3000$.

На рис. 4.15, *б,* в видно, насколько неэффективно смешение, если смешиваемый полимер (темная полоса) расположен вдоль направления сдвига. Это хорошо заметно при смешении на вальцах, когда валки вращаются навстречу друг другу, и практически нет движения материала от одного конца валка к другому. Введение технического углерода в определенную точку зазора приводит к возникновению темной полосы, опоясывающей валок, тогда как остальной полимер не окрашивается. Равномерное распределение технического углерода по всему материалу достигается здесь подрезанием смеси на одном конце валка и подачей ее на другой конец: этим создается движение материала вдоль валка в направлении, перпендикулярном сдвигу. Задача конструирования смесительного оборудования и состоит в том, чтобы направление перемещения материала непрерывно менялось. При этом направление сдвига меняется так, что всегда оказывается практически перпендикулярным той ориентации полосы диспергируемого материала, которая возникла на предыдущей стадии в этом же смесителе.

Поэтому в хорошем смесителе смесительный эффект не зависит от первоначальной ориентации смешиваемого полимера.

4.7.2 СМЕШЕНИЕ С МАЛЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ДОБАВКИ

При введении малого количества добавки, которое иногда может составлять доли процента или несколько процентов (красители, стабилизаторы, отвердители и т.п.), оптимальная величина деформации сдвига при смешении значительно увеличивается. Это объяснимо с учетом удлинения полос в процессе ламинарного смешения. Представим, что полосы состоят из частиц вводимой добавки. Видно, что при определенной величине γ при большом содержании добавки достигается однородное смешение (рис. 4.17, *а*). При малом содержании добавки при той же величине γ смесь неоднородна (рис. 4.17, *б*). Чем меньше объемная доля q вводимой добавки, тем больше требуется удлинение полос:

$$r_0 / r = \gamma q.$$

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

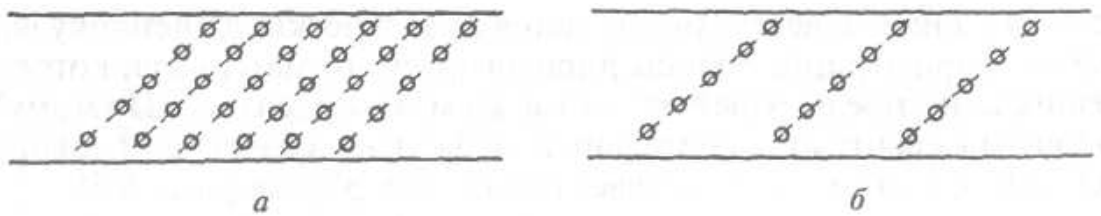


Рисунок 4.17 – Влияние концентрации диспергируемой добавки на величину деформации сдвига, необходимой для равномерного распределения частиц добавки по объему полимера.

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

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

4.7.3 ВВЕДЕНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ В ПОЛИМЕРЫ

Полимер относительно медленно набухает в растворителях, пластификаторах, олигомерных модификаторах и других жидких добавках. Поэтому первая стадия смешения полимера с пластификатором – это стадия диспергирования последнего для достижения высокой дисперсности капель и увеличения поверхности раздела фаз.

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

При большом количестве пластификатора его вводят постепенно: добавляют $^1\!/_3 - {}^1\!/_2$ жидкости и перемешивают, затем в относительно гомогенную систему добавляют остальную жидкость. Постепенное добавление пластификатора предотвращает резкое падение вязкости и обеспечивает эффективный сдвиг при перемешивании. При этом также предотвращается проскальзывание набухшего полимера при вращении лопастей или шнека смесителя.

Малые количества жидких добавок в гранулированные или порошкообразные полимеры вводят в скоростных смесителях, которые могут быть однокамерными и двухкамерными. В первых после загрузки порошка

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

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

4.7.4 СМЕШЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

При достаточной деформации сдвига (n = 1000 об.) расстояние между полосами оказывается сопоставимым с расстоянием между частицами технического углерода в темной полосе диспергируемого материала. Поэтому частицы технического углерода теперь равномерно распределены по объему смеси. Если бы темная полоса состояла из ненаполненного полимера другой химической природы, то благодаря несовместимости «темного» и «светлого» полимеров мы в идеальном ламинарном смесителе получили бы не частицы, а длинные нити диспергируемого полимера. Полимеры в подавляющем большинстве своем нерастворимы друг в друге, однако их смеси являются дисперсиями частиц, а не волокон одного полимера в матрице другого.

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

При деформации сдвига полимер-полимерного расплава капли диспергируемого полимера (дисперсная фаза) деформируются в эллипсоиды. Деформация при переходе от сферической капли к эллипсоиду определяется величиной $D = (a-b)/(a+b)$, где a и b – главные полуоси эллипсоида. Капля деформируется тем больше, чем больше сила сдвига, определяемая вязкостью матрицы η_M при данной скорости сдвига γ, и тем меньше, чем больше межфазное натяжение σ_{12} на границе раздела капля-матрица:

$$D = \frac{\dot{\gamma} r \eta_M}{\sigma_{12}} \frac{19\mu + 16}{16\mu + 16},$$

где r – радиус капли; $\mu = \eta_Ф / \eta_М$ – соотношение вязкостей капли и матрицы.

Поведение капли определяется в основном первым членом уравнения, который иногда называют числом Вебера $We = \dot{\gamma} r \eta_М / \sigma_{12}$ и который характеризует соотношение вязких сил и межфазного натяжения. Если преобладающее значение имеет межфазное натяжение (знаменатель), то сферическая капля под действием сдвига превращается в эллипсоид, главная ось которого расположена под углом 45° к направлению сдвига. Если преобладают вязкие силы, то главная ось эллипсоида совпадает с направлением сдвига. Последний случай наиболее характерен для расплавов смесей полимеров.

Значительная деформация расплава при наличии высокой вязкости матрицы приводит к дальнейшему вытягиванию эллипсоида. Этому способствуют зоны растяжения в смесительном оборудовании, например при переходе от широкого сечения канала к узкому. Возникают длинные цилиндры или нити диспергируемого полимера. В таких жидких цилиндрах существует нестабильное равновесие сил вязкого сопротивления и межфазного натяжения, в результате чего возникает упругая волна, которая может разрушить жидкий цилиндр на ряд капель (рис. 4.18). Разрушение (распад) цилиндра произойдет, если соблюдается условие $\lambda > 2\pi R$; колебания затухают, если $\lambda < 2\pi R$. Если распад цилиндра происходит в покоящейся матрице, то возникает ряд капель одинакового диаметра *d,* между которыми образуются капли-спутники.

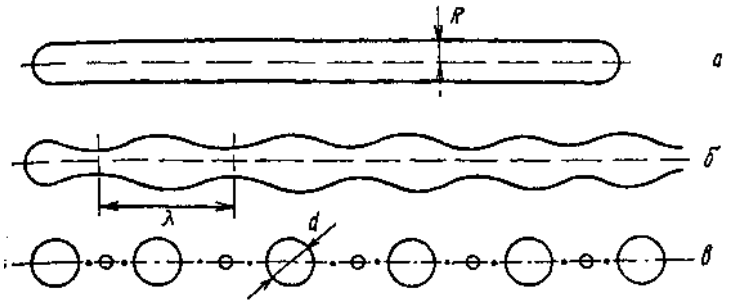


Рисунок 4.18 – Последовательные стадии *(а, б, в)* распада жидкого цилиндра, находящегося в жидкой матрице другого (несовместимого) полимера

Расчет показывает, что зависимость длины волны λ от отношения вязкостей фаз μ описывается кривой с минимумом. Эксперимент показывает, что зависимость d от μ выражается кривой такой же формы, причем минимум расположен при $\mu \to 1$ $(\lg \mu \to 0)$.

Абсолютная величина d зависит не только от соотношения вязкостей, но и от соотношения упругостей расплавов. Упругость расплава можно оценить, например, по величине «разбухания» струи, выходящей из

канала. Чем больше увеличивается диаметр струи по сравнению с диаметром канала, тем больше упругость расплава. Чем более упругим является расплав, тем крупнее капли (хуже диспергирование). Если значения упругости расплавов различаются незначительно, то разные пары полимеров могут быть описаны единой кривой или единой зависимостью числа Вебера от соотношения вязкостей:

$$We = 4\mu^{\pm 0,84},$$

где «плюс» соответствует μ > 1, а «минус» соответствует μ < 1.

В условиях смешения самопроизвольный распад жидкого цилиндра на капли играет определенную роль в достижении конечного эффекта смешения.

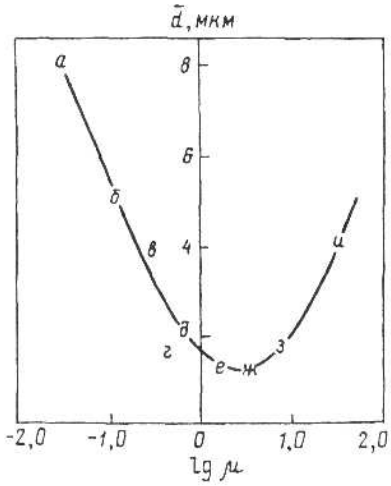


Рисунок 4.19 – Зависимость среднего диаметра частиц диспергируемого полимера от соотношения вязкостей этого полимера и полимера-матрицы $\mu = \eta_М / \eta_Ф$

При смешении полимеров важен порядок введения компонентов: наилучшее смешение достигается при введении маловязкого полимера в более вязкий, если не может быть обеспечено равенство вязкостей. Это понятно из рис. 4.20, где показан сдвиг реологически неоднородной среды. Пусть крайние слои моделируют матрицу, а средний слой — диспергируемый полимер (дисперсную фазу). Если течение установившееся, то напряжения сдвига в слоях одинаковы: $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3 \cdot$ По закону Ньютона $\tau = \eta\dot{\gamma}$, поэтому $\eta_1\dot{\gamma}_1 = \eta_2\dot{\gamma}_2 = \eta_3\dot{\gamma}_3 \cdot$ Если $\eta_1 = \eta_3$, то $\eta_1\dot{\gamma}_1 = \eta_3\dot{\gamma}_3$ и $\dot{\gamma}_1 = \dot{\gamma}_3 \cdot$ Отсюда следует, что $\eta_1 / \eta_2 = \dot{\gamma}_2 / \dot{\gamma}_1$, т.е. чем меньше вязкость фазы, тем больше скорость ее деформации и больше градиент скорости сдвига. Повышенная деформируемость полимера приводит к росту эффективности его диспергирования.

Соотношение объемов дисперсной фазы и матрицы 2:8. Каждая экспериментальная точка (обозначенная буквой) соответствует определенной паре полимеров (дисперсная фаза и матрица): *а* – ПП/ПЭТФ; *б* –

ПЭНП/ПЭТФ; *в* – ПС/ПЭТФ; *г* – ПП/ПС; *д* – ПЭВП/ПС; *е* – ПС/ПЭВП; *ж* – ПС/ПП; *з* – ПЭТФ/ПС; *и* – ПЭТФ/ПП

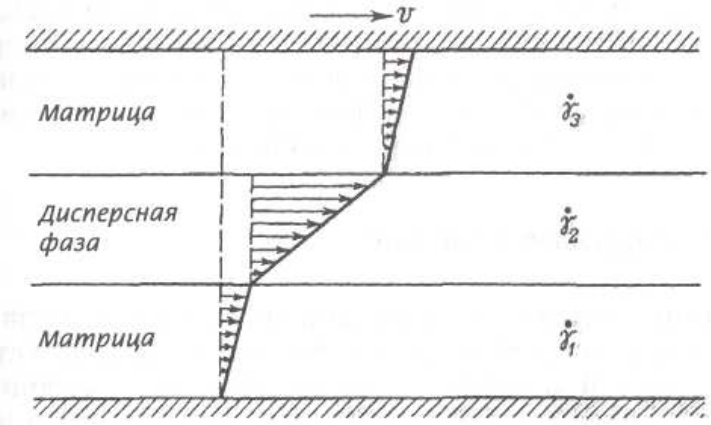


Рисунок 4.20 – Схема сдвига реологически неоднородной среды: слой, соответствующий дисперсной фазе – в середине; по краям – слои полимера-матрицы

Закономерности смешения полимеров показывают, что для достижения максимальной дисперсности, т. е. получения однородной смеси, необходимо выбирать компоненты с близкими значениями вязкости ($\mu \to 1$, рис. 4.19). Этого можно достичь, прежде всего, путем выбора марочного ассортимента с целью сближения значений ПТР смешиваемых полимеров. Требуется не просто равенство ПТР, а равенство в условиях получения смеси. Поскольку вязкость зависит от температуры и скорости сдвига (частоты вращения ротора смесителя), то равенство $ПТР_А = ПТР_Б$, обеспеченное по паспортным данным полимеров А и Б, может не соблюдаться при условиях смешения. Полистирол, более вязкий, чем полиэтилен, при 140 °С, может оказаться менее вязким при 200 °С, так как вязкость его падает с повышением температуры быстрее, чем вязкость ПЭ (сравните энергии активации вязкого течения). Если различие в ПТР велико и изменить его выбором соответствующей марки полимера невозможно, то следует регулировать ПТР введением селективных пластификаторов, концентрирующихся в высоковязком полимере, или введением наполнителей в маловязкий полимер. Если при этом все-таки не достигается условие $ПТР_А = ПТР_В$, то смешение ведут постепенно, добавляя маловязкий полимер к более вязкому, даже если маловязкий полимер преобладает в смеси.

Можно интенсифицировать диспергирование введением межфазных добавок (дифильных веществ полимерного характера) типа ПАВ (см. гл. 9). Это, в частности, привитые и блок-сополимеры тех гомополимеров, из которых получают смесь. Такие добавки действуют как диспергаторы.

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

4.7.5 ДИСПЕРГИРУЮЩЕЕ СМЕШЕНИЕ

При введении порошкообразных наполнителей в расплав полимера часто оказывается, что вводимые порошки содержат агломераты частиц. Частицы в агломерате связаны обычно адсорбционными силами, достигающими порой значительной величины и обеспечивающими высокую прочность связи в агрегатах.

Задача диспергирующего смешения – разрушить агрегаты и статистически равномерно распределить составляющие их частицы по объему полимера.

Схема элементарного акта процесса диспергирующего смешения приведена на рис. 4.21. Агломерат из двух частиц ориентирован перпендикулярно направлению сдвига. Это наиболее выгодное его положение. Эпюра скоростей сдвига показывает, что верхняя частица движется быстрее, чем нижняя. Отсюда следуют два варианта:

1) преодоление сил сцепления, распад агрегата, после чего верхняя частица обгоняет нижнюю – элементарный акт диспергирующего смешения осуществился;

2) силы сцепления в агрегате велики, сила сдвига не может разрушить агрегат, который, поворачиваясь, целиком ориентируется вдоль направления сдвига и движется в общем потоке расплава – диспергирующего смешения нет.

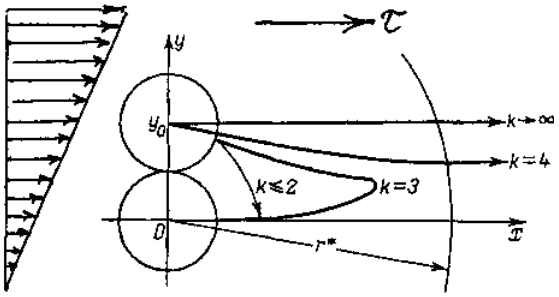


Рисунок 4.21 – Схема, поясняющая механизм диспергирующего смешения

Из изложенного следует, что чем выше вязкость среды (выше τ и k), тем эффективнее идет распад агрегатов. Поэтому, понижая до определенного предела температуру расплава (рост вязкости) или уменьшая зазор, где движется расплав (рост $\dot{\gamma}$), или увеличивая частоту вращения ротора смесителя (также рост $\dot{\gamma}$), можно интенсифицировать диспергирующее смешение.

Введение ПАВ и других веществ, способствующих ослаблению связей в агрегатах, облегчает их распад. Так, незначительное увлажнение технического углерода облегчает его смешение с расплавом ПЭ [6].

При очень прочной связи в агрегатах идут по пути создания концентратов, при получении которых обеспечивается высокая вязкость системы и облегчается деагломерация с последующим разбавлением концентрата расплавом полимера.

Частое изменение направления движения расплава также способствует разрушению агрегатов, наиболее прочные из которых имеют тенденцию к ориентации в направлении сдвига и могут разрушаться лишь при изменении направления сдвига.

4.7.6 СМЕШЕНИЕ ПОРОШКОВ

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

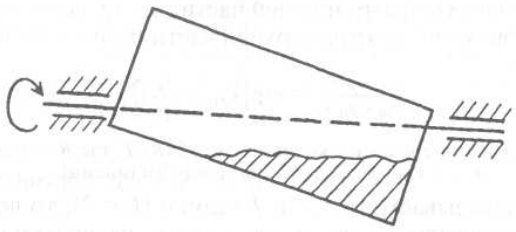


Рисунок 4.22 – Схема смешения в аппарате типа "пьяная бочка"

Ведут также смешение с помощью шнекового смесителя или с помощью смесителя типа "пьяная бочка" (рис. 4.22). В заводской практике смесители последнего типа (а также их разновидности) получили широкое распространение благодаря простоте и эффективности (движение сыпучих материалов в двух направлениях – радиальном и осевом).

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

4.7.7 ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СМЕШЕНИЯ

Для оценки качества смешения обычно определяют среднее содержание введенных ингредиентов и отклонение содержания в микрообъемах смеси (взятых пробах) от среднего. В ряде случаев необходимо определить степень дисперсности компонента, т. е. средний размер его частиц в смеси, что обычно делают с помощью исследования микроструктуры в световом или электронном микроскопе. Как правило, ни одно вещество не диспер-

гируется при смешении с образованием частиц одинакового размера, поскольку порошки, состоящие из практически монодисперсных частиц, агрегированы, и наличие агрегатов в смеси приводит к широкому распределению по размерам частиц, видимых в микроскоп. Электронные микрофотографии дают возможность рассчитать как средний размер частиц, так и разброс по размерам (вплоть до построения кривой распределения).

Если смешение идеально статистическое, то распределение *P(x)* доли *x* диспергируемого вещества по различным пробам подчиняется биномиальному закону:

$$P(x) = \frac{N!}{b!(N-b)!} q^b (1-q)^{N-b},$$

где *q* – доля диспергируемого вещества во всем объеме смеси.

Биномиальное распределение (как и любое другое) характеризуется определенным разбросом, или дисперсией, величины *x* в разных пробах. Для биномиального (идеально статистического) Распределения характерна генеральная (идеально статистическая) дисперсия распределения:

$$\sigma^2 = q(1-q)/N$$

Реально из смеси берут ряд проб (не менее 10-25), определяют в каждой x_i — долю диспергируемого вещества – и находят реальную дисперсию распределения:

$$s^2 = \frac{1}{M-1} \sum_{i=1}^{i=M} (x_i - \bar{x})^2,$$

где $\bar{x} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{i=M} x_i$ - среднее значение концентрации вещества в пробе.

Широко распространена оценка качества смешения по индексам смешения, в которых сопоставляются значения генеральной и фактической дисперсий. Так, вычисляют индекс (критерий качества) смешения

$$I_1 = \sigma^2 / s^2,$$

который растет в интервале от 0 до 1 с улучшением качества смешения. Возможна другая форма индекса смешения:

$$I_2 = \frac{\sigma_0^2 - s^2}{\sigma_0^2 - \sigma^2},$$

где $\sigma_0^2 = q(1-q)$, т. е. генеральная дисперсия при наименьшей пробе, когда *N*= 1.

Величина I_2 также колеблется от 0 до 1 с улучшением качества смешения.

Существуют и другие формы индексов смешения.

4.8 МЕТОДЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПЛАСТОЭЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАУЧУКОВ И РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Пластоэластические свойства каучуков и резиновых смесей характеризуют их поведение в процессах переработки, т.е. их технологические свойства.

Под технологическими свойствами резиновых смесей (эластомерных композиций) подразумевают их перерабатываемость на технологическом оборудовании (вальцуемость, шприцуемость, каландруемость, способность к переработке методом литья под давлением). Каждый из этих показателей связан с реологическими свойствами каучуков и резиновых смесей [35, 36].

Иными словами, под термином «технологичность», применительно к перечисленным процессам, можно понимать способность резиновых смесей к течению в условиях различных скоростей и напряжений сдвига. В таблице 4.2 приведены значения напряжения (τ) и скорости сдвига ($\dot{\gamma}$), развивающиеся при деформировании смесей на различных видах оборудования [35].

Таблица 4.2 – Значения τ и $\dot{\gamma}$, реализующиеся при деформировании резиновых смесей на различных видах оборудования

Оборудование	Вид деформации	Продолжительность деформирования, с	$\dot{\gamma}\cdot10^{-2}$, $с^{-1}$	Среднее значение τ, МПа *	$\dot{\gamma}\cdot10^{-2}$, %
Резиносмеситель периодического действия	Зазор между гребнем ротора и стенкой камеры	400-600	1-5	$\frac{8\div10}{4\div6}$	50-200
Резиносмеситель непрерывного действия	Зазор между элементами червяков	80-100	0,2-1,0	$\frac{12\div15}{7\div10}$	3-10
Вальцы	Зазор между валками	500-600	0,4-0,5	$\frac{4\div5}{2\div3}$	2-3
Шприц – машина	Червяк	300-1000	0,1	$\frac{4\div5}{2\div3}$	3-10
	Головка	50-100	1,0	$\frac{7\div9}{4\div6}$	5-10
Каландр	Зазор между валками	0,01÷0,03	1,0-10	$\frac{5\div8}{3\div5}$	0,003

* числитель – максимальное, знаменатель – установившееся значение.

Реологические характеристики резиновых смесей влияют на производительность технологического процесса и качество изготовляемой продукции.

В производственных условиях контроль технологических свойств резиновых смесей осуществляется путем измерения и оценки их физических и физико-химических свойств, отражающих поведение материала при переработке.

Для определения пластоэластических свойств каучуков и резиновых смесей применяются следующие основные методы [37-41]:

– испытание на сжатие (пластиметрия).

– испытание на неограниченные сдвиг (ротационная сдвиговая вискозиметрия).

– методы продавливания (капиллярная вискозиметрия, например).

– методы, имитирующие процессы переработки каучуков и резиновых смесей (испытания на пластикордере Брабендер).

Таким образом, для оценки и прогнозирования технологического поведения эластомеров и эластомерных композиций композиций на их основе необходимо учитывать большое количество реологических характеристик полимеров. Для этих целей используются различные методы испытаний: пластометрия, ротационная и капиллярная вискозиметрия, вибрационная реометрия, релаксационные методы и др.

4.9 МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Механохимия полимеров – это раздел химии полимеров, в котором рассматриваются инициирование и ускорение химических превращений высокомолекулярных веществ, а также синтез макромолекул в результате поглощения системой упругой энергии [140].

Механохимические реакции протекают при переработке высоковязких и высокоэластичных полимерных материалов на вальцах, в эструдерах, различных смесителях, измельчении полимеров в мельницах, при эксплуатации изделий в условиях статических и динамических нагрузок, при течении и др.

Механохимия является граничной наукой, возникшей на базе исследований в области химии полимеров и физики твердого тела [141-143].

Характерными процессами, имеющими общую механохимическую природу, являются процессы механической пластикации, деструктивное и химическое течение, термический и термоокислительный распад макромолекул, активированный механическим напряжением [141-155]. Механохимические процессы развиваются также при механическом разрушении и износе полимеров [143, 144]. При трении резин по гладким поверхностям некоторых металлов реализуются катализированные этими металлами механохимические явления [144, 145]. Для механохимических процессов характерны следующие общие закономерности:

1. Под действием механических напряжений разрываются или активируются только длинные молекулярные цепи и поперечные связи. Боковые ответвления, группы и атомы, составляющие обрамление главных цепей, не попадают в поле механических напряжений.

2. Механически активированная деструкция может развиваться в эластомерах, находящихся в застеклованном, кристаллическом, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях.

У застеклованных и закристаллизованных полимеров при их разрушении (измельчении) образование макрорадикалов происходит на поверхности разрушения. В полимерах, находящихся в вязкотекучем состоянии, механическая активация выражена слабо, так как молекулярные цепи под воздействием внешних сил легко могут перемещаться друг относительно друга, в результате чего величина градиентов напряжения не достигает значений, необходимых для механического разрыва полимерной цепи.

3. Образование новых связей в деформированном полимере может привести к накоплению остаточной деформации.

Одним из наиболее важных, с технологической точки зрения рассматриваемых процессов является процесс пластикации каучуков.

В полимерах, находящихся в вязкотекучем состоянии, механическая активация выражена слабее, так как молекулярные цепи даже при действии небольших внешних сил легко перемещаются относительно друг друга. Тем не менее роль механохимических явлений при переработке чрезвычайно велика, поскольку в моменты переработки эластомерных композиций формируются окончательные свойства вулканизатов.

Разнообразие механохимических эффектов в полимерах обусловлено многими факторами, к важнейшим из которых можно отнести следующие [143]:

– структуру и состав полимера;
– физическое состояние полимера;
– наличие химически активных примесей;
– среду, в которой осуществляется механохимический процесс;
– интенсивность поля механических напряжений.

Поведение эластомеров и смесей на их основе в процессе смешения и формования обусловлено соотношением пластической и высокой эластической составляющих в обшей деформации материала. Поэтому одним из основных технологических свойств смесей из эластомеров являются ИХ пластоэластические свойства. Кроме того, в процессе изготовления изделий из смесей на основе эластомеров очень часто возникает необходимость сборки заготовок (например, покрышки, обувь, рукава, ремни и т. д.) и их вулканизации.

Одним из распространённых способов определения пластоэластических свойств является метод пластичности И эластического восстановления НА сжимающем пластомере.

Пластичность расчитывается по формуле

$$p = (h_0-h_2)/(h_0 +h_1),$$

эластическое восстановление определяется по формуле

$$Э = h_2 - h1,$$

где р-пластичность

h_0 – первоначальная высота образца:

h_1 – высота образцапод нагрузкой;

h_2 – высота образца после "отдыха

Э – эластическое восстановление.

Указанные методы определения пластоэластических свойств эластомерных смесей доступны и просты в осуществлении, однако они не дают представления о реальном поведении резиновых смесей в производстве, например, при их экструзии вулканизации. Для оценки этих качеств в резиновой промышленности используют несколько методов. Одним из них является метод определения вязкости на ротационном вискозиметре Муни. При этих испытаниях материал находится в зазоре между внутренней поверхностью камеры, имеющей рифленые стенки, и наружной поверхностью (тоже рифлёной) ротора. Измеряемой величиной является момент сопротивления вращению ротора. Этот момент выражается в условных единицах и называется вязкостью по Муни.

Вращающийся ротор через соответствующую систему передач соединен с упругой пружиной, с датчиком и усилие, прилагаемое к ротору (пропорциональное моменту сопротивления вращению), фиксируется на диаграмме.

Испытания проводят при определенной температуре (обычно 100 °С). При таких испытаниях определяют $M_{исх}$ – исходную вязкость, M_{min} – минимальную вязкость (вязкость прогретой резиновой смеси). Отношение $M_{исх}/M_{min}$ характеризует термопластичность резиновой смеси. Определяют также на кривой момент сопротивления, превышающий минимальный момент на 5 единиц (M_s). Время достижения этого момента (T_s) характеризует склонность резиновых смесей к подвулканизации или время, в течение которого резиновая смесь сохраняет свои пластоэластические свойства и может в течение этого времени и при данной температуре перерабатываться. Для характеристики скорости вулканизации на кривой фиксируют удвоенный минимальный момент ($2M_{min}$) и время его достижения (τ_c). Разница (τ_c-τs) характеризует скорость процесса вулканизации.

Этот способ испытания дает представления о пластоэластических свойствах резиновой смеси и их вулканизуемости. Однако, вследствие возрастания упругости (жесткости) резиновой смеси в процессе прогрева и проскальзывания ротора, нельзя определить необходимое время вулканизации (оптимум вулканизации).

В связи с этим применяются приборы, в которых осуществляется динамическая деформация сдвига с малой амплитудой перемещения. К таким приборам относится вулкаметр. Резиновая смесь в этом случае помещается между подвижным н неподвижным зажимами с рифленой поверхностью. Подвижный зажим совершает возвратно-поступательное

движение, а неподвижный зажим, соединенный с упругим элементом, фиксирует усилие сдвига.

За время до подвулканизации принимается время, начиная с которого усилие сдвига начинает расти. Оптимальным временем вулканизации считается время, когда усилие сдвига практически не меняется.

Этих недостатков лишены приборы, в которых испытания проводятся в закрытой камере. Одним из таких приборов является реометр Монсанто, в котором в закрытой камере (под давлением) биконический диск совершает вращательные колебательные движения. При испытании фиксируется момент сопротивления материала деформированию в зависимости от времени прогрева.

В данном случае можно определить вязкость резиновой смеси в начальном состоянии, минимальный момент и, как следствие, термопластичность резиновой смеси.

Также можно определить оптимальное время вулканизации и время до реверсии (ухудшения свойств).

Клейкость – это способность к прочному соединение между собой двух контактирующих образцов. Для определения клейкости две полоски резиновой смеси шириной 25 мм дублируются под нагрузкой Н. Мерой клейкости является усилие, необходимое для разделения (расслаивания) этих полос.

4.9.1 МЕХАНИЧЕСКАЯ ПЛАСТИКАЦИЯ КАУЧУКОВ

Одним из важных с технологической точки зрения является процесс пластикации каучуков. Натуральный каучук и некоторые виды синтетических каучуков имеют макромолекулы с очень большой молекулярной массой, что существенно затрудняет процесс изготовления резиновых смесей и их последующую переработку вследствие низкой их текучести и высокой эластичности. Такие каучуки перед использованием для изготовления резиновых смесей подвергают предварительной обработке – пластикации.

Пластикация – это технологический процесс повышения пластической и снижения эластической составляющей деформации каучука с целью облегчения дальнейшей его переработки [153]. Вследствие больших размеров и линейного строения макромолекул энергия межмолекулярного взаимодействия в эластомерах во много раз превосходит энергию отдельных химических связей. Поэтому при сдвиговых усилиях в молекулярных цепях могут возникнуть напряжения, способные преодолеть энергию валентных связей между атомами цепи.

Таким образом, происходит химический акт разрыва макромолекулярной цепи с образованием (при гомолитическом распаде) двух полимерных радикалов [153, 154]:

$$- CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - \cdots \xrightarrow{\text{напряжение}}$$

$$\longrightarrow \cdots - CH_2 - CH = CH - \dot{C}H_2 + \cdot CH_2 - CH = CH - CH_2 - \cdots$$

Возникновение концевых свободных радикалов обуславливает возможность дальнейшего распада по схеме, установленной для термического процесса.

Возникающие при механическом воздействии полимерные радикалы способны принимать участие в химических реакциях, свойственных алкильным и алкенильным радикалам. В частности, они могут реагировать с молекулами эластомера.

При этом возможны реакции

а) отрыва водорода от другой молекулы

$$R - CH_2 - CH = CH - \overset{\bullet}{C}H_2 + R' - CH_2 - CH = CH - CH_2 - R'' \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R - CH_2 - CH = \overset{\bullet}{C}H - CH_3 + R' - CH_2 - CH = \overset{\bullet}{C}H - \overset{\bullet}{C}H - R''$$

б) присоединения к двойной связи (в случае диеновых эластомеров)

$$R - CH_2 - CH = CH - \overset{\bullet}{C}H_2 + R' - CH_2 - CH = CH - CH_2 - R'' \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R' - CH_2 - CH - \overset{\bullet}{C}H - CH_2 - R''$$
$$\Big|$$
$$CH_2$$
$$\Big|$$
$$CH = CH - CH_2 - R$$

в) присоединения полимерного радикала по месту отрыва водорода

$$R - CH_2 - CH = CH - \overset{\bullet}{C}H_2 + R' - CH_2 - CH = \overset{\bullet}{C}H - R'' \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R' - CH_2 - CH = CH - CH - R''$$
$$\Big|$$
$$CH_2$$
$$\Big|$$
$$CH = CH - CH_2 - R$$

г) рекомбинация полимерных радикалов, возникших в результате отрыва водорода, с образованием тетрафункциональной поперечной связи:

$$\begin{array}{l} \text{----} - CH_2 - CH = CH - \overset{\bullet}{C}H - \text{----} \\ \text{----} - CH_2 - CH = CH - \overset{\bullet}{C}H - \text{----} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \text{----} - CH_2 - CH = CH - CH - \text{----} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \Big| \\ \text{----} - CH_2 - CH = CH - CH - \text{----} \end{array}$$

В результате этих реакций с одной стороны наблюдается уменьшение размера молекул (реакция *«а»*), с другой стороны – их увеличение и образование разветвленных структур (реакции *«б»*, *«в»*, *«г»*).

Подобное направление механохимических реакций подтверждается рис. 4.23, на котором представлено изменение свойств НК при пластикации на вальцах в среде инертного газа (аргона).

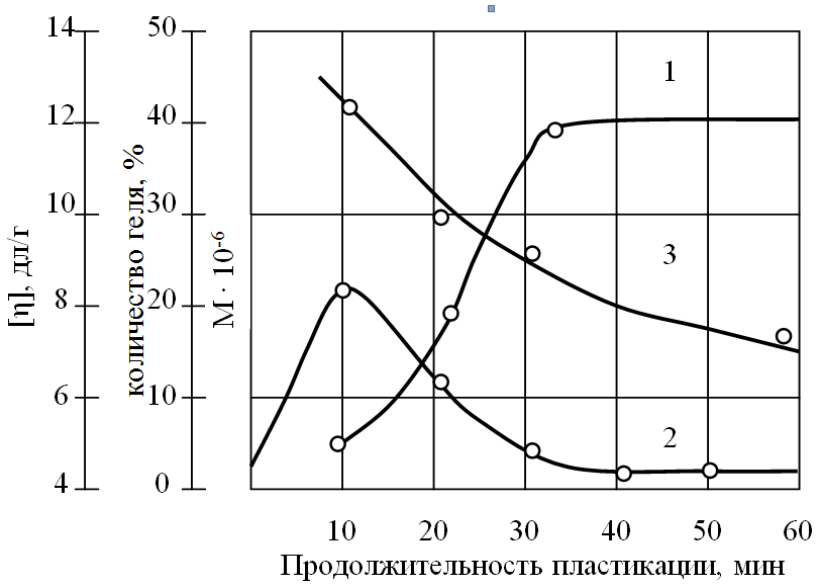


Рисунок 4.23 – Изменение свойств натурального каучука при пластикации в среде аргона

Увеличение молекулярной массы сопровождается уменьшением вязкости, это может наблюдаться только тогда, когда образуются пространственные структуры в результате реакций *«б»* и *«в»*.

В присутствии ингибиторов радикальных реакций, например, β – тионафтола, реакции структурирования *«б»*, *«в»* и *«г»* не развиваются, так что, в конечном счете, осуществляется процесс деструкции эластомера, проявляющийся в уменьшении вязкости, падении средней молекулярной массы полимера, в изменении других свойства (рис. 4.24) [153]. Акцепторами полимерных радикалов помимо меркаптанов являются ароматические дисульфиды, пирогаллол и другие вещества. Наибольшее действие проявляет молекулярный кислород. По этой причине пластикация эластомеров на воздухе эффективнее, чем пластикация в среде инертного газа.

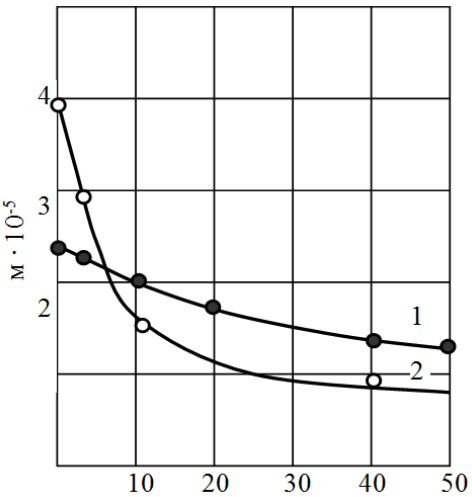


Рисунок 4.24 – Изменение молекулярной массы эластомеров при пластикации с 1% β-тионафтолом: 1 – натуральный каучук; 2 – бутадиен-стирольный каучук

Пластикация и вальцевание каучука преследуют двоякую цель. Одна из них заключается в смешении наполнителей и других ингредиентов резиновых смесей с каучуками. Другая – в создании необходимой пластичности смеси. Эти две функции влияют на дальнейшую обработку смеси и конечные свойства вулканизатов.

Изменение текучести и некоторых других свойств резиновых смесей при вальцевании обусловлено снижением молекулярной массы каучука. При температурах ниже 100°С, обычно развивающейся в резиновой смеси при вальцевании на охлаждаемых вальцах, основной причиной деструкции полимера является механическое (сдвиговое) воздействие на полимер и присоединение кислорода к макромолекулам полимера. Впервые такое явление было названо механохимическим Бредли в 1941 г. [155]. При температуре около 150°С, развивающейся в резиновых смесях в закрытых резиносмесителях, первичными факторами деструкции полимеров обычно является термическое окисление, а механический фактор – вторичным, поскольку вязкость резиновых смесей при этих температурах, а, следовательно, и сдвиговые усилия, существенно снижаются [156]. За характером структурных изменений, происходящих при пластикации каучука, можно проследить по относительному изменению молекулярной массы полимера (M/M_0) при различных условиях воздействия на него (рис. 4.25 и 4.26).

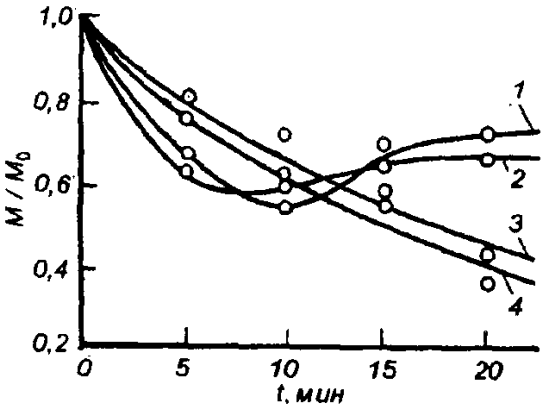


Рис. 4.25 – Относительное изменение молекулярной массы полиизопрена в процессе механической пластикации при 15°С [26, с. 229]:
1 – в токе аргона, без ингибитора; *2* – в токе аргона с N-фенил-N-изопропил-n-фенилендиамином (4010NA); *3* – на воздухе с 4010НБ; *4* – на воздухе без ингибитора.

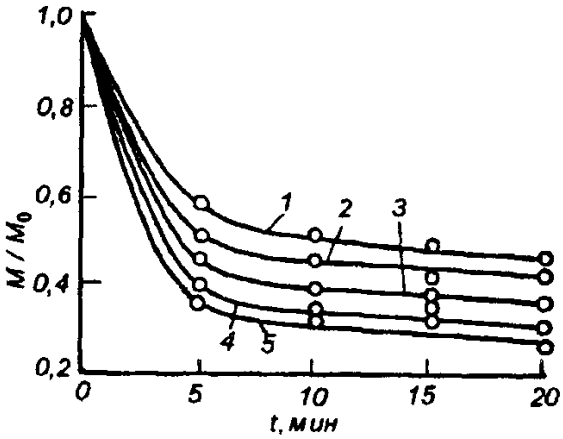


Рис. 4.26 – Влияние ингибиторов окисления на изменение молекулярной массы полиизопрена в процессе пластикации при 30°С [15]:
1 – N,N' – дифенил-n-фенилендиамин; *2* – N-фенил-N'-изопропил-n-фенилендиамин; *3* – N,N-ди(метилгептил)-n-фенилендиамин; *4* – фенил-β-нафтиламин; *5* – без ингибитора

При пластикации в отсутствие кислорода (рис. 4.25) образующиеся в результате деструкции макрорадикалы способны, очевидно, раскрывать механически активированные двойные связи и присоединяться к ним. Образующиеся при этом разветвления увеличивают значение M/M_0 (кривые 1,

2), а присутствующий в полимере ингибитор не препятствует образованию разветвлений, так как он не взаимодействует с углеводородными радикалами [26]. При пластикации на воздухе макрорадикалы *R*, реагируя с кислородом, образуют радикалы ROO, которые стабилизируются при взаимодействии с ингибитором (кривая 3) или полимером (кривая 4). Следует обратить внимание на то обстоятельство, что при пластикации каучука на воздухе при низких температурах действие ингибиторов не проявляется, т. е. при температурах 15-30 °С пластикация осуществляется только под действием механических напряжений.

При высоких температурах скорость окислительной деструкции высока и ингибиторы, в зависимости от их эффективности, в большей или меньшей степени замедляют ее (рис. 4.26).

Условия проведения процесса пластикации существенно влияют на изменения молекулярной структуры и реологические свойства полимера.

В табл. 4.3. приведены результаты определения способности НК к деструкции в различных условиях. Из таблицы видно, что способность к пластикации при одинаковых условиях определяется также и сортом НК – смокед-шит деструктируется труднее, чем стандартные малазийские каучуки [90].

Таблица 4.3 – Пластицируемость различных сортов НК в зависимости от условий пластикации

Условия пластикации	Количество пропусков через вальцы	Температура, °С	Уменьшение значения вязкости по Муни, %		
			SMR-L	SMR-CV	Смокед-шит
Двухвалковые вальцы	10	35	12,8	8,1	9,2
	20	35	26,6	17,7	13,3
	30	35	35,1	24,2	20,4
	40	35	41,5	32,3	29,5
	50	35	56,3	35,5	33,7
Брабендер	–	60	37,2	33,9	27,6
	–	140	30,9	22,6	15,3

В работе [141] предложено описывать кинетику механической пластикации эластомеров уравнением вида

$$Пл = Пл_0 + A(1 - e^{-kt}),$$

где $Пл_0$ и Пл – пластичность эластомера соответственно до начала пластикации и к моменту времени *t*;

k – константа скорости пластикации;

А – эмпирическая константа скорости пластикации.

Как уже отмечалось, в результате пластикации увеличивается содержание низкомолекулярных фракций и одновременно уменьшается степень полидисперсности (рис. 4.27.). В зависимости от особенностей молекулярной структуры эластомеры принято подразделять на пластицирующиеся и непластицирующиеся. К непластицирующимся в обычных условиях пере-

работки относятся неполярные эластомеры с умеренной молекулярной массой.

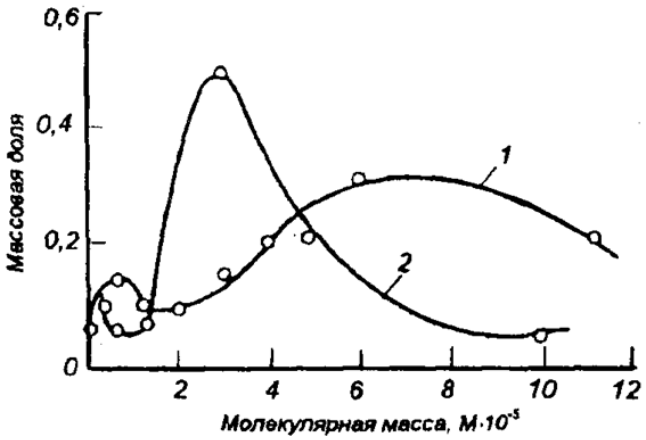


Рисунок 4.27 – Изменение фракционного состава СКС-30 [141]:
1 – до пластикации; 2 – после пластикации

Это, к примеру, СКД, СКЭП, БСК, а также поперечносшитые эластомеры с высоким содержанием гель-фракции [36, 56, 157]. При механических воздействиях на эти эластомеры их средняя молекулярная масса изменяется незначительно, несмотря на развивающиеся при этом процессы окисления и наблюдающееся разветвление цепей.

Ко второй группе относятся, как правило, эластомеры с высокой или умеренной молекулярной массой и широким ММР (НК, СКИ-3 и др.). Молекулярная структура этих эластомеров при пластикации претерпевает значительные превращения.

Таким образом, с ростом температуры пластикации наблюдаются две тенденции: с одной стороны, снижение эффективности механической пластикации в результате уменьшения вязкости полимера и, как следствие, уменьшение механических напряжений в нем, с другой – возрастание роли окислительных процессов, в результате которых происходит термоокислительная деструкция полимера. Это приводит к тому, что температурная зависимость эффективности пластикации выражается кривой с минимумом (рис. 4.28). Нисходящая ветвь кривой соответствует области температур, в которой реализуется в основном чисто механическая деструкция полимера, а восходящая – температурной области, в которой протекают преимущественно термоокислительные процессы.

Развитием этих двух взаимно противоположных тенденций и объясняется наличие минимума на температурной зависимости эффективности пластикации. Положение минимума для натурального каучука соответствует области температур около 90 °С. Отмеченные на рис. 6.6. температурные зоны характерны не только для НК, но и для большинства пластицирующихся каучуков и являются оптимальными для практических целей.

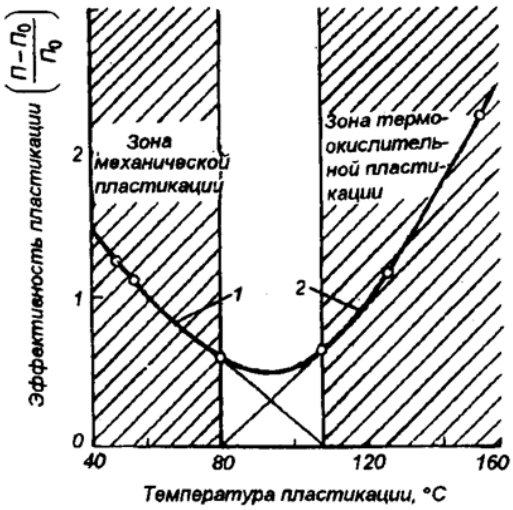


Рисунок 4.28 – Зависимость эффективности пластикации НК от температуры: П, $П_0$ – конечная и начальная пластичности

При пластикации НК на вальцах наибольшее снижение вязкости наблюдается в течение первых 10-15 мин обработки. Поэтому НК пластицируют в несколько приемов с "отдыхом", продолжительность которого составляет приблизительно 6-8 ч. В соответствии с этим различают каучуки одно-, двух- и трехкратной пластикации (П-1, П-2, П-3). В червячном пластикаторе пластикат натурального каучука П-1 и П-2 получают за 8-16 мин [158].

Конкретные условия пластикации зависят от типа каучука. Например, жесткие бутадиен-нитрильные каучуки пластицируют на вальцах в два приема, хотя этот процесс менее производителен, чем в роторных или червячных машинах. Процесс деструкции бутадиен-нитрильных каучуков наиболее интенсивно протекает в области температур, соответствующих зоне механической пластикации. Дело в том, что при повышенных температурах они склонны к структурированию. Этот процесс протекает по акрило-нитрильным группам и тем в большей степени, чем выше в полимере содержание акрилонитрила. Возможно также протекание процессов циклизации, приводящих к снижению гибкости полимерных цепей [159].

В настоящее время бутадиен-нитрильные каучуки выпускаются двух марок – жесткие (высокомолекулярные) и мягкие, не требующие пластикации [160, 161]. Последние, впрочем, в особых случаях также подвергают пластикации, благодаря чему получают смеси с гладкой поверхностью и низкой усадкой.

4.9.2 ПЛАСТИЦИРУЮЩИЕСЯ И НЕПЛАСТИЦИРУЮЩИЕСЯ ЭЛАСТОМЕРЫ

Все эластомеры принято делить на две группы: пластицирующиеся и непластицирующиеся. Последние в условиях, характерных для режимов переработки, не изменяют своих молекулярных характеристик. Пластици-

рующиеся эластомеры в процессе переработки изменяют свои молекулярные параметры. Как показано в работах [162-172], наполнители интенсифицируют механодеструкцию пластицирующихся каучуков вследствие увеличения сдвиговых напряжений. Что же касается непластицирующихся каучуков, то принято априорно считать, что и при обработке их композиций с наполнителями изменение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения не происходит.

Возникает вопрос: почему одни эластомеры в процессе переработки изменяют свои молекулярные параметры, а другие не изменяют и какие параметры или свойства эластомеров определяют склонность последних к деструкции? Для ответа на этот вопрос в работах [162, 167] исследовали каучуки различной хмической природы: цис-полиизопреновый (СКИ-3), цис-полибутадиеновый (СКД), бутадиен-стирольный (СКМС-30АРК), бутадиен-нитрильный (СКН-18), бутилкаучук (БК 1675) и их композиции, содержащие 33,3 % активного технического углерода (П-234) и малоактивного – П-803.

Если исходить из химического строения каучуков, то наибольшую склонность к механодеструкции можно было бы ожидать у бутадиен-нитрильного каучука ввиду наличия в молекулярной цепи сильного межмолекулярного взаимодействия. Однако, как явствует из рисунка 4.29 и таблицы 4.4 наибольшую склонность к механодеструкции проявляет изопреновый каучук.

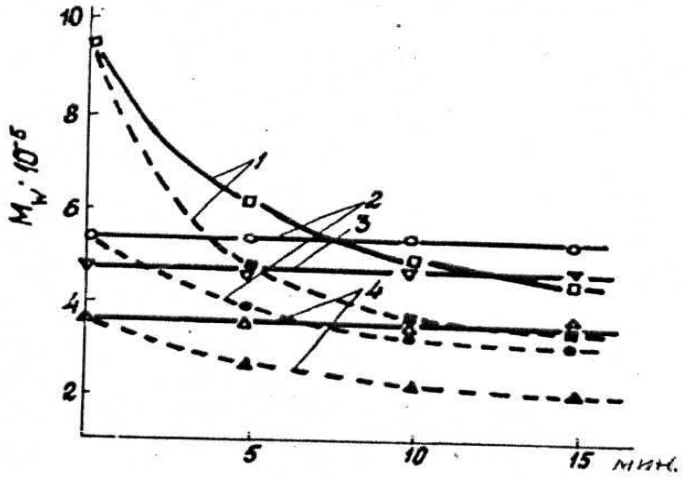


Рисунок 4.29 – Зависимость молекулярной массы эластомеров от продолжительности переработки в пластикордере «Брабендер» - без наполнителей; и (---) при введении техуглерода П-234 1 – СКИ-3; 2 – БК1675; 3 – СКД; 4 – СКМС-30АРК. Наполнители вводились через одну минуту с момента начала переработки.

Если предположить, что легкость механодеструкции этого каучука обусловлена наличием в цепи «слабых» связей α – метиленовых групп, обладающих меньшей энергией вследствие сопряжения, то непонятна тогда инертность по отношению к механодеструкции бутилкаучука, также имеющего «слабые» связи в цепи в виде третичного атома углерода в изобути-

леновых звеньях и α – метиленовых групп в звеньях изопрена.

Механодеструкция эластомера, находящегося в вязкотекучем состоянии не должна происходить, что следует из самого определения вязкотекучего состояния как возможности перемещения макроцепей в целом (сказанное не относится к разбавленным раствором полимеров).

Таблица 4.4 – Изменение молекулярной массы после переработки [162]

Тип полимера	Степень деструкции $\frac{M_{WO} - M_W}{M_{WO}}$ *			
	Пластикодер**		Вальцы***	
	без наполнителя	с наполнителем П 234	без наполнителя	с наполнителем П 234
СКИ-3	0,43	0,59	0,93	0,64
СКН-18	0,13	-	-	-
БК1675	0,02	0,36	0,20	-
СКМС30АРК	0,04	0,40	0,48	0,60
СКД	0,04	-	0,03	0,04

* Экспериментальная ошибка в определении величины степени деструкции равна ±0,05.

** Продолжительность переработки 10 мин.

***Продолжительность переработки 15 мин., зазор между валками 0,2 мм.

При переходе в высокоэластическое состояние взаимоперемещение цепей в целом становится невозможным. Существующие узлы флуктуационной сетки и захлесты не успевают «развязаться» под действием напряжения сдвига, что приводит к возникновению критических напряжений. Снятие критических напряжений возможно либо в результате разрыва сплошности материала (что характерно, например, для монодисперсных полимеров) или адгезионного отрыва его от поверхности перерабатывающих органов (например, для цис-полибутадиена), либо за счет разрыва молекулярных цепей, т.е. механодеструкции [10, 84].

Таким образом, первостепенным условием протекания механодеструкции является переход полимера в вынужденное высокоэластическое состояние. С этих позиций рассматривалось реологическое поведение наполненных эластомерных композиций в работах [162, 163].

В работе [163] представлены результаты исследований изменения молекулярной массы и ММР каучука СКИ-3 в зависимости от условий переработки, характеристик исходного каучука, а также природы и количества наполнителей. Переработку СКИ-3 осуществляли на лабораторных вальцах и смесительной камере пластикордера «Брабендер». При переработке на вальцах температуру валков варьировали от 25 до 70°С, эффективную скорость сдвиговой деформации в зазоре между валками $\dot{\gamma}_в$ варьировали от 200 до 1300 $с^{-1}$, продолжительность вальцевания от 5 до 30 минут. Переработку в пластикордере проводили при начальной температуре

камеры от 50 до 130°С, скорости вращения привода от 20 до 120 об/мин, степени заполнения камеры от 0,5 до 0,9 ее объема и продолжительности переработки от 5 до 20 минут.

Средние молекулярные массы и ММР определяли на гель-хроматографе «Уотерс 200» при 25°С с использованием хлороформа в качестве элюента. Для образцов, наполненных усиливающими наполнителями и содержащими углерод-каучуковый гель (УКГ), методом гель-хроматографии определяли молекулярные характеристики золь-фракций, получаемых экстракцией образцов в хлороформе по методике [164]. В качестве наполнителей использовались мел и технический углерод марок: ТГ-10, ПМ-15, ПМ-50, ПМ-75, ПМ-100, ПМ-105, ДГ-100, ДМГ-105А. Объектами исследования служили каучуки с исходной среднемассовой молекулярной массой M_W золь-фракций от $7{,}5 \cdot 10^5$ до $1{,}5 \cdot 10^6$ и содержанием геля от 0 до 27%.

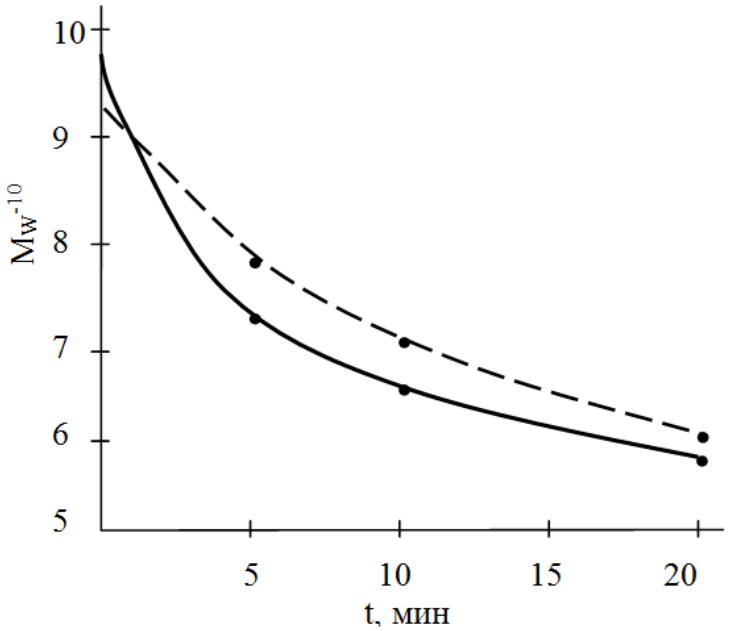


Рисунок 4.30 – Зависимость среднемассовой молекулярной массы M_W безгелевого (сплошная линия) и гельсодержащего СКИ-3 (штриховая линия) от продолжительности переработки на пластикордере «Брабендер».

Известно [84], что независимо от условий пластикации СКИ-3 на воздухе и характеристик исходного каучука, образования разветвленных структур не наблюдается. При пластикации на вальцах молекулярная масса каучука после 5-7 минут вальцевания становится инвариантной относительно молекулярных характеристик и количества геля в исходном СКИ-3. Несколько иная картина наблюдается при переработке СКИ-3 в смесителе закрытого типа, для которого характерны более мягкие условия процесса пластикации: повышенная температура, неизотермичность процесса, более низкие скорости сдвига. В этом случае пластикат гелевого каучука имеет несколько большую молекулярную массу, чем безгелевый (рис. 4.30), что видимо, связано с частичным разрушением рыхлого геля и образованием

растворимой высокомолекулярной фракции. Об этом свидетельствуют и данные гель-хроматограмм (рис. 4.31), где видно наличие высокомолекулярных фракций у пластиката гелевого каучука, даже по сравнению с золь-фракцией исходного эластомера.

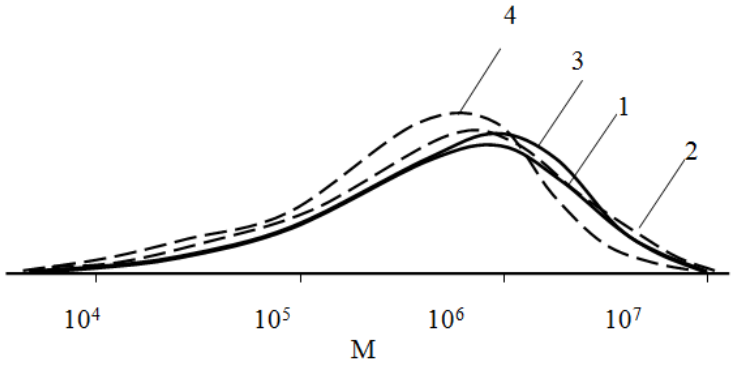


Рисунок 4.31 – Гель-хроматограммы гельсодержащего (1) и безгелевого (3) СКИ-3 и их пластикатов на пластикордере «Брабендер» (2,4)

При сравнении гель-хроматограмм пластикатов СКИ-3 и НК (рис. 4.29) можно видеть, что последний имеет в своем составе фракции с очень высокой молекулярной массой, образующие на кривой ММР небольшой отдельный пик. Заметим, что непластицированный НК этого пика не имеет (рис. 4.31, кривая 1). Меньшая площадь его хроматограммы объясняется вычитанием гель-фракции каучука, отделенной с помощью фильтров. По-видимому, высокомолекулярный пик образуется за счет фрагментов геля НК при его разрушении и содержит определенную часть некаучуковых компонентов, входящих в состав гель-фракции исходного НК и химически связанных с углеводородными цепями [164, 165]. Возможность механодеструкции таких фрагментов должна быть ограничена из-за экранирования их более жесткими сегментами, основную часть которых составляют денатурированные протеины. Поэтому указанный пик не исчезает при дальнейшей пластикации.

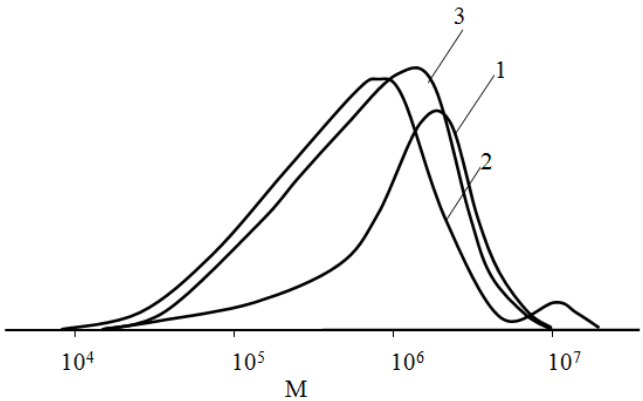


Рисунок 4.31 – Гель-хроматограммы золь-фракции натурального каучука (1), его пластиката (2), полученного на пластикордере «Брабендер» и золь-фракции СКИ-3

После смешения НК с активными наполнителями и выделения из резиновой смеси растворимой фракции каучука пик в высокомолекулярной области исчезает; очевидно, эта фракция переходит в состав УКГ.

Молекулярная масса каучука после переработки в резиносмесителе несколько возрастает с повышением температуры переработки, практически не зависит от степени загрузки смесительного оборудования, но резко снижается при возрастании скорости вращения роторов.

По сравнению с переработкой на вальцах, степень механической деструкции СКИ-3 в закрытом смесителе существенно ниже: если при вальцевании молекулярная масса каучука уменьшается в среднем до величины $(2\div4)\cdot10^5$, то после переработки в смесителе она составляет $(4\div7)\cdot10^5$.

4.9.3 КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ИЗОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НА ВАЛЬЦАХ

Для описания кинетики механодеструкции полимеров в литературе [141] приводятся зависимости, отражающие изменение молекулярных характеристик в ходе деструкции, но ни одна из них не позволяет корректно описать процесс деструкции СКИ-3 на вальцах.

Авторами работ [162, 163, 167] установлено, что уравнение вида

$$M_t = M_\infty + C_1 e^{-k_1 t} + C_2 e^{-k_2 t}$$

хорошо коррелирует с экспериментальными данными,

где M_t – среднемассовая молекулярная масса эластомера в момент времени t;

C_1 и C_2 – коэффициенты.

Непосредственно механодеструкции предшествует механоактивация химической связи, что и обуславливает появление второго экспоненциального члена в уравнении.

В уравнении коэффициенты C_1 и C_2 зависят от исходной молекулярной массы каучука. Этого неудобства можно избежать, введя параметр φ, представляющий собой величину, обратную степени деструкции

$$\varphi = (M_t - M_\infty)/(M_0 - M_\infty)$$

Для безгелевого каучука, либо содержащего рыхлый гель, параметр φ можно считать инвариантным относительно M_0. Тогда уравнение преобразуется в уравнение вида

$$\varphi = \varphi_1 e^{-k_1 t} + \varphi_2 e^{-k_2 t}$$

где $\varphi_1 = (C_1 - M_\infty)/(M_0 - M_\infty)$; $\varphi_2 = (C_2 - M_\infty)/(M_0 - M_\infty)$

Однако ограничением данного уравнения является зависимость констант скорости деструкции от характеристик вальцев. Для его устранения зависимость φ можно выразить не от времени вальцевания, а от числа циклов деформирования каучука æ:

$$\text{ж} = \frac{U_{ср} h L \rho t}{m}$$

где $U_{ср}$ – средняя окружная скорость валков;

h – зазор между валками;

L – длина рабочей части валков;

ρ – плотность каучука;

t – время вальцевания;

m – загрузка.

Поскольку рассмотренные уравнения содержат два экспоненциальных члена, связанных с различными механизмами механодеструкции, соответствующие этим механизмам константы k_1 и k_2 по-разному зависят от условия вальцевания. С повышением температуры, а следовательно, и с увеличением подвижности макромолекул, интенсивность механодеструкции падает и константа k_1 уменьшается, имея отрицательный температурный коэффициент. В тоже время константа k_2 с повышением температуры возрастает, поскольку связана с процессом механоактивации и с уменьшением энергетического барьера разрыва углеродных связей основной цепи. Зависимость k_1 и k_2 от температуры становится более сильной с увеличением скорости сдвига, т.к. при отсутствии механического напряжения или при низких его значениях влияние тепловых колебаний сказываются только при температурах, способных привести к термической деструкции связи.

Зависимость констант от температуры и скорости сдвига описывается уравнением вида:

$$k = A + B\dot{\gamma} + \frac{C \cdot \dot{\gamma} + D}{T}$$

После статистической обработки экспериментальных данных на ЭВМ получено следующее эмпирическое соотношение:

$$\varphi = 0{,}6\exp[-(0{,}135 - 3{,}14 \cdot 10^{-4}\,\dot{\gamma}_в + \frac{0{,}134\,\dot{\gamma}_в - 51{,}2}{\text{T}})\text{ж}] +$$

$$+ 0{,}4\exp[-(-0{,}0814 + 2{,}3 \cdot 10^{-4}\,\dot{\gamma}_в - \frac{0{,}064\,\dot{\gamma}_в - 24}{T})\text{ж}].$$

Рисунок 4.32 показывает хорошее согласие экспериментально найденных и рассчитанных по указанному уравнению зависимостей M_W от æ для различных партий СКИ-3, условий переработки и типоразмерами вальцев.

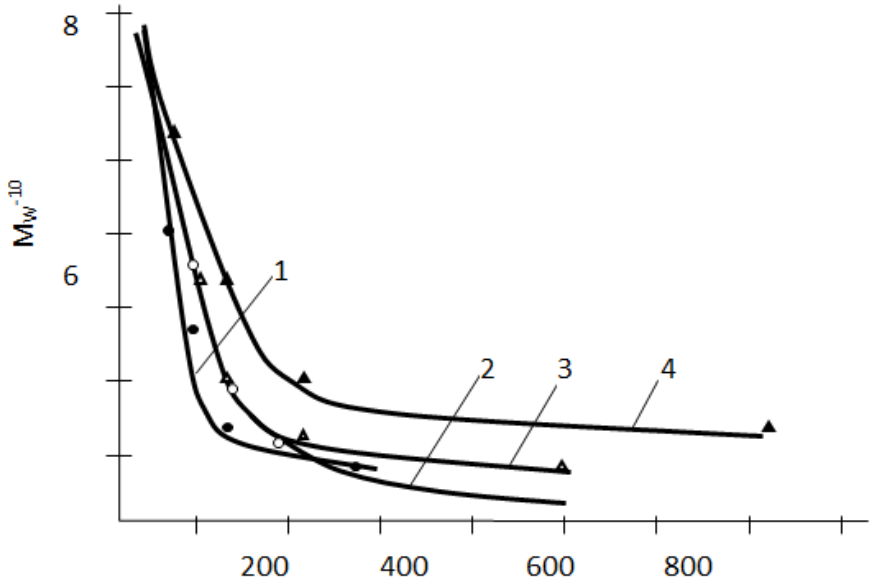


Рисунок 4.32 – Сопоставление рассчитанных кривых изменения среднемассовой молекулярной массы СКИ-3 в процессе механодеструкции на вальцах (линии) с экспериментальными данными (точки):
1 – M_0=1,09·10^6, T=53^{o}C, $\gamma_в$=1300 с$^{-1}$; 2 – 8,98·10^5, 23^{o}C, 580 с$^{-1}$; 3 – 7,8·10^5, 70^{o}C, 580 с$^{-1}$; 4 – 8,98·10^5, 70^{o}C, 400 с$^{-1}$.

Уравнение справедливо в диапазоне $\dot{\gamma}_в > 300c^{-1}$. С использованием этого уравнения и экспериментальных данных при $\dot{\gamma}_в < 300\,c^{-1}$ были построены номограммы для определения параметра φ, которыми можно пользоваться в широком диапазоне M_o, $\dot{\gamma}_в$, æ и температур. В диапазоне температур 343-413 *K* последняя не оказывает заметного влияния на величину φ (ее вклад реализуется через изменение M_∞) (рис. 4.33).

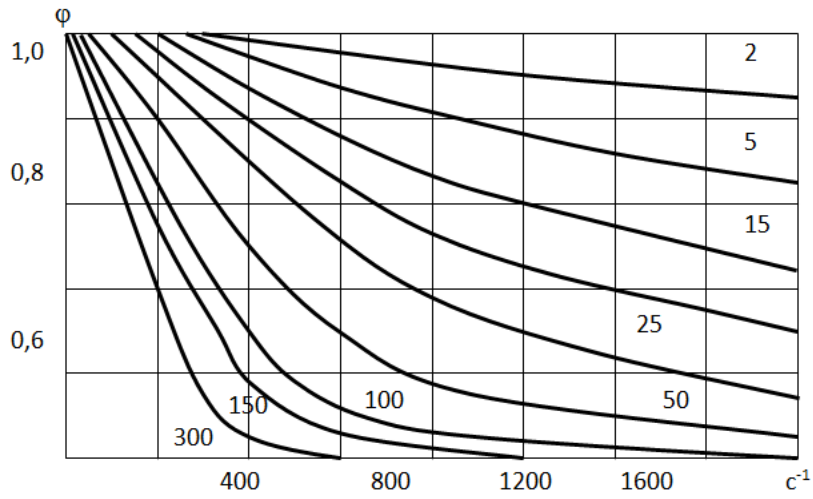


Рисунок 4.33 – Номограмма для определения параметра φ.Числа у кривых соответствуют циклам деформирования æ

Характерной величиной, определяющей не только кинетический ход процесса, но и потенциальную возможность его протекания, является M_∞. Величина предельной молекулярной массы практически не зависит от молекулярных характеристик исходного каучука в широком интервале ММ и определяется исключительно условиями переработки (температурой, скоростью сдвига и т.д.). Механодеструкция изопреновых каучуков при высоких температурах сопровождается термоокислительной деструкцией [26, 177]. С целью снижения возможности протекания термоокислительной деструкции при переработке эластомеров на вальцах при температурах до 343 К на второй минуте вальцевания в образцы добавляли 1 % мас. антиоксиданта – неозона Д. На рис. 4.34 приведены зависимости $\lg M_\infty$ от температуры образцов. Из рисунка видно, что примерно с 232 К начинает сказываться термоокислительная деструкция. Введение неозона Д ингибирует окислительные процессы и экспериментальные точки в координатах lgM_∞ - T ложатся на прямую согласно зависимости $M_\infty = a \cdot exp\,(вT)$ [169].

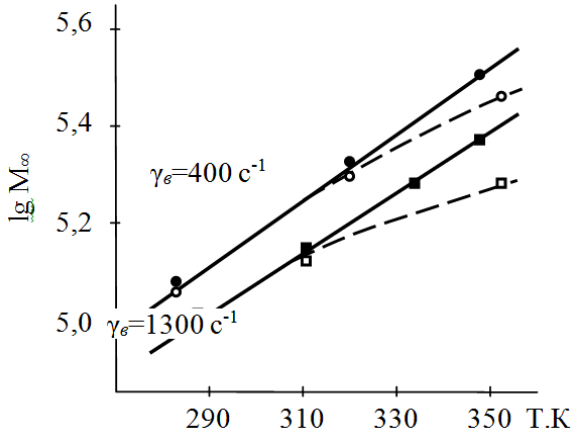


Рисунок 4.34 – Зависимость предельной молекулярной массы от температуры для СКИ-3, пластицированного с добавлением антиоксиданта (●■) и без него (○□)

Расчет степени деструкции изопренового каучука в случае переработки в резиносмесителе осложняется неизотермичностью процесса. Однако эту трудность можно преодолеть, условно разбив процесс переработки на несколько стадий и для каждой из этих стадий предположить условия изотермичности при температуре, усредненной по данной стадии. С учетом этого, уравнение и номограмму можно достаточно корректно использовать для оценки изменения молекулярной массы СКИ-3 при переработке в смесителе закрытого типа, приведя соотношения и в соответствие используемому оборудованию:

$$\dot{\gamma}_в = \pi \cdot d_0 \cdot n_{ср} /(60 \cdot h_0)$$

$$\tau = 6\pi \cdot L \cdot h_0 \cdot d_{ср} \cdot n_\varphi \cdot \rho \cdot t \cdot m^{-1},$$

где d_0 - диаметр ротора;

h_0 - зазор между кромкой ротора и стенкой камеры;

$n_{ср} = 0{,}5(n_1 + n_2)$,где n_1 и n_2 соответственно числа оборотов роторов;

$d_{ср}$ - удвоенное расстояние от оси ротора до середины зазора между кромкой ротора и стенкой камеры.

Таблица 4.5 – Сравнение рассчитанных и экспериментально определенных значений молекулярной массы СКИ-3 после переработки в смесительной камере пластикордера «Брабендер»

Продолжительность переработки, мин	n, об/мин	T_o, ^oC	$M_W \cdot 10^{-3}$	
			эксперимент.	рассчитан.
5	60	70	734	721
10	60	70	640	651
20	60	70	575	618
10	120	70	500	535
10	40	70	675	725
10	40	50	653	684

Как видно из таблицы 4.5 наблюдается удовлетворительное соответствие экспериментальных и рассчитанных значений M_W.

4.9.4 ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕССЫ МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ

Переработка изопренового каучука в чистом виде осуществляется в ограниченном количестве. Как правило, каучук перерабатывается в присутствии наполнителей, оказывающих существенное влияние на его механодеструкцию [97, 170-177].

В общем случае молекулярная масса каучука в золь-фракции уменьшается при увеличении активности и дозировки наполнителя, продолжительности переработки, интенсивности деформирования и понижения температуры. Для наполненного эластомера зависимости M_∞ от продолжительности механодеструкции быстро выходят на предельную молекулярную массу.

При переработке на вальцах с увеличением скорости сдвига влияние $\dot{\gamma}_в$ на интенсивность механодеструкции уменьшается, наиболее четко это проявляется для активных наполнителей. Таким образом, при высоких скоростях сдвига введение наполнителей приводит к заметному усилению механодеструкции СКИ-3, что связано с характером влияния наполнителей на реологические свойства полимеров. В отличие от M_W, содержание связанного каучука $S_{св}$ (КУГ) линейно увеличивается при возрастании дозировки активных наполнителей.

При переработке каучука с наполнителем в смесителе закрытого типа возрастание активности технического углерода согласуется с увеличением напряжения сдвига, которое прямо пропорционально величине крутящего момента $M_{кр}$. Последнее, в свою очередь, обуславливает усиление механодеструкции, а также уменьшение продолжительности втирания

наполнителя в полимер.

Высокоактивные марки техуглерода увеличивают степень механодеструкции изопренового каучука в 1,5-2 раза по сравнению с ненаполненными. В резиновых смесях, где, кроме наполнителей, содержатся и пластификаторы, механодеструкция протекает в меньшей степени благодаря пластифицирующему действию «мелких» ингредиентов, что обуславливает более высокие значения $M_{кр}$ каучука в резиновой смеси.

Зависимость значений M_W каучука в композициях от показателя активности техуглерода апроксимируется линейной зависимостью

$$M_{\infty н} = 6{,}4 \cdot 10^{-5} - 2{,}9 \cdot 10^{3} \cdot Пг$$

($П_г$ – удельная геометрическая поверхность техуглерода).

Установлено [162], что при переработке каучука в смесителях закрытого типа деструкция протекает менее интенсивно; в зависимости от конкретных условий переработки молекулярная масса уменьшается до значений $(4 \div 6) \times 10^5$, а M_W/M_n находится в пределах 2,5-3,0.

На величину потребляемой при пластикации мощности преобладающее влияние оказывает величина молекулярной массы полимера.

В ряде работ отмечается, что равномерность распределения дисперсных наполнителей существенным образом влияет на прочность адгезионного соединения резины с текстильными и другими материалами [179, 180].

Таким образом, переработка эластомерных композиций на технологическом оборудовании сопровождается механохимическими явлениями, влияющими на структуру эластомера и свойства эластомерной композиции вцелом.

Эффективными методами контроля за этими процессами являются реометрические методы, позволяющие регулировать ход этих процессов и таким образом поддерживать высокий уровень качества конечного продукта.

БИБЛИОТЕЧНЫЙ СПИСОК

1. Основы технологии переработки пластмасс/ С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др.– М.: Химия, 2004.– 600 с.
2. Кербер М.Л., Буканов А.М., Вольфсон С.И., Горбунова И.Ю., Кандырин Л.Б., Сирота А.Г., Шерышев М.А. Физические и химические процессы при переработке полимеров. М.: Научные основы и технологии. 2013.-402с.
3. Н.Миллс Конструкционные пластики – микроконструктора, характеристики, применения. Пер. с англ.: Учебно-справочное руководство / Н. Миллс – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 512 с. ISBN 978-5-91559-047-1
4. Баженов С.Л., Берлин А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы: Научное издание / Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
5. Переработка пластмасс/ Шварц о.,Эбелинг Ф.-В., Фурт Б.; под общ. Ред. Паниматченко.- СПб.: Профессия. 2005.- 320с.
6. Производство изделий из полимерных материалов. Учеб. пособие/ Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д. – СПб.: Профессия, 2004.- 464с.
7. Андриянова Г.П.. Полякова К.А., Матвеев Ю.С. Технология переработки пластических масс и эластомеров в производстве полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. Учебник. М.: Колосс, 2008. – 367с.
8. Вильнав Ж.Ж. Клеевые соединения. М.- Техносфера, 2007. - 384с.
9. Франке Й. Пер. с англ. (Three-Dimensional Molded Interconnect Devices (3D-MID)) под ред. И.Волкова 3D-MID - материалы, технологии, свойства. Издательство: ЦОП Профессия, 2014
10. Егоров, В.А. Экструзионное оборудование предприятий по переработке полимеров (по специальностям 240501.65, 240502.65) [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.А. Егоров, В.Ф. Каблов; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учебные пособия : сб. Сер. «Естественнонаучные и технические дисциплины". Вып. 2. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM), формат pdf. - Волгоград, 2012. - 99 с.
11. Каблов, В.Ф. Дипломное проектирование предприятий резиновой промышленности (по специальности 240502.65): учеб. пособие / В.Ф. Каблов, В.А. Егоров; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2010. - 34 с.
12. Каблов, В.Ф. Междисциплинарное курсовое проектирование предприятий резиновой промышленности (по специальности 240502.65): учеб. пособие / В.Ф. Каблов, В.А. Егоров, А.М. Чудин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2010. - 65 с.

13. Кейбал, Н.А. Химия и технология полимерных покрытий. Часть 1 [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Н.А. Кейбал, В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учебные пособия : сб. Сер. «Естественнонаучные и технические дисциплины". Вып. 2. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM), формат pdf. - Волгоград, 2012. - 62 с.

14. Шабанова, В.П. Методические указания к дипломному и курсовому проектированию: учеб. пособие / В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2008. - 116 с.

15. Оборудование и производственная безопасность на предприятиях резиновой промышленности [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов, И.Н. Хлобжева, Т.В. Крекалева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Волжский, 2016. - 65 с.

16. Оборудование заводов резиновой промышленности [Электронный ресурс] : учеб. пособие / И.Я. Шиповский, В.Ф. Каблов, С.В. Лапин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Волгоград, 2015. - 68 с.

17. Клеи и технология склеивания деталей в машиностроении : учеб. пособ. (гриф). Доп. УМО вузов РФ по образованию в области автоматизированного машиностроения / В.Ф. Каблов, В.А. Носенко, М.М. Матлин, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2013. - 129 с.

18. Оборудование и производственная безопасность на предприятиях резиновой промышленности [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов, И.Н. Хлобжева, Т.В. Крекалева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. -1 электрон. опт. диск(CD-ROM). - Волжский, 2016. - 65 с.

19. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. – М.: Химия, 1976. – 367 с.

20. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности. Казан. Гос. Технол. Ун-т.-Казань: КГТУ,2010. -506с.

21. Чакрапани А. О заводе «Наирит». Армения – производитель хлоропреновых каучуков. 9 международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологи», тезисы докл. / ООО «НТЦ «НИИШП». – Москва, 2002. – С. 123.

ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТМАСС

Наиболее распространёнными являются следующие методы:
– экструзия;
– прессование;
– литьё / литьё под давлением;
– виброформование;
– вспенивание;
– отливка;
– вакуумная формовка;
– механической обработки;
– сварка.

5.1 КЛАССИФИКАЦИЯ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СПОСОБОВ ФОРМОВАНИЯ.

"Технология переработки пластмасс", включает в себя и "технологию переработки пластмасс в изделия". Такое понимание предмета принципиально важно, так как оно подчёркивает взаимозависимость стадий общего процесса создания материала (в том числе композиционного) и затем придания ему формы, т. е. получения изделия. Конечным критерием того, что технолог сделал правильный выбор, т. е. создал правильный технологический процесс, является высокое качество именно изделия.

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

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

случае материал формуется, находясь в форме, а во втором – проходя через форму.

Конечно, этим не исчерпывается все многообразие методов. Полимеры перерабатываются также путем нанесения их на подложки с последующим отверждением путем охлаждения, химического структурирования или высушивания (при нанесении из раствора); путем формования заготовок (термоформование, раздув и т. п.) и многими другими способами. Часто возможно формование изделия не только из полимера, но и непосредственно из олигомера или даже из мономера.

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

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

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

Физически достаточно обоснованная классификация методов переработки пластмасс была предложена в монографии Ван-Кревелена [1]. При переходе от маловязкого мономера к упруговязкой жидкости и далее к твердому материалу меняется и спектр методов, например, начиная от промазки и макания и кончая обрезкой и сборкой. При очевидной внешней логике построения классификации в ней отсутствует какой-либо общий силовой критерий, отчего литье под давлением оказалось в одной группе методов с формованием из раствора, а с другой стороны, то же литье помещено в одну группу с прессованием и экструзией.

Тадмор и Гогос все многообразие методов формования «меняемых в промышленности переработки пластмасс, сводят к следующим основным группам: 1) каландрование и нанесение покрытий; 2) экструзионное формование; 3) формование оболочек на паунсонах и матрицах; 4) формование в пресс-формах питьем под давлением и заливкой; 5) вторичное формование.

Эта классификация разделяет методы на формование продавливанием (установившиеся процессы) – методы 1, 2; формование отдельных из-

делий – методы 3, 4 и выделяет в отдельную группу (метод 5) вторичное формование, т. е. формование изделий из предварительно отформованной заготовки.

В этой главе предлагается два вида классификации. На рис. 5.1 приведена классификация методов переработки пластмасс по их свойствам и по параметрам самого процесса формования. Свойства пластмасс в условиях непосредственного получения изделия характеризуются состоянием полимера (вязкотекучее, вязкоупругое, высокоэластическое, твердое) и величиной вязкости расплава (раствора). Процесс же формования характеризуется диапазоном давлений начинам от атмосферного и кончая $P \geq 50$ МПа.

Видно, что классифицируемые методы смещаются по диагонали вниз слева направо: чем больше вязкость расплава, тем выше давление при переработке (больше энергозатраты). Размещение методов по ячейкам таблицы хотя и дает общее правильное представление о применимости того или иного метода, все-таки остается в некоторой степени формальным. Так, сварка отнесена к "вязким расплавам", учитывая условия формирования сварного шва, хотя сваривают твердые материалы. То же можно сказать и о склеивании. Каждое название метода сопровождается ссылкой на номер главы учебника, где можно найти более полную информацию об этом методе.

На рис. 5.2 предлагается классификация методов формования изделий из пластмасс, в которой все методы делятся на формование погонажных и дискретных изделий. Выделена также группа изделий, сформованных из полуфабрикатов. Схема классификации проста и понятна и не нуждается в особых пояснениях. Она не противоречит схеме Тадмора и Гогоса.

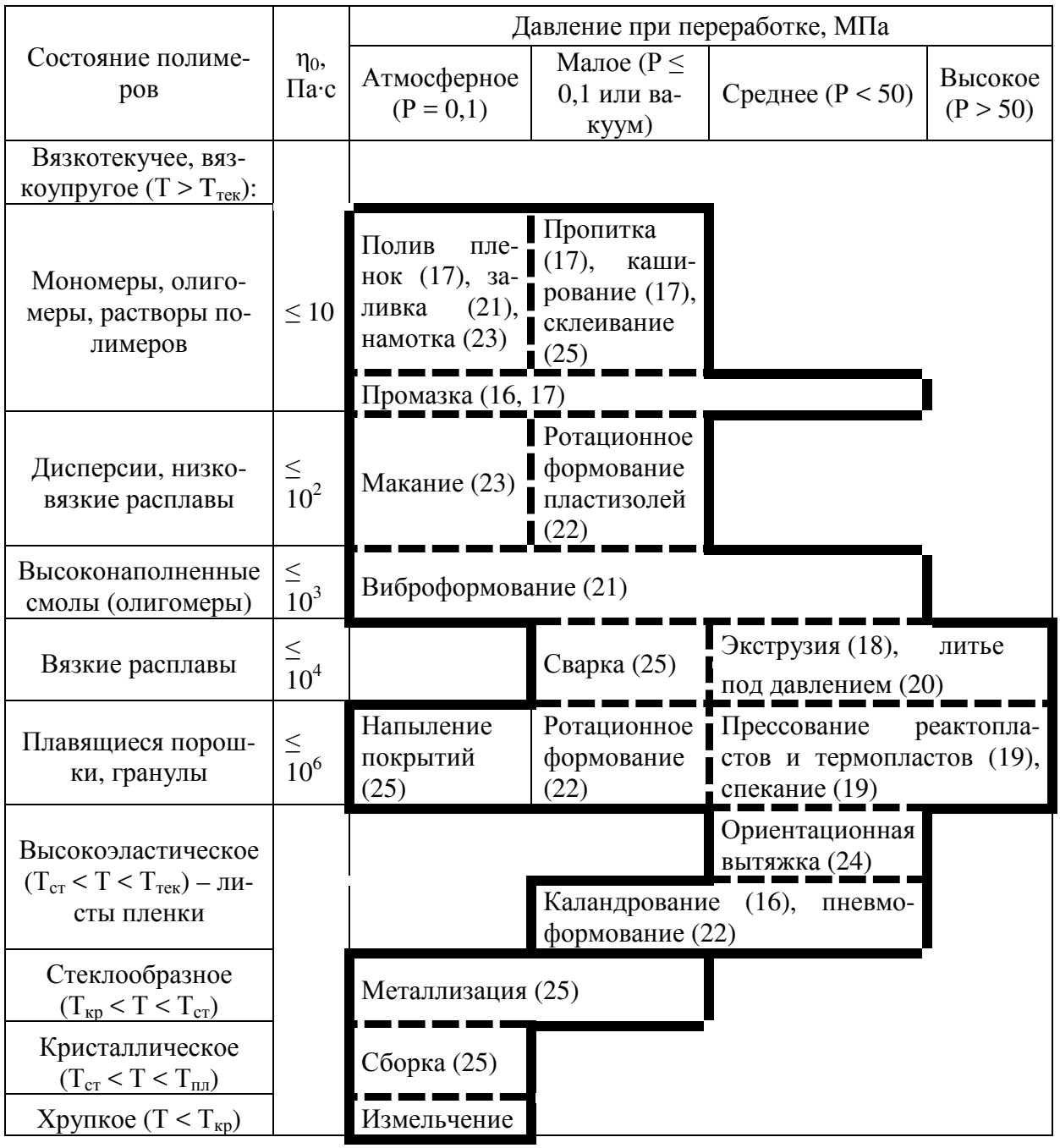


Рисунок 5.1 – Классификации методов переработки пластмасс по их свойствам и параметрам процесса

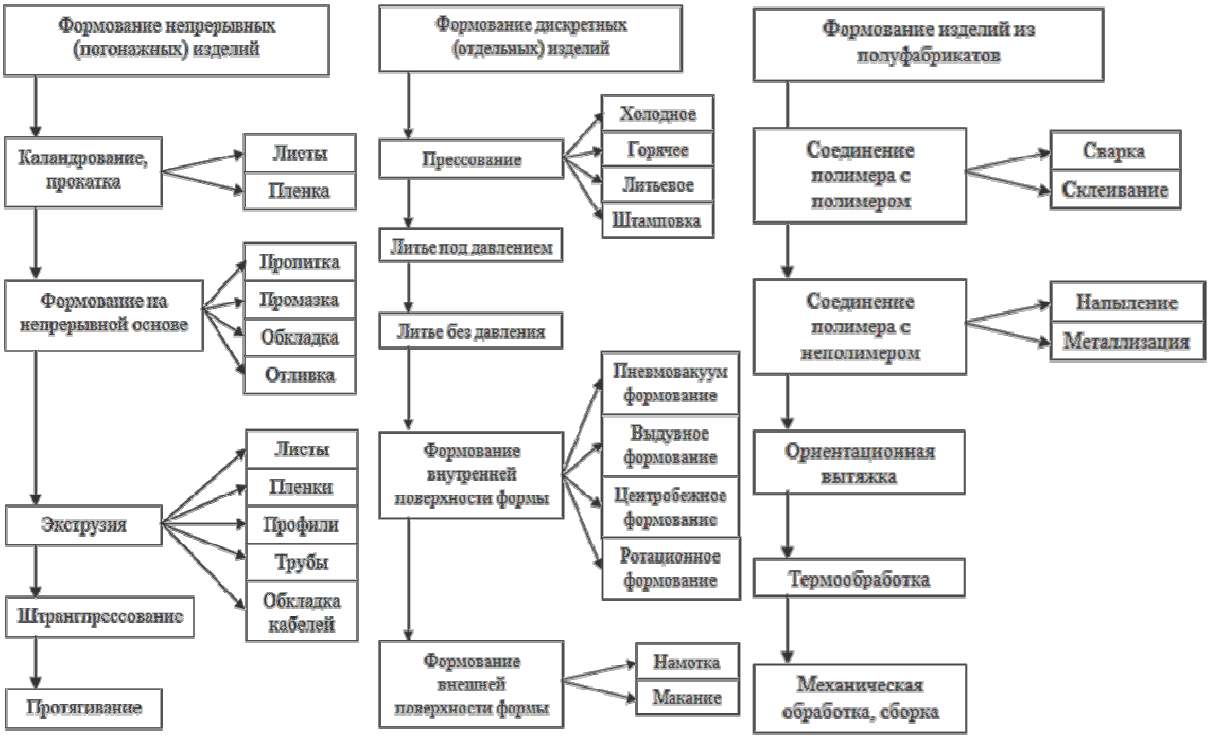


Рисунок 5.2 – Классификация методов получения полуфабрикатов и изделий из полимерных материалов [3]

На рис. 5.2 не сделано различий между формованием термо- и реактопластов. На самом деле в таком разделении и нет необходимости. Так, прессование или литье могут быть предназначены для переработки как термо-, так и реактопластов. Литье без давления – фактически только для реактопластов. Термообработка применяется как для термопластов, так и для реактопластов. Можно привести и другие примеры. Такой подход позволяет излагать переработку реакто- и термопластов параллельно, в рамках одного метода формования.

5.2 ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Пластические массы, по сравнению с металлами, обладают повышенной упругой деформацией, вследствие чего при обработке пластмасс применяют более высокие давления, чем при обработке металлов. Применять какую-либо смазку, как правило, не рекомендуют; только в некоторых случаях при окончательной обработке допускают применение минерального масла. Охлаждать изделие и инструмент следует струей воздуха.

Пластические массы более хрупки, чем металлы, поэтому при обработке пластмасс режущими инструментами надо применить высокие скорости резания и уменьшать подачу. Износ инструмента при обработке пластмасс значительно больше, чем при обработке металлов, почему необходимо применять инструмент из высокоуглеродистой или быстрорежущей стали или же из твердых сплавов. Лезвия режущих инструментов надо

затачивать, по возможности, более остро, пользуясь для этого мелкозернистыми кругами.

Пластмасса может быть обработана на токарном станке, может фрезероваться. Для распиливания может применяться ленточные пилы, дисковые пилы и карборундовые круги.

5.3 СВАРКА

Соединение пластмасс между собой может осуществляться механическим путем с помощью болтов, заклепок, склеиванием, растворением с последующим высыханием, а также при помощи сварки. Из перечисленных способов соединения только при помощи сварки можно получить соединение без инородных материалов, а также соединение, которое по свойствам и составу будет максимально приближено к основному материалу. Поэтому сварка пластмасс нашла применение при изготовлении конструкций, к которым предъявляются повышенные требования к герметичности, прочности и другим свойствам.

Процесс сварки пластмасс состоит в образовании соединения за счет контакта нагретых соединяемых поверхностей. Он может происходить при определенных условиях:

– повышенная температура; ее величина должна достигать температуры вязкотекучего состояния,

– плотный контакт свариваемых поверхностей,

– оптимальное время сварки – время выдержки.

Также следует отметить, что температурный коэффициент линейного расширения пластмасс в несколько раз больше, чем у металлов, поэтому в процессе сварки и охлаждения возникают остаточные напряжения и деформации, которые снижают прочность сварных соединений пластмасс.

На прочность сварных соединений пластмасс большое влияние оказывают химический состав, ориентация макромолекул, температура окружающей среды и другие факторы.

Применяются различные виды сварки пластмасс:

– сварка газовым теплоносителем с присадкой и без присадки;

– сварка экструдируемой присадкой;

– контактно-тепловая сварка оплавлением;

– контактно-тепловая сварка проплавлением;

– сварка в электрическом поле высокой частоты;

– сварка термопластов ультразвуком;

– сварка пластмасс трением;

– сварка пластмасс излучением;

– химическая сварка пластмасс.

Как и при сварке металлов, при сварке пластмасс следует стремиться к тому, чтобы материал сварного шва и околошовной зоны по механическим и физическим свойствам мало отличался от основного материала.

Сварка термопластов плавлением, как и другие методы их переработки, основана на переводе полимера сначала в высокоэластическое, а затем в вязкотекучее состояние и возможна лишь в том случае, если свариваемые поверхности материалов (или деталей) могут быть переведены в состояние вязкого расплава. При этом переход полимера в вязкотекучее состояние не должен сопровождаться разложением материала термодеструкцией.

При сварке многих пластмасс выделяются вредные пары и газы. Для каждого газа имеется строго определенная предельно доступная его концентрация в воздухе (ПДК). Например, для диоксида углерода ПДК = 20, для ацетона – 200, а для этилового спирта – 1000 мг/м³.

5.4 ПОДГОТОВКА ИНГРЕДИЕНТОВ К СМЕШЕНИЮ

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

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

Для сушки порошков и гранул применяют сушилки периодического и непрерывного действия. Это барабанные, шнековые, ленточные вакуум-сушилки, а также сушилки с кипящим слоем. При повышенной влажности в цехе имеется подогрев непосредственно в загрузочном бункере для предотвращения конденсации и адсорбции влаги, а также для интенсификации процесса переработки. Сушку ведут при максимально возможной температуре, при которой, однако, не происходит слипания гранул или частиц порошка.

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

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

Гранулирование термопластов производится при их компаундировании – введении ингредиентов (стабилизаторов, красителей и их концентратов, наполнителей и т.п.), реже совмещении разных марок одной и той же пластмассы при переработке отходов. В основном же гранулиро-

вание проводится на заводах по синтезу пластмасс. Гранулированные полимеры являются основной формой поступающего для переработки полимерного сырья. Исключение составляет непластифицированный ПВХ, поступающий и перерабатываемый в виде порошка.

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

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

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

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

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

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

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

5.5 ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СМЕШЕНИЯ

Технологические приемы, применяемые для смешения, а также конструкции смесительных аппаратов определяются в первую очередь уровнем вязкости смешиваемых компонентов, а следовательно, и необходимой величиной вращающего момента и частоты вращения рабочего узла смесителя. Этим обусловлено различие в конструкциях аппаратов: а) для смешения порошков, б) для смешения олигомеров, растворов полимеров или сильно пластифицированных систем, в) для смешения расплавов полимеров или для введения ингредиентов в расплавы.

5.5.1 СМЕШЕНИЕ МАЛОВЯЗКИХ СРЕД

Для получения клеев, мастик, переработки пластизолей на основе ПВХ и т. п. смешение производят в смесителях с Z- или Σ-образными лопастями. При малой вязкости композиции можно применять турбулентное смешение при большой скорости вращения смесительных элементов (лопастей). Лопасти вращаются навстречу друг другу с различной скоростью. Перемешивают жидкости в диапазоне вязкости 0,5-500 Па·с. Чем больше вязкость среды, тем более массивными и прочными изготавливаются лопасти. Применяют также валковые смесители – краскотерки, в которых вертикально или горизонтально расположенные валки перетирают композиции в рабочей камере смесителя.

5.5.2 СМЕШЕНИЕ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ И ВВЕДЕНИЕ ИНГРЕДИЕНТОВ В СМЕСИТЕЛЯХ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Это наиболее старый и до сих пор широко применяемый процесс.

Вальцы. Смесительный эффект достигается при прохождении смеси через узкий зазор между двумя валками, вращающимися навстречу друг другу с разной скоростью (рис. 5.3, *а).* Объем единовременной загрузки таков, что в зазоре между валками накапливается избыток материала. Вся смесь поэтому в зазор войти не может, и часть ее выдавливается в обратном направлении. Это приводит к противотоку на входе в зазор и возникновению циркуляции (рис. 5.3, *б).* Различие скоростей вращения валков измеряется фрикцией υ_1/υ_2, где υ_1 и υ_2 – линейные скорости движения поверхностей валков. Чем больше фрикция и меньше расстояние между валками, тем больше скорость сдвига и интенсивнее перемешивание.

На вальцах нет перемещения материала с одного конца валков на другой, что не позволяет обеспечить однородность всего материала. Поэтому слой материала с одного конца валков подрезают и перемещают на

другой конец, создавая искусственно движение материала вдоль зазора и хорошее перемешивание всей массы.

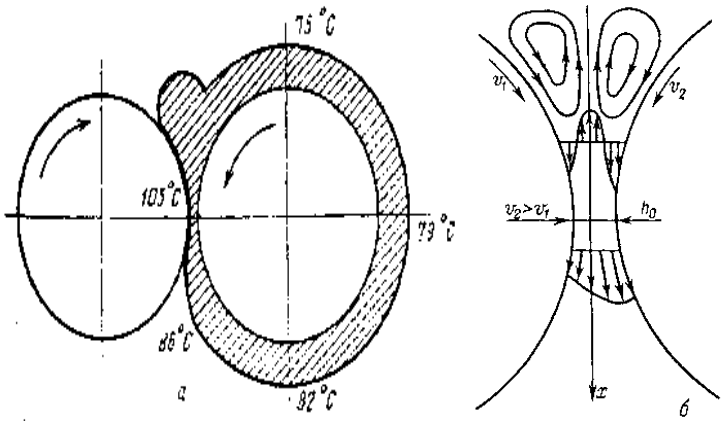


Рисунок 5.3 – Течение расплава (а) и распределение напряжений (б) в полимере на вальцах.

Для увеличения интенсивности смешения на вальцах применяют клин, располагающийся вдоль зазора от одного конца валка до другого. Острие клина направлено к зазору, но не входит в него. Это создает зоны узкого зазора между клином и валками, т. е. увеличивает зону сдвиговых деформаций.

Вальцы как смеситель находят ограниченное применение в технологии переработки пластмасс из-за высокой трудоемкости процесса, интенсивного термоокисления при высокой температуре, что часто сопровождается ухудшением свойств полимера и условий труда (значительное выделение летучих).

Смесители закрытого типа. Наиболее широко применяется смеситель Бенбери (рис. 5.4). Его рабочая камера состоит из двух полых цилиндров, сообщающихся между собой вдоль образующей, так что поперечное сечение напоминает восьмерку.

В каждой половине камеры вращается ротор овального сечения с винтовыми лопастями. Роторы вращаются навстречу друг другу с разными скоростями, и каждый направляет смесь к центру камеры. Избыток смеси из центра выталкивается в обратном направлении, что создает интенсивный противоток, обеспечивающий смесительный эффект. Последний обеспечивается еще и перетиранием смеси в зазоре между самими валками, а также между валками и стенкой камеры. Решающее значение имеет полнота загрузки камеры, обеспечивающая высокие сдвиговые усилия в зазорах. Уплотнение материала в камере достигается верхним затвором – поршнем, создающим постоянное давление на смесь в рабочей камере. Нижний затвор неподвижен во время смешения и отодвигается для выгрузки готовой смеси.

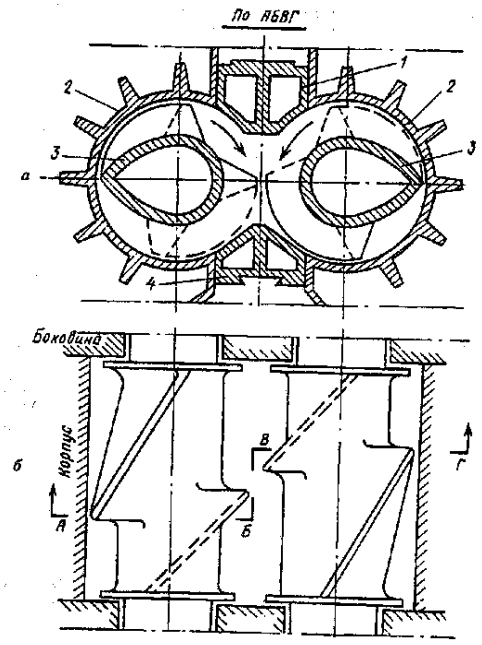


Рисунок 5.4 – Смеситель Бенбери: а – камера резиносмесителя; б – конструкция роторов; 1 – верхний затвор; 2 – корпус рабочей камеры; 3 – роторы; 4 – нижний затвор

Для перемешивания затрачивается значительная энергия, которая в основном переходит в тепло, в результате чего смесь сильно разогревается. Температура выгружаемой смеси является одним из критериев правильности (интенсивности) режима смешения. Она регулируется системой охлаждения корпуса и роторов, а также изменением частоты вращения роторов.

Смесительная линия, включающая смеситель Бенбери. Из смесителя выгружаются крупные куски горячей смеси. Они обычно попадают на листовальные вальцы, расположенные непосредственно под разгрузочным отверстием смесителя (под нижним затвором). Смесь приобретает на вальцах форму листа. Узкая лента смеси с вальцов срезается непрерывно и поступает непосредственно для питания каландра при производстве пленки или листа из ПВХ. Для получения гранулята вместо вальцов устанавливают экструдер-гранулятор.

Большое выделение тепла, трудность регулирования процесса, в том числе трудность автоматизации, ограничивают применение смесителя Бенбери. Его продолжают использовать в производстве композиций из ПВХ, реже – из ПЭНП.

5.5.3 СМЕШЕНИЕ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ И ВВЕДЕНИЕ ИНГРЕДИЕНТОВ В СМЕСИТЕЛЯХ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Этот процесс широко применяется в современной технологии переработки пластмасс как главный метод получения композиционных материалов на основе большинства полимеров.

Одношнековые экструдеры. Смесительный эффект в одношнековом экструдере обусловлен в основном тем, что часть расплава образует противоток в рабочем цилиндре экструдера. Противоток возрастает при увеличении сопротивления на входе в головку, что достигается, в частности, установкой сеток, создающих дополнительное сопротивление. Таким способом заметно усилить смесительный эффект не удается, и при смешении полимера с наполнителем, красителем, другим полимером и т. д. хорошее качество смешения достигается не всегда.

Развитие конструкции одношнековых экструдеров-смесителей шло в основном по пути увеличения длины шнека. Если в 60-70-е годы XX в. большинство экструдеров имело относительную Длину шнека L/D = 18 ÷ 25, то в последующие годы длина шнека достигла L/D = 30 ÷ 44. Повышение смесительного эффекта происходило не только за счет удлинения винтовой части экструдеров, но и за счет введения так называемых смесительных элементов. Эти элементы обусловливают резкое изменение направления Движения расплава, создают зоны с разными скоростями потока, что существенно увеличивает смесительный эффект. Этой же цели служат специальные выступы и кулачки на корпусе смесительных экструдеров. Таким образом, в рабочей камере смесительного экструдера вместо трех зон (загрузки, пластикации и дозирования) создаются четыре зоны (загрузки, пластикации, смешения и дозирования).

Примеры конструкции смесительных шнеков представлены на рис. 5.5. Более высокий смесительный эффект по сравнению с обычными экструзионными шнеками ($L/D \approx 25$) является результатом действия двух факторов: большей длины (у шнеков *а* и *б* отношение $L/D \approx 40$, а у шнека *в* — около 30) и наличия смесительных элементов.

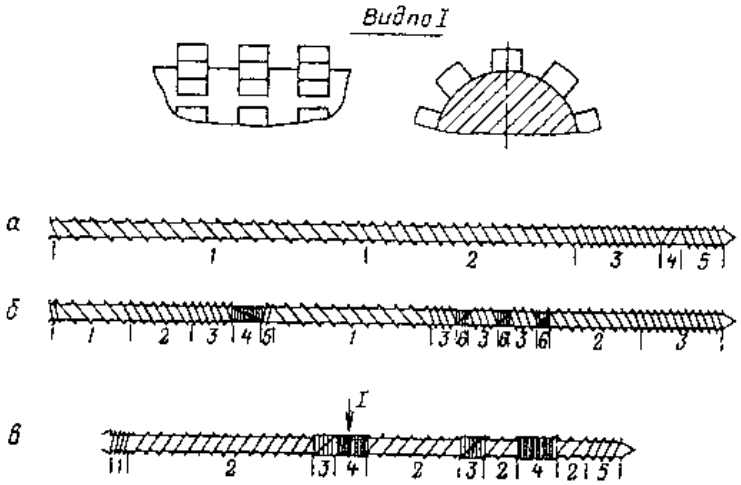


Рисунок 5.5 – Примеры конструкции шнеков в одношнековых смесительных экструдерах.

Для шнека *а* характерно то, что шаг и глубина нарезки на каждом из участков 1-5 постоянны и каждый из этих параметров на отдельных участках 3 и 5 имеет равные значения. Шаг нарезки на участках 3 и 5 меньше,

чем на участке 2, а на участке 2 меньше, чем на участке 1. Специальным смесительным элементом у этого шнека является участок 4 с обратной нарезкой, создающей противоток расплава. Аналогичные участки нарезки имеются и у шнеков *б и в*. Шнек *б* имеет дополнительные смесительные элементы на участках *4* и *6*. Каждый из них выполнен в виде радиальных канавок и канавки, нарезанной по спирали в направлении, обратном нарезке шнека. У шнека *в* подобные канавки прорезаны на участках *3*. В качестве дополнительных смесительных элементов этот шнек имеет "лабиринтные" канавки на участках *4* (см. разрез *I*). Малый шаг нарезки в начале шнеков (например, на участке 1 шнека в) предотвращает попадание материала в опорные узлы.

В одношнековых экструдерах с осциллирующим шнеком ("кокнетером"), т.е. в пластикаторах непрерывного действия, шнек, кроме вращательного, совершает возвратно-поступательное движение. Колебания шнека усиливают смесительный эффект. Достижению интенсивного смешения и гомогенизации (а также пластикации – размягчения полимера) способствует и то, что винтовой гребень в определенном порядке прерывается, образуя просветы, в которые входят три ряда выступов, укрепленных на внутренней поверхности рабочей камеры экструдера. Благодаря тому, что шнек совершает возвратно-поступательное и вращательное движения, вблизи неподвижных выступов камеры увеличивается деформация сдвига расплава, возникают деформации сжатия и растяжения вплоть до разрывов потока, что усиливает смесительный эффект.

Двухшнековые экструдеры. Здесь смесительный эффект обеспечивается двумя шнеками, расположенными параллельно в одной рабочей камере и вращающимися либо навстречу друг другу, либо в одном и том же направлении. Схема взаимного расположения шнеков приведена на рис. 5.6.

Из этой схемы следует, что при вращении навстречу друг другу два шнека работают подобно вальцам, перетирая материал в зазоре между шнеками, но кроме того подавая материал вдоль шнеков. Сдвиг и перетирание имеют место также и в зазоре между шнеком и корпусом. Если шнеки работают в полном зацеплении, то винтовой канал одного перекрыт гребнями другого, и противоток расплава сводится к минимуму. Величина противотока зависит от расстояния между шнеками. Такие экструдеры обеспечивают в целом хороший смесительный эффект при умеренно интенсивном воздействии на перерабатываемый материал и применяются в основном для переработки ПВХ и композиций на его основе.

Если шнеки вращаются в одном направлении, то при их максимальном сближении возникают огромные сдвиговые деформации. Такие экструдеры применяются для получения смесей полимеров и введения наполнителей, пигментов, стабилизаторов. Ингредиенты вводятся через отверстия на разном расстоянии от загрузочной воронки, поэтому вначале рабочая камера загружена не полностью. Тем не менее, в зазоре между шнеками обеспечивается весьма эффективное перетирание смеси, чему

способствует транспорт расплава с одного шнека на другой и достигаемая при этом переориентация слоев смешиваемых компонентов.

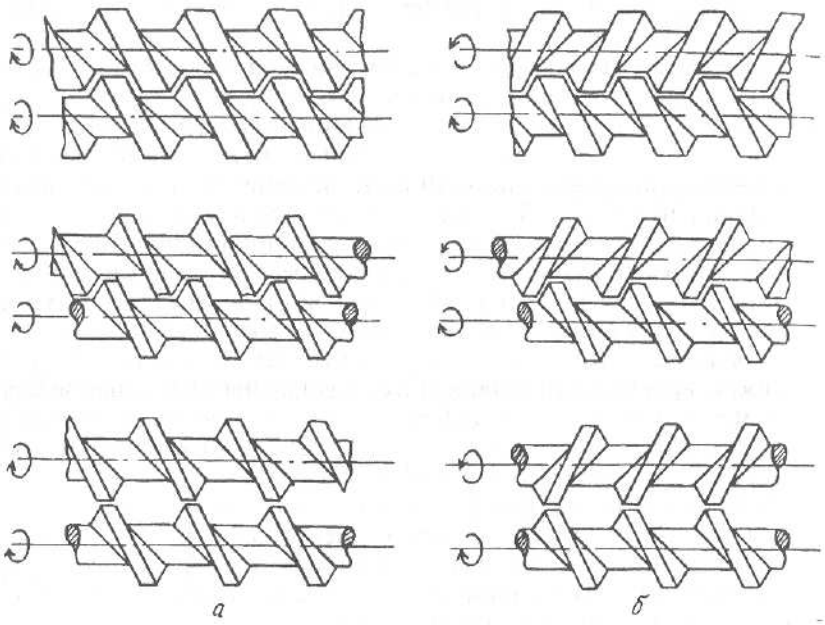


Рисунок 5.6 – Возможные схемы расположения шнеков в двухшнековых экструдерах: а — однонаправленное вращение; б — противоположное вращение (сверху вниз): полное зацепление шнеков, частичное зацепление и незацепляющиеся шнеки

Гомогенизирующая способность двухшнековых экструдеров в целом выше, чем одношнековых. Производительность их может быть чрезвычайно высока – до 25 т/ч и более.

Дисковые экструдеры. Применяют для смешения, окрашивания или грануляции термопластов.

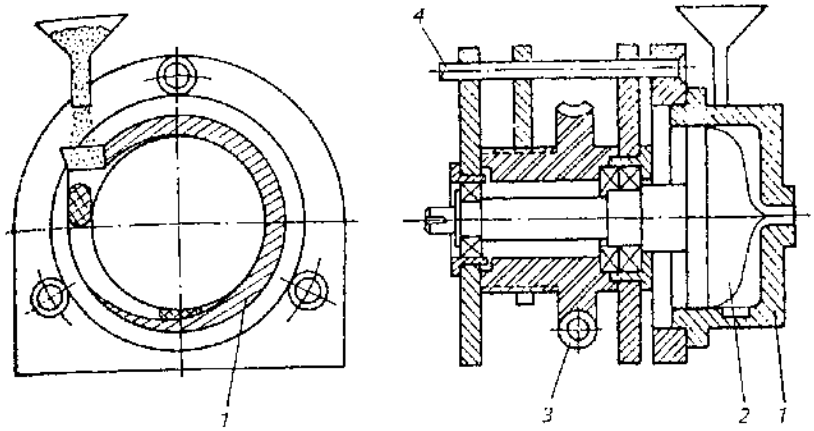


Рисунок 5.7 – Схема дискового экструдера:
1 – корпус; 2 – диск; 3 – червячная передача; 4 – направляющие

Дисковый экструдер (рис. 5.7) состоит из корпуса 1, внутри которого помещен диск 2. Рабочий зазор регулируется червячной передачей 3, перемещающей установленный на шарикоподшипниках диск 2 по трем

направляющим 4. В поперечном сечении диск имеет форму улитки при тангенциальном расположении загрузочной воронки. При течении полимерного расплава между неподвижным корпусом и вращающимся диском происходит перетирание смешиваемой массы тем более интенсивное, чем меньше зазор между корпусом и диском. Полимерный расплав обладает значительной упругостью, вследствие чего при сдвиге между диском и корпусом возникают нормальные напряжения (перпендикулярные сдвиговым), которые и выдавливают расплав в формующее отверстие головки. (Поэтому дисковый экструдер называют также экструдером нормальных напряжений.)

Сдвиг в тонком зазоре обеспечивает высокое качество смешения. Отсутствие застойных зон также способствует улучшению качества смешения и уменьшению перегревов. Недостаток дискового экструдера заключается в том, что нормальные напряжения не обеспечивают достаточного давления на выходе, что снижает качество получаемых профилей. Для повышения давления на выходе в некоторых конструкциях экструдеров диск соединен с коротким шнеком, который также осуществляет принудительную подачу материала в зазор.

5.6 ЭКСТРУЗИЯ

Экструзия – метод формования изделий или полуфабрикатов неограниченной длины продавливанием расплава полимера через формующую головку с каналами необходимого профиля. Для этого обычно используют шнековые (червячные) экструдеры [1. 2].

5.6.1 УСТРОЙСТВО ЭКСТРУДЕРА

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

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

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

перерабатываемые на дисковых экструдерах, должны иметь повышенную термостабильность расплава.

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

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

Наиболее простым является одношнековый экструдер без зоны дегазации (рис. 5.8) [3]. Основными элементами экструдера являются обогреваемый цилиндр, шнек (с охлаждением или без него), сетки, размещаемые на решетке, и формующая головка. В зависимости от природы полимера, технологических режимов переработки применяются шнеки различного профиля, в частности с различным характером изменения глубины h нарезки по длине шнека (рис. 5.9) [4].

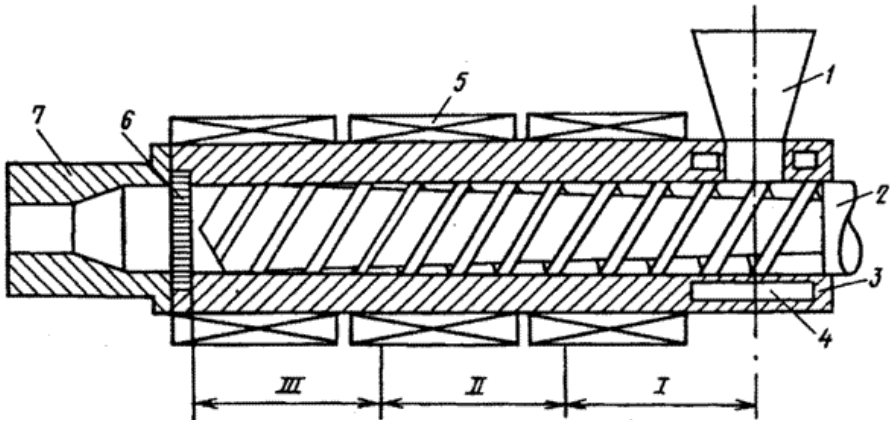


Рисунок 5.8 – Схема одношнекового экструдера:
1 – бункер; 2 – шнек; 3 – цилиндр; 4 – полость для циркуляции воды;
5 – нагреватель; 6 – решетка с сетками; 7 – формующая головка;
I, II, III – технологические зоны (пояснения в тексте)

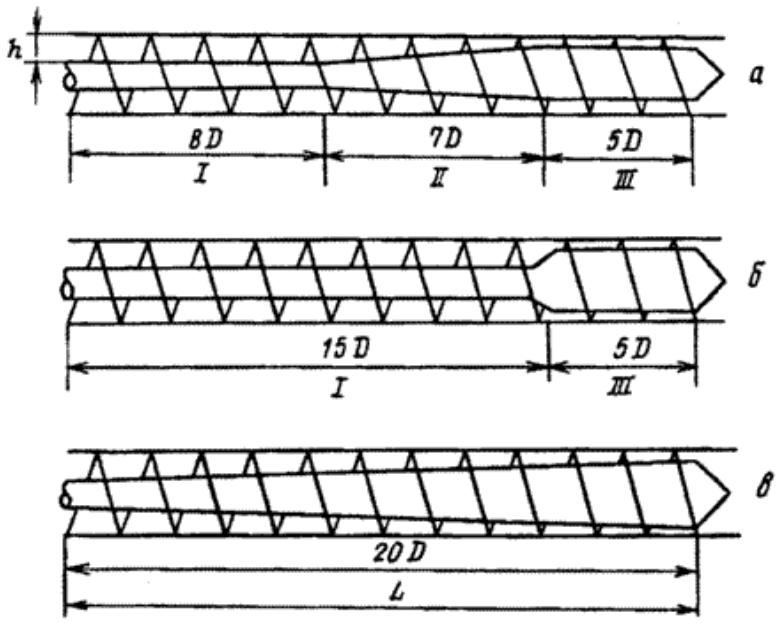


Рисунок 5.9 – Основные типы шнеков:
а – шнек общего назначения с тремя (I, II, III) геометрическими зонами; б – шнек для переработки высококристаллических полимером; в – шнек для экструзии ПВХ; D – наружный диаметр; L – длина (технологическая) шнека; h – глубина нарезки шнека

В зависимости от вида выпускаемого изделия применяют либо коротко-, либо длинношнековые машины, т. е. с малым или большим отношением длины I к диаметру *D* шнека *(L/D)* (см. рис. 5.9). Значения *D* и *L/D* являются основными характеристиками одношнекового экструдера. Параметрический ряд отечественных экструдеров построен по диаметрам шнека: *D* = 20; 32; 45; 63; 90; L25; 160; 200; 250; 320 мм. В наименовании типоразмера червячного пресса указываются £>и *L/D*. Например, ЧП-45 х 20 означает следующее: ЧП – червячный пресс, *D* = 45 мм, *L/D* = 20.

5.6.2 ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ ЭКСТРУЗИИ

Технологический процесс экструзии складывается из последовательного перемещения материала вращающимся шнеком в его зонах (см. рис. 5.9): питания (Т), пластикации (II), дозирования расплава (III) а затем продвижения расплава в каналах формующей головки и охлаждения экструдата [5].

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

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

Рассмотрим поведение материала последовательно на каждом этапе экструзии.

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

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

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

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

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

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

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

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

Изменение уровня заполнения бункера материалом по высоте также влияет на полноту заполнения шнека. Поэтому бункер снабжен специальными автоматическими уровнемерами, по команде которых происходит

загрузка бункера материалом до нужного уровня. Загрузка бункера экструдера осуществляется при помощи пневмотранспорта.

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

Для предотвращения перегрева этой части цилиндра в нем делаются полости для циркуляции охлаждающей воды (рис. 5.8, поз. 4).

Зона питания (I). Поступающие из бункера гранулы заполняют межвитковое пространство шнека зоны I и уплотняются. Уплотнение и сжатие гранул в зоне Г происходит, как правило, за счет уменьшения глубины нарезки h шнека. Продвижение гранул осуществляется вследствие разности значений силы трения полимера о внутреннюю поверхность корпуса цилиндра и о поверхность шнека. Поскольку поверхность контакта полимера с поверхностью шнека больше, чем с поверхностью цилиндра, необходимо уменьшить коэффициент трения полимера о шнек, так как в противном случае материал перестанет двигаться вдоль оси шнека, а начнет вращаться вместе с ним. Это достигается повышением температуры стенки цилиндра (нагревом) и понижением температуры шнека (охлаждением водой в зоне I).

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

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

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

$$Q = a^{\rho} vN, \quad (5.1)$$

где Q – производительность машины; $^{\rho}$ – плотность полимера; v – объем нарезки одного витка шнека; N – частота вращения шнека; a – коэффициент заполнения Шнека (0,15-0,50).

Точность расчета Q по данному уравнению определяется правильным выбором величины a, которая зависит от формы и размеров ча-

стиц исходного полимера (гранулы, порошок) и способа заполнения им межвиткового пространства.

Зона пластикации и плавления (II). В начале зоны II происходит подплавление полимера, примыкающего к поверхности цилиндра. Расплав постепенно накапливается и воздействует на Убывающую по ширине пробку (рис. 5.10). Поскольку глубина нарезки шнека уменьшается по мере продвижения материала от зоны I к зоне III, то возникающее давление заставляет пробку плотно прижиматься к горячей стенке цилиндра, где и происходит плавление полимера.

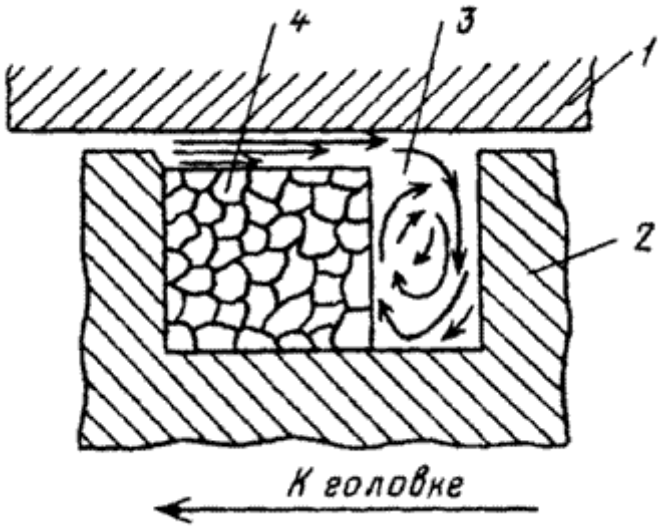


Рисунок 5.10 – Схема плавления пробки материала в зоне II в межвитковом сечении шнека: 1 – стенки цилиндра; 2 – гребень шнека; *3* – потоки расплава полимера; *4* – спрессованный твердый полимер (пробка) в экструдере

В зоне пластикации пробка плавится также и под действием тепла, выделяющегося вследствие внутреннего, вязкого трения в материале в тонком слое расплава (поз. 3 на рис. 5.10), где происходят интенсивные сдвиговые деформации, – материал пластицируется. Последнее обстоятельство приводит к выраженному смесительному эффекту. Расплав интенсивно гомогенизируется, а составляющие композиционного материала перемешиваются.

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

Основной подъем давления *P* расплава происходит на границе зон I и II. На этой границе образующаяся пробка из спрессованного материала как бы скользит по шнеку: в зоне I это твердый материал, в зоне II – плавя-

щийся. Наличие пробки и создает основной вклад в повышение давления расплава. Запасенное па выходе из цилиндра давление расходуется на преодоление сопротивления сеток, течения расплава в каналах головки и формования изделия. Зона дозирования (III). Продвижение гетерогенного материала (расплав, частички твердого полимера) сопровождается выделением внутреннего тепла, которое является результатом интенсивных сдвиговых деформаций в полимере. Расплавленная масса продолжает гомогенизироваться, что проявляется в окончательном плавлении остатков твердого полимера, усреднении вязкости и температуры расплавленной части. В межвитковом пространстве расплав имеет ряд потоков, основными из которых являются продольный и циркуляционный. Величина продольного потока (вдоль оси шнека) определяет производительность экструдера *Q*, а циркуляционного – качество гомогенизации полимера или смешения компонентов. В свою очередь, продольный поток складывается из трех потоков расплава: прямого, обратного (по шнеку) и потока утечек.

На рис. 5.11 показаны эпюры распределения скоростей прямого (а), обратного (б) и результирующего (в) потоков расплава.

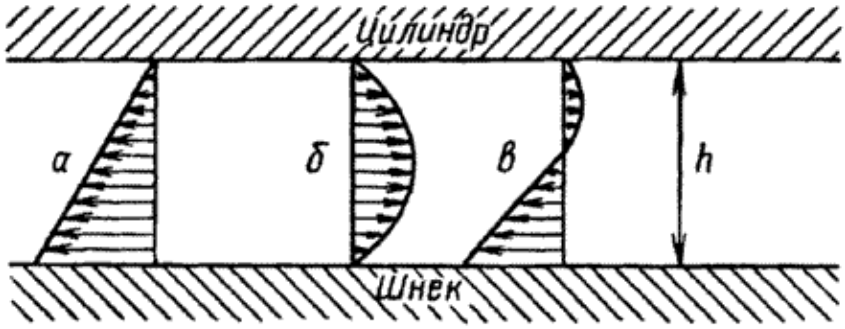


Рисунок 5.11 – Эпюры скоростей расплава: а – прямой поток; б – обратный поток; в – результирующий поток; h – расстояние между движущейся (шнек) и неподвижной (цилиндр) поверхностями

В межвитковом пространстве шнека. Если бы не было сопротивлений потока (например, при отсутствии сеток и головки), то распределение скоростей V результирующего потока изобразилось бы рис. 5.11, а: у поверхности шнека V – max, у неподвижной поверхности цилиндра V= 0.

При наличии сеток, оснастки, трения о поверхность цилиндра и шнека создается обратный поток, или противоток (рис. 5.11, б). Результирующий поток, изображенный на рис. 5.11, в, представляет собой сумму эпюр, приведенных на рис. 5.11, а и б. При отсутствии сопротивления расплава (сняты головка, сетки) давление Р чуть больше атмосферного; при максимальном сопротивлении (заглушка вместо головки) Р максимально, а величины прямого и обратного потоков равны.

Часть материала перетекает в направлении противотока в зазор между гребнем шнека и поверхностью цилиндра. Таким образом, производи-

тельность Q экструдера с учетом распределения скоростей различных потоков составляет:

$$Q=Q^{\alpha} - Q^{\beta} - Q^{\gamma},$$

где Q^{α}, Q^{β}, Q^{γ} — производительности экструдера от прямого потока, противотока и утечек расплава соответственно.

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

$$Q = \alpha N - (\beta + \gamma)P/\eta,$$

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

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

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

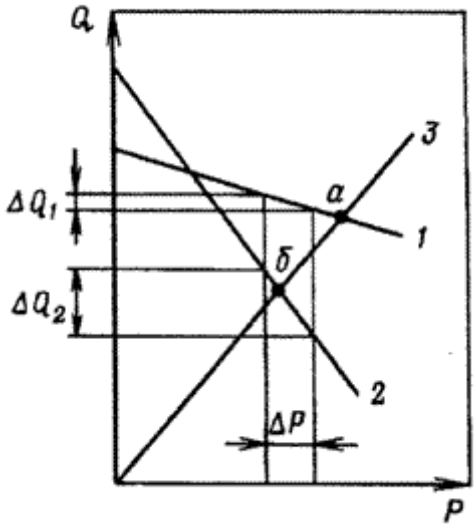


Рисунок 5.12 – Зависимость производительности Q от давления P расплава на выходе из экструдера: 1, 2 – характеристики шнека; 3 – характеристика головки; а и б – рабочие точки

Из рисунка 5.12 следует, что при отсутствии сопротивлений течению расплава (P= 0) экструдер работает как винтовой насос с максимальной производительностью Q. Если на выходе из экструдера стоит заглушка, т.е.. αN =(β +γ)P/η, то в нем развивается максимальное давление P, а Q = 0.

Анализируя уравнение и значения коэффициентов α, β, γ, можно проследить влияние геометрических параметров шнека и свойств расплава полимера на производительность Q и характер изменения Q от P, т. е. угол

наклона прямых 1 и 2 на рис. 5.12. Последнее имеет важное значение. При небольшом колебании ΔP (см. рис. 5.12), которое может возникнуть при практической работе, последнее сказывается на величине колебания ΔQ_1 или ΔQ_2 Чем больше ΔQ, тем больше пульсация расплава, т. е. больше неравномерность во времени скорости и выхода расплава. Это сказывается в первую очередь на разнотолщинности получаемых изделий. Разнотолщинность тем больше, чем выше ΔQ. Из уравнения следует, что при прочих равных условиях у экструдеров с большим L/D колебания ΔQ, т. е. пульсация, меньше, чем у экструдеров с меньшим L/D. Аналогичное влияние оказывает изменение глубины витка (h) шнека в зоне дозирования.

При равенстве D первый тип экструдера называется длинношнековым, второй – короткошнековым. Кроме того, увеличение L способствует получению расплава более гомогенного, так как время воздействия на него шнека больше, чем в короткошнековых экструдерах. Изделия, получаемые из гомогенного расплава, обладают лучшими свойствами.

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

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

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

Кривая 3 на рис. 5.12 показывает зависимость Q от P. Количество расплава $0_{ГОЛ}$, выходящего через головку, можно представить следующим соотношением:

$$Q_{гол} = K\frac{\Delta P}{\eta}$$

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

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

$$K = \pi R^4 / \left(8 l_ф\right)$$

Для участков головки с плоской формующей щелью:

$$K = w\delta_{щ}/(12l_{ф}),$$

с кольцевой
$$K = \pi(R_H + R_B)(R_H - R_B)^3/(12l_{ф})$$

где R_H – наружный радиус щели; R_B – внутренний радиус щели; w – ширина щели; $\delta_{щ}$ – толщина щели; $l_{ф}$ – длина формующей части щели.

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

Для получения качественных изделий необходимо, чтобы заключительный отрезок пути $l_{ф}$ расплава перемещался при постоянной толщине $\delta_{щ}$ формующей части (рис. 5.13). В этом случае происходит наиболее полное выравнивание скоростей движения расплава, проходят релаксационные процессы, ликвидируется пульсация и т. д.

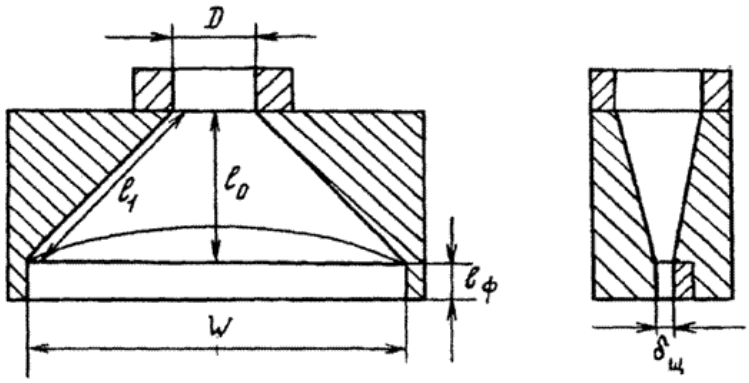


Рисунок 5.13 – Схема листовальной головки: D – ширина (диаметр) подводящего канала от экструдера; w – ширина формующей щели; $l_{о}$, l_1 – длины пути расплава; $l_{ф}$ – длина плоской формующей части щели; $\delta_{щ}$ – толщина формующей щели

Чем длиннее $l_{ф}$ (больше $l_{ф}/\delta_{щ}$), тем меньше пульсация расплава. В зависимости от типа выпускаемого изделия и требований к точности его размеров значения $l_{ф}/\delta_{щ}$ находятся в пределах 20-60.

Работа экструдера в сочетании с головкой.

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

$$Q = \frac{\alpha KN}{K + \beta + \gamma},$$

где Q – производительность, см^3/мин; α, β, γ – постоянные прямого и обратного потоков и потока утечек, см^3 [см. уравнение (5.3)]; K – постоянная головки, сеток, решетки, см^3.

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

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

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

Реальные зависимости *Q-P (*см. рис. 5.12) не являются прямолинейными. Зоны экструдера, формующей оснастки имеют различный внешний обогрев, кроме того, в зависимости от интенсивности вращения шнека в расплаве выделяется разное количество тепла. Поэтому такие важнейшие характеристики, как вязкость и плотность расплава, зависят от температуры и не являются строго постоянными.

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

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

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

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

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

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

5.6.3 МАТЕРИАЛЫ И АССОРТИМЕНТ ИЗДЕЛИЙ

Большинство термопластов и композиций на их основе могут перерабатываться экструзией. Для этого достаточно, чтобы время пребывания расплава в экструдере при данной температуре было меньше времени термостабильности полимера при той же температуре. Наиболее широко применяется экструзия крупнотоннажных полимеров следующих типов: ПЭ, ПП, ПС, ПК, ПА, ПВХ (пластифицированный и непластифицированный), ПЭТФ, а также смеси с неорганическими и полимерными наполнителями и более сложные композиции на их основе.

Технологичность полимера. Это свойство полимера определяет основные технологические параметры экструзии, а также вид получаемого изделия. Решающее значение при оценке технологичности имеет вязкость и величина высокоэластической составляющей деформации расплава [6].

Из маловязких расплавов невозможно получить сплошную экструзиопиую заготовку в виде пленки, трубы, профиля. $Д_{Ля}$ экструзии применяются материалы и режимы переработки, при которых ПТР меняется в пределах 0,3-12 г/10 мин. Если же используются литьевые марки полиме-

ра, то из них можно получить экструзией лишь отдельные типы изделий, так как ПТР у них находится в пределах 0,8-20 г/10 мин.

При слишком высокой вязкости расплава получать изделия методом экструзии трудно из-за большого сопротивления течению расплава, возникновения неустойчивого режима движения потока. Все это приводит к образованию дефектов изделий. Повышение температуры переработки может привести к термодеструкции расплава, а увеличение давления, мощности привода при более низких температурах – к механодеструкции, т. е. для экструзии расплавов должны применяться полимеры с довольно узким интервалом колебания вязкости.

Выходящий из головки экструдат должен обладать формоустойчивостью. Требования к формоустойчивости зависят от последующих технологических операций: деформации расплава в свободном состоянии либо в калибрующем приспособлении. В свою очередь формоустойчивость зависит от температуры и молекулярной массы полимера. Поэтому для получения различных видов изделий рекомендуется перерабатывать расплав с различным ПТР.

Так, трубы, кабельные покрытия производят из расплава полимера с ПТР от 0,3 до 1 г/10 мин. Это связано с выбором полимера большой молекулярной массы. Последняя определяет эксплуатационные свойства изделий — повышенные физико-механические характеристики. Пленки, листы изготавливают экструзией расплава с ПТР в пределах 1-4 г/10 мин. Дискретные изделия, производимые экструзией расплава с последующим раздувом в форме, получают из расплава с ПТР = 1,5-7,0 г/10 мин. Ламинирование с помощью экструзии происходит при ПТР расплава в пределах 7-12 г/10 мин.

В табл. 5.1 представлен ряд полимеров, перерабатываемых в различные виды изделий методом экструзии.

Таблица 5.1 – Предпочтительные способы экструзии различных полимеров*

Полимер	Экструзия расплава через кольцевую, трубчатую головку	Экструзия расплава через профильную щель (плоскую, цилиндрическую, монолитную)
Полиэтилен	++	++
Полипропилен	++	++
Ацетилцеллюлоза	++	+
Поливинилхлорид пластифицированный непластифицированный	 ++ +	 ++ +
Поливинилденхлорид	++	++
Полистирол	+	++
Полиэтилентерефталат	+	++
Поликарбонат	+	++
Полиамид	++	++
Поливинилхлорид	+	++
* ++ Успешно применяемый способ; + осваиваемый, возможный способ		

Наибольшая трудность возникает при экструзии расплава через кольцевую, трубчатую формующую часть головки. В этом случае полимерная расплавленная заготовка должна иметь наибольшую формоустойчивость. Поэтому марочный состав полимеров для такого типа изделий ограничен.

Фракции полимера с большой молекулярной массой труднее плавятся, что приводит к образованию мест оптической неоднородности ("геликов") и ухудшению свойств изделий.

Ассортимент изделий. Все изделия, получаемые на основе термопластов методом экструзии, могут иметь в принципе неограниченную длину. Поперечник изделий ограничивается главным образом диаметром шнека экструдера. Чем больше *D,* тем шире, толще могут получаться изделия.

5.7 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ОСНОВНЫХ ВИДОВ ИЗДЕЛИЙ

Наиболее распространенными изделиями, получаемыми методом экструзии, являются пленки, листы, трубы, профили различного сечения и конфигурации, сетки.

5.7.1 ИЗГОТОВЛЕНИЕ РУКАВНОЙ ПЛЕНКИ

Преимущества рукавного метода производства пленок состоят в Универсальности и простоте регулирования как размеров, так и свойств в минимуме отходов, возможности выпуска пленок с термоусадочными свойствами и т. п. [1, 6].

Технологическая схема производства. Схема агрегата представлена на рис. 5.14. Подсушенные гранулы пневмотранспортом подаются в бункер 1 экструдера. Под действием силы тяжести гранулы продвигаются вниз и заполняют межвитковое пространство шнека в зоне I. Вращающийся шнек продвигает полимер вдоль цилиндра во II, Ш зоны и в формующую кольцевую угловую головку. В головке расплав рассекается дорном и, выходя, имеет форму рукава. Для придания экструдату формоустойчивости он охлаждается снаружи воздухом, поступающим из щели полого кольца 4, Момент затвердевания расплава (а для кристаллизующегося полимера – кристаллизации) фиксируется появлением характерной границы помутнения рукава, так называемой линии кристаллизации 5. До этой линии экструдат-рукав растягивается по длине тянущими валками 7 и раздувается воздухом, находящимся внутри рукава по диаметру. Для начала раздувания рукава в дорне головки имеется специальный канал для воздуха 12, который соединен с воздуходувкой. Внутрь рукава воздух подается периодически по мере его диффузии через пленку и утечки через неплот-

ности слоев пленки между тянущими валками. Вытянутая в двух либо в одном направлении, пленка после линии кристаллизации продолжает охлаждаться воздухом окружающей среды, а затем постепенно складываться расходящимися под некоторым углом складывающими щеками 6, выравнивающими длину пути различных участков по периметру рукава и предотвращающими появление поперечных складок. Движение пленки и ее вытяжка осуществляются обрезиненной, плотно прижатой к пленке парой валков 7. Далее рукав в сложенном виде может либо разрезаться по бокам ножами 9 и наматываться в две бобины 10 одинарным слоем, либо не разрезаться и наматываться двойным слоем на одну бобину. Отрезанные две кромки 11 поступают на переработку в гранулятор и вновь добавляются в первичный полимерный материал.

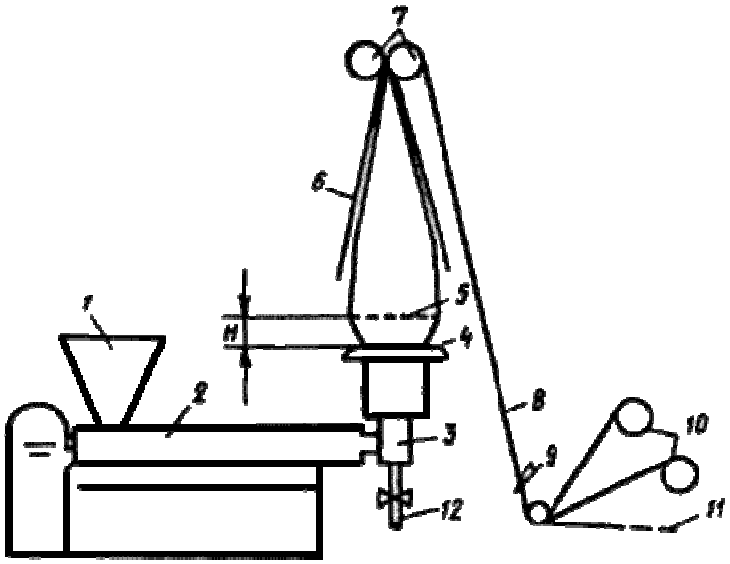


Рисунок 5.14 – Технологическая схема агрегата для получения рукавной пленки: 1 – бункер; 2 – экструдер; 3 – кольцевая угловая головка; 4 – полос кольцо для воздушного охлаждения рукава пленки; 5 – линия кристаллизации высотой Н; 6 – складывающие щеки; 7 – прижимные тянущие валки; 8 – пленка; 9 – ножи для обрезания кромок; 10 – намоточное устройство; 11 – кромки, отрезанные от пленки; 12 – патрубок подачи сжатого воздуха для раздува рукава

На рис. 5.14 представлен один из вариантов получения рукавной пленки с отводом рукава вверх. Однако наряду с этой схемой существуют и другие: отвод рукава горизонтально и вниз (на воздухе или в воде). Все названные варианты имеют свои преимущества и недостатки.

Отвод рукава вверх экономит производственные площади; рукав равномерно охлаждается по всему периметру и высоте пленки могут получаться большой толщины, так как рукав принимается (удерживается) тянущими валками. Поворот потока расплава на 90° в головке несколько удорожает стоимость изготовления оснастки.

Отвод рукава в горизонтальном направлении значительно удешевляет стоимость формующей головки, потоки расплава более равномерно выходят из формующей части по всему периметру. Поскольку тепловые потоки движутся снизу вверх, то при остывании экструдата и его деформировании верхняя часть будет иметь более высокую температуру, что и приведет к большей вытяжке и раздуву этой части пленки. Рукав будет иметь большую разнотолщинность.

При получении толстых пленок рукав прогибается под действием силы тяжести, что приводит либо к его обрыву, либо к большой разнотолщинности.

При отводе рукава вниз можно использовать ту же угловую головку, что и при схеме отвода вверх. При получении толстых пленок наблюдаются значительная самопроизвольная вытяжка экструдата или даже обрыв его под действием силы тяжести пленочного рукава. Поэтому данный способ применим к получению тонких пленок. При приеме рукава в воду резко уменьшается время его охлаждения, процесс интенсифицируется. Кроме того, при очень быстром охлаждении расплава происходит большая аморфизация кристаллизующихся полимеров. Применение охлаждающей циркуляционной воды и соответствующего оборудования удорожает установку.

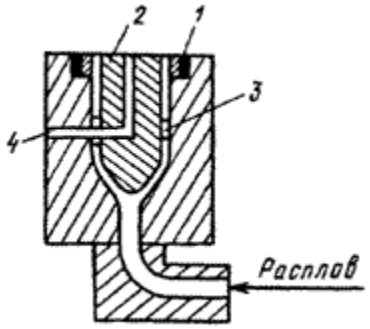


Рисунок 5.15 – Схема угловой кольцевой головки: 1 – регулируемые губки головки; 2 – дорн; 3 – дорнодержатель; 4 – канал для подачи воздуха на раздув рукава

Основное оборудование. При производстве пленок применяются экструзионные установки с длинными шнеками для устранения пульсации расплава; экструдеры – с *L/D* = 20-25 и с *D* от 20 до 90 мм (иногда до 120 мм). Пленки получаются после вытяжки и раздува толщиной от 10 до 300 мкм с колебанием толщины ±10 %.

Основным требованием к экструзионным головкам является постоянство сопротивления текущему расплаву в каналах формующего инструмента и, как следствие этого, постоянство скорости выхода экструдата по всему периметру формующей щели.

Точность регулирования зазора формующей части головки определяет в дальнейшем величину разнотолщинности пленок. Схема угловой головки показана на рис. 5.15.

Конструкция головки должна предусматривать полное выравнивание скорости течения расплава по периметру щели. Щелевой зазор регулируется при помощи микровинтов, воздействующих на положение губок 1.

По мере забивания сеток (металлических или металлокерамических) посторонними включениями их сопротивление возрастает, что служит сигналом для их смены. Сетки могут меняться либо с остановкой машины и демонтажем, либо без остановки. Во втором случае фильтрующие ленточные сетки должны непрерывно двигаться, входя чистыми в экструдер и выходя из него загрязненными.

Современные установки оснащены аппаратурой, обеспечивающей: контроль и автоматическое регулирование температур по зонам; контроль давления расплава до и после сеток; контроль толщины экструдата, формующего зазора, толщины пленки; бесступенчатое регулирование частоты вращения шнека; контроль за потребляемой мощностью экструдера; бесступенчатое, плавное изменение скорости приемно-тянущих валков; автоматическую подкачку воздуха внутрь рукава для постоянства его раздува. Желательно иметь установку для обеспечения циркуляции воздуха, сам воздух должен быть осушен и охлажден. Экструзионные агрегаты должны быть оснащены контрольно-управляющими приборами для поддержания постоянства диаметра раздуваемого рукава, а также устройствами для снятия статического электричества с разрезаемого и наматываемого пленочного полотна.

Для точного регулирования щелевого кольцевого зазора применяют микровинты, управляемые автоматизированными системами контроля толщины пленки. Для интенсификации процесса охлаждения пленки выше линии кристаллизации применяют дополнительные обдувочные кольца или ряд вентиляторов с индивидуально регулируемыми частотами вращения вала двигателя, а также складывающие пленку щеки с полостями для циркуляции охлаждающей воды.

Для получения пленок с постоянным диаметром рукава с целью интенсификации процесса производства используют охлаждаемые водой металлические насадки. При контакте горячей пленки с холодной поверхностью насадки пленка быстро охлаждается, после чего она сразу складывается и наматывается.

Для разрезания рукава в продольном направлении при получении широкого однослойного полотна применяют нож, разрезающий рукав только с одной стороны (бескромочный способ). Специальное устройство разворачивает рукав и сматывает его в один рулон. В этом случае плоская пленка имеет двойную ширину.

Для уменьшения разнотолщинности экструдата и/или дополнительной ориентации макромолекул на стадии получения экструдата применяют головку с вращающимся дорном, что создает потоки полимер-

ного расплава на внутренней стороне рукава, имеющего благодаря этому ориентацию молекул в радиальном направлении (по спирали с учетом скорости выхода рукава из щели).

Режимы экструзии рукавных пленок. В табл. 5.2 представлены температурные режимы экструзии рукавной заготовки из ПО. Из таблицы видно, что температура зоны I выше температуры плавления, хотя полимер здесь не должен плавиться. Причина этого заключается в том, что температурные диапазоны, приведенные в табл. 5.2, соответствуют показаниям термопар, расположенных в теле цилиндра близко к нагревательным элементам.

Таблица 5.2 – Температурные режимы экструзии рукавной заготовки из полиолефинов

Тип полимера	Температура по зонам, °С					Температура плавления полимера
	Цилиндр			Головка		
	I	II	III	IV	V	
ПЭНП	120-130	130-135	140-150	140-150	140-150	105-108
ПЭВП	130-140	150-180	200-225	230-235	230-235	125-130
ПП	180-190	190-220	230-240	240-250	245-255	165-170

Поэтому они не отражают истинной температуры полимера в этой зоне. Для машин с диаметром шнека более 60 мм предусмотрено охлаждение последнего водой, и, следовательно, температура гранул, примыкающих к его поверхности, ниже.

Температурные режимы, приведенные в табл. 5.2, зависят также от конструкции машин, типа нагревательной системы, месторасположения термодатчиков и т. п. и могут колебаться в широких пределах.

Большое значение имеют величины давления расплава до сеток и после них (в головке). При переработке ПЭНП давление до сеток может быть в пределах 15-25 МПа, после сеток 10-15 МПа; для ПЭВП – соответственно 18-28 и 13-18; для ПП - 20-30 и 15-20.

Частота вращения шнека зависит от его геометрии, от *L/D,* от Д размеров пленки и т. д.

Раздув, вытяжка и охлаждение заготовки-рукава. Выходящая под небольшим давлением с определенной скоростью К, экструзионная трубчатая заготовка подвергается охлаждению воздухом через кольцо 4 (см. рис. 5.7) и в большинстве случаев вытягивается по длине тянущими валками и раздувается по ширине воздухом, подаваемым внутрь рукава. Поэтому рукав должен обладать максимальной деформационной способностью, которая достигается за счет применения расплава с меньшим ПТР.

Процесс деформирования рукава происходит в интервале между головкой и линией затвердевания, а охлаждение продолжается вплоть до сжатия пленки тянущими валками. Таким образом, до линии кристаллизации происходит: разбухание (увеличение толщины) экструдата относительно размера кольцевого зазора головки; растяжение и/или раздув труб-

чатой заготовки; охлаждение расплава; кристаллизация (для кристаллизующихся полимеров).

Эластическое разбухание экструдата происходит в результате реализации накопленной высокоэластической деформации полимерного расплава. Высокоэластическая деформация расплава происходит при прохождении его в формующих каналах головки, а ее величина тем больше, чем выше напряжение сдвига.

Вытяжка и раздув рукава приводят к утонению заготовки и к ориентации цепей макромолекул в пленке (упрочнению). Количественно вытяжка может быть оценена степенью вытяжки $\varepsilon_в$:

$$\varepsilon_в = V_{пл}/V_э$$

где $V_{пл}$ – скорость движения пленки после тянущих валков, равная линейной скорости вращения тянущих валков; Vэ – скорость выхода экструдата из головки.

Соответственно, степень раздува $\varepsilon_р$ определяется как

$$\varepsilon_р = D_р/d_э$$

где $D_р$ – диаметр раздутого рукава; $d_э$ – диаметр рукава, выходящего из кольцевого зазора головки.

Толщина пленки $\delta_{ПЛ}$ может быть рассчитана по формуле:

$$\delta_{пл} = \delta_э/(\varepsilon_р\ \varepsilon_в),$$

здесь $\delta_э$ – толщина экструдата (пренебрегая разбуханием расплава, можно считать $\delta = \delta_щ$, где $\delta_щ$ – толщина кольцевого зазора щели головки).

Общая величина деформации экструзионной рукавной заготовки оценивается как

$$\varepsilon_{общ} = \delta_э/\delta_{пл} = \varepsilon_р\ \varepsilon_в$$

Предварительно рассчитав производительность экструдера *Q,* можно подсчитать скорость $V_э$*:*

$$V_э = Q/(\rho\, d_э\, \delta_щ)$$

где произведение $d_э\delta_щ$ – площадь поперечного сечения рукавной заготовки-расплава; ρ – плотность расплава.

Практически для получения рукавных пленок из полиэтиленов используются величины $\varepsilon_р \approx 3{,}0 \div 6$ и $\varepsilon_в \approx 2 \div 8$.

Большие значения $\varepsilon_р$ и $\varepsilon_в$ приводят к снижению стабильности размеров рукава, заметному проявлению недостатков конструкции оснастки и уменьшению равномерности охлаждения. С увеличением $\varepsilon_р$ и $\varepsilon_в$ возрастает ориентация макромолекул, что ведет к увеличению механических характеристик изделия. Изменяя соотношение $\varepsilon_р/\varepsilon_в$, удается получать пленки ориентированные, равнопрочные или с заданной прочностью в продольном и поперечном направлениях.

Охлаждение и кристаллизация полимерного рукава необходимы для регулирования скорости ориентации и кристаллизации до линии кристаллизации, а выше ее – для охлаждения твердой пленки до температур, при которых полотно не будет повреждаться и слипаться, проходя между складывающими щеками и далее в зазор между тянущими валками. Время охлаждения пленки лимитирует скорость ее отбора, т. е. производитель-

ность экструдера. Для увеличения интенсивности охлаждения при тех же габаритах установки и здания можно применять дополнительные вентиляторы, воздуходувки, охлажденный воздух и т. п. Охлаждение рукава – обычный процесс передачи тепла от горячей поверхности к окружающей среде. Для расчета времени охлаждения используются обычные формулы, по которым можно. Определить высоту линии кристаллизации и уровень расположения тянущих валков. Последнее особенно важно, так как пленка например из ПЭНП, не может иметь температуру выше 50-60 °С к моменту ее попадания в зазор между тянущими валками. С учетом силы сжатия рукава при более высоких температурах будет происходить слипание рукава.

Большая часть вытяжки в продольном направлении реализуется ближе к формующей части головки, а раздува – ближе к линии кристаллизации (но не выше ее!).

Изменяя скорость вытяжки, температуру и интенсивность охлаждения рукава, форму рукава, а, следовательно, и свойства пленки, можно получить следующие формы рукава (рис. 5.16).

Форма а соответствует высокому расположению линии кристаллизации Н, что приводит к недостаточному охлаждению деформируемого рукава. Пленка вначале растягивается в длину, а затем в ширину. Это сопровождается частичной переориентацией макромолекул в перпендикулярном направлении.

Форма б соответствует нормальной величине Н при хорошей **интенсивности** охлаждения. Продольная и поперечная ориентации при вытяжке и раздуве осуществляются почти одновременно. Пленка получается равнопрочной и равнотолщинной.

Форма в соответствует резкому, интенсивному охлаждению рукава, высота линии Ямала. Пленка имеет меньшую кристалличность; процесс малоустойчив, велика вероятность "осадки" рукава на поверхность головки.

Форма г соответствует неравномерному обдуву пленки охлаждающим воздухом по периметру. Пленка разнотолщинна, рукав несимметричен.

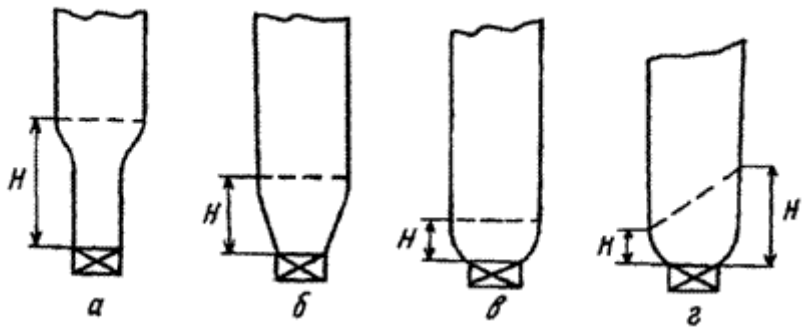


Рисунок 5.16 – Некоторые типичные формы рукавов пленки
Н — высота линии кристаллизации

Для большинства пленок, отвечающих общим требованиям к свойствам, в зависимости от их толщины значение Н колеблется в пределах 0,3-2 м. Чем толще пленка (и соответственно, экстру-зионная заготовка), тем больше Н, и наоборот.

Влияние параметров переработки на свойства рукавных пленок

Как было сказано ранее, для экструзии полимерной пленки применяют материалы с весьма ограниченным диапазоном ПТР, ММР и т. п. Основные технологические параметры *($T_э$, N* и др.) также меняются в узких пределах, чтобы обеспечить формоустойчивость рукава. При варьировании *H*, $\varepsilon_в$ и ε_p происходят самые значительные изменения механических и других свойств готовых пленок.

На рис. 5.17-5.18 показано влияние $T_э$ и *N* на некоторые характеристики пленки при условии постоянства других технологических параметров процесса. Увеличение глянца и уменьшение коэффициента трения пленок с ростом $T_э$ позволяют говорить о том, что при этом уменьшается эластическая турбулентность расплава, полнее проходят релаксационные процессы. При увеличении $T_э$ уменьшаются макродефекты (продольные полосы, локальные утолщения, дефекты типа "рыбий глаз", "гелики" и т.д.), изменяется надмолекулярная структура, определяемая температурой и временем кристаллизации. Повышение $T_э$, а также увеличение ПТР ведет к улучшению оптических свойств пленок. Поэтому для получения одновременно гладких и блестящих пленок рекомендуется повышать $T_э$ или снижать значение *N* (см. рис. 5.19). Для этих целей лучше применять полимер с минимально допустимой молекулярной массой.

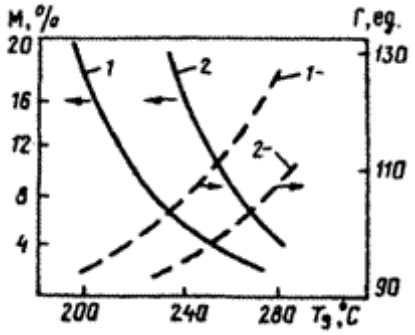


Рисунок 5.17 – Зависимость мутности (М), глянцевитости (Г) рукавной ПП-пленки от средней температуры $T_э$ головки: 1, 1' – быстрое; 2, 2' – медленное охлаждение рукава

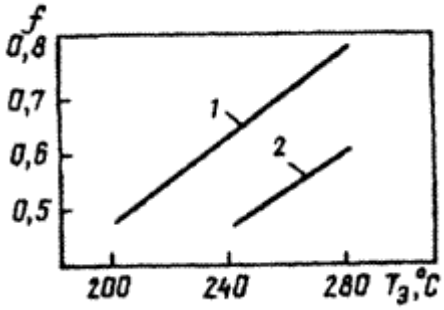


Рисунок 5.18 – Зависимость коэффициента трения *f* ПП-пленки от $T_э$ экструзии (в головке): 1 – быстрое, 2 – медленное охлаждение рукава

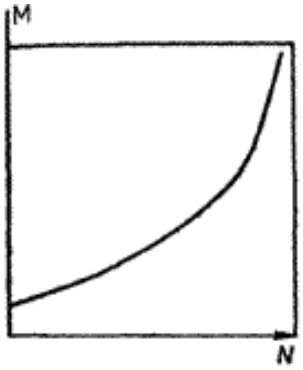


Рисунок 5.19 – Зависимость мутности М от числа оборотов шнека N при экструзии рукавной пленки из ПЭНП

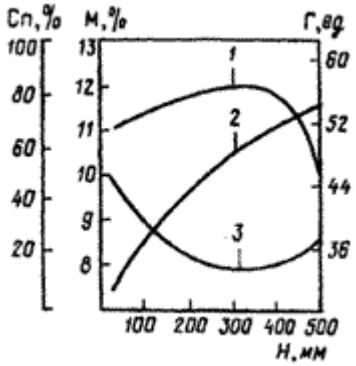


Рисунок 5.20 – Влияние высоты линии кристаллизации Н на глянец Г (1), мутность М (2) и светопропускание Сп (3) рукавных пленок из ПЭНП

Изменение режимов охлаждения пленки существенно влияет на ее оптические свойства и отражается на такой комплексной характеристике, как высота линии кристаллизации Н (рис. 5.20). Чем выше Н, тем дольше расплав охлаждается. С учетом того, что в это же время происходит одно- или двухосная вытяжка пленки, структура изделия претерпевает значительные изменения.

Так, с увеличением Н (см. рис. 5.20) за счет либо уменьшения интенсивности обдува заготовки, либо увеличения частоты вращения шнека N или $T_э$ растет мутность пленки из ПЭНП. Это связано с тем, что возрастает время кристаллизации полимера, происходит формирование более крупных надмолекулярных образований, т. е. возрастает структурная неоднородность пленок. Начиная с Н= 300-500 мм и выше, глянец пленки также уменьшается.

При условии постоянства ε_p и $\varepsilon_в$ с увеличением Н прочность практически не меняется, но несколько возрастает модуль упругости, что свидетельствует о небольшом росте степени кристалличности.

Наиболее существенное влияние на прочностные свойства пленок оказывают величины ε_p и $\varepsilon_в$ (рис. 5.21). Действительно, с увеличением, например, $\varepsilon_в$ благодаря возрастанию ориентации макромолекул существенно возрастает прочность $\sigma_р$. При одновременном возрастании ε_p и $\varepsilon_в$ прочность пленок увеличивается в обоих направлениях. С возрастанием $\sigma_р$ разрывное удлинение образцов несколько уменьшается. Возрастание $\sigma_р$ при раздуве или вытяжке у пленок относительно невелико, так как в расплавленном состоянии доля высокоэластической деформации мала из-за интенсивных процессов релаксации ориентированных макромолекул.

Существенной характеристикой качества пленки является ее разнотолщишюсть. Универсальной зависимости влияния тех или иных параметров технологии на разиотолщинность нет, так как значительное влияние оказывают равномерность охлаждения, тип машин, качество выполнения щелевой кольцевой головки, точность регулирования зазора щели, гомо-

генность расплава и т. д. Однако опыт подсказывает некоторые общие закономерности.

На рис. 5.22 показано, как меняется разнотолщинность Δ полиэтиленовых пленок в зависимости от ширины зазора в головке $\delta_{щ}$ и степени раздува рукава $\varepsilon_{р}$. Из этого рисунка следует: при очень малом или слишком большом зазоре $\delta_{щ}$ значение Δ больше, чем при оптимальном $\delta_{щ}$; с увеличением вытяжки пленок Δ возрастает. Последнее связано с тем, что чем больше $\varepsilon_{р}$, $\varepsilon_{в}$ расплава, тем в большей степени сказываются разнотолщинность экструдируемого рукава, его температурная неоднородность: участки с меньшей толщиной или большей температурой утончаются в большей степени, чем соседние – толстые или менее нагретые.

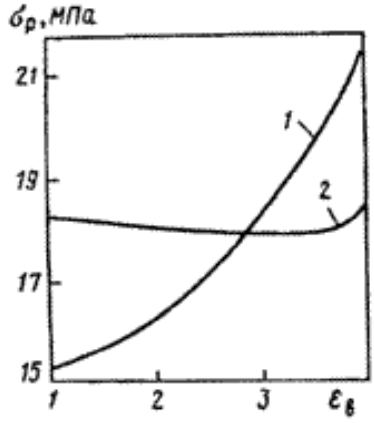


Рисунок 5.21 – Зависимость разрывной прочности $\sigma_{р}$ от степени вытяжки $\varepsilon_{в}$ рукавной пленки из ПЭНП: 1 – в продольном; *2* – в поперечном направлении вытяжки

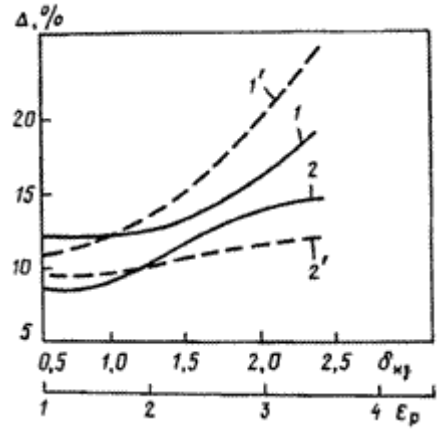


Рисунок 5.22 – Зависимость колебания средней толщины (разнотолщинности) Δ пленки из ПЭНП от толщины формующей щели $\delta_{щ}$ (1, 2) и степени раздува $\varepsilon_{р}$ рукава (1', 2'): 1, 1' – в поперечном, 2, 2' – в продольном

Большое влияние на геометрическую стабильность при повышенных температурах оказывает ориентация пленок. Чем выше ориентация (и прочность), тем больше усадка пленок. Это свойство может быть полезным для специально получаемых усадочных пленок, применяемых для упаковки различных предметов.

Виды брака при производстве рукавной пленки. Как следует из предыдущего раздела, при изменении технологических параметров процесса свойства пленок могут даже выходить за рамки, оговоренные в технических условиях.

Так, причинами пониженной прочности пленок могут служить: недостаточно высокие значения $\varepsilon_{в}$ и/или $\varepsilon_{р}$; перегрев расплава полимера, приводящий к термодеструкции; некондиционное сырье (повышенная влажность, остатки летучих).

Повышенная разнотолщинность пленок может быть обусловлена: неравномерностью зазора $\delta_{Щ}$ по периметру и как следствие этого – исход-

ной разнотолщинностью рукавной заготовки; в этом случае говорит о продольной разнотолщинности; повышенным уровнем пульсации расплава (поперечная разнотолщинность) и/или колебаниями скорости вращения тянущих валков; при очень больших ε_p и $\varepsilon_в$ (как следует из рис. 5.21) пленка может быть разнотолщинной в разной степени в зависимости от гомогенности расплава и его исходной разнотолщипмости; нестабильностью геометрического положения раздуваемого рукава, его подвижностью относительно оси симметрии (помимо разнотолщинности образуются складки при намотке).

Оптические дефекты типа "гелики", "рыбий глаз" возникают по нескольким причинам: попадание непроплавленных порций полимера в головку; слишком большое количество фракций полимера с высокой молекулярной массой; появление искажении поверхности пленки в виде "дымчатости" по причине значительного эластического разбухания расплава; плохая гомогенизация расплава во II и III зонах экструдера и на сетках; "сшивание" макромолекул при повышенных температурах расплава; излишнее содержание вторичного полимера; действие УФ-облучения при хранении гранул.

Грубые дефекты в виде пузырей или сплошных отверстий возникают в пленках из-за большого содержания влаги в исходном сырье и других летучих компонентов.

Наиболее частым видом брака является образование искривленных складок рукава в поперечном направлении. Пленка, вступая в контакт с поверхностью складывающихся щек, должна иметь минимальное трение по их поверхности, и угол их расхождения должен быть таким, чтобы длины пути по боковым и центральным линиям были равны. Если трение велико и велика разность между длинами этих путей, то по мере складывания рукава па поверхности будут образовываться складки. Пленка не будет гладкой. Для предотвращения этого дефекта рекомендуется обеспечивать по возможности минимальный угол расхождения щек. Однако уменьшение угла неизбежно вызовет увеличение эффективной длины контакта поверхности щек с пленкой. С увеличением эффективной длины щек растет поверхность соприкосновения их с пленкой, увеличивается сила трения, и посредине рукава также образуются складки. Для устранения этого необходимо либо уменьшить длину щек, либо применить специальную распорно-разглаживающую вилку, находящуюся внутри рукава на уровне складывания пленки.

Если в процессе пуска производства происходит "спайка" сложенного рукава и полотна плохо разделяются, то причина этого явления заключена в слишком высокой температуре пленки в момент ее попадания в зазор тянущих валков.

5.7.2 ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПЛОСКИХ ПЛЕНОК И ЛИСТОВ

Технология изготовления плоских пленок и листов из термопластов заключается в непрерывной экструзии расплава полимера через широкую плоскую щель формующей головки с последующим охлаждением плоского полотна либо на поверхности вращающихся валов, либо в охлаждающей ванне. Между пленками и листами четкой границы нет. Принято считать, что заготовка толщиной менее 0,5-1 мм – пленка, выше 0,5-1 мм – лист. Различия процессов получения пленок и листов начинаются к моменту охлаждения получаемой экструзионной заготовки.

Технологическая схема производства. Получение плоских пленок осуществляют подачей расплава плоского экструдата на поверхность охлаждающего барабана или в холодную проточную воду. Толстые пленки и листы производят в основном первым способом. Известно, что плоские листы и пленки могут быть получены и на каландрах. Однако экструзионный способ подготовки листового или пленочного расплава имеет ряд несомненных преимуществ: большую производительность; лучшее качество листа или пленки за счет меньшей термоокислительной деструкции; меньшую трудоемкость и большую безвредность процесса, и т. д.

Сочетание процесса подготовки экструдата-заготовки на экструдере с калибровкой и охлаждением его на каландре дает несомненное преимущество по всем перечисленным выше позициям перед чисто каландровым способом получения.

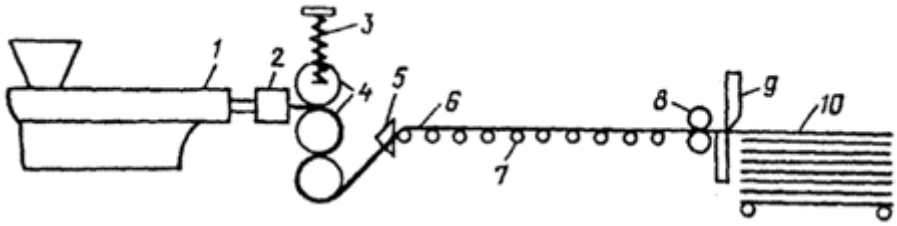


Рисунок 5.23 – Технологическая схема агрегата для получения листов: 1 – экструдер; 2 – листовальная головка; 3 – механизм для регулирования зазора между валками; 4 – гладильно-калибровочные валки цилиндра; 5 – ножи для обрезания кромок; 6 – лист; 7 – рольганг; 8 – тянущее устройство; 9 – гильотинный нож; 10 – штабель листов

Для получения тонких аморфных пленок из кристаллизующихся полимеров применяют охлаждение экструдата в холодной воде различной температуры. Основой схемы является экструзионная машина, оснащенная плоскощелевой головкой. Продавливаемый расплав попадает в воду охлаждающей ванны. Расстояние, которое проходит экструдат от головки до уровня воды, колеблется в пределах 5-15 мм. Далее охлаждаемая пленка движется в воде и через направляющий валок тянущими роликами подает-

ся под боковые ножи для обрезания кромок; другой парой тянущих роликов пленка подается на намотку в рулон.

Листы получают [2] с помощью двух основных агрегатов (рис. 5.23): экструдера 1 с плоскощелевой головкой 2 и валкового агрегата 3, 4 типа каландра (трех- или четырехвалкового). Экструзионная заготовка-полуфабрикат, проходя через фиксированный зазор, калибруется по толщине и полируется по двум поверхностям валками каландра. В горячем состоянии у листа обрезаются кромки двумя ножами 5. Теплый лист 6 далее поступает на рольганг 7, где происходит его окончательное охлаждение. Движение листа после каландра осуществляется тянущим устройством 8, после которого он обрубается по ширине ножом типа гильотины 9. Листы нужной длины складываются на транспортную тележку 10.

Основное оборудование, применяемое для получения плоских пленок, – экструдеры с типичным отношением L/D = 25÷35, а для получения листов — с L/D = 10÷25.

Причина применения длинношнековых экструдеров та же, что и для рукавных пленок: уменьшение пульсации расплава. Короткошнековые экструдеры более дешевы, и для получения листа-заготовки допускается определенное колебание производительности (ΔQ). Последнее незначительно влияет на качество готовых листов, так как после экструдера заготовка проходит окончательное калибрование по толщине в регулируемых зазорах между валками каландра.

Формующие головки, используемые для получения листов и пленок, имеют широкую щель (w = 1600 мм, иногда и больше). Используют Т-образные, аксиальные и прямоточные головки. Основным требованием к головкам является создание потоков растекающегося расплава с постоянной объемной скоростью выхода из формующей щели головки. В таких головках не должно быть мертвых зон. Схема листовальной головки типа «рыбий хвост» была показана на рис. 5.23. Из этого рисунка видно, что цилиндрический поток расплава диаметром Одолжен принять форму листа прямоугольного сечения размерами w и $\delta_{щ}$, где w » $\delta_{щ}$. Путь $l_1 > l_0$, поэтому потери давления расплава на пути l_1 больше, чем на пути l_0. Поэтому скорость выхода экструдата по линии l_1 может быть меньше, чем по линии l_0 (особенно для широких листов, пленок при большой w).

Для выравнивания этих скоростей применяют различные механические и редко – технологические способы. Первый способ – уменьшить сечение каналов центральной (по l_0) части головки регулировочными болтами; применить накопители расплава в полостях головки, буферные каналы и т. п. Второй способ – несколько уменьшить температуру поверхности центральной части головки, особенно вблизи формования листа (по l_0). Предпочтение отдается первому способу.

Для получения экструдата с большей устойчивостью, постоянством скорости выхода из щели и релаксации напряжений расплава необходимо применять длинноканальные головки, т. е. с отношением $l_ф/\delta_{щ} > 30÷50$.

При этом пульсация расплава сводится к минимуму. Это особенно важно для получения равнотолщинных заготовок-экструдатов.

Поверхность приемных устройств должна быть отполирована до зеркального блеска. Если необходимо получать изделия с рифленой или матированной поверхностью, то поверхность приемного устройства также должна иметь соответствующий профиль. Приемные охлаждаемые валки должны иметь равномерные температурные поля по всей поверхности. При медленном охлаждении на воздухе путь пленки или листа должен соответствовать условиям теплоотдачи и скоростям их движения. Каландр – трех- или четырехвалковый с индивидуальным приводом каждого валка, желательно с Z-образным расположением валков. Рольганг – агрегат с многими валками, вращающимися свободно или имеющими индивидуальный привод (см. рис. 5.23).

Технологические режимы получения листов и плоских пленок.

Основные технологические режимы экструзии плоских пленок те же, что и рукавных. Специфика процесса заключена в последующих стадиях – охлаждении и образовании соответствующей надмолекулярной структуры [6].

При получении пленок с аморфизированной структурой применяется охлаждение расплава в ледяной воде или на поверхности холодного барабана. При получении толстых пленок поверхность барабана может иметь большую температуру либо даже дополнительный прогрев. Это необходимо для снижения остаточных напряжений, возникающих при резком охлаждении расплава. Окончательное охлаждение толстых пленок происходит на воздухе на пути их следования от приемного валкового оборудования до намоточного устройства.

Расстояние между поверхностью головки и поверхностью приемного барабана или зеркала воды должно быть минимальным для предотвращения самопроизвольного растяжения пленок и сужения расплавленной ленты.

Толщину пленок можно менять изменением $\delta_{Щ}$ при соответствующем изменении частоты вращения шнека либо увеличением скорости вращения приемного барабана. В последнем случае пленка или лист утоняется. Для пленок из ПЭ температура воды в охлаждающей ванне составляет 50-80 °С. Такова же и температура поверхности валков при получении пленки или листа другим способом.

Специфика получения толстых пленок и листов по схеме рис. 5.23 состоит в следующем.

Для предотвращения провисания листа-экструдата между головкой и приемными валками каландра необходимо иметь расплав большей вязкости, чем это нужно для пленок. Увеличение вязкости достигается либо выбором полимера с меньшим ПТР, либо снижением на 2-5 ^{o}С температуры формующей части головки по сравнению с температурой при получении пленок.

Линейные скорости листа на всем протяжении движения экструдата до резки должны быть синхронизированы. Это связано с тем, что при калибровке происходит утонение листа и некоторое увеличение его длины, а при охлаждении на рольганге – значительное уменьшение длины. С учетом усадки 3-4 % скорость тянущих устройств должна быть меньше скорости выхода листа с последнего валка каландра. Лимитирующей стадией процесса являются время и режим охлаждения листа на рольганге.

При производстве толстых пленок и листов нельзя пренебрегать разбуханием расплава при выходе из головки. Величина разбухания расплава (около 10-12 %) тем выше, чем больше его вязкость, чем толще заготовка, и зависит от конструкции головки.

Режимы калибровки и полировки. Верхний и средний валки каландра (см. рис. 5.23) являются калибрующими, т.е. разнотолщинная экструзионная листовая заготовка, проходя в строго фиксированный зазор между валками, выходит из него, имея одинаковую толщину (см. также гл. 16). Температура поверхности верхнего валка при переработке ПЭНП 60-65 °С, ПЭВП 80-90 °С. Средний валок имеет соответственно температуры 80-85 и 80-100 °С, а нижний – 60-65 и 80-90 °С. Средний и нижний валки полируют поверхность листа. Для дополнительной полировки может применяться специальное устройство. Для усиления эффекта полирования нижний валок имеет несколько большую (на 10-15 %) скорость вращения, чем средний.

Окончательное охлаждение листа происходит на рольганге. В зависимости от толщины листа длина рольганга колеблется от 3 до 15 м. На рольганге наряду с охлаждением происходит и усадка листа по длине. Для листов и пленок этот эффект нежелателен, так как затрудняет дальнейшую их переработку в изделие, например методом вакуумного формования.

Скорость движения листа, определяющая производительность агрегата, зависит от скорости его охлаждения, т. е. в основном от его толщины. Так, для пленки толщиной 0,3-0,7 мм скорость выхода 15 м/мин, для листа толщиной 2-3 мм скорость выхода 1,8-1,5 м/мин.

Влияние режимов переработки на свойства плоских пленок и листов. С увеличением интенсивности охлаждения пленки приобретают мелкокристаллическую структуру, прозрачность их увеличивается, и, наоборот, – со снижением интенсивности охлаждения повышается мутность, светорассеяние пленок ПЭ составляет 35-40 %, снижается их относительное удлинение при разрыве, увеличивается модуль упругости.

Гладкость, шероховатость поверхности листов в большой мере зависят от прилипания полуфабриката к поверхности валков, т. е. от коэффициента трения валков по листу. На рис. 5.24 показано, как влияет температура валков на коэффициент трения листов. При температурах, близких к $T_{пл}$, отдельные участки поверхности листа начинают прилипать к вращающейся поверхности валков, и некоторые из них вырываются из массы. Поверхность таких участков становится шероховатой.

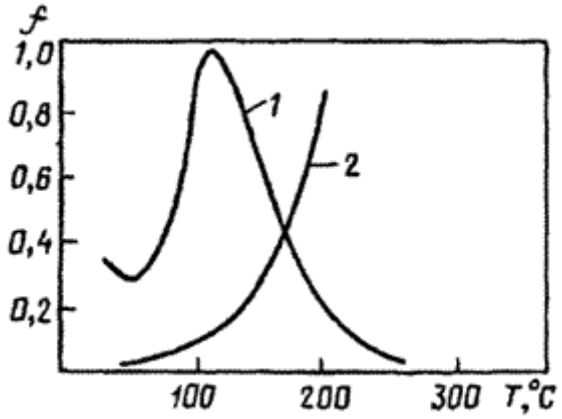


Рисунок 5.24 – Зависимость коэффициента трения *f* пластмасса – сталь от температуры; 1 – полиэтилен; 2 – поливинилхлорид

С другой стороны, при резком охлаждении листа, например между нижним и средним валками, ухудшается полировка (глянец поверхности), так как имеющиеся небольшие выступы поверхности не могут быть разглажены.

Эффективным способом уменьшения прилипания полимера к поверхности валов является антиадгезионная обработка последних. При неравномерном по ширине охлаждении из-за релаксации остаточных напряжений может происходить искривление листа: его края заворачиваются внутрь. Это происходит из-за более быстрого охлаждения краев, чем середины листа.

С увеличением степени вытяжки листа при калибровке происходит нежелательное увеличение ориентации цепей макромолекул в продольном направлении. При этом прочность возрастает в пределах 10-20 %, но и усадка в продольном направлении увеличивается в 2-4 раза и может достигать 6-10 %.

Виды брака при производстве плоских пленок и листов. Главные виды брака при производстве плоских пленок и листов могут обусловливаться грубым нарушением технологического регламента процесса и чисто механическими неисправностями оборудования. Глубокие продольные полосы, грубая поверхность пленок и листов могут объясняться: повреждениями поверхности формующей щели; образованиями большого количества подгоревшего материала на щели; повреждениями поверхности валков каландра, охлаждающего барабана.

Поры, раковины, выпуклости образуются вследствие: повышенного содержания влаги; избытка легколетучих примесей.

Большая усадка, анизотропия механических свойств обусловлены: повышенной фильерной вытяжкой, вытяжкой на каландре; слишком быстрым охлаждением на рольганге и вследствие этого фиксацией остаточных напряжений. Разнотолщинность пленок и листов образуется из-за: существенной пульсации расплава; большой разнотолщинности экструдируемой заготовки.

Повышенная хрупкость толстых пленок из кристаллизующихся полимеров может возникать по следующей причине: на стороне пленки, которая примыкает к поверхности барабана, фиксируется аморфная структура полимера. Внешняя сторона охлаждается наружным воздухом значительно большее время до той же температуры, и полимер успевает кристаллизоваться в различной степени. Пленка приобретает структурную неоднородность по толщине, из-за чего дальнейшая переработка такой пленки затрудняется.

5.7.3 ИЗГОТОВЛЕНИЕ ТРУБ, ШЛАНГОВ И ПРОФИЛЕЙ

Технологическая схема производства. Процесс получения гладких, перфорированных, армированных, гофрированных труб, шлангов, изоляции кабелей и профилей имеет множество общих стадий технологической схемы. Основными и общими элементами схемы являются: формование исходной заготовки методом экструзии расплава через головку соответствующего профиля; калибровка (для изделий с большой размерной точностью); одно- и двустадийное охлаждение готового изделия; соответствующее профилю тянущее устройство.

Наиболее ответственным видом изделий такого рода являются трубы, так как они предназначены для работы под давлением, под осевым нагружением; кроме того, геометрические размеры труб должны довольно точно соответствовать техническим требованиям.

Трубы, по большей части, изготавливают из ПЭ, УПС и из ПВХ (как жесткого, так и пластифицированного).

Наиболее простая схема получения гладких труб среднего диаметра показана на рис. 5.25 [2, 6].

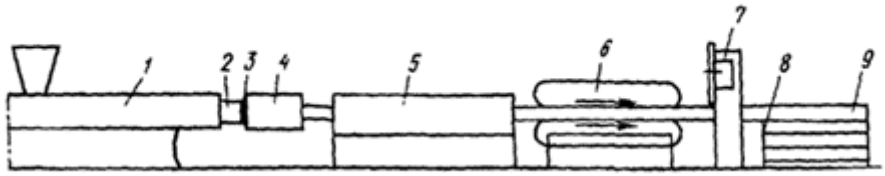


Рисунок 5.25 – Технологическая схема агрегата для получения труб: 1 – экструдер; 2 – прямоточная кольцевая (трубная) головка; 3 – термоизоляционное кольцо; 4 – калибрующе-охлаждающее устройство; 5 – ванна с водой; 6 – тянущее устройство; 7 – нож (либо барабан для намотки); 8 – приемное устройство; 9 – труба

Гранулы полимера пневмозагрузчиком направляются в бункер и далее в экструдер 1. Расплав продавливается в прямоточную кольцевую головку 2, к которой примыкает теплоизолирующая кольцевая втулка 3. К головке через втулку соосно с дорном головки крепится калибрующее устройство 4, где и происходит деформирование экструзионной заготовки

до необходимых размеров либо по внутреннему, либо по внешнему диаметру. Здесь же труба частично охлаждается и приобретает достаточную формоустойчивость и прочность. Частично охлажденная и калиброванная труба далее поступает в ванну 5, где окончательно охлаждается проточной водой, после чего проходит счетно-маркирующее устройство.

Все движение экструдата и трубы после головки осуществляется тянущим устройством 6, захватывающие элементы которого соответствуют профилю гладкой или гофрированной трубы. После тянущего устройства трубы большого диаметра и толстые профили режутся циркулярной пилой 7 или рубятся, а трубы диаметра меньшего, чем 50 мм, и шланги наматываются на барабан. Готовые изделия складывают на тележку 8 и транспортируют на склад.

Выбранная схема производства труб рентабельна для получения изделий наружным диаметром D_H не выше 400 мм и толщиной стенки не более 30 мм. Такое ограничение связано с ассортиментом выпускаемых экструдеров. Чем больше диаметр шнека, тем больше возможность выпуска труб большого диаметра.

Трубы диаметром более 400 мм изготавливают иными способами; методами центробежного литья, намоткой лент из полимера на дорн с последующей сваркой или склейкой слоев, спеканием порошка и др.

Основное оборудование. Для изделий, которые получают с использованием в схеме калибрующих устройств, применяют экструзионные установки с $L/D = 20 \div 25$, т. е. короткошнековые агрегаты. Это связано с тем, что некоторая доля пульсации расплава не будет влиять на ухудшение качества изделий, так как калибровка полуфабриката устранит этот дефект.

Формующие головки. Для формования труб, шлангов, профилей используют формующие головки различных конструкций.

Для производства труб (гладких, гофрированных, перфорированных) и шлангов применяют кольцевую прямоточную головку (рис. 5.26). Равнотолщинность стенки экструзионной трубчатой заготовки регулируют вращением нескольких регулировочных винтов 3. Прямоточная часть головки довольно протяженная и соответствует $l_ф/\delta_{щ} = 5 \div 20$.

Если калибрующую насадку не применяют, то это отношение увеличивается до 20-40 для получения экструдата с большей точностью размеров. Давление расплава в головке находится в пределах 15-20 МПа (реже 30 МПа). К дорну 10 крепится трос 5 или цепь, которая удерживает уплотнительные пробки, скользящие по внутренней поверхности трубы. В свою очередь пробки нужны для создания внутреннего давления в трубной заготовке для ее калибрования по наружному диаметру. При калибровании по внутреннему диаметру пробки не применяют.

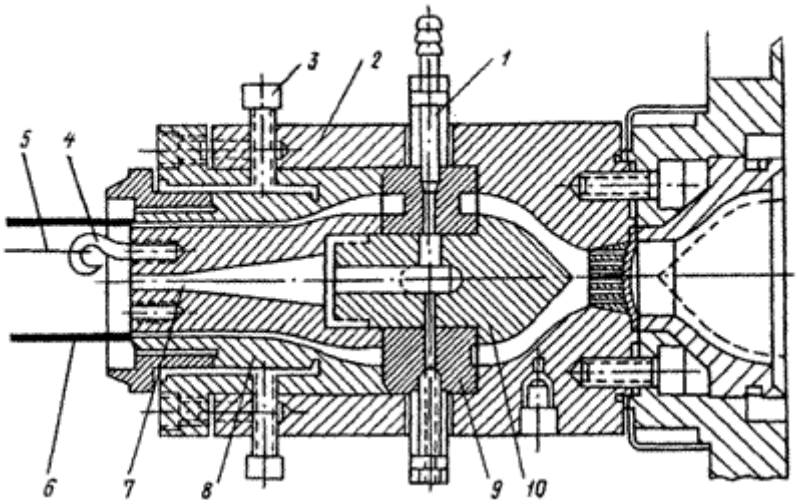


Рисунок 5.26 – Прямоточная кольцевая головка для изготовления труб и шлангов: *1* – штуцер для подвода сжатого воздуха; *2* – корпус; *3* – регулировочные винты; *4* – крепежное устройство; *5* – трос для удержания скользящих пробок в калибрующем устройстве; *6* – трубная заготовка; 7 – канал для поступления в трубу сжатого воздуха; *8* – матрица; *9* – дорнодержатель; 10 – дорн

Основная специфика экструзионных установок *для кабельной изоляции и покрытий проводов* [1] связана с особенностью конструкции формующих головок (рис. 5.27). Обязательной деталью такой головки является вкладыш 2, направляющий движение кабеля или провода. На рис. 5.27 представлены основные схемы кабельных головок напорного и трубного типов. В головке напорного типа основная функция направляющего вкладыша – предотвращение противотока расплава. Вкладыш 2 мало влияет на Центровку провода 4 в наносимой полимерной оболочке. В головке трубного типа вкладыш приближен к выходному отверстию головки. Он хорошо центрирует провод, но плохо использует давление расплава для опрессовки экструдата.

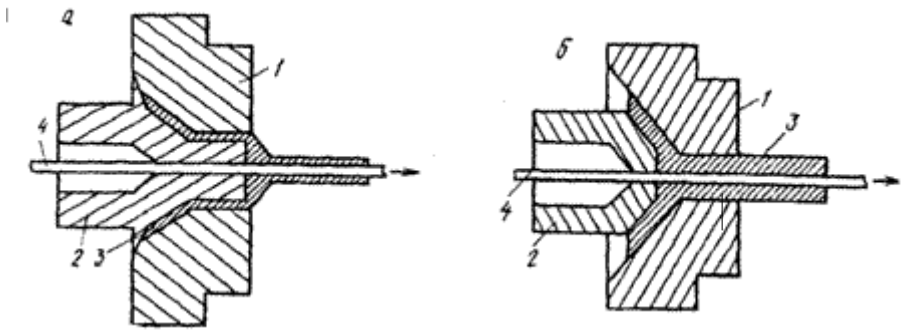


Рисунок 5.27 – Кабельная головка напорного (а) и трубного (б) типов; 1 – корпус головки; 2 – вкладыш; 3 – расплав полимера; 4 – жила кабеля

Для получения изделий сложного профиля применяют головки, имеющие большое сопротивление движению расплава полимера [1]. Производительность таких установок вследствие этого невелика. Основная трудность процесса – выравнивание объемной скорости различных потоков расплава в головке по всему сечению профиля. Для этого применяют специальные насадки: дроссельные или перфорированные шайбы и т. п. Схема распределения скоростей в потоке расплава при прохождении перфорированной шайбы 2 показана на рис. 5.28. Расплав, проходя перфорированную шайбу, вначале по краям движется быстрее, чем в середине (а). Затем по мере продвижения в ней формируется фронт течения, при котором скорость в середине потока может даже превышать скорость по периферии экструдата (б). Однако это небольшое различие в скоростях значительно меньше, чем при использовании, например, дросселя или других выравнивающих потоки приспособлений.

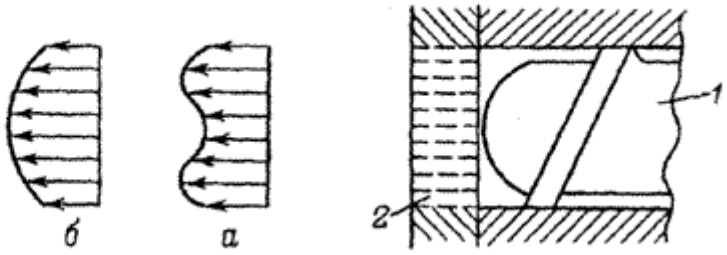


Рисунок 5.28 – Распределение скоростей в потоке расплава после прохождения перфорированной шайбы: а, б – эпюры скоростей расплава; 1 – конец шнека; 2 – перфорированная шайба

Перфорированные шайбы необходимо использовать при производстве изделий большого, сложного сечения, а при экструзии изделий с малым сечением простой геометрии их можно и не применять.

При получении изделий несимметричного сечения необходимо стремиться к тому, чтобы центр тяжести площади профиля несильно отклонялся от оси шнека экструдера.

Калибрующее устройство. При производстве труб и шлангов применяют два вида калибровки: по наружному и по внутреннему диаметру трубы или шланга. Для калибровки профилей используют вакуумные насадки или охлаждаемые водой профильные насадки.

На рис. 5.29 показана схема калибровки трубы по наружному диаметру. Это трубная рубашка (4, 5), в которую через штуцер подается холодная вода. Внутренняя поверхность насадки хромированная и полированная. Эта насадка прикрепляется к головке через термоизоляционное кольцо 2. В трубу нагнетается сжатый воздух через каналы в дорне головки (1, 7 на рис. 5.29). Чтобы поддерживать высокое давление воздуха внутри трубы-заготовки, в ней помещают несколько скользящих пробок (7 на рис. 5.29) с резиновыми манжетами. Пробки крепятся тросом 6 к дорну головки.

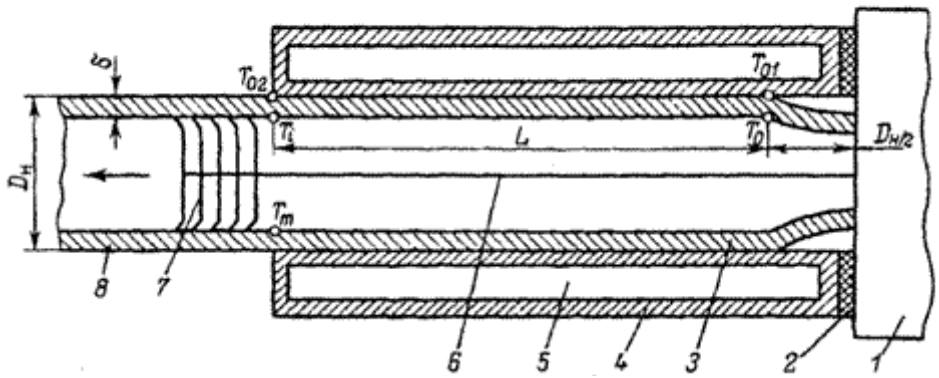


Рисунок 5.29 – Схема калибрующего устройства с применением внутреннего давления (калибровка трубы по наружному диаметру): 1 – трубная головка экструдера; 2 – термоизоляционное кольцо; 3 – экструзионная трубная заготовка; 4 – калибрующая пустотелая труба; 5 – водяная рубашка; 6 – трос; 7 – скользящие пробки; 8 – калиброванная труба; $D_н$ – наружный диаметр трубы; δ – толщина стенки трубы; L – длина охлаждающей зоны; $T_о$ и T_{02} – температуры на входе в насадку и на внутренней поверхности трубы; $T_т$ – средняя температура стенки трубы на выходе из насадки; T_{01} и T_{02} – температуры внутренней поверхности насадки в начале и конце контакта с трубой

Для калибровки трубы по внутреннему диаметру применяют перфорированную насадку, охлаждаемую водой и соединенную с линией разреженного воздуха. Насадка, помещенная внутрь трубы, разделена на три зоны. В первую подается охлаждающая вода во второй, где и происходит калибровка, создается вакуум. В этой зоне калибровочная насадка перфорирована. В третьей зоне происходит охлаждение калиброванной трубы. Передняя часть насадки расточена на конус. Насадка находится внутри трубной заготовки, которая обтекает ее, надеваясь как чулок. Внутренней калибровкой можно получать трубы квадратного, треугольного овального и других сечений.

Охлаждающее устройство. Калиброванные изделия охлаждают в ванне с водой или оросителями. Для увеличения интенсивности охлаждения могут применяться оросители воды внутри трубы, но это значительно усложняет установку. По торцам ванны имеются отверстия для входа и выхода трубы. В отверстия вставлены резиновые манжеты, плотно прилегающие к скользящей поверхности движущейся трубы. Манжеты не пропускают воду наружу из ванны. Внутри ванны помещаются ролики, которые поддерживают трубу.

Тянущее устройство. В соответствии с профилем изделия применяют роликовые, гусеничные, комбинированные устройства с механическим, гидравлическим или пневматическим зажимом изделия, элементы тянущего устройства обрезинены для лучшего сцепления с поверхностью изделия.

Для намотки тонких труб, кабелей используют тяговые барабаны диаметром 400-2500 мм. Чем тоньше кабель, тем меньшего диаметра применяется барабан.

Разрезающее устройство. Для разрезания труб, профилей используют дисковую пилу маятникового типа. Пила в процессе резания перемещается вместе с трубой и после ее разрезания возвращается в исходное положение.

Технологический режим процесса. При выборе технологии производства труб необходимо знать наружный $D_н$, внутренний $D_в$, диаметры и толщину стенки трубы δ, а для профилей – ширину, высоту; для кабелей – $D_н$ и δ или толщину слоя изоляции. Технологические параметры экструзии труб существенно не отличаются от параметров при производстве листов, пленок. Основное отличие в том, что материал для изготовления труб имеет большую молекулярную массу (меньший ПТР). Это связано с более жесткими эксплуатационными условиями для труб, работающих под давлением. Температура по зонам цилиндра (для ПЭНП/для ПЭВП) от I к IV: 115/140; 120/160; 130/170; (135÷140)/190 °С; по трем зонам головки: (130÷140)/210; (130÷140)/220; (130÷150)/220 °С.

Избыточное давление калибрующего воздуха (МПа) – (0,08÷0,1)/(0,1÷0,12). Давление расплава в головке до 30 МПа.

С учетом разбухания расплава площадь поперечного сечения трубы S должна быть на 10-15 % больше площади формующего зазора головки. После калибровки диаметр трубы, равный диаметру насадки ($D_{нас}$), увеличивается на 10-25 %; при этом толщина стенки уменьшается, т. е. $D_{Нас} > D_М$ мундштука или наружного диаметра кольцевого зазора формующей части головки.

После выхода из насадки номинальный наружный диаметр трубы $D_{Н0М}$ будет несколько меньше внутреннего диаметра насадки ($D_{нас}$) из-за небольшой термической усадки ($\nu_р$):

$$D_{нас} = D_{Н0М}/(1-\nu_р).$$

После окончательного охлаждения в ванне $D_{Н0М}$ трубы уменьшается еще на 3-5 %.

Длина охлаждающей части насадки (L на рис. 5.29) имеет очень важное значение для всего процесса по нескольким причинам: следует избегать быстрого охлаждения трубы-экструдата, чтобы свести к минимуму неравномерность усадки и предупредить образование пустот и дефектов в стенке трубы, а также уменьшить уровень остаточных напряжений; длина насадки зависит от размеров, свойств полимера, температуры расплава на выходе из головки и скорости выхода экструдата; длина насадки должна быть достаточна (при всех прочих условиях экструзии и т.п.) для охлаждения трубы к моменту фиксации ее геометрических размеров и иметь достаточную формоустойчивость при попадании в агрегаты окончательного охлаждения; повышенная длина насадки ведет к увеличению силы трения между ее поверхностью и неподвижной поверхностью насадки, т.е. к уве-

личению усилия отвода трубы, а, в крайнем случае, к необратимому деформированию трубы в насадке.

Расчет длины калибрующей насадки [4]. На рис. 5.29 показаны исходные параметры для расчета величины *L*.

Объем охлаждаемого участка трубы площадью поперечного сечения нравен:

$$V_{Tp} = SL.$$

Объемная производительность экструдера Q_0:

$$Q_o = SV_э$$

где $V_э$ — скорость отвода экструдата (трубы).

Примем следующие допущения: температуры участков равны $T_{01} = T_{02} = T_a$ (см. рис. 5.29) – при условии хорошего контакта между наружной поверхностью трубы и насадкой; благодаря плохой теплопроводности пластмассы можно допустить, что температура на внутренней поверхности трубы T_i во время калибрования меняется незначительно, т. е. $T_i = T_o$; изменение температуры по толщине трубы происходит по линейному закону,

$$T_m' = \frac{T_0 + T_a}{2} = T_0 - \frac{T_0 - T_a}{2}.$$

Приняв эти допущения, можно рассчитать потери тепла g в зоне контакта с холодной поверхностью калибровочного устройства-

$$g = l/2Q0\rho c(T_0 - T_m)t,$$

где ρ - плотность расплава; с - удельная теплоемкость полимера; *t* - время ка- либрования.

Определим потери тепла трубой при стационарном тепловом режиме, т. е. при условии $T_i - T_a \approx T_0 - T_a$:

$$g_1 = \frac{2\pi L\lambda(T_0 - T_a)t}{\ln\dfrac{D_н}{D_н - 2\delta}},$$

где λ — коэффициент теплопроводности.

В действительности потери тепла с учетом нестационарности охлаждения трубы и температуры ее по толщине изменяются не по линейному закону. В этом случае

$$g = g_l/2;$$

принимая $\ln[D_н/(D_н - 2\delta)] = 2(D_н + \delta)\delta/D_н^2$ и решая совместно уравнения (18.15), (18.16) и (18.17), получим:

$$g = \frac{\pi\lambda LD_н^2}{2(D_н + \delta)/\delta}(T_0 - T_a)t.$$

Из уравнений находим L:

$$L = \rho\frac{c}{\lambda}\frac{(D_н + \delta)\delta}{\pi D_н^2}Q_0.$$

Для труб с соотношением $\delta < 0{,}1D_н$ последнее уравнение упростится:

$$L = \frac{1}{\pi}\rho\frac{c}{\lambda}\frac{\delta}{D_н}Q_0 .$$

Преобразуя уравнение (18.14), приведем его к виду

$$T_m = N_0 - \frac{\varepsilon}{2}(T_0 - T_a),$$

где ε — безразмерная константа, определяемая опытным путем (для ПЭ ε = 0,1, для ПВХе = 0,4).

Окончательное уравнение имеет вид:

$$L = \varepsilon\frac{\rho c}{\lambda}\delta^2 V_э$$

Влияние параметров переработки на свойства труб, шлангов и профилей. Наибольшее влияние на свойства труб, профилей, шлангов оказывает такая стадия технологической схемы производства, как калибрование с одновременным частичным охлаждением.

Выходящий из формующей щели экструдат при калибровании деформируется, и одновременно происходит фиксация структуры полимера, примыкающего к холодной поверхности калибрующего устройства. Наиболее ответственным видом изделий являются трубы, на примере которых и рассматриваются основные свойства, определяемые изменением параметров калибрования.

Степень деформации экструдата при калибровании. При калибровании труб по внешнему или внутреннему диаметру заготовка деформируется при радиальном растяжении. В зависимости от увеличения диаметра заготовки замораживаются остаточные напряжения ориентированных цепей либо на внешней, либо на внутренней поверхности.

Если раздув велик, то замороженная ориентация цепей проявится при эксплуатации труб при повышенных температурах; труба необратимо деформируется. То же самое, но в продольном направлении происходит при значительной вытяжке расплава тянущим устройством. Таким образом, при калибровании необходимо стремиться как можно меньше деформировать заготовку в радиальном и осевом направлениях. Последнее зависит от качества заготовки: чем больше разнотолщинность, колебания внешнего или внутреннего диаметра, тем в большей степени необходимо деформировать заготовку при калибровании. Оптимальная степень относительной деформации в радиальном направлении для труб – 10-20 %.

Скорость охлаждения заготовки при калибровании. Быстрое охлаждение трубы приводит к созданию значительных напряжений сжатия. На рис. 5.30 показаны эпюры Распределения напряжений по толщине трубы, калиброванной по внешнему диаметру.

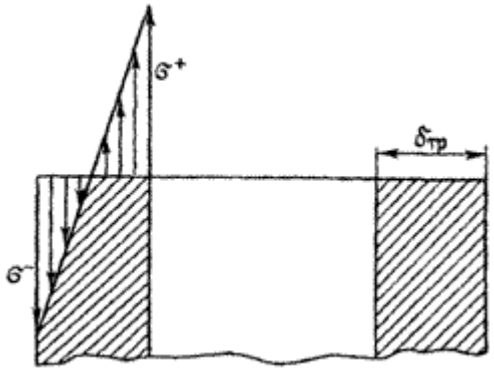


Рисунок 5.30 – Эпюры распределения остаточных напряжений а по толщине трубы $5_{тр}$, полученной при калибровании по внешнему диаметру: $ст^{+}$ – растягивающие, а" – сжимающие напряжения

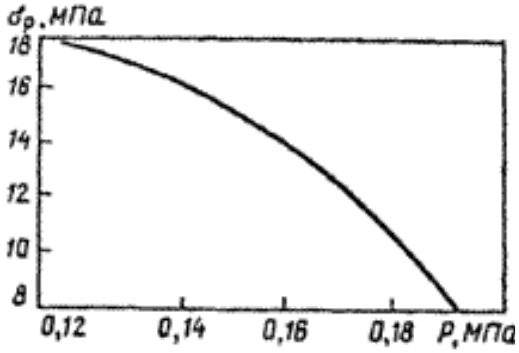


Рисунок 5.31 – Зависимость разрушающего напряжения $о_р$ от избыточного давления воздуха *P* при калибровании трубы по схеме, приведенной на рис. 5.30

Как видно из рисунка, наружные слои сжаты, а внутренние растянуты. Эти так называемые остаточные, замороженные напряжения отрицательно проявляются иногда при кратковременных испытаниях, но чаще — в эксплуатации: изделия с большими остаточными напряжениями имеют значительно меньшую долговечность. На рис. 5.31 представлено изменение $с_р$ в зависимости от давления деформирующего воздуха *P* при калибровании трубы. При увеличении Р расстояние $D_H/2$ (см. рис. 5.29) уменьшается, скорость деформирования экструдата возрастает и, следовательно, повышается интенсивность охлаждения поверхности полуфабриката, т. е. величина *P* косвенно указывает на рост остаточных напряжений. Чем они больше, тем меньше $а_р$ (см. рис. 5.31). Уровень напряжений оказывает существенное влияние на показатели условных испытаний: герметичность, прочность при внутреннем гидростатическом нагружении, тепловую усадку, допустимое напряжение при длительном нагружении, а также на долговечность при различных температурах испытаний. С повышением остаточных напряжений долговечность изделий резко снижается.

Параметры экструзии изделий. С увеличением температуры экструдата условия для релаксации напряжений улучшаются, однако перепад температур между поверхностью трубы и калибровочного устройства также растет. Чем выше перепад температур, тем больше вероятность создания остаточных напряжений. Если при этом повысить и температуру поверхности калибрующей насадки, то произойдет наиболее полная релаксация внутренних напряжений. Долговечность изделий возрастает. Однако в этом случае необходимо увеличить длину калибрующей насадки.

Виды брака при производстве труб. Шероховатая наружная или внутренняя поверхность труб получается: при наличии в материале повышенного содержания влаги; при загрязнении поверхности формующей части головки; в случае низкой температуры расплава. Последнее происходит из-за неустойчивого течения расплава (эластическая турбулентность).

Поскольку температура мала, то при калибровании крупные выступы на поверхности трубной заготовки не смогут полностью деформироваться (разгладиться). Поверхность трубы, которая не калибруется, сохранит или даже усилит тот уровень шероховатости, который получился при экструзии заготовки.

Несоответствие геометрических размеров изделия чертежам на него может происходить из-за неполадок в оборудовании: разнотолщинность – из-за неотрегулированного формующего зазора щели; овальность – из-за смещения дорна относительно оси симметрии дорн-мундштук или из-за овальности калибрующей насадки и т. п.

Продольные трещины, как непосредственно видимые после изготовления, так и возникающие при специальных контрольных испытаниях труб, образуются из-за плохой свариваемости потоков расплава полимера при его рассечении дорнодержателем. Свариваемость улучшается, если увеличить взаимодиффузию сегментов поверхности отдельных потоков расплава. Последнее достигается увеличением температуры расплава, а также повышением давления.

Концентрические складки, кольца по длине трубы образуются: из-за большой пульсации расплава полимера при экструзии; из-за неравномерного по времени охлаждения; из-за неравномерной скорости отвода трубы тянущим устройством.

Низкий уровень механических свойств, долговечности при эксплуатации обусловлен наличием высоких остаточных напряжений. Необходимо изменить температуру, скорость выхода экструдата и температурно-временные условия предварительного охлаждения трубной заготовки так, чтобы произошла максимальная релаксация напряжений.

Повышенная усадка при тепловых испытаниях изделий связана с высоким уровнем ориентации цепей полимера либо в осевом, либо в радиальном направлении. Это негативное явление устраняется за счет уменьшения степени радиальной и осевой вытяжки труб на стадии калибрования, а также за счет наиболее полной релаксации напряжений.

5.7.4 ИЗГОТОВЛЕНИЕ ДРУГИХ ВИДОВ ИЗДЕЛИЙ

Многослойные пленки и листы. Под этим названием получают композиты, состоящие из двух или более слоев пленок из разнородных полимеров, причем эти слои образуют практически неразделимый материал [1, 6]. В таких пленках сочетаются свойства различных составляющих полимеров: высокие механические свойства одного слоя сочетаются с повышенной эластичностью другого, повышенной химической стойкостью третьего и т. д.

Имеются три основных способа производства многослойных пленок: соединение слоев перед экструзионной головкой, в самой головке, после выхода из головки. Наиболее распространены последние два способа. Эти способы носят название *соэкструзии.*

Принцип соэкструзии основан на том, что каждый полимерный расплав подготавливается на своем экструдере, а далее они соединяются в общей головке, где и формуется изделие, состоящее из слоев разных полимеров. Такой способ называется «два (или несколько) экструдера – одна головка».

Другой способ, «два (или более) экструдера – две (или более) головки», предусматривает соединение слоев после выхода заготовок из головок на валковом оборудовании. Так, полимер № 1, выходя из своей головки, принимается на горячий валок, передается на последующие, и на последний наносится экструзионная заготовка полимера № 2. Поскольку оба полимерных слоя горячие, то происходит прочное соединение по границе раздела слоев.

При получении многослойных изделий необходимо стремиться к тому, чтобы вязкость расплавов была одинакова или несильно различалась. Температура расплава любого составляющего не должна превышать температуру деструкции любого из остальных составляющих.

Формующие головки для производства многослойных изделий методом соэкструзии должны изготавливаться с очень большой точностью.

Дублированные и комбинированные изделия. Если в состав многослойного пленочного изделия помимо полимеров входят и другие материалы (металлическая фольга, ткань, бумага и т. п.), то такие изделия называют комбинированными; если они состоят из двух слоев, то называются дублированными. Такие изделия получают следующим образом.

Экструдируемый расплав полимера наносится в виде пленки на движущуюся подложку, например на ленты бумаги, ткани, алюминиевой фольги или готовую пленку из другого полимера. Для обеспечения хорошего контакта слоев в момент нанесения полимера на подложку, вновь сформованный комбинированный ленточный материал пропускается между дублирующими валками, например, каландра и далее постепенно охлаждается. Хорошая адгезия слоев достигается при большой эффективной поверхности контакта.

Особым вариантом дублирования является металлизирование поверхности полимерных изделий.

Пористые (газонаполненные) изделия получают экструзией газонаполненных материалов. В зависимости от природы, количества порообразователя и технологических режимов экструзии изделия могут получаться с различным количеством открытых, сообщающихся и закрытых пор, иметь различную плотность. Сырьем служат полимерные гранулы с газообразующими веществами, которые при температуре плавления полимера разлагаются с выделением газа. Режимы экструзии нужно подбирать так, чтобы вначале плавился полимер, а после этого уже происходило разложение газообразователя. Давление газа должно быть меньше давления расплава перед входом его в формующую головку. В полимерную композицию входят также вещества, активирующие процесс разложения газообразователя (стеараты свинца, цинка): ПАВ, способствующие хорошему

диспергированию компонентов; зародыши газообразования (тальк), обеспечивающие получение мелкоячеистой структуры; различные пигменты и красители.

Существует также другой способ получения газонаполненных экструзионных изделий. Это способ насыщения расплава полимера (ПС) инертным газом, подаваемым под высоким давлением (20-40 МПа) через каналы цилиндра. Вспенивание полимерного расплава происходит сразу после выхода его из формующей головки.

Рукавная сетка с различными углами переплетения формуется при применении оснастки типа угловой кольцевой головки для получения рукавных пленок. Конструктивная особенность головки состоит в том, что между дорном и матрицей нет щелевого зазора, а на поверхности дорна и матрицы имеются углубления по периметру в виде каналов. Если дорн и матрица не вращаются, то через каналы их при работе экструдера выходят параллельные прутки, не соединенные между собой. При встречном вращении дорна и матрицы прутки начинают пересекаться, спаиваться и образуют переплетение. Возникает цилиндрическая сетка, узлы которой формируются в местах контакта струй, выходящих из вращающихся элементов оснастки.

Армированные шланги получаются на специальных трубных головках экструдера. Головка имеет узел укладки входящих в нее волокон на расплавленный экструдат. Вращаясь с определенной скоростью в различных направлениях, армирующие волокна образуют определенный рисунок переплетения с регулируемым углом наклона волокна к оси шланга. В качестве армирующих материалов используют текстильные и стеклянные волокна, термостойкие ориентированные полимерные волокна и др.

5.7.5 ПОЛУЧЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОШНЕКОВЫХ ЭКСТРУДЕРОВ

Экструзионные машины с числом шнеков более одного подразделяются на два типа: с последовательным или параллельным расположением шнеков. Последние могут быть с незацепляющимися или зацепляющимися шнеками, одинаковой или различной длины (см. рис. 5.6). Незацепляющиеся шнеки могут иметь также и различные диаметры; цилиндры и шнеки изготавливаются как с равными по длине диаметрами, так и конусными.

В зависимости от требований к качеству смешения компонентов и их природы винтовая нарезка шнеков может прерываться и в этих местах иметь на валу специальные насадки либо отрезки с обратной нарезкой винта. В этом случае создаются интенсивные противотоки расплава полимеров. Выпускаются машины, в которых цилиндр имеет специальные каналы (как у мясорубки).

Конструктивно экструдеры выполняются с горизонтальным или вертикальным расположением шнеков.

Все перечисленные модификации машин применяются для переработки, смешения гранулированных и порошкообразных компонентов пластмассы, а также для получения изделий из полимеров с недостаточной термостабильностью, например из ПВХ. Так, для получения изделий из ПВХ применяют экструдеры с зацепляющимися шнеками, так как в этом случае при экструзии не происходит застоя материала, шнеки самоочищаются, обеспечивают постоянство объемной и весовой производительности.

Процесс экструзии на машинах с последовательным расположением шнеков иллюстрирует схему каскадной технологии переработки пластмасс. В этих машинах каждая часть звена выполняет свою функцию автономно для зон I, II и III одношнекового экструдера. В этом случае возможно менять длину отрезков шнека, выполняющих функции I-III технологических зон, подбором типа соответствующего звена каскада. Имея довольно небольшой набор по длине и конструкции шнеков с цилиндрами, можно составлять агрегаты необходимой длины, диаметра и других геометрических размеров шнеков и цилиндров. Наибольшее распространение получили двухшнековые экструдеры. Процесс экструзии материала на них имеет существенные отличия от процесса экструзии на одношнековой машине.

В машинах с незацепляющимися шнеками значительно усилен эффект смешения компонентов, гомогенизации расплава. Такие экструдеры используют также как непрерывные смесители для получения многокомпонентного полимерного материала.

В машинах с зацепляющимися шнеками смесительный эффект минимален, но исключительно точны дозировка и подача расплава. Такие машины не имеют застойных зон расплава, их применяют для экструзии порошкообразных, нетермостойких пластмасс (ПВХ и др.).

Рассмотрим процессы, происходящие при переработке на двухшнековом экструдере с зацепляющимися шнеками.

Большое значение для питания машин порошкообразным сырьем имеет направление вращения шнеков. При однонаправленном вращении шнеков с одинаковыми углами нарезки питающим является лишь один из шнеков. Второй шнек своим вращением способствует лучшему заполнению нарезки первого. Не исключено, что некоторая часть материала, проходя в зазор между нарезкой и гребнем шнеков, увлекается вторым шнеком.

При встречном вращении шнеков условия захвата порошкового материала наиболее благоприятны. Материал захватывается шнеками, уплотняется и подается вперед в уплотненном виде. Материал не прилипает к шнекам, так как не может вращаться на них. При таком движении шнеков возникают значительные распорные усилия, прижимающие шнеки к стенкам цилиндра. Способ применяют при переработке «мягких» порошков и других сыпучих веществ.

При противоположном вращении шнеков условия захвата порошка резко меняются, так как шнеками захватывается та часть материала, кото-

рая заполняет углубления нарезки, примыкающие к стенкам цилиндра. Для рыхлого, плохосыпучего материала при таком вращении шнеков снижается производительность машин, так как условия захвата для каждого шнека такие же, как и для одношнековой машины. При противоположном вращении шпеков один из них должен быть с лево-, а другой – с правосторонней нарезкой винтовой части.

Условия продвижения материала по длине шнеков. Движение материала в экструдере с зацепляющимися шнеками характеризуется отсутствием перетекания расплава из кольцевого пространства одного шнека в пространство другого. Материал движется отдельными дозированными порциями, равными объему межвиткового пространства. Поэтому в двухшнековых экструдерах с зацепляющимися шнеками смесительный эффект минимален, но максимальна объемная точность поступления расплава в формующую головку. Часть материала, проникающая в зазор между впадиной и гребнем другого шнека, интенсивно перетирается, происходит ее локальный разогрев. По мере продвижения материала к головке шнек начинает работать как винтовой дозирующий насос. Продвижение расплава за один оборот шнеков приблизительно равно шагу шнека. Из-за этого нет смысла иметь конструкции машин с большой величиной L/D. Большинство двухшнековых машин имеет L/D= 12-И5.

Двухшнековые экструдеры применяют для производства труб, профилей из ПВХ и других полимеров. В этих машинах шнеки вращаются в противоположные стороны. В четырехшнековых экструдерах шнеки вращаются попарно в противоположные стороны. Эти машины обладают большой емкостью материального цилиндра, обеспечивают хорошее перемешивание и гомогенизацию композиций. Двухкаскадные, последовательно расположенные двухшнековые экструдеры позволяют отделить стадии смешения и пластикации от дозирования расплава и управлять этими стадиями, что расширяет возможности варьирования технологических параметров каждой технологической стадии. На подобных машинах производят трубы из непластифицированмого ПВХ диаметром до 400 мм и толщиной стенки до 30 мм.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы технологии переработки пластмасс/ С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др.– М.: Химия, 2004.– 600 с.
2. Кербер М.Л., Буканов А.М., Вольфсон С.И., Горбунова И.Ю., Кандырин Л.Б., Сирота А.Г., Шерышев М.А. Физические и химические процессы при переработке полимеров. М.: Научные основы и технологии. 2013.-402с.
3. Н.Миллс Конструкционные пластики – микроконструктора, характеристики, применения. Пер. с англ.: Учебно-справочное руководство / Н. Миллс – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 512 с. ISBN 978-5-91559-047-1
4. Баженов С.Л., Берлин А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы: Научное издание / Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
5. Переработка пластмасс/ Шварц о.,Эбелинг Ф.-В., Фурт Б.; под общ. Ред. Паниматченко.- СПб.: Профессия. 2005.- 320с.
6. Производство изделий из полимерных материалов. Учеб. пособие/ Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д. – СПб.: Профессия, 2004.- 464с.
7. Андриянова Г.П.. Полякова К.А., Матвеев Ю.С. Технология переработки пластических масс и эластомеров в производстве полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. Учебник. М.: Колосс, 2008. – 367с.
8. Вильнав Ж.Ж. Клеевые соединения. М.- Техносфера, 2007. - 384с.
9. Франке Й. Пер. с англ. (Three-Dimensional Molded Interconnect Devices (3D-MID)) под ред. И.Волкова 3D-MID - материалы, технологии, свойства. Издательство: ЦОП Профессия, 2014
10. Егоров, В.А. Экструзионное оборудование предприятий по переработке полимеров (по специальностям 240501.65, 240502.65) [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.А. Егоров, В.Ф. Каблов; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учебные пособия : сб. Сер. «Естественнонаучные и технические дисциплины". Вып. 2. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM), формат pdf. - Волгоград, 2012. - 99 с.
11. Каблов, В.Ф. Дипломное проектирование предприятий резиновой промышленности (по специальности 240502.65): учеб. пособие / В.Ф. Каблов, В.А. Егоров; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2010. - 34 с.
12. Каблов, В.Ф. Междисциплинарное курсовое проектирование предприятий резиновой промышленности (по специальности 240502.65): учеб. пособие / В.Ф. Каблов, В.А. Егоров, А.М. Чудин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2010. - 65 с.

13. Кейбал, Н.А. Химия и технология полимерных покрытий. Часть 1 [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Н.А. Кейбал, В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учебные пособия : сб. Сер. «Естественнонаучные и технические дисциплины". Вып. 2. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM), формат pdf. - Волгоград, 2012. - 62 с.

14. Шабанова, В.П. Методические указания к дипломному и курсовому проектированию: учеб. пособие / В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2008. - 116 с.

15. Оборудование и производственная безопасность на предприятиях резиновой промышленности [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов, И.Н. Хлобжева, Т.В. Крекалева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Волжский, 2016. - 65 с.

16. Оборудование заводов резиновой промышленности [Электронный ресурс] : учеб. пособие / И.Я. Шиповский, В.Ф. Каблов, С.В. Лапин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Волгоград, 2015. - 68 с.

17. Клеи и технология склеивания деталей в машиностроении : учеб.пособ. (гриф). Доп. УМО вузов РФ по образованию в области автоматизированного машиностроения / В.Ф. Каблов, В.А. Носенко, М.М. Матлин, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2013. - 129 с.

18. Оборудование и производственная безопасность на предприятиях резиновой промышленности [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов, И.Н. Хлобжева, Т.В. Крекалева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. -1 электрон. опт. диск(CD-ROM). - Волжский, 2016. - 65 с.

ГЛАВА 6. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ТИПЫ СТРУКТУР НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

6.1 ТИПЫ СТРУКТУР НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Все известные наполнители по агрегатному состоянию делятся на газообразные, жидкие и твердые, причем твердые могут быть металлическими, керамическими, минеральными, углеродными и полимерными [1].

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

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

Наполненные жидкостью полимерные материалы получают отверждением (охлаждением) эмульсий, в которых дисперсной фазой является жидкость, а матрицей – полимер. В качестве жидкого наполнителя используют воду, минеральные масла, жидкие смазки, ароматизирующие, антисептические и другие вещества. Из полимеров, наполненных жидкостью, изготавливают огнезащитные экраны, самосмазывающиеся подшипники, ароматизирующие и другие материалы.

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

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

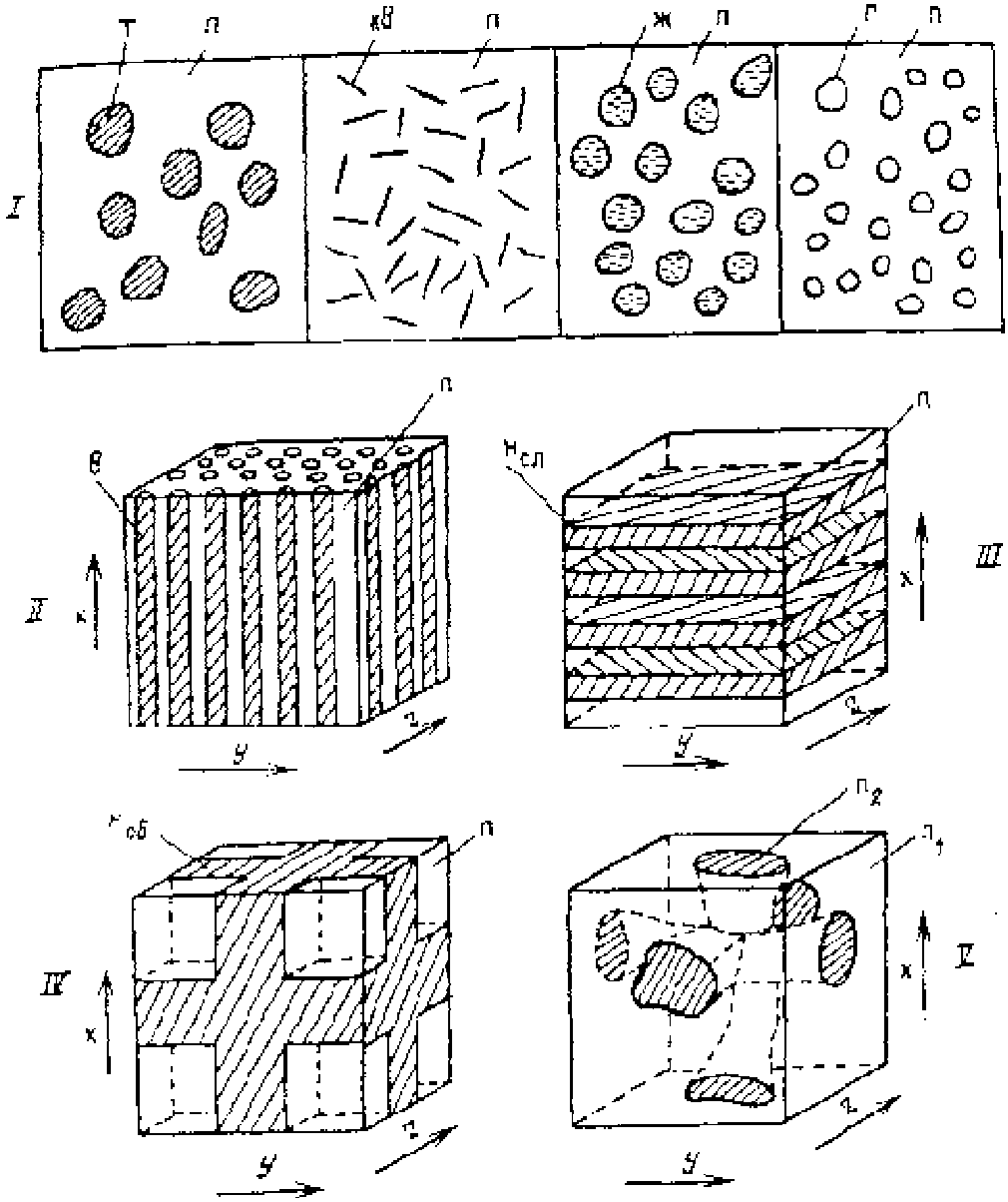


Рисунок 6.1 – Основные типы структур наполненных полимеров: I – дисперсная структура; II-IV – армированные структуры в одном, двух и трех направлениях соответственно; V – взаимопроникающие сетки (смеси полимеров); наполнители: т – твердый, ж – жидкий, г – газообразный, в – волокна кв – короткие волокна, $н_{сл}$ – слоистый и $н_{об}$ – объемный наполнитель, п – полимер трехмерной структурой (объемные ткани, нетканые материалы, войлок, скелетные и пористые каркасы).

Введение наполнителей разных размеров и структур меры приводит к получению полимерных композиционных материалов (ПКМ), различающихся структурой и свойствами.

Основные типы структур наполненных пластмасс приведены на рис. 6.1. По структурному принципу наполненные полимеры классифицируют так: дисперсно-наполненные (газообразные, жидкие, твердые и коротковолокнистые наполнители); армированные в одном направлении (волокна, нити, жгуты), в двух направлениях (ткани, ленты, маты, пленки, сетки) и в

трех направлениях (объемные и каркасные наполнители); взаимопроникающие системы (смеси полимеров, импрегнированные материалы).

Пластмассы, наполненные дисперсными частицами, получили название дисперсно-наполненные ПМК; длинными, хаотично распределёнными в объёме волокнами – волокниты; непрерывными волокнами- армированные пластики; листовыми наполнителями, тканями – текстолиты; бумагой – гетинаксы.

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

Эффективность введения наполнителя оценивается направленным изменением комплекса технологических и эксплуатационных свойств наполненных пластмасс [2].

6.2 ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПЛАСТМАСС

6.2.1 ДИСПЕРСНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

Основные характеристики дисперсных наполнителей для полимеров приведены в табл. 6.1.

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

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

Для пористых и агрегирующих наполнителей насыпная плотность всегда ниже, чем для непористых частиц. Значения $\rho_{нас}$ и $\rho_{ист}$ наполнителей пресс-порошков и пресс-масс используются для расчета навесок материала и определения максимальной объемной доли наполнителя – при плотной упаковке (φ_{max}). Значение φ_{max} можно рассчитать теоретически, зная упаковку частиц, или определить экспериментально как $\varphi_{max} = \rho_{нас} / \rho_{ист}$.

Дисперсные наполнители по размеру частиц делятся на крупнодисперсные (диаметр > 40 мкм), среднедисперсные ($40 < d < 10$), высокодисперсные *($10 < d < I$) и* ультрадисперсные ($d < 1$ мкм).

Таблица 6.1 – Свойства дисперсных наполнителей для полимеров

Наполнитель	Химическая формула	Плотность, кг/м^3	pH водной вытяжки	Твердость по Моосу
Каолин	$Al_4[Si_2O_5]_2(OH)_8$	2600	4,5	1
Тальк	$Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$	2788	8,1-9,6	1
Слюда (мусковит)	$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH\ F)_2$;	2834	7,5	2,5-3.5
Мел	$CaCO_3$	2600-2900	9,2	3
Кварц (стекло)	SiO_2	2248	6-7,5	7-7,5
Барит	$BaS0_4$	4480	6,5-7,0	3-3,5
Аэросил	SiO_2	2350	4	4-6
Асбест (хризотиловый)	$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$	2100-2800	–	–
Белая сажа	$SiO_2 \cdot H_2O$	2100-2200	8-10	
ТУ ПМ-15	C	1820	8,5	3
Литопон	ZnS (30 %) + $BaSO_4$ (70%)	2500-3500	–	3-4
Гидроксид алюминия	$A1(OH)_3$	24200	7	6-7
Рутил	TiO_2	4200-4300	6-7	6,7-7,2
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2317	8	2
Корунд	$A1_2O_3$	3900-4000	6-7	9

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

Размеры частиц наполнителей изменяются от 7 нм до 50 мм.

Удельная поверхность частиц наполнителя *($S_{уд}$)* характеризует размер частиц и зависит от их пористости. Различают общую *($S_{об}$),* внутреннюю ($S_{вн}$) и геометрическую *(S_r)* поверхность наполнителей, причем $S_{об} = S_r + S_{ВН}$. Значение $S_{ВН}$ для пористых наполнителей может в 10-100 раз превышать его S_r.

Общую удельную поверхность наполнителя определяют методами сорбции газов, органических веществ и т. д. Наибольшее распространение получил метод низкотемпературной сорбции азота (метод БЭТ).

Удельную геометрическую поверхность наполнителя S_r любого гранулометрического состава можно рассчитать по формуле:

$$s_r = \frac{\kappa}{\rho_{ист}} \left(\sum^{n} \frac{dw}{\bar{x}}\right)$$

,

где dw – массовая доля данной фракции наполнителя; $\bar{x}$ – средний диаметр частиц соответствующей фракции; n – число фракции; k – коэффициент, учитывающий форму частиц (для сферы k=6, для призмы k=12, для пластины k=18, для чешуйки k=20÷30).

Для шарообразных непористых частиц с диаметром d величину S_r определяют так:

$$S_r = \frac{6}{\rho_{ист} d}.$$

С уменьшением размера частиц возрастает S_r наполнителя.

На рис. 6.2 показана зависимость φ_{max} и $S_{уд}$ для узких фракций дисперсного наполнителя (карбида бора) от диаметра частиц.

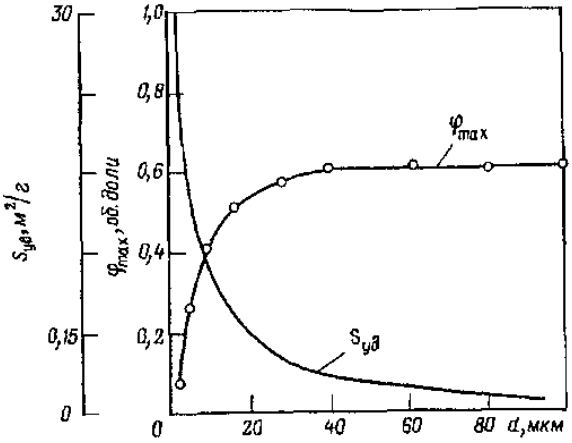


Рисунок 6.2 – Зависимость параметра φ_{max} и удельной поверхности $S_{уд}$ наполнителя от диаметра частиц d

Отклонение формы частиц от сферической и их агрегация приводят к снижению φ_{max}. Разрушение агрегатов из частиц наполнителя приводит к росту φ_{max}. Так, для аэросила А-300 φ_{max} = 0,08 об. доли, а при введении его на вальцах в полимер содержание наполнителя достигает 0,46 об. доли.

Параметр φ_{max} является верхним граничным пределом содержания наполнителя $\varphi_н$ в двухфазном материале.

С целью увеличения φ_{max}, а следовательно и $\varphi_н$, снижения содержания дорогостоящего полимерного связующего в ПКМ используют наполнители специального гранулометрического состава (так называемые плотные составы), подобранного по прерывистой и непрерывной гранулометрии.

С помощью плотных составов удается увеличить φ_{max} для двухфракционного наполнителя – до 0,7-0,75; для трехфракционного – до 0,8-0,85; для четырехфракционного – до 0,9. На практике редко применяют плотные составы, содержащие более трех фракций наполнителя. Под давлением (при прессовании) дисперсные наполнители могут уплотняться и значение φ_{max} может меняться от $\rho_{нас}/\rho_{ист}$ примерно до единицы. Это позволяет создавать двухфазные ПКМ с максимальным содержанием дисперсной фазы

95 % (об.). Минимальное количество наполнителя, вводимого в полимер, определяется при изменении характеристик наполненного материала на величину, превышающую ошибку ее измерения.

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

Особое место занимают легкие полые дисперсные наполнители в виде частиц шарообразной формы – полые микросферы, которые получают промышленными методами. Введение полых микросфер в полимеры позволяет получать легкие прочные газосодержащие материалы со строго заданными параметрами структуры, получившие название сферопластов, или синтактных пен.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Функциональные наполнители для пластмасс. / Под ред. М.Ксантока. Пер. с англ. под ред. Кулезнева В.Н. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 462с.
2. Туренко С.В., Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Каблов В.Ф. Наполнители для резин. Учебное пособие. Волгоград -2005.- 72 с.
3. Нано-микрогетерогенные эластомерные материалы [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.П. Спиридонова, А.Ф. Пучков, В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, С.В. Лапин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учебные пособия : сб. Вып. 2. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Волгоград, 2015. - 76 с.
4. Каблов, В.Ф. Введение в наноматериалы и нанотехнологии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.Ф. Каблов, М.П. Спиридонова, О.М. Новопольцева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учебные пособия : сб. Вып. 5. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Волгоград, 2015. - 92 с.
5. Каблов, В.Ф. Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами: монография /В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, О.М. Новопольцева // ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. – 203 с.
6. 20. Каблов, В.Ф. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Исследования и технологии (часть 1): монография / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – 406 с.
7. Шиллер М., пер. с англ., под ред. Н.Н. Тихонова (PVC Additives. Performance, Chemistry, Developments, and Sustainability) Добавки к ПВХ. Состав, свойства, применение Издательство: ЦОП Профессия, 2017

8. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. пер.6-го англ.изд. (Plastics Additives Handbook) под ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова Добавки к полимерам. Справочник. Издательство: ЦОП Профессия, 2010

9. Abraham T. and McMahan C. Thermoplastic Elastomers: Fundamentals and Applications. The book. Rubber Compounding Chemistry and Applications/ edited by B. Rodgers.-New York Basel.-Marcel Dekker, Inc. - 2004. - pp. 170 – 246

10. Baghaei B. Interfacially compatibilized LDPE/POE blends reinforced with nanoclay: investigation of morphology, rheology and dynamic mechanical properties// Polymer Bulletin.-2009.-Vol. 62.- pp. 255 270

11. White, J.R. Rubber Tethnologist's: Handbook / J. R White. S. K. De. United Kingdom: Smithers Rapra Technology, 2001.- Vol.1.- 600 p.

12. Handbook of Specialty Elasiomers/ Edited by Robert C. Klingender. - USA: CRC Press. 2008. - 558 p

13. HyTemp Polyaerylate (ACM) Elastomers [Electronic resource] / Zeon Chemicals L.P - 2013 Mode of access: http://www. zeonchemicals.com/HyTempACM.

14. HyTemp at polyaerylat elastomers [Electronic resource] / Zeon Chemicals L.P. 2013. Mode of access http://www.hytempaem.com/

15. HyTemp Technical Manual / Zeon Chemicals L.P. - U.S.A.: Zeon Chemicals L.P., 2009. 75 p.

Электронное учебное издание

Виктор Федорович **Каблов**
Оксана Михайловна **Новопольцева**
Владимир Григорьевич **Кочетков**

Технология переработки полимеров

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2018 г. Поз. № 14.
Подписано к использованию 22.06.2018. Формат 60x84 1/16.
Гарнитура Times. Усл. печ. л. 15,25.

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.