

Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор _____
“ _____ ” _____ 2018 р.

ЛЕКЦІЇ За спецкурсом

Хімічна технологія переробки полімерів
(шифр і назва навчальної дисципліни)

Спеціальність _____ **102 хімія** _____
(шифр і назва напряму підготовки)

інститут, факультет: **Інститут природничих наук** _____
(назва інституту, факультету)

Івано-Франківськ – 2018 рік

Робоча програма Хімічна технологія переробки полімерів
 (назва навчальної дисципліни)
 для студентів за спеціальністю 102 хімія – 126 с.

Розробники: (вказати авторів, їхні посади, наукові ступені та вчені звання)
 Курта Сергій Андрійович, професор кафедри
 хімії, доктор технічних наук, доцент

Лекції за спецкурсом затверджені на засіданні кафедри хімії

Протокол № __ від __ 2018 р. __

Завідувач кафедри хімії

_____.2018р. _____ (Миронюк І.Ф.)
 (підпис)

(прізвище та ініціали)

Схвалено методичною комісією Інституту Природничих наук

Протокол від № __ від _____ 2018 р.

Голова _____ (Атаманюк Я.Д.)
 (підпис) (прізвище та ініціали)

☐ ☐ Курта С.А., 2018 рік
☐ Інститут природничих наук, 2018 рік

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИРОБІВ З ПЛАСТМАС.....	7
2. ПІДГОТОВКА ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ ДО ПЕРЕРОБКИ.....	8
2.1. Подрібнення.....	9
2.1.1. Методи подрібнення.....	10
2.2. Просіювання	11
2.3. Усереднення (укрупнення) партій	11
2.4. Підсушування	11
2.5. Зволоження.....	11
2.6. Змішування	12
2.6.1. Диспергування.....	13
2.6.2. Змішування (пластикація) полімерів на вальцах.....	14
2.7. Розчинення.....	15
2.8. Фарбування.....	15
3. ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИРОБІВ З ТЕРМОПЛАСТІВ.....	17
3.1. Технологія формування методом лиття під тиском.....	17
3.1.1. Різновидності процесів лиття під тиском.....	18
3.1.2. Вироби, які виготовляються литтям під тиском.....	20
3.1.3. Матеріали. Вимоги до пластмас, які переробляються литтям під тиском.....	20
3.1.4. Технологія лиття під тиском термопластів.....	21
3.1.5. Процеси, які супроводжують цикл формування, і їх вплив на якість виробів при литті під тиском.....	25
3.1.6. Технологічні параметри лиття під тиском термопластів.....	29
3.1.7. Вплив технологічних параметрів на якість виробів і продуктивність технологічного процесу	31
3.2. Технологія формування порожнистих виробів із замкнутим об'ємом.....	33
3.2.1. Метод екструзійного видування.....	35
3.2.2. Технологія формування методом литтєвого видування.....	42
3.2.3. Технологія ротаційного формування виробів.....	46
3.3. Технологія формування виробів з листових матеріалів. Термоформування	50
3.3.1. Фізико-хімічні основи процесу.....	50
3.3.2. Вимоги до матеріалів та заготовки.....	51
3.3.3. Характерні особливості технології пневмоформування.....	52
3.3.4. Основні способи термоформування.....	53
3.3.5. Технологія формування виробів термоформуванням.....	56
3.4. Технологія формування погонажних виробів методом екструзії.....	57
3.4.1. Загальні поняття.....	57
3.4.2. Технологія формування плівок екструзійним методом.....	58
3.4.3. Виготовлення комбінованих (двошарових) плівок (дублювання).....	62
3.4.4. Технологія одержання листів методом екструзії.....	63
3.4.5. Допоміжні екструзійні процеси	66
3.4.6. Аутотермічна екструзія	67

4. ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИРОБІВ З РЕАКТОПЛАСТІВ.....	68
4.1. Технологія виготовлення виробів пресуванням.....	68
4.1.1. Компресійне пресування	69
4.1.2. Литтєве пресування	73
4.1.3. Пряме пресування з декоруванням та двоколірне пресування.....	74
5. ЛИТТЯ ПІД ТИСКОМ РЕАКТОПЛАСТІВ.....	76
5.1. Особливості лиття під тиском реактопластів.....	77
5.1. 1. Основні стадії лиття РП і технологічні параметри.....	77
5.1.2. Практична методика встановлення технологічного режиму лиття РП.....	79
5.1.3. Види браку при литті під тиском реактопластів	79
6. ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	80
6.1. Основи створення полімерних композиційних матеріалів.....	80
6.1.1. Класифікація полімерних композиційних матеріалів	81
6.1.2. Поверхневі явища на межі розподілу фаз в композитах.....	82
6.3. Основи технології переробки та використання полімерних композиційних матеріалів.....	91
6.3.1. Склопластики.....	91
6.3.2. Вуглепластики	98
6.4. Технологія виготовлення виробів з армованих пластиків.....	102
6.4.1. Теоретичні основи зміцнення полімерів армуванням.....	103
6.4.2. Методи формування виробів та стадії технологічного процесу переробки армованих пластиків.....	107
6.4.3. Основні методи формування виробів.....	107
7. ТЕХНОЛОГІЯ ВІДЛИВАННЯ (ЛИТТЯ БЕЗТИСНЕВЕ).....	110
7.1. Відливання звичайне. Формування виробів на основі епоксидних композицій.....	111
7.2. Формування виробів з композицій на основі ненасичених поліестерних смол.....	115
7.3. Методи полімеризаційного формування виробів з термопластів.....	118
7.3.1. Формування полімеризаційне з поліуретанів.....	118
7.4. Технологічний процес формування виробів з поліуретанів	121
7.5. Формування полімеризаційне з поліаміду.....	125
8. Технологічні процеси переробки полімерів.....	126
8.1. Технологія виробництва жорсткого полівінілхлориду.....	126
8.2.. Технологія виробництва м'якого полівінілхлориду.....	127
8.3. Технологія виробництва пінополівінілхлориду.....	129
8.4. . Властивості та застосування жорсткого ПВХ.....	130
8.5. . Властивості та застосування м'якого ПВХ.....	131.
ЛІТЕРАТУРА	134

ВСТУП

Зростання виробництва пластмас і їх поширення, практично, в усіх галузях народного господарства є наслідком науково-технічного прогресу.

Великий інтерес до пластичних мас викликаний не тільки їх своєрідними технічно вигідними властивостями (низька питома густина, висока хімічна стійкість, наявність високоеластичного стану тощо) Виготовлення виробів з пластмас відзначається низькою трудомісткістю, енергомісткістю, доступністю вихідної сировини. На виготовлення пластмасового виробу потрібно витратити в $2,5 \div 4$ рази менше праці, ніж на виготовлення аналогічного виробу з металу, і при цьому споживається в $3 \div 5$ разів менше енергії.

Впровадження в народному господарстві пластмас і композиційних полімерних матеріалів (скло-, вугле- та органопластиків) відзначається високою економічною ефективністю.

Виготовлення виробів з пластмас зосереджене на підприємствах чи дільницях з переробки пластмас, які об'єднані в одну підгалузь – технології переробки пластмас. За методами виготовлення виробів з пластмас її можна поділити на такі групи виробництв з індивідуальною об'ємною часткою:

- лиття під тиском термопластів – 33%;
- екструзія – біля 30%;
- пресування – 26%;
- каландрування – 5%;
- інші методи – 6%.

Основну масу погонажних виробів (труби, плівки, листи, профілі тощо) одержують методом екструзії. За технологією вальцювання і каландрування отримують значний асортимент плівок (плівки загального призначення, морозостійкі, багатошарові, комбіновані тощо) і рулонні матеріали.

Продукцію, одержану методом екструзії, широко використовують у народному господарстві як вироби самостійного призначення або як напівфабрикат для виготовлення виробів іншими методами. Наприклад, листи використовують або безпосередньо як облицювальний та футерувальний матеріал, або для виготовлення виробів термоформуванням, вирублюванням тощо. Екструзійні методи переробки пластмас набувають значного поширення як допоміжний спосіб неперервного пакування промислових та харчових виробів у полімерну оболонку, вони також перспективні при нанесенні електро-, хімізоляції на провідники тощо. Перевага екструзійних процесів – неперервність виробництва, велика одинична потужність, висока технологічність при низькому рівні технологічних відходів, можливість автоматизації процесу і створення замкнених циклів, керованих за допомогою ЕОМ. Вироби з пластмас, які отримують методом екструзії, належать до матеріалоємної продукції. Сировина і матеріали для їх одержання становлять 80 % загальних затрат, на електроенергію припадає лише 10 % і на трудозатрати – до 5 %. Всі ці переваги, а також велике практичне значення погонажних виробів і практично необмежений їх асортимент зумовили випереджаючі темпи зростання частки полімерних виробів в загальному обсязі випуску виробів з пластмас.

Сировиною для виготовлення погонажних виробів є термопласти: поліолефіни, полівінілхлорид, полістирольні пластики. Значно розширилась матеріальна база виробництва їх в Україні з введенням до ладу поліпропіленового заводу в м. Лисичанськ та заводу з виготовлення надвисокомолекулярного поліетилену і поліпропілену в м. Калуш, який збудувала німецька фірма “Лінде”. Створення прогресивних методів переробки пластмас у вироби та інтенсифікація існуючих – мета галузі переробки пластмас.

Аналізуючи тенденції розвитку промисловості, можна виділити перспективні напрямки розвитку підгалузі:

1. Повне технічне переозброєння, реконструкція діючих виробництв.
2. Випереджаючий розвиток хімічного машинобудування для створення нового обладнання із широким використанням ЕОМ, робототехніки і засобів автоматизації.

3. Освоєння нових, вискоєфективних технологічних процесів, які б забезпечували комплексне й економне використання сировини і зниження (або повну відсутність) забруднення навколишнього середовища. Створення безвідходних, екологічно чистих технологій.

4. Розробка і впровадження автоматизованих технологічних ліній, автоматичних систем управління, комплексна механізація виробничого процесу.

5. Широке використання для проектування обладнання і створення технологічних процесів ЕОМ, систем автоматичного проектування.

Вирішення поставлених завдань великою мірою залежить від кваліфікаційного рівня спеціалістів, керівників технологічних процесів, технологів та конструкторів.

Рівень їх підготовки значно залежить від якості вивчення студентами дисципліни

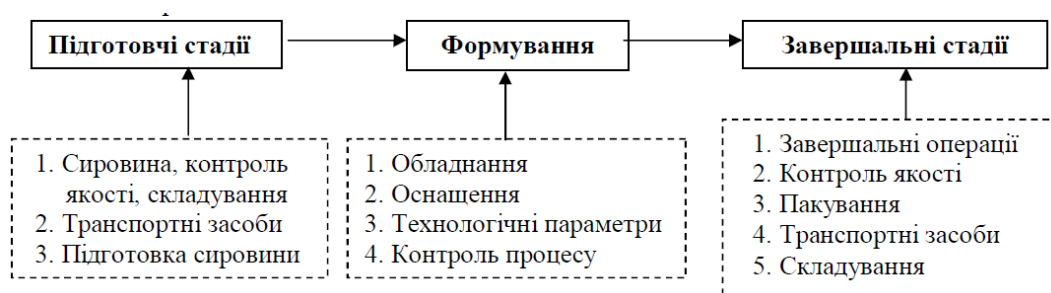
"Технологія виготовлення виробів з пластмас і композиційних матеріалів". Мета цього курсу

– ознайомити студентів з теоретичними і практичними питаннями виготовлення виробів із пластмас і композиційних матеріалів з потрібним комплексом властивостей найбільш поширеними високопродуктивними методами, методами регулювання технологічними процесами та їх удосконаленням.

Що ж означає слово „технологія”? У перекладі з давньогрецької – це майстрування. Майстрування, яке приводить до отримання необхідного виробу із вихідної сировини. В більш повному, загальному розумінні технологія – реалізація технологічного процесу, який складається із цілого ланцюга послідовних стадій (операцій), від отримання і підготовки сировини до пакування готових виробів. Технологічний процес здійснюють в конкретних технологічних умовах (режимах) з використанням відповідного обладнання, оснащення та допоміжного устаткування.

Що ж означає слово „технологія”? У перекладі з давньогрецької – це майстрування. Майстрування, яке приводить до отримання необхідного виробу із вихідної сировини. В більш повному, загальному розумінні технологія – реалізація технологічного процесу, який складається із цілого ланцюга послідовних стадій (операцій), від отримання і підготовки сировини до пакування готових виробів. Технологічний процес здійснюють в конкретних технологічних умовах (режимах) з використанням відповідного обладнання, оснащення та допоміжного устаткування.

Отже, для реалізації технологічного процесу виготовлення виробу з пластмас необхідні такі елементарні етапи та засоби:



Які ж функції інженера-технолога в організації технологічного процесу?

На виробництві інженер-технолог з переробки пластмас виконує такі функції:

- розробляє і впроваджує у виробництво технологічні процеси виготовлення нової продукції;
- забезпечує умови виготовлення виробів з наперед заданими конструкцією і властивостями;
- здійснює контроль сировини, проводить визначення її реальних технологічних характеристик;
- вибирає оптимальні режими переробки та технологічного процесу (за стадіями);

1. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИРОБІВ З ПЛАСТМАС

Нині відомо кілька десятків основних і спеціалізованих методів виготовлення виробів з пластмас. Кожен метод – це шлях здійснення технології виготовлення виробу з полімерного матеріалу, який визначається кількома факторами.

По-перше, він визначається класом полімеру. Існує два класи полімерів; термопласти і реактопласти. Одержання виробів із реактопластів (фіксування їх форми) супроводжується фізичними і хімічними процесами (реакціями утворення тривимірного полімеру – затвердженням). У результаті реактопласт переходить у нерозчинний стан, тобто він не топиться. Переробка ж термопластів супроводжується лише фізичними процесами. Форма виробу з термопласту фіксується за рахунок охолодження нижче температури склування (чи кристалізації) розтопу. Під час нагрівання вище температури текучості термопласти здатні знову переходити зі склоподібного (твердого) у в'язкотекучий стан без суттєвої зміни хімічної структури. Отже, відходи термопластів можна переробляти у вироби з незначним погіршенням їх властивостей.

По-друге, метод переробки полімеру визначається фізичним станом, у якому перебуває полімер в момент виготовлення виробу: склоподібному (холодне пресування, вирубка тощо), високоеластичному (термоформування), в'язкотекучому (лиття, пресування, екструзія тощо). При формуванні виробів полімери найчастіше перебувають у в'язкотекучому (в'язко-пластичному) чи в перехідному (від високоеластичного до в'язкотекучого) стані, а в процесі експлуатації – у склоподібному чи кристалічному або ж у високоеластичному.

По-третє, метод виготовлення виробів з пластмас залежить від їх конфігурації і габаритів. Наприклад, порожнинні ємності одержують екструзією з подальшим роздувом, а дуже об'ємні – ротаційним формуванням.

Отже, метод переробки можна ще подати як загальну, принципово особливу технологію, що об'єднує однотипність технологічного процесу, обладнання, оснащення і матеріалу.

Мак-Келві об'єднав різні методи виготовлення виробів з термопластів у типові групи (рис. 1.1).

Перша група охоплює методи виготовлення виробів з пластмас, у яких формування виробів відбувається при високих швидкостях зсуву полімеру, який перебуває у в'язкотекучому стані, з подальшим його охолодженням.

Друга група характеризується спільними дифузійно-адгезійними процесами.

Третя група методів виготовлення виробів з пластмас об'єднує методи їх формування з розчину.

До четвертої групи віднесено методи виготовлення спінених виробів з термопластів.

Для всіх методів п'ятої групи характерні хімічні реакції утворення полімеру, які суміщаються з формування виробу у формі.

Шоста група містить методи, які можуть бути як самостійними, так і завершальними стадіями основного технологічного процесу. Це – методи термоформування. Вони здійснюються, коли полімер перебуває у високоеластичному стані.

В одну класифікаційну схему поєднані і методи переробки реактопластів (рис. 1.2). В усіх методах сьомої групи формування виробу здійснюється за рахунок течії під дією напруження зсуву прес-матеріалу, який перебуває у в'язкопластичному стані, та наступного затвердження (структурування) зв'язного. Отже, всі методи виготовлення виробів з реактопластів, які об'єднані в сьому групу, характеризуються спільними фізико-хімічними процесами, що протікають при переробці.

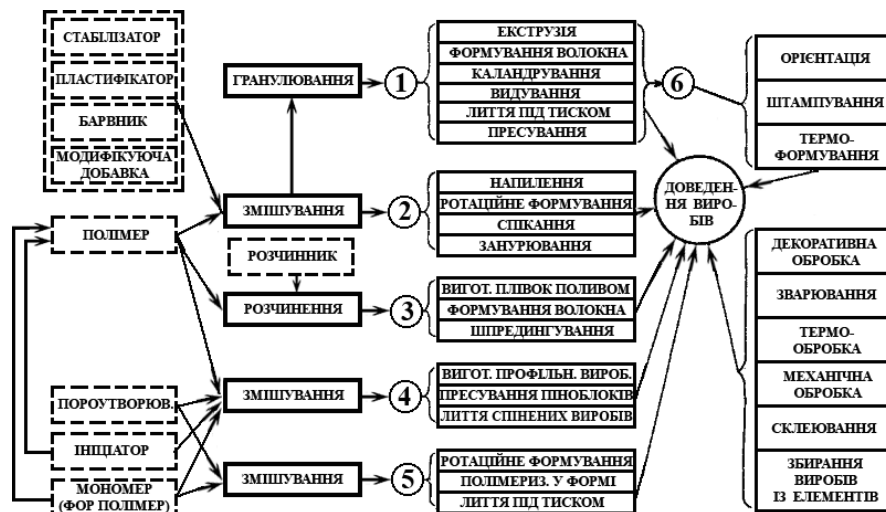


Рис. 1.1. Класифікація методів виготовлення виробів з термопластів

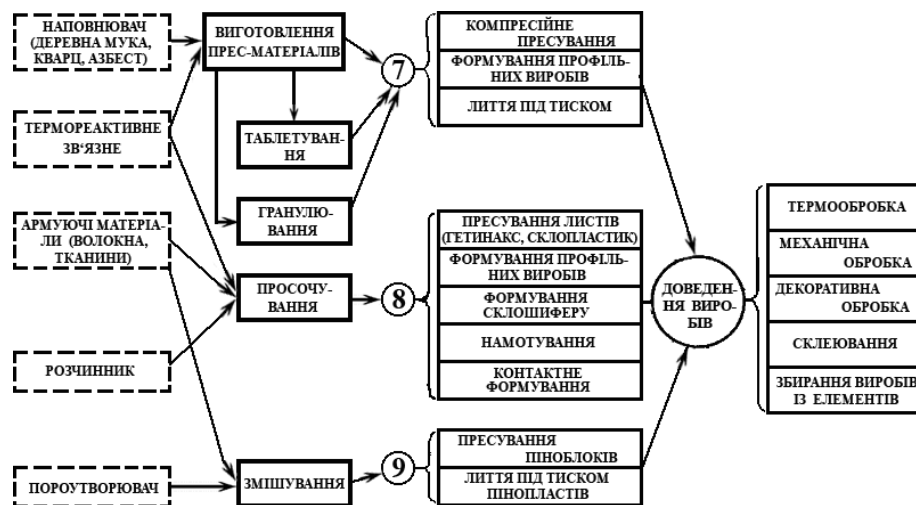


Рис. 1.2. Класифікація методів виготовлення виробів з реактопластів

У восьму групу виділені методи переробки армованих пластиків, а в дев'яту – методи виготовлення спієних виробів з реактопластів.

Існує також класифікація методів виготовлення виробів з пластмас, яка розроблена при складанні типових технологічних процесів і полягає в розділенні методів виготовлення виробів за вихідними матеріалами; технологічними стадіями, що виконуються при їх здійсненні; технологічними режимами; оснащенням і обладнанням, яке використовується тощо.

2. ПІДГОТОВКА ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ ДО ПЕРЕРОБКИ

Пластичні маси – матеріали, що одержують на основі природних і синтетичних полімерів, а також цілого ряду додатків різного призначення, які внаслідок своєї пластичності під дією теплоти і тиску можуть набувати і зберігати у виробі надану їм форму. Отже, пластмаси – складні композиції різноманітних хімічних речовин, основою яких є полімер або сумішполімерів.

Вивчаючи цей розділ, студенти повинні зрозуміти, що полімер (основа пластмаси) визначає технологію, умови переробки та основні експлуатаційні властивості виробів з пластмас. Наприклад, реактопласти, як правило, характеризуються вищими, ніж у термопластів, показниками твердості, модуля пружності, теплостійкості, нижчими значеннями температурних коефіцієнтів лінійного та об'ємного розширення.

Найбільш поширені неpolімерні компоненти пластмас – це наповнювачі, пластифікатори, стабілізатори, зшиваючі агенти, структуроутворювачі, мастила, барвники, антипірени, антистатики й антисептики тощо.

Наповнювачі вводять для покращення механічних властивостей пластмас, зменшення усадки, надання полімерному матеріалу інших цінних експлуатаційних властивостей, а також для зниження вартості виробів. Активні наповнювачі значно покращують експлуатаційні властивості полімерних матеріалів, а інертні, не змінюючи практично властивостей пластмас, зменшують їх вартість. Наповнювачами можуть бути тверді, рідкі та газоподібні речовини неорганічної та органічної природи, які рівномірно розподіляються в об'ємі композиції і мають чітку межу поділу з полімером. Тверді наповнювачі поділяють на порошкоподібні, зернисті, волокнисті та листові. Термопласти найчастіше містять 15 - 40 %, а реактопласти – 30 - 80 % наповнювачів. Із порошкоподібних наповнювачів найбільш поширені деревна мука, крейда, каолін, тальк, слюда, а серед армуючих – скляні, вуглецеві, органічні та металеві волокна.

Пластифікатори вводять в пластмаси для підвищення їх еластичності та пластичності при переробці та експлуатації. Пластифікація полегшує формування виробів, знижуючи температуру переробки пластмас, а також змішування полімеру з іншими компонентами композиції, підвищує морозостійкість виробів. Пластифікатори – це, в основному, аліфатичні етери фталевих, ортофосфорних кислот, або ж олігомерні поліетери, наприклад, – діоктилфталат, трикрезилфосфат, трибутерин тощо.

У процесі виготовлення та експлуатації виробів з пластмас відбувається процес старіння, що призводить до погіршення їх фізико-механічних та інших експлуатаційних властивостей.

Стабілізатори – речовини, які вводять в пластмаси для підвищення стійкості виробів до дії різних факторів (теплоти, радіації, кисню, озону тощо) в умовах переробки, зберігання й експлуатації. Найбільш поширені стабілізатори – це антиоксиданти, антиозонанти та світлостабілізатори пластмас, а також інгібітори деструкції.

Зшиваючі агенти використовують в полімерних композиціях для зшивання на певних стадіях переробки лінійних макромолекул у тривимірну сітку. Затвердження – процес взаємодії реакційноздатних груп олігомерів чи лінійних макромолекул між собою, чи із затверджувачами. Серед найважливіших затверджувачів, ініціаторів і каталізаторів затвердження пластмас – це уротропін, поліетиленполіамін, пероксиди, для еластомерів – сірка.

Як зазначалося вище, процес виготовлення виробів з пластмас складається з таких етапів: підготовка полімерної композиції із заданими властивостями; переведення її в стан, у якому вона легко набуває необхідну форму; формування виробу; фіксування його форми; завершальні операції з метою надання товарного вигляду виробові.

2.1. Подрібнення

При виготовленні виробів з пластмас використовують дрібнодисперсну сировину (у вигляді гранул розміром 1,5 - 5 мм або технологічного порошку з розміром частинок 0,5 - 2 мм). У вигляді гранул переробляються практично всі термопласти, а у вигляді порошку – прес-порошки з реактопластів. З розвитком техніки набуває розповсюдження гранульований прес-матеріал. Одержує поширення також порошкова технологія переробки термопластів. У сучасній технології щораз частіше використовується сировина у вигляді тонкодисперсного порошку з розміром частинок $\leq 50\text{мкм}$.

Якщо термопласт у вигляді порошку можна одержати під час синтезу полімеру (емульсійна, йонна і лакова полімеризація з наступним осадженням), то в процесі синтезу реактопластів зв'язне має вигляд моноліту, який необхідно подрібнювати.

Подрібнення використовують й при переробці вторинної сировини (подрібнених відходів виробництва). На сьогоднішній день встановлені норми додатку вторинної сировини до основної в кількості від 5 до 30 %. Цей захід дає значну економію матеріалів. Він також

спрямований на створення безвідходних технологій, що зменшує забруднення навколишнього середовища.

Отже, залежно від вимог, які ставлять до сировини, вибирають метод подрібнення і підбирають необхідне обладнання.

2.1.1. Методи подрібнення

Гранулювання – відбувається при:

- а) отриманні гранул при суспензійній полімеризації;
 - б) перетисканні розтопу полімеру з колони синтезу через філь'єру й подрібнення утворених прутків ножовою дробаркою (цей метод здійснюється при блоковій полімеризації неперервним методом);
 - в) гранулюванні за допомогою екструзійної установки.
- Гранулювання “на гаряче” можна здійснювати за рахунок струменю води, котрий перетинає прутики полімеру, які знаходяться у в'язкотекучому стані.

Механічні методи отримання технологічних порошків

Механічне подрібнення економічно вигідне при одержанні порошків з розміром частинок 0,5 ÷ 2 мм (крупнозернистих). Розмір частинок, добутих таким методом при кімнатній температурі, обернено пропорційно залежить від крихкості полімеру.

Для подрібнення використовують молоткові, кульові, щоківі, ротаційні дробарки та млини.

Отримання тонкодисперсних порошків (100мкм)

Їх виготовляють:

- а) розпиленням розтопу полімеру в повітряній камері зверху. Недолік такого методу – великі енерговитрати в зв'язку з високою в'язкістю розтопу;
- б) розпиленням дисперсії розтопу полімеру в гарячій воді, отриманій в автоклаві при високих тисках. При перетисканні через сопло такої суміші вода випаровується і утворюється порошок з розмірами частинок 2 ÷ 6 мкм. Слід зауважити, що в цьому разі в'язкість системи на 2 ÷ 3 порядки менша від в'язкості розтопу;
- в) осадженням полімеру з розчину розчинником, що добре змішується з першим розчинником і не розчиняє полімер. Осадження відбувається при інтенсивному перемішуванні. При такому методі отримують найбільш тонкодисперсний полімерну фазу. Однак слід зауважити, що зменшення розмірів частинок фазивимірювання призводить до збільшення кількості осаджувача. Приклад промислового осадження – добування полікапроаміду з розчину в соляній кислоті.

При додаванні осаджувача порціями можна провести розділення полімеру на фракції за молекулярною масою – фракціонування.

2.2. Просіювання

Стадія просіювання використовується для:

- відбору фракції полімеру, наповнювача чи зв'язного з необхідним гранулометричним складом;
- очищення подрібненої сировини, наповнювачів від механічних домішок і агломератів.

Агломерат – укрупнена частина сировини з великою густиною і концентрацією. У технології агломератом також називають сировину, отриману після подрібнення відходів виробництва з розміром частин ≤ 5 мм, яка в подальшому надходить на гранулювання; а також гранули з високим вмістом барвника чи іншого додатка. Просіювання здійснюють на ручних чи механічних вібростатах, що характеризуються відповідним розміром комірок. Просіяний порошок характеризують коефіцієнтом однорідності:

$$K_o = \sqrt{\frac{\sum n_i}{\sum n_i \cdot V^2}}, \quad (2.6)$$

де: $\sum n_i$ – сума всіх частинок в одиниці об'єму (наприклад, в полі мікроскопа); V – розбіжність між розміром частинок з d_i середнім розміром частинок (B) всього спектру:

$$V = d_i - B \quad (2.7)$$

$$B = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}, \quad (2.8)$$

2.3. Усереднення (укрупнення) партій

Полімерні матеріали, особливо прес-порошки, можуть поставляти на завод дрібними (по відношенню до маси виробів) партіями. Наприклад, прес-порошок фенопласту випускається партіями масою $0,5 \div 2$ т.

Для полегшення переробки без переналагоджування обладнання й оснащення та без зміни технологічного режиму усереднюють партії: змішують декілька партій в змішувачах барабанного типу, після чого аналізують одержану укрупнену партію і встановлюють єдиний технологічний режим переробки для неї.

2.4. Підсушування

При транспортуванні, зберіганні та підготовці сировина поглинає вологу. Тому на виробництві дуже часто проводять підсушування з метою:

- усунення браку, викликаного наявністю вологи;
- усунення можливості деструкції полімеру (це найбільш важливо для поліестерів, полікарбонатів а також поліамідів);
- покращення монолітності виробу;
- підвищення діелектричних і оптичних характеристик виробу.

Підсушування проводять в режимі, при якому неможливі фізико-хімічні зміни полімеру, і здійснюють в тонкому шарі в стрічкових, тунельних, камерних чи вакуум-барабанних сушарках. Вакуум-сушіння значно прискорює процес і, крім цього, відбувається при нижчих температурах, ніж на повітрі, що дуже важливо для легкогідролізованих полімерів (ПА, ПЕТ, ПК тощо).

Внаслідок гідролізу полімеру зменшується його молекулярна маса, змінюється будова, а, отже, погіршуються реологічні характеристики розтопу, а також зменшується механічна міцність виробу.

Вміст вологи строго регламентований і перебуває в межах $2 \div 4$ % для прес-матеріалів і $0,01 \div 0,5$ % для термопластів.

Приклади режимів сушіння деяких пластмас зведені в таблиці 2.1. Повні умови з урахуванням типу матеріалу наведені в додатку 7.

2.5. Зволоження

В основному стадія зволоження використовується для прес-порошків і спрямована на доведення в'язкості розтопу матеріалу при переробці до необхідної. Досить реакційноздатний прес-матеріал, який містить менше 1,5 % вологи, відзначається високою в'язкістю, а тому низькою текучістю, в зв'язку із чим при пресуванні можливий брак (недопресування), оскільки не завжди в таких умовах можливе суцільне заповнення порожнини форми під тиском. Для цього сировину зрошують розпиленням струменем або витримують в парових камерах, після чого уточнюють вміст вологи і встановлюють відповідний режим переробки. Нормований вміст вологи в прес-порошках становить 1,5 - 4%.

Таблиця 2.1

Параметри сушіння термопластів та допустимі норми вологи

№ з/п	Матеріал	Найбільший вміст вологи при 20°C, %	Допустима норма вологи при переробці, %	Рекомендована температура сушіння, °C	Мінімальний час сушіння, год.
1	АБС-пластик (терполімер)	1,0	0,05 - 0,1	80	1-2
2	Поліоксиметилен (ПОМ)	0,3	0,2	80 - 100	2-3
3	Поліметилметакрилат (ПММА)	0,3	0,02 - 0,1	60 - 80	5
4	Полівінілхлорид непластиф.	0,3	0,08 - 0,3	60 - 65	1-2
5	Поліетилентерефталат (ПЕТ)	0,3-0,4	0,01	70 - 160*	3-4
6	Поліамід ПА 6	10,5	0,05 - 0,2	75*	4-5
7	Поліамід ПА 6,6	10	0,05 - 0,2	85*	4-5
8	Полікарбонат (ПК)	0,15 - 0,5	0,015	120*	2-3
9	Полісульфон	0,50 - 1,8	0,05	120	2-3

* – сушіння можливе при розрідженні 10^{-1} атм. і при нижчих температурах (на 10 - 20 °C)

2.6. Змішування

В технології переробки пластмас змішування відіграє важливу роль і в багатьох випадках виступає як основна стадія технологічного процесу, від котрої залежить все – режим переробки, якість кінцевого виробу, продуктивність процесу, умови охорони праці та техніки безпеки.

При виготовленні виробів з полімерів змішують полімерну сировину різного типу, різні за структурою полімери з утворенням полімерної суміші, полімерну сировину з барвниками, стабілізаторами та пластифікаторами, первинну полімерну сировину з вторинною, змішують полімерну сировину різних партій, полімери та олігомери з наповнювачами тощо.

Саме процес змішування можна розділити на дві різновидності. Залежно від способу проведення, який визначається видом компонентів та фізико-хімічними процесами, які супроводжують змішування – це змішування сипких матеріалів (механічне перемішування) і диспергування.

Механічне перемішування використовується при змішуванні порошків та гранул. При цьому не спостерігається зміна гранулометричного складу компонентів (розмір та форма частинок не змінюється). Отже, кажуть, що відбувається змішування без зміни розміру фаз. При такому змішуванні не потрібно підвищувати температуру (процес ведуть при кімнатній температурі) і процес не потребує великих механічних зусиль. Основна вимога до конструкцій обладнання та до умов змішування – забезпечення необхідної однорідності одержуваної суміші за оптимальний, бажано найкоротший час.

Друга різновидність – змішування зі зміною розміру фаз або ж диспергування. Такий процес найчастіше проводять тоді, коли полімерна сировина знаходиться у в'язкотекучому або набряклому стані в розчиннику чи в пластифікаторі. Воно найчастіше використовується при одержанні полімерних сумішей, сумішей полімеру з дисперсними наповнювачами чи стабілізаторами, з рідкими пластифікаторами, дисперсними барвниками (радше з концентратами) тощо. До такого типу змішування слід віднести й розчинення полімерної сировини.

Для диспергування, виходячи з умови необхідності зміни розміру фази, а саме необхідності міжструктурного розподілу диспергента в полімерній неперервній фазі (яка, як відомо, характеризується дуже високою в'язкістю), потрібні особливі умови. Це в першу чергу висока температура та великі механічні навантаження на перемішуючий елемент

(пристрій), які до того ж обумовлюють значні напруження зсуву. Ці вимоги визначають особливість та тип конструкції обладнання для диспергування і відповідний, властивий для кожного типу полімеру, режим переробки (змішування). Отже, цей спосіб можна віднести вже до стадії переробки полімерів.

2.6.1. Диспергування

Стадію змішування найширше застосовують в технології переробки полімерів, оскільки для виготовлення виробів надзвичайно рідко використовують полімер у чистому вигляді. В основному застосовують композиції на основі полімеру і найрізноманітніших додатків: пластифікаторів, стабілізаторів, наповнювачів, барвників тощо. Дуже часто використовують суміші полімерів з різними властивостями а також газонаповнені полімери.

Розрізняють змішування за видом компонентів:

- а) змішування твердих речовин з рідиною під дією механічних сил (наприклад, введення пластифікатора);
- б) змішування рідин (полімеру у в'язкотекучому стані й доданків) під дією зовнішніх сил і молекулярної дифузії;
- в) змішування двох полімерів у в'язкотекучому стані;
- г) введення газу в полімер, котрий перебуває у в'язкотекучому стані;
- д) змішування полімеру у в'язкотекучому стані з твердими компонентами (наповнювачі, стабілізатори, тощо).

Технологічні особливості диспергування

Використовують періодичне й безперервне змішування. Періодичне здійснюють на змішувачах барабанного типу (механічне перемішування сипких компонентів), лопаткових (типу змішувача Бенбері) та на вальцах. Безперервне змішування реалізують на екструдерах, роторно-кулачкових змішувачах і спеціальних вальцах, а також на пневмозмішувачах (в киплячому шарі).

В усіх процесах диспергування спостерігається зміна розмірів фаз, тому його можна полегшити попереднім розмелюванням твердих речовин. Для ефективного диспергування, крім цього, необхідні високі напруження зсуву, відповідна адгезія середовища до фази й суттєво довші тривалість змішування.

Для розробки технології змішування (особливо диспергування) використовують такі дані:

1. наявність певної адгезії між інгредієнтами. У випадку відсутності адгезії змішування суттєво ускладнюється і потребує додаткових операцій (наприклад, попереднього розчинення, апретування тощо);
2. стійкість інгредієнтів до температури і механічних впливів, яка обумовлює режим змішування і вибір типу обладнання.

Режим диспергування включає температуру (T), тиск (P), напруження зсуву (F) об'єм фази (V) і час змішування (τ). Безумовно, що підвищення T , P , F призведе до інтенсифікації змішування – $\tau = f(T, P, F)$ – і його ефективності, однак у цьому випадку зростає ймовірність механо- (P , F) і термоокисної (T) деструкції полімеру, що небажано. При змішуванні сипких речовин (полімер) з рідкими (пластифікатор) процес додатково ускладнюється тим, що спочатку спостерігається злипання маси, її комкування й прилипання до стінок змішувача. Для покращення умов змішування в таких випадках використовують лопаткові змішувачі (типу Бенбері). Внаслідок руху лопаток маса переміщується в просторі і зіскрібається зі стінок. Окрім цього, коли вводять малу кількість рідини, полімер до неї додають періодично, невеликими порціями і послідовно перемішують до однорідної маси.

У промисловості часто використовують „фізичні” модифікації полімерів з метою надання їм необхідного комплексу фізико-механічних властивостей, що значно розширює сфери використання виробів. Прикладом такої модифікації є змішування полімерів, зокрема, полістиролу з каучуками, що підвищує стійкість полімерів до динамічних навантажень. Змішування полімерів проводять у в'язкотекучому стані, воно супроводжується

молекулярною дифузією інгредієнтів. Такий процес можливий при дії високих напружень зсуву, які забезпечуються на вальцях чи в екструдерах. Змішування у в'язкотекучому стані можна також здійснити в змішувачах роторно-кулачкового типу.

2.6.2. Змішування (пластикація) полімерів на вальцях

Валки розміщуються паралельно і обертаються в протилежні сторони з різною швидкістю. Відношення окружних швидкостей називається фрикцією (φ). Внаслідок налипання розплаву на гарячий валок відбувається втягування його в міжвалковий простір (зазор), який за напрямком руху полімеру звужується (рис. 2.4). Через це рух полімеру відбувається з деяким підпором. Через широкий зазор маси втягується більше, ніж через вузький (по осевій лінії). Внаслідок цього створюється надлишковий тиск, і маса в центрі потоку починає текти в зворотному напрямку. Отже, у результаті дії надлишкового тиску (тобто градієнта $+dP/dx$) виникає напруження зсуву (зображене епюрою розподілу швидкостей), яке через різноспрямованість викликає, крім поступального руху маси, обертовий рух на вході в зазор (циркуляційні завихрення). Для інтенсифікації змішування в зону протитечії вводять клин.

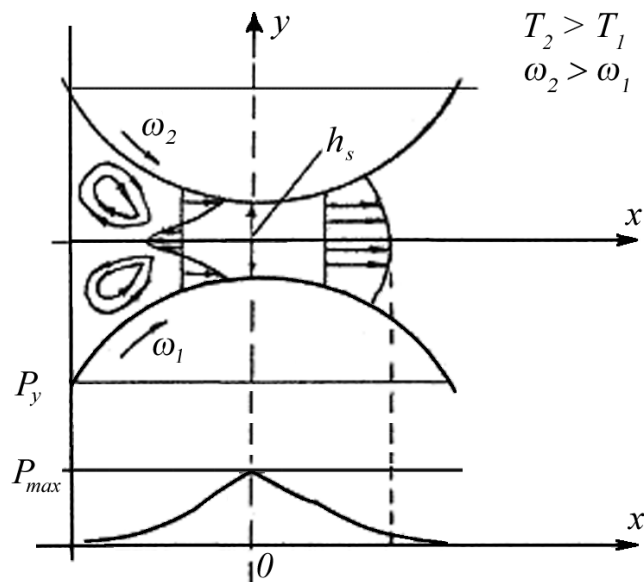


Рис. 2.4. Схема змішування на вальцях

Недоліком цього методу перемішування є велика трудомісткість процесу і ймовірність значної термоокисної деструкції внаслідок тривалого часу контакту полімеру з гарячим валком. Спостерігається також і механодеструкція внаслідок великих напружень зсуву, зумовлених $\Delta P/\Delta x$ і φ . Ефект механодеструкції використовують при пластифікації каучуку для підвищення його технологічності при переробці.

Однорідність (ефективність) змішування оцінюють за рівномірністю розподілу диспергента (наповнювача) в об'ємі дисперсної фази (полімер).

Для встановлення однорідності використовують коефіцієнт неоднорідності:

$$K_n = \frac{100}{C_0} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_0)^2}{n-1}}, \quad (2.9)$$

де: C_0 —концентрація диспергента в дисперсній фазі при ідеальному змішуванні;
 C_i — концентрація в i -тій пробі фази, яку змішують; n – кількість відібраних проб.

Чим ближче K_n до нуля, тим вища однорідність маси (вища ефективність змішування).

Для визначення часу змішування проводять експериментальний аналіз маси шляхом відбору проб через рівні проміжки часу (0,5 - 5 хв) і визначають концентрацію диспергента в дисперсному середовищі:

$$C_i = \frac{m_q}{m_q + m_c} \cdot 100\% \quad (2.10)$$

де: m_q – маса диспергента; $(m_q + m_c)$ – маса всієї композиції.

Будують графік залежності C від τ (рис. 2.8) і знаходять оптимальний час змішування.

Продовження змішування після t_{opt} неефективне і тільки викликає зайві витрати.

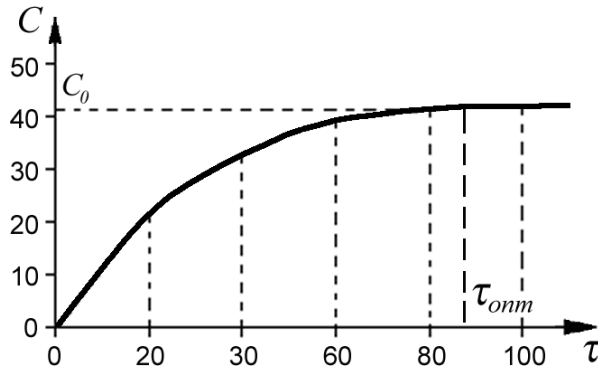


Рис. 2.5. Залежність концентрації диспергента в дисперсійному середовищі від часу змішування

2.7. Розчинення

Для виготовлення плівок, клеїв, лаків, покриттів, а також, деколи, армованих пластиків використовують розчини полімерів чи олігомерів.

Розчинення можна вважати окремим випадком змішування, коли останнє проходить на молекулярному рівні.

При розчиненні вирішують два основних завдання:

а) підбір розчинника, виходячи із його хімічної будови, фазових властивостей і термодинамічних умов проведення процесу;

б) прогнозування властивостей розчину і відповідного виробу одержаного з нього.

Підбір розчинника проводять за спорідненістю хімічної будови, адекватністю полярності щодо полімеру, що можна вирішити з урахуванням термодинамічних закономірностей розчинення полімерів. Якість виробу, отриманого з розчину, залежить від багатьох факторів, основними з котрих є:

1. фізична взаємодія між розчинником і полімером, яка більшою чи меншою мірою впливає на конформацію макромолекул, а отже й на надмолекулярну структуру полімеру у виробі;

2. питома теплота випаровування розчинника, тобто швидкість випаровування (\square), яка впливає на фізико-механічні властивості плівки (висока швидкість випаровування ускладнює технологічний процес, зокрема сушіння, оскільки утворюється захисна поверхнева кірка).

2.8. Фарбування

Фарбування проводять з метою надання виробу з полімерного матеріалу естетичного вигляду. Фарбування може бути поверхневим або ж об'ємним. Поверхнєве фарбування направлене на надання відповідного кольору зовнішній поверхні виробу. Таке фарбування здійснюють за допомогою фарб чи лаків, які наносять на поверхню. Сам процес нанесення залежить від конструкції деталі, серійності виробництва та типу пристроїв чи устаткування для нанесення. В зв'язку із цим його здійснюють зануренням виробу у ванну з фарбою чи нанесенням фарби за допомогою фарбувальних пристроїв – фарбувальний інструмент чи аеророзпилювач.

Фарбування в об'ємі здійснюють шляхом змішування полімерної композиції з барвником чи пігментом (обпудрювання гранул, змішування порошків) або ж перемішування гранульованого матеріалу з концентратом. Після змішування порошків, як правило, проводять гранулювання.

Концентрат – це гранули полімеру з вмістом барвника або пігментів 30 - 40 %. Використання концентрату дозволяє виконувати фарбування в процесі переробки, аналогічно обпудрюванню гранул, коли перемішування барвника з розтопом полімеру відбувається в пластикаційній зоні машини.

Стадії таблетування і попереднього підігріву розглянемо в розділі “Виготовлення виробів методом пресування”.

3. ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИРОБІВ З ТЕРМОПЛАСТІВ

3.1. Технологія формування методом лиття під тиском

Лиття під тиском – один із найважливіших методів виготовлення поштучних виробів з пластмас. Основні переваги методу – висока продуктивність, можливість виготовлення широкого асортименту виробів складної конфігурації масою від часток грама до декількох десятків кілограмів, висока точність розмірів, відсутність додаткової обробки, економічність, високий рівень автоматизації. Методом лиття під тиском можна переробляти у вироби практично всі термопласти і частину термореактивних матеріалів.

Суть процесу виготовлення виробів з пластмас литтям під тиском полягає в тому, що полімер у матеріальному циліндрі литтєвої машини топиться, гомогенізується, нагрівається до необхідної температури лиття й потім за допомогою шнека або плунжера (залежно від типу машини), упорскується в попередньо зімкнену форму, температура якої значно нижча від температури розтопу. Внаслідок охолодження в матеріалі відбувається фазовий перехід з в'язкотекучого у склоподібний чи кристалічний стан (матеріал застигає), і виріб набуває необхідних розмірів та фізико-механічних властивостей.

Отже, при литті термопластів відбуваються лише фізичні процеси, а саме топлення полімеру, деформування під зовнішнім тиском розтопу і його течія з високою швидкістю, ущільнення і фазовий чи фізичний перехід (застигання). Застигання розтопу – фізичний процес переходу полімеру з в'язкотекучого стану в склоподібний чи кристалічний фізичний (твердий агрегатний) стан. Процес лиття здійснюють на литтєвих машинах плунжерного чи шнекового типу накопичується у необхідній дозі на виході з шнеку. Після того, внаслідок поступального руху шнека вперед, внаслідок передачі на нього тиску лиття (40 - 250 МПа), розтоп перетікає через литтєве сопло (7) і ливникові канали (8) у порожнину форми (9) – відбувається упорскування розтопу у форму.

3.1.1. Різновидності процесів лиття під тиском

Лиття в холодну форму. Це найпоширеніший спосіб, який застосовують для формування великого асортименту виробів з термопластів у випадку, коли даний процес відбувається без ускладнень. Метод ще називають холодноканалним литтям.

Лиття під тиском при змінній температурі форми. ($P_d = 100 - 200$ МПа). У момент заповнення форми, тобто в момент упорскування, форма нагріта до температури, близької до температури розтопу. Після упорскування форма охолоджується з потрібною швидкістю, внаслідок цього значно подовжується цикл лиття. Тому спосіб використовують в крайніх випадках, коли потрібно сформувати виріб тонкостінний, з великою площею поверхні, з полімеру, який характеризується вузьким інтервалом $T_p - T_d$ або високою температурою кристалізації (наприклад, зполіетилентерефталату).

Спосіб інтрузії (спосіб самовільного заповнення форми розтопом). Суть його полягає в тому, що форма заповнюється розтопом при невисокому тиску (до 40 МПа) і при постійному обертанні шнека, який знаходиться в крайньому лівому положенні (в кінці зони дозування). При цьому опір оснащення повинен бути мінімальним, тому перетин каналів ливникової системи роблять максимально великим, або ж порожнина форми заповнюється відразу з центрального ливникового каналу.

Для створення потрібного тиску, який би забезпечив необхідну швидкість течії, використовують шнек зі зворотним конусом. Отже, при цьому способі суміщаються операції пластикації і заповнення форми.

Спосіб використовують для виготовлення товстостінних великогабаритних виробів, які за масою можуть значно перевищувати максимальну дозу, яку здатний накопичити шнек у пластикаційному циліндрі при його відведенні в крайнє праве положення. Цим способом переробляють матеріали з високою η і широким інтервалом $T_p - T_d$.

Інжекційне (литтєве) пресування. Метод полягає в двостадійному формуванні виробу з використанням форми з двома ступенями змикання.

На першій стадії здійснюється упорскування потрібної дози розтопу в порожнину

форми, яка має збільшений об'єм у порівнянні з об'ємом виробу. Внаслідок більшої висоти порожнини форми, зімкнутої на 1 ступені, тиск упорскування порівняно невеликий. Друга стадія формування полягає в розтисканні розтопу по порожнині внаслідок кінцевого змикання форми до 2 ступеня змикання за рахунок збільшення тиску у вузлі запирання литтєвої машини.

Лиття під тиском багатокomпонентне. До такого методу відноситься лиття, при котрому в одному гнізді форми одержують виріб монолітний, що складається щонайменше з двох окремих частин, з'єднаних між собою, але різних за кольором або типом полімеру.

Метод може бути розділений на дві різновидності:

- відкрите лиття, коли окремі частини виробу є видимі, бо виріб формується з того самого матеріалу тільки різного кольору; таке лиття також називають багатокolірним литтям;

- закрите, при котрому видима є тільки одна частина, а інші є внутрішніми; лиття також називають багатополімерним литтям, бо використовують різні сировину.

Багатокolірне лиття. Суть методу полягає в тому, що безпосередньо до форми з окремих пластикаційних циліндрів упорскуються одночасно дози матеріалу з різними кольорами.

Багатокolірне лиття має ряд недоліків:

- дороговартісна складна форма;
- довгий час циклу;
- потрібна відповідна кількість литтєвих машин.

Такий метод є економічно вигідний при великому об'ємі продукції.

Лиття багатокomпонентне закрите. Суть методу полягає в тому, що у форму упорскуються різні матеріали через одну спільну ливникову втулку.

Окрім лиття у форму із заслінкою може бути здійснене двокomпонентне лиття через сопло з двома каналами (метод фірми Більйон з Франції)

Багатоскладникове (багатокomпонентне) лиття дає змогу отримати вироби винятково великих розмірів. Кожний шар у виробі виконує певну функцію, наприклад, зовнішній шар сприймає механічне навантаження, стійкий до стирання і надає виробові міцності і витривалості, а також потрібний естетичний вигляд. Внутрішні шари відіграють роль, в основному, наповнювача, а тому, здебільшого, можуть формуватися з вторинної або ж з дешевої сировини.

Недоліки цього методу ці ж самі, що й попереднього.

Лиття під тиском зі спінюванням. Прийнято вважати, що такий метод започаткований на фірмі Юніон Карбайд Корпорейшн (США) у 1966 р. Формування полягало в тому, що посередині пластикаційного циліндру під тиском подається газ, який розчиняється в розтопі термопласту, з наступним упорскуванням одержаної маси в гніздо форми. Модифікація цього методу – газ подається в гніздо зімкнутої форми, після чого упорскуюється розтоп полімеру. Стиснений під дією розтопу газ розчиняється в масі полімеру, а надлишок витісняється в бічний циліндр.

Розповсюдженим методом є метод лиття під тиском матеріалу, який містить порофор, введений під час синтезу. Цей метод поділяють на лиття при низькому і високому тискові.

Лиття при низькому тискові (низькотискове). Цей метод полягає в тому, що об'єм дози упорсненого матеріалу з розчиненим газом, який утворюється при розкладі порофору в пластикаційному циліндрі, є меншим за об'єм гнізда форми. При умові низького тиску, який є у формі, газ виділяється з маси, утворюючи тиск 8 МПа, внаслідок чого маса спінюється з утворенням дрібних бульбашок і матеріал зростає в об'ємі, виповняючи весь об'єм гнізда. Найбільше зростання об'єму не перевищує 50 %. Ступінь пористості регулюється кількістю порофору.

При такому способі одержують вироби із шорсткою пористою поверхнею, що може бути й корисним при необхідності імітації, наприклад, дерева. Перевагою такого формування є відсутність западин на поверхні, вирівнювання котрих відбувається за рахунок

саморегуляції ступеня спінювання, який залежить від перепаду тисків між внутрішнім об'ємом і зовнішньою поверхнею.

До переваги цього методу належить також висока швидкість упорскування, котра, фактично, залежить від швидкості переміщення шнеку і доходить до 0,5 м/с. В зв'язку із цим час стадії упорскування є дуже малим.

Крім того, тиск газу спричинює орієнтацію полімеру у радіальному напрямку, що підвищує стійкість виробу до стискання.

Лиття зі спінюванням при високому тискові (високотискове). Суть методу в тому, що коли після цілковитого заповнення гнізда форми при упорскуванні і утворенні зовнішньої оболонки при охолодженні, форма частково розмикається. Газ, який знаходиться в об'ємі матеріалу, раптово розширюється, призводячи до спінення внутрішніх шарів матеріалу. Ступінь спінювання регулюється висотою часткового розмикання форми і часом до початку цього розмикання. Збільшити об'єм гнізда також можна за рахунок витягування рухомих вкладок з гнізда замкненої форми (фірма Тошіба Машін Компані й Асахі Дау).

Відомий також конструкційний розв'язок способу подібно до багатокомпонентного лиття, а саме, роздільне лиття монолітної оболонки й внутрішньої пористої частини виробу. У методі, запропонованому фірмою ICI (В. Британія), спочатку упорскується матеріал монолітної оболонки, який частково заповнює гніздо форми, а потім з другого пластикаційного циліндру упорскується матеріал з порофором.

Різновидністю цього методу є метод лиття через двоканальне сопло (фірма Батенфельд

– Німеччина). Матеріал серцевини може бути наповнений наповнювачем, що проводить струм, наприклад, сажею, яка дає ефект екранування електромагнітного опромінення.

До лиття із спіненням також відносять метод, при якому до форми упорскується частина дози монолітного матеріалу, а потім через сопло чи отвір у формі під тиском подається інертний газ (наприклад, азот), після чого упорскується решта матеріалу. Метод цей має назву GIP (Gas Injection Process). Цим методом отримують порожнисті вироби (литтєві машини фірма Манесман Демаг –Німеччина).

На фірмі Семаг пористі вироби формують при одночасному упорскуванні матеріалу з порофором і без нього; формування відбувається завдяки спеціальній конструкції ливникового двоканального сопла.

“Сендвіч-лиття”. Метод полягає в тому, що крім двостадійного змикання форм проводять послідовне упорскування двох матеріалів – без і зі спінюючими додатками (стадія 1), після чого створюється тиск формування (стадія 2). При такому способі отримують полегшені вироби, які не поступаються за міцністю виробам без поропласту. Це зумовлено тим, що в них зовнішня оболонка утворена з полімеру без пор, у якому макромолекули орієнтовані в напрямку тиску формування і радіального тиску від утворення газу. Ці вироби можуть витримувати великі навантаження.

Спосіб перспективний тому, що полегшення виробів є економічно вигідним, оскільки економиться до 30 % полімеру. Крім того, внутрішній шар можна формувати з недефіцитних, дешевих марок полімеру або вторинної сировини. Послідовність упорскування така: а) матеріал внутрішнього шару (серцевини) зі спінюючими додатками; б) матеріал оболонки (бездодатків).

Гарячekanальне лиття. Метод полягає в тому, що для формування виробу використовують форми, у яких нагрівається ливникова система. Температура розтопу в ливниках підтримується близькою до температури, яка є в матеріальному циліндрі. Внаслідок цього розтоп не загусає в каналах і тому, у порівнянні з холодноканальним литтям, зменшується опір течії. У цьому випадку потрібний менший тиск лиття, що знижує енерговитрати на процес. Крім того, економиться матеріал, оскільки виріб видаляється з форми без ливників. При такому способі утворюються вироби з меншою концентрацією орієнтаційних напружень і з підвищеним глянцем поверхні. Спосіб використовують для виготовлення виробів великої

площі, а також тонкостінних виробів. Він не придатний для переробки полімерів з низькою термостабільністю, оскільки матеріал перебуває в ливниках тривалий час у в'язкотекучому стані при високій температурі лиття.

Лиття під тиском реактопластів. Основна відмінність від лиття термопластів полягає в тому, що форма нагрівається до температури ефективного затвердження зв'язного ($180 \div 190$ °C), а температура матеріального циліндру не перевищує 100°C (для переходу реактопласту у в'язкопластичний стан). Використовують литтєві машини з індексом "Р" у назві. Вони оснащені шнеком зі зворотною конусністю та мають нагрівачі циліндра з рідким теплоносієм.

3.1.2. Вироби, які виготовляють литтям під тиском

Литтям під тиском виготовляють вироби масою від десятих відсотка грама до 100 кг (литтєві машини італійської фірми "Friulzi"), що відзначаються широким асортиментом за матеріалом, конструктивними особливостями, а також за призначенням. Цим методом не виготовляють деталі, які можна одержати більш продуктивними методами екструзії (плівки, профілі, а також порожнинні вироби великих об'ємів).

Вироби, що виготовляються литтям під тиском, відзначаються підвищеною точністю геометричних розмірів. Наприклад, можна виготовити зубчасте колесо для електронних приладів з точним профілем зуба й зовнішнім діаметром 1 мм при відхиленні ± 5 мкм. У той же час можна виготовити й великогабаритні вироби (корпуси телевізорів, окремі частини корпусів автомобілів і літаків). Литтям під тиском виготовляють вироби із великим ступенем різновиткованості з різцю, найрізноманітнішою арматурою, з наповнених і армованих пластмас.

У той же час слід пам'ятати, що цей метод виготовлення виробів з пластмас пов'язаний з великими витратами на обладнання й оснащення і його краще не використовувати при виробництві дрібносерійних партій виробів.

3.1.3. Матеріали. Вимоги до пластмас, які переробляють литтям під тиском

Литтям під тиском можна переробляти практично всі ті полімери, які переходять у в'язкотекучий стан. До таких матеріалів належить основна маса термопластів і ряд марок реактопластів.

Для підвищення пластикаційної продуктивності литтєвої машини використовують гранульований матеріал. До складу гранул окрім полімеру входять стабілізатори, пластифікатори, барвники, наповнювачі, мастильні речовини. Вибір складу полімерної композиції визначається типом базового полімеру і залежить від призначення виробу, його конструктивних особливостей, технологічних можливостей обладнання, конструкції оснащення.

В основу конструктивних особливостей виробу ставиться товщина його стінки. Розрізняють тонко- і товстостінні вироби. Критерій оцінки товщини виробу – відношення товщини його стінок до площі поверхні. Для тонкостінних виробів це відношення менше за 0,003, а для товстостінних – перевищує 0,003. Практично тонкостінними вважають вироби з товщиною стінки до 3 мм. Максимальна товщина, яка може бути досягнута при литті, становить 20 мм.

При виготовленні товстостінних виробів матеріал повинен характеризуватися малим часом заповнення форми (мати високу текучість) і охолодження.

При формуванні тонкостінних виробів крім вищезгаданих умов повинна бути забезпечена умова невеликої орієнтації макромолекул полімеру при заповненні форм. Це можливо при використанні полімерів з незначною залежністю в'язкості розтопу від температури і, бажано, з низьким значенням енергії активації в'язкої течії.

Як бачимо, вимоги до матеріалів суперечливі, їх дотримання значно впливає на перебіг технологічного процесу. Так, більша текучість забезпечується вищою температурою розтопу й форми, але в цьому випадку значно зростає час охолодження. Менший ступінь орієнтації забезпечується нижчою в'язкістю (зменшенням ефекту загущення при попаданні розтопу у форму). Цей ефект також можливий при підвищенні температури лиття і характерний для полімерів з низькою енергією активації в'язкої течії. Підвищення

температур деколи неможливе через зростання ймовірності деструктивних процесів.

Суперечливі вимоги, які ставляться до пластмасових композицій при литті під тиском, забезпечуються в основному реологічними характеристиками перероблюваних полімерів і їх будовою.

Полімери повинні характеризуватися, по можливості, нижчою в'язкістю розтопу й більш вираженою аномалією в'язкості при течії (1), оскільки це зумовлює інтенсифікацію лиття (рис. 4.12). Згадаймо, що в реологічному рівнянні $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$

має велике значення

$$\eta = \phi(\dot{\gamma}).$$

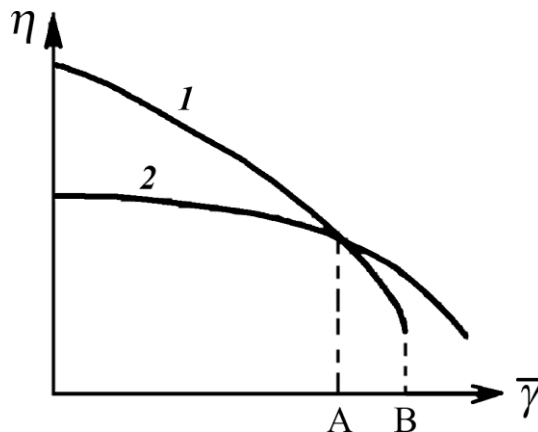


Рис. 4.6 Залежність в'язкості від швидкості зсуву для різних типів полімерів

Інтервал АВ більш придатний для лиття полімеру 1, а для полімеру 2 значне збільшення швидкості, а отже і тиску, не бажане (η мало змінюється), оскільки викличе лише зростання енерговитрат.

Розглянемо все це на прикладі поліолефінів. Вони характеризуються високою в'язкістю, яка до того ж мало залежить від температури. Тому для лиття використовують ті марки матеріалу, які характеризуються меншою молекулярною масою полімеру (оскільки

$\eta = C \cdot M^a$), вищим ступенем кристалічності, а в зв'язку із цим – більшим значенням ПТР. Найбільш вживані для лиття марки поліетилену мають ПТР = 0,7 - 7,0 г/10 хв. Марки з ПТР < 0,7 г/10 хв використовуються для виробництва лише товстостінних виробів (наприклад, корпуси вентилів, фітинги). Коли ПТР ≥ 7 - 20 г/10 хв, то матеріал використовують для виробництва тонкостінних виробів з підвищеним глянецом поверхні.

Слід зазначити, що надмірно висока в'язкість розтопу поряд з підвищенням енергосилових параметрів процесу і погіршенням заповнювання форми може бути причиною "підгоряння" полімеру (часткової деструкції) в зв'язку зі збільшенням тривалості перебування його в матеріальному циліндрі при високій температурі.

3.1.4. Технологія лиття під тиском термопластів

Типовий технологічний процес лиття під тиском розробляють з метою виготовлення доброякісних виробів, підвищення продуктивності праці і зменшення енерго- і трудовитрат при використанні однотипної сировини. Може бути організоване як безперервне (автоматизоване), так і періодичне виробництво. Типовий технологічний процес складається із ряду послідовних стадій:

1. приймання, транспортування і складування сировини;
2. контроль технологічних властивостей сировини;
3. стадії підготовки сировини;
4. транспортування сировини технологічною лінією;
5. стадія формування виробу;
6. механічна обробка відливки;
7. термообробка виробу;

8. контроль якості продукції;
9. транспортування і пакування виробів;
10. складування виробів.

У сучасних умовах виробництва обов'язковою є стадія переробки (утилізації) технологічних відходів і підготовки вторинної сировини

довиробництва.

Вимоги до транспортування і складування

Сировина надходить на завод у цистернах, контейнерах чи мішках. При їх транспортуванні і складуванні необхідно уникати попадання води, мастил та прямого сонячного проміння. Зберігається сировина на складі в штабельованому вигляді за однотипними партіями, коли вона затарована в мішки, і – у силосних ємностях при доведенні її на завод у цистернах чи в контейнерах. Термін зберігання на складі – вісім років для неполярних і негігроскопічних матеріалів, три роки – для гігроскопічних.

На виробництві здійснюється вхідний (на відповідність державним стандартам) і біжучий (під час запуску і ведення виробництва) контроль сировини. Під час біжучого контролю визначають вміст вологи й технологічні характеристики сировини з метою корекції технологічного режиму.

Підготовка сировини полягає в її підсушуванні. Полімерні композиції повинні мати допустимі значення залишкової вологи: ПВХ – 0,3 %; поліформальдегід – 0,1 - 0,2 %; поліолефіни, ПС, АВС кополімери – 0,1 - 0,5 %; полікарбонати, поліаміди, поліарилати – 0,01 - 0,015%.

Основну масу термопластів сушать при 60 - 80 °С в сушарках протягом кількох годин.

Гігроскопічні полімери сушать при 80 - 120 °С у вакуум-гребкових сушарках (додаток 7).

Крім підсушування можливі додаткові змішування з метою укрупнення партій або введення технологічних додатків (барвників, стабілізаторів, наповнювачів). Фарбування, як правило, проводять, змішуючи термопласт з концентратами барвників. Для забарвлення до сировини вводять 0,2 ÷ 1,5 % концентрату до прозорих композицій і 1 ÷ 2 % – до непрозорих. Можливе фарбування шляхом обпудрювання гранул порошкоподібним барвником у барабанних змішувачах. Барвники додаються до полімерної сировини в кількості до 0,3 % від загальної маси.

Подрібнення відходів і підготовка вторинної сировини

Стадію проводять з метою економії матеріалів і суттєвого зменшення забруднення навколишнього середовища.

Відходи (технологічний брак, ливники, ґрат) подрібнюють на спеціальних (молоткових, шоківих чи роторно-ножових) дробарках; подрібнений матеріал очищають від забруднення стиснутим повітрям, промивають водою; металеві домішки видаляються на магнітних сепараторах. Отримують матеріал з розміром частинок 5 - 8 мм, який підсушують і подають на екструзійний агрегат для гранулювання. Гранули (вторинну сировину) повертають у виробництво у вигляді додатка до основної сировини в кількості 10 ÷ 30 %. Після змішування з основною сировиною проводять повторне визначення технологічних характеристик з метою встановлення технологічного режиму переробки одержаної суміші. Безумовно, полімер після переробки буде відзначатись іншою молекулярною масою і будовою внаслідок механо- і термодеструкції. Тому вторинну сировину не використовують для виробів спеціального призначення, а створюють лінію виробництва товарів широкого вжитку.

Переробка і використання вторинної сировини – основа безвідходних технологій, які нині є основним напрямком розвитку народного господарства.

Транспортування сировини до складу і технологічною лінією домашин

Сировина транспортується за допомогою електрокарів, пневмотранспортом або стрічковим конвеєром. Використання пневмотранспорту чи конвеєра перспективне, оскільки дозволяє автоматизувати виробничу лінію.

Завершальні стадії механічної обробки

При розробці технологічного процесу стадію механічної обробки потрібно звузити до мінімальних операцій або взагалі усунути. На цій стадії після формування на литтєвій машині в більшості випадків здійснюють відділення ливникової системи від виробу, зачищення переливок, фрезерування складних пазів і для свердління отворів на механічних станках або роботизованих автоматах.

Термообробка (термовідпал). Цю стадію проводять з метою зменшення внутрішніх напружень. При цьому виріб нагрівається до температури понад T_c і повільно охолоджується (0,5 - 1°C за хв). Мета термообробки: максимальна релаксація внутрішніх напружень, зміна надмолекулярної структури чи ступеня кристалічності полімеру, а, отже – стабілізація фізико-механічних властивостей виробів. Термообробку проводять для виробів з великим ступенем різновтовщинності та для великогабаритних виробів.

Стадія формування виробів

Процес формування виробу складає цикл, який об'єднує ряд послідовних операцій:

1. пластикація (топлення матеріалу, його гомогенізація і дозування – накопичення розрахованої дозирозтопу);
2. змикання форми і підвід вузла упорскування;
3. упорскування матеріалу;
4. витримка під тиском;
5. витримка на охолодження виробу;
6. розмикання форми і зняття виробу;
7. технологічна пауза на підготовку оснащення. Розглянемо суть і призначення кожної операції:

Пластикація. Здійснюється періодично після упорскування чергової порції розтопу й витримки під тиском. Стадія призначена для набирання чергової порції гомогенного розтопу шляхом переведення гранульної (чи порошкової) полімерної композиції зі склоподібного стану у в'язкотекучий та нагрівання до температури лиття при переміщенні її вздовж матеріального (інжекційно-пластикаційного) циліндра литтєвої машини. Пластикація включає топлення, гомогенізацію і дозування.

Топлення полімеру відбувається в циліндрі за рахунок: передачі теплоти від його нагрітих стінок, внаслідок дисипації енергії в'язкої течії розтопу в каналах шнеку та від тертя матеріалу об стінки циліндра, шнека, а також окремих частинок між собою.

Процес топлення включає:

- а) прогрів матеріалу за рахунок теплопередачі від нагрітого матеріального циліндру до сировини при поступальному русі шнека в момент упорскування;
- б) об'єднаний нагрів (конвективний і внутрішній) при пластикації (гомогенізації) і дозуванні в момент обертання шнека.

Температура на виході зі шнека складається з температури, досягнутої матеріалом за рахунок теплопередачі, і температури від енергії в'язкої течії розтопу при обертанні шнека:

$$T_p = T_u + N \cdot a + P \cdot b, \quad (4.2)$$

де: T_u – температура стінки циліндра; P – тиск пластикації; N – кількість обертів шнека, об/хв; a , b – коефіцієнти, які залежать від природи полімеру, наприклад, для каучуків: $a = 0,07 - 0,4$; $b = 0,5 - 1,5$.

Етапи гомогенізації і дозування суміщені і відбуваються тоді, коли шнек, який обертається, відходить за рахунок тиску, що створюється в накопиченій на кінцевому шнека дозі розтопу. Доза набирається на виході зі шнека при його обертанні. Дозування здійснюється, як правило, після закінчення витримки під тиском попереднього циклу і узгоджується із тривалістю витримки на охолодження виробу і розмикання форми. Для покращення гомогенізації розтопу часто на шнек за допомогою вузла упорскування подається деякий тиск – тиск підпору. У результаті тиск у накопичувальній дозі повинен бути вищим, щоб перемістився шнек. При такому методі для запобігання перетікання розтопу в зворотному напрямку на хвостовику шнека ставлять запірний пристрій. Слід

зауважити, що при підвищеному тиску зменшується швидкість обертання шнека, що є основою покращення гомогенізації розтопу в каналах, але спричинює подовження циклу лиття у випадках, коли стадія охолодження короткотривала.

Змикання форми і підвід вузла упорскування. Власне із цієї операції починається цикл лиття. Змикання здійснюється після встановленої технологічної паузи, яка передбачена після зняття виробу (для можливого очищення форми, її змашування антиадгезивом). Форма змикається внаслідок переміщення рухомої плити машини, на якій закріплена рухома півформа. Після змикання перевіряють правильність зімкнення форми: відсутність перекосів, зазорів між півформами, а також повне спрямлення важелів запирання. При змиканні необхідно створити зусилля запирання, яке б запобігло розмиканню (розгерметизації) форми при упорскуванні матеріалу.

Підведення вузла упорскування до форми здійснюється окремим механізмом, який переміщує весь матеріальний циліндр до упору сопла в ливникову втулку (деколи можливе переміщення форми до циліндра при її змиканні). Внаслідок цього сопло циліндра упирається в ливникову втулку форми і створюється необхідне зусилля притискання, яке запобігає витіканню розтопу. Для надійності операції слід стежити за співвісністю сопла і втулки, а також за відповідністю їх діаметрів сферичності. Коли сфера сопла більша від сфери ливникової втулки, утворюється так званий грибок, який затримує центральний ливник при розмиканні, внаслідок застигання матеріалу в створеному проміжку між втулкою і соплом.

Упорскування розтопу. Заповнення литтєвої форми є визначальним етапом литтєвого формування. Загальною вимогою для всіх полімерів під час цього процесу є повне заповнення порожнини форми монолітним і якомога одноріднішим розтопом. Причому його стан має бути таким, щоб залишкові напруження в затвердженному виробі були мінімальними. При литті під тиском термопластів гарячий розтоп упорскують в холодну форму із температурою завжди вищою від кімнатної, але набагато нижчою ніж температура розтопу. Тому заповнювання порожнини форми відбувається з безперервним охолодженням розтопу. При цьому його в'язкість зростає від визначеного (реологічно необхідного) значення аж до "нескінченності" (відповідає в'язкості твердого тіла) у точці T_c чи $T_{кр}$. Природно, що шлях розтопу, а, отже, і час упорскування, залежатимуть від температуропровідності полімеру. Чим вона більша, тим вища швидкість наростання в'язкості і, внаслідок цього, менший шлях розтопу. Якість заповнення форми значно залежить від швидкості упорскування, геометрії порожнини і температури розтопу й форми.

Зрозуміло, що внаслідок течії в ливниках під дією значного напруження зсуву розтоп додатково гомогенізується.

Витримка під тиском (ущільнення). Після заповнення порожнини форми тиск в формі зростає до тиску формування (P_f), який необхідний для створення потрібної монолітності виробу. Одночасно відбувається суттєве охолодження розтопу, а, отже, збільшення його густини, що призводить до зменшення об'єму (спостерігається усадка). Для компенсації усадки матеріалу у форму надходить під тиском додаткова порція розтопу за рахунок його "підтискання" з матеріального циліндра, у якому визначений час підтримується тиск лиття після упорскування. Витримка практично завершується, коли матеріал застигає у впускних каналах. Отже, за рахунок витримки відбувається додаткове нагнітання розтопу в порожнину форми, де підтримується необхідний тиск формування, внаслідок чого матеріал ущільнюється, що позитивно впливає на фізико-механічні характеристики виробу. Завдяки цьому усувається брак (неточні розміри, утяжини й западини на поверхні). "Підтискання" розтопу можливе при існуванні деякого запасу ходу шнека, який розраховують, виходячи з об'єму дози з урахуванням цієї первинної усадки (збіжності матеріалу при застиганні).

Охолодження виробу у формі. Після витримки під тиском форму витримують необхідний час у зімкнутому стані для остаточного затвердіння матеріалу у всьому об'ємі. Температура виробу при розмиканні повинна бути такою, щоб при видаленні не відбувалося його жолоблення чи руйнування (тобто полімер повинен бути в склоподібному стані). Як

правило, виріб охолоджується за рахунок конвективного теплообміну шляхом подачі холодоагенту в канали охолодження, які виконані в стінках форми. Фактично охолодження починається відразу після попадання розтопу в порожнину форми. Однак, внаслідок пониженої теплопровідності полімерів перехід їх із в'язкотекучого стану у склоподібний або твердий кристалічний стан в усьому об'ємі відбувається більший (в порівнянні з упорскуванням) час.

Розмикання форми і зняття виробу. Після охолодження виробу форма розмикається. Рухома півформа відходить, як правило, разом з відливкою і стержнем центрального ливника. При досягненні крайнього положення відливка виштовхується за допомогою виштовхувальної системи чи знімається вручну. Ручну роботу слід замінити механічною (наприклад, використання роботів). Після зняття відливки, проводять змащування форми аерозольними антиадгезивними засобами, особливо при переробці полімерів з підвищеною поверхневою енергією (адгезією). Відливка переміщається на стадію механічної обробки або ливники відтинаються намісці.

3.1.5. Процеси, які супроводжують цикл формування, і їх вплив на якість виробів при литті під тиском

Найважливіший вплив на весь процес лиття і на якість виробів мають процеси, які супроводжують упорскування розтопу у порожнину форми – заповнення форми.

Заповнення формувальної порожнини розтопом

Вироби при литті мають найрізноманітнішу конфігурацію і масу. Для їх оформлення розроблено багато типів оснащення з відповідною ливниковою системою і конфігурацією порожнини. Все це, поряд з реологічними характеристиками розтопу, обумовлює різні механізми заповнення форми. Від реологічних характеристик в першу чергу залежить характер течії, яка залежно від температури і тиску упорскування може змінюватись від псевдоламінарної до псевдотурбулентної. Основні механізми заповнення такі.

Фронтowe (ламінарне) заповнення порожнини (рис. 4.13) можливе лише тоді, коли упорскування здійснюється у невисоку порожнину при малій швидкості: $v_{уп}$ – швидкість упорскування; h – висота впускного каналу; H – висота порожнини форми. Отже, заповнення фронтом відбувається, коли $H \cong h$ (незначно відрізняються) і $v_{уп}$ невисока. Радіальна течія розтопу від впускного ливника утворює фронт течії (півколо), який вирівнюється після проходження порожнини. Фронтом є високоеластична плівка, яка розтягується наступними порціями розтопу. Внаслідок охолодження плівки утворюється тонка кірка, через це швидкість течії зменшується, тиск уздовж довжини форми також падає.

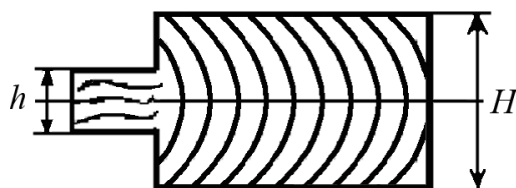


Рис. 4.7 Фронтowe заповнення порожнини форми

Струминний механізм заповнення спостерігається, коли висота каналу h значно менша за висоту порожнини H , а швидкість упорскування висока, внаслідок чого утворюється струмина, яка звивається, а після дотику до тильної стінки порожнини починає складатись і з'єднуватись між собою (рис. 4.8). Тут також при контакті з холодною стінкою утворюється тонка кірка, але вона може потрапити в будь-яку частину об'єму через звивання струмини, що може викликати утворення в об'ємі маси лінії розділу – холодний спай. Разом з тим при відповідному режимі кірка може розтопитись.

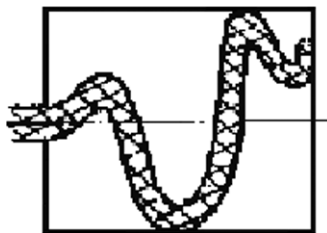


Рис. 4.8. Струминний механізм заповнення форми

Окремий випадок утворення холодних спаїв в об'ємі, коли на шляху потоку розтопу у формувальній порожнині знаходиться знак. В такому випадку потік розділяється, що закономірно, і сходиться після знаку в дещо охолодженому (загущеному) вигляді. Це часто перешкоджає злиттю потоків (утворюється холодний спай). Ряд з холодним спаєм за знаком утворюється повітряна камера, яка внаслідок підвищення в'язкості розтопу може зафіксуватись у виробі у вигляді порожнини. Остання може розташовуватись не обов'язково за арматурою (під тиском може переміститись до краю).

У випадку формування тонкостінних виробів переважає заповнення форми суцільним фронтом. Тоді потік розтопу дотикається до стінок форми (її температура значно нижча, а тому остигання біля стінки відбувається швидко) і можливе утворення високоеластичної кірки, у якій макромолекули орієнтуються в напрямку руху потоку (фіксуються при швидкому охолодженні і наростанні в'язкості). Орієнтація в кристалічних полімерах викликає прискорену кристалізацію, яка до того ж завершується на початкових стадіях внаслідок великої швидкості охолодження.

Вплив характеру заповнення форми на властивості виробів

Характер заповнення форми суттєво впливає на властивості виробів.

1. Струминний режим заповнення розтопом з високою в'язкістю може призвести до зниження монолітності та міцності виробу через раковиноутворення й внутрішні холодні спаї, які зумовлюють появу внутрішніх напружень.

2. Заповнення форми суцільним потоком розтопу з підвищеною в'язкістю призводить до пристінної орієнтації і різного ступеня кристалізації виробу за перетином, що викликає анізотропію фізико-механічних властивостей (підвищена міцність на розрив у пристінних шарах у напрямку потоку). У полімерах з жорсткими макромолекулами внаслідок різниці орієнтації виникають великі внутрішні напруження, що може призвести до появи мікротріщин.

3. При заповненні форми з арматурою чи прохідним знаком можливе утворення холодного спаю в напрямку руху потоку після арматури і раковини через відсутність руху розтопу за вставкою. Холодні спаї призводять до появи внутрішніх напружень і зниження міцності виробу.

Для зменшення ефекту спаю лиття виконують при підвищених температурах розтопу й форми та з високою швидкістю упорскування (прямопропорційно залежить від тиску упорскування). Також можна використати самозапірні ливникові сопла, які відкриваються після досягнення відповідного тиску. Всі ці заходи подовжують цикл лиття, й, відповідно, знижують продуктивність процесу.

Стадії упорскування розтопу й внутрішні напруження

Причини виникнення внутрішніх напружень. Як вже зазначалось вище, внутрішні напруження – це зафіксовані напруження зсуву у вигляді орієнтованих макромолекул. Чим вища в'язкість, тим більша ймовірність виникнення орієнтаційних напружень. Напруження виникають тоді, коли неможлива релаксація напружень зсуву, а релаксація збільшується зі зростанням рухливості полімерних ланцюгів внаслідок конформаційних змін.

Залежно від етапу заповнення форми при упорскуванні можуть виникати різні напруження.

Перший етап: орієнтаційні напруження – перші порції матеріалу попадають на холодні стінки форми, орієнтовані макромолекули в напрямку руху “заморожуються” і такий стан зберігається в тонкому шарі виробу. У товстостінних виробках наступні порції матеріалу розігрівають пристінний шар, що обумовлює релаксацію внутрішніх напружень в ньому.

Другий етап (витримка під тиском): орієнтаційні напруження у внутрішніх шарах, коли проводять підживлення для компенсації усадки (нові порції матеріалу надходять в уже достатньо загуслу масу, внаслідок чого потік орієнтується).

Третій етап: можливе витікання матеріалу після відводу сопла (гарячечанальне лиття), коли у впускному каналі розтоп не застигає. Виникають орієнтаційні напруження в зоні впускного каналу в напрямку витікання.

Четвертий етап: течія в порожнині і орієнтація внаслідок внутрішнього руху макромолекул (внутрішня течія). Внутрішні напруження суттєво впливають на якість виробу, вони можуть призводити до жолоблення, розтріскування його поверхні, зниження механічних властивостей.

На орієнтацію макромолекул і виникнення внутрішніх напружень впливають такі фактори:

- природа полімеру (лінійні полімери, розгалужені, полярні, неполярні, штивні, еластичні)
 - вища концентрація напружень, коли переробляють розгалужені, штивні та полярні полімери;
 - надмолекулярна структура (аморфні, кристалічні). Аморфні полімери більш схильні до орієнтації, кристалічні – до різного ступеня кристалізації і появи мікротріщин;
 - реологічні характеристики – в'язкість розтопу, залежність в'язкості від температури і швидкості тисну;
 - технологічні параметри лиття під тиском (їх вплив наводиться на рис. 4.9).
- 1 – температура форми; 2 – температура розтопу; 3 – товщина стінки виробу; 4 – тиск упресування; 5 – витримка під тиском.



Рис. 4.9. Вплив технологічних параметрів лиття під тиском на ступінь орієнтації макромолекул

Крім орієнтаційних внутрішніх напружень у виробках можуть виникати напруження від нерівномірного (швидкого) режиму охолодження – термічні напруження, а також механічні, які виникають від зусилля виштовхувачів.

Термічні (при охолодженні) напруження виникають при нерівномірному охолодженні по товщині стінки. Утворюється пристінна тверда кірка і матеріал для компенсації напруження між кіркою і наступним шаром розтопу орієнтується в напрямку дії напруження. Ця орієнтація “заморожується” при застиганні з фіксацією напружень.

Термічні напруження також виникають при різнотовщинності виробів, коли в тонкому місці матеріал застигає, а в товстому шарі – залишається ще в розтопі. На межі розподілу виникають внутрішні напруження з орієнтацією в напрямку цієї межі.

При виштовхуванні виробу внутрішні напруження виникають тоді, коли:

- виріб виштовхується до моменту набуття ним потрібної жорсткості;
- занадто високий залишковий тиск у формі при її розмиканні;
- створюються високі зусилля обтискання елементів форми при збіжності

(усадці) матеріалу під час охолодження (при обтисканні знаку, пуансону, тощо).

Як бачимо, більшість випадків виникнення внутрішніх напружень можна усунути шляхом підбору правильного режиму лиття та конструкції форми і виробу.

Внутрішні напруження є бажаними, коли потрібна підвищена міцність в одному напрямку. Тоді вони обумовлюють орієнтацію при литті в цьому напрямку вище розглянутими методами.

Кристалізація термопластів у формі

Кристалізація має важливий вплив на формування виробів необхідної якості при переробці кристалічних полімерів. Режим кристалізації залежить в першу чергу від температури. Сам процес проходить у дві стадії: зародкоутворення і кристалізація в об'ємі. Утворення зародку відбувається при вищій температурі.

У цілому кінетика кристалізації залежить від співвідношення швидкостей зародкоутворення і росту кристалів. Як бачимо, швидкість кристалізації екстремально залежить від температури полімеру, яка у свою чергу залежить від співвідношення температур розтопу й форми. Залежно від швидкості охолодження може спостерігатись різний режим кристалізації.

Переохолодження (максимальна швидкість охолодження) може призвести до “аморфізації” полімеру (процес при $T \leq T_c$) – кристалізація зупиняється на низькому рівні зростання надмолекулярних упорядкованих структур. У такому випадку висока ймовірність орієнтаційних внутрішніх напружень. При швидкому переохолодженні можливий також високий ступінь неоднорідності надмолекулярної структури: на поверхні найменш організовані структури зі збільшенням організації до середини. При цьому можлива пристінна орієнтація структурних угруповань (ламелей, стрічок, ланцюгів). Виріб, одержаний у таких умовах може суттєво змінюватись при нагріванні його до температури розм'якшення.

У випадку, коли температура форми близька або дорівнює температурі кристалізації ($T_{кр}^{max}$), настає режим ізотропної кристалізації, який обумовлює максимальну однорідність ступінь кристалічності в усьому об'ємі; але це надто тривалий процес і використовують його рідко.

При нижчих температурах утворюється більш пластичний і прозорий виріб на основі аморфного ПЕТ.

Усадка (збіжність) матеріалу при формуванні

При охолодженні матеріалу від температури розтопу (T_d) до кімнатної температури спостерігається усадка (матеріал збігається), яка може бути двох видів: внаслідок тверднення матеріалу (зростання густини) і лінійного (чи об'ємного) звуження полімеру при пониженні температури. Ця усадка проходить, як правило, у різних напрямках по-різному. Вона впливає на точність виробу і визначається за формулою:

$$y = \frac{l_n - l_{\phi}}{l_n} \cdot 100\% \quad (4.9)$$

де: l_n – розмір порожнини форми; l_{ϕ} – розмір виробу.

Розрізняють абсолютну й відносну усадку, а також усадку первинну й вторинну. Первинна усадка – це усадка матеріалу у формі протягом циклу лиття, вторинна спостерігається при охолодженні виробу до кімнатної температури після виштовхування з форми. Для виробів з термопластів характерна анізотропія усадки, яка дорівнює:

$$A_H(y) = \frac{y_{взд.ф} - y_{попер.ф}}{y_{взд.ф}} \quad y \quad (4.1)$$

де: $y_{взд.ф}$ і $y_{попер.ф}$ – усадка вздовж і впоперек форми відповідно.

Наприклад, для ПЕ: $y_{взд.ф} = 2,8 - 3,2 \%$, $y_{попер.ф} = 1,8 - 2,0 \%$.

Через нерівномірне охолодження виробу у формі з протилежних сторін можлива різна первинна усадка після зняття виробу. Через те що стінки мають різну температуру, у виробі спостерігаються нерівномірні усадкові явища за межами форми під час кінцевого охолодження до температури навколишнього повітря. Тому він згинається в сторону більш нагрітої поверхні, оскільки її розміри змінюються більше (рис. 4.19). Отже, для формування якісного виробу важливе значення має і рівномірність охолодження в формі з різних сторін.

Таблиця 4.3

Величини об'ємних параметрів деяких полімерів

№ з/п	Полімер	$n \cdot 10^{-8}$ Па	$B \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$
1	ПС	1,8	0,822
2	ПММА	2,1	0,734
3	ПЕ	3,2	0,875

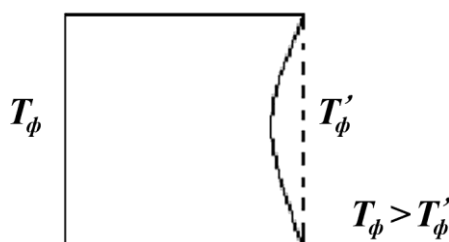


Рис. 4.10. Вплив температури стінки на форму виробу

3.1.6. Технологічні параметри лиття під тиском термопластів

Технологічні параметри поділяються на дві групи:

- перша група – параметри, які визначають стан полімеру в інжекційному циліндрі;
- друга група – стан полімеру у формі.

Першу групу параметрів і режим лиття обумовлюють технологічні характеристики сировини – її гранулометричний склад, текучість, теплофізичні характеристики, аномалія в'язкості (реологічні властивості), в'язкість, температурний інтервал в'язкотекучого стану. До першої групи параметрів належать:

- температура в матеріальному циліндрі (та її поділ на зони);
- час перебування полімеру в циліндрі припластифікації;
- швидкість обертання шнека;
- тиск у циліндрі;
- тиск лиття;
- швидкість упорскування (час упорскування).

Друга група складається з температури форми, тиску у формі, часу витримки під тиском, часу або швидкості охолодження.

Основними технологічними параметрами є:

- температура розтопу та розподіл температур по зонах циліндра;
- температура форми;
- питомий тиск лиття та тиск упорскування;
- тиск в формі;
- час упорскування;
- час витримки під тиском;
- час на охолодження;
- залишковий тиск у формі.

Ці параметри складають технологічний режим лиття термопластів. Вони залежать від технологічних характеристик сировини, конструктивних особливостей оснащення, виробу й енергосилових характеристик обладнання.

Важливим параметром технологічного режиму є час циклу, який визначає

продуктивність виробництва і складається з таких складових:

$$\tau = \tau_{зм.ф} + \tau_{упр} + \tau_{охол} + \tau_{розм.ф} + \tau_{відг}, \quad (4.12)$$

де: $\tau_{зм.ф}$ і $\tau_{розм.ф}$ – час змикання і розмикання форми; $\tau_{упр}$ – час упорскування; $\tau_{охол}$ – час на охолодження; $\tau_{відг}$ – час на технологічну паузу.

Значення $\tau_{зм.ф}$, $\tau_{розм.ф}$, $\tau_{упр}$ у виразі є паспортними даними литтєвої машини. Решта розраховується залежно від природи полімеру і конструкції оснащення (враховуючи температурний режим лиття й охолодження). Найбільший вплив (лімітуючий) має охолодження, як найбільш тривалий процес, через це його інтенсифікація приводить до інтенсифікації всього процесу лиття. У час охолодження входить час витримки під тиском і безтиску.

Час витримки під тиском впливає на усадку полімеру й фізико-механічні властивості виробу. Цей час залежить від температур розтопу й форми, температуропровідності полімеру і геометрії ливників (впускних). Основне призначення витримки під тиском – компенсація первинної усадки полімеру, яка відбувається при попаданні розтопу в холодну форму. Витримка під тиском проводиться до моменту застигання полімеру у впускному ливнику, тобто до моменту, коли температура в центральній частині ливника досягає значення $T_{охол} \leq T_m$ полімеру, де T_m – температура текучості полімеру.

Час упорскування ($\tau_{упр}$) визначає швидкість упорскування, котра як вже зазначалося, суттєво впливає на режим заповнення форми, структурну орієнтацію й, у кінцевому підсумку, на якість виробу. Як правило, час упорскування є паспортною величиною, яка характерна для даної машини і визначає час переміщення шнека (швидкість поступального переміщення вперед). Час упорскування визначає довжину шляху переміщення розтопу в порожнині і змінюється залежно від неї. Як відомо, для кожного полімеру характерна відповідна довжина шляху перетікання в каналі (див. текучість). Однак, як видно з даних наступного графіка (рис. 4.21), час на проходження розтопом 90 % шляху становить близько 3 с. Наступні 10 % шляху розтоп проходить з експоненціальним сповільненням. Максимальну віддаль у формі потрібно вибирати меншу від $0,9L_{max}$. Час упорскування, закономірно, буде зменшуватись зі зменшенням в'язкості розтопу.

Час упорскування можна вирахувати, виходячи з об'єму упорскування:

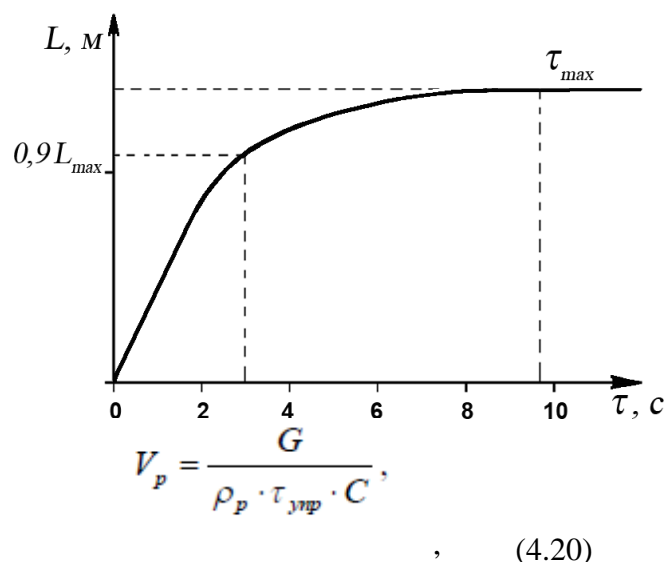


Рис. 4.11 Залежність довжини шляху перетікання розтопу від часу упорскування

де: G – маса всієї відливки; C – число ливникових каналів; ρ_p – питома густина розтопу.

Отже, $\tau_{упр}$ залежить від геометрії форми, температур розтопу й форми, тиску лиття і маси відливки. L_{max} – максимальна віддаль течії розтопу в стандартному каналі при стандартному режимі лиття

Швидкість упорскування впливає на продуктивність процесу і на якість течії розтопу. Існує критична швидкість розтопу, вище якої спостерігається нестационарна течія – порушується стабільність струмینی (можливі її розриви, пульсації внаслідок псевдокристалізації). Крім того, у результаті значної дисипації енергії можливі деструктивні процеси. Швидкість упорскування вибирають оптимальною для даного полімеру і конфігурації ливників та виробу (форми).

Температура форми. У виробництві намагаються формувати виріб у максимально охолодженій формі. Однак, як це зазначалось вище, температура форми (T_{ϕ}) суттєво впливає на режим її заповнення (особливо для тонкостінних виробів) і якість виробу. Ця температура визначає продуктивність виробництва найбільшою мірою. При розробленні технологічного режиму T_{ϕ} встановлюють такою, щоб за оптимальний час забезпечити необхідну штивність виробу при його знятті. Вона залежить від теплофізичних характеристик полімеру, його природи, температури лиття (T_p) і може бути розрахована як температура охолоджувальної стінки форми:

Тиск лиття (питомий тиск і тиск у формі). Високий опір, який виникає при течії розтопу в соплі, ливниках і в порожнині, вимагає високого тиску лиття для забезпечення заповнення форми з потрібною швидкістю, а також для досягнення необхідного ущільнення розтопу у формі. Тиск лиття (тиск у матеріальному циліндрі) визначається залежно від питомого тиску лиття (P_{num}), який є характерною величиною типу полімеру і залежить від температури. Тиск лиття розраховують за:

$$P_{\text{л}} = P_{\text{num}} \cdot F, \quad (4.23)$$

де: F – площа перерізу плунжера (шнеку) литтєвої машини.

лиття впливає на усадку, режим заповнення форми, орієнтаційні напруження і фізико-механічні властивості, а також – на точність виробу. Тиск лиття (питомий тиск) залежить для конкретного полімеру від T_p і T_{ϕ} (отже від в'язкості розтопу). При підвищенні цих температур тиск упорскування зменшується. Зі зменшенням в'язкості (при підвищенні температури розтопу) покращується передача тиску у форму (P_{ϕ} зростає). Зменшення площі перетину ливників і висоти порожнин форми, а також збільшення L_{ϕ} призводить до того, що P_{ϕ} збільшується.

3.1.7. Вплив технологічних параметрів на якість виробів і продуктивність технологічного процесу

В попередніх розділах ці питання значною мірою висвітлені. Так, ми вже знаємо, що температурний режим суттєво впливає на заповнення форми і фіксацію внутрішніх напружень. Одночасно T_p і T_{ϕ} впливають на цикл лиття, продовжуючи його при їх підвищенні. Підвищення температури зменшує енергосилові витрати машини, оскільки потрібний менший тиск лиття. Надмірне підвищення температури розтопу може призвести до великої переливки і браку.

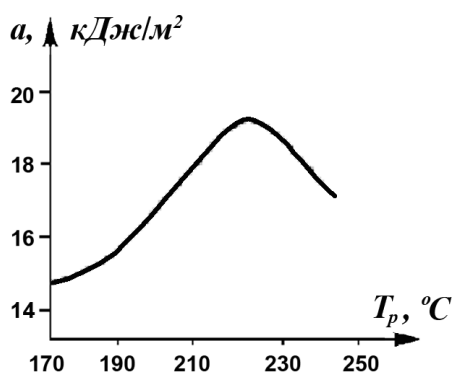


Рис. 4.13 Залежність ударної в'язкості виробів з поліметилметакрилату від температури розтопу (температура форми 30 °C)

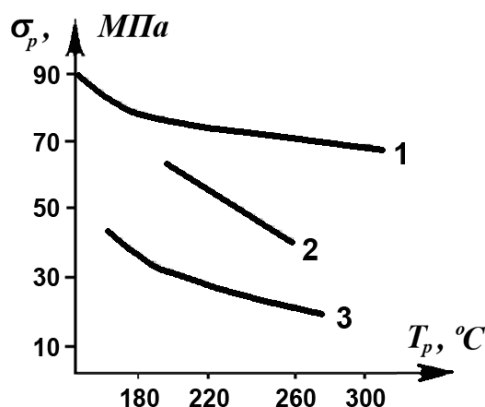


Рис. 4.14. Залежність міцності при розтягу виробів з полімерів від температури розтопу: 1 – кополімер МСН; 2 – ПММА; 3 – ПС блоковий.

Як бачимо, температура розтопу значно впливає на механічні властивості виробів, що одержують литтям під тиском: з її ростом у більшості полімерів знижується міцність при розтягу в напрямку орієнтації, що пов'язано зі зменшенням ступеня орієнтації. З ростом штивності полімерного ланцюга цей вплив послаблюється.

Водночас, чим вища температура розтопу, тим менша анізотропія властивостей за перерізом виробів вздовж і поперек напрямку лиття (при однаковій температурі форми). Одночасно, потрібно зауважити, що підвищення T_p призводить до появи блиску на поверхні.

Підвищений тиск лиття прискорює упорскування, зменшує усадку, подовжує час охолодження до $P_{\text{зал}}$. Найбільш ефективно він впливає при значній площі перетину впускного ливникового каналу – у цьому випадку підвищений тиск діє протягом довшого часу. Збільшення тиску лиття сприяє підвищенню міцності виробів, яка зростає тим більше, чим ближча температура розтопу до оптимальної (рис.4.28).

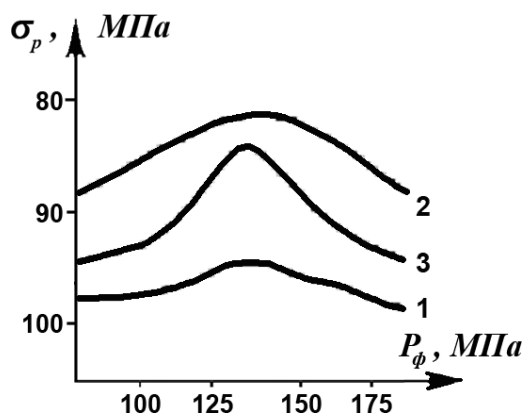


Рис. 4.15 Залежність міцності при розтягу виробів з поліметилметакрилату від тиску в формі і температури розтопу (температура форми 30°C):

1 – 210 °C; 2 – 220 °C; 3 – 230 °C

Міцність виробів, які одержують литтям під тиском, залежить також від температури форми. Для аморфних полімерів цей вплив виражений слабкіше, що пов'язано, в основному, з характером зміни орієнтаційних процесів. При низькій температурі форми застигання відбувається швидко – це фіксує орієнтаційні напруження і сповільнює релаксацію.

На властивості кристалічних полімерів впливає режим кристалізації та ступінь кристалічності, який при цьому досягається. Підвищення температури форми сповільнює процес охолодження і сприяє глибшому процесові кристалізації (при температурах наближених але не вищих до оптимальної $T_{кр}$). Тому з ростом температури модуль пружності й міцність кристалічних полімерів зростають, а відносно подовження й ударна в'язкість зменшуються.

Тривалість заповнення форми (швидкість упорскування), у першу чергу залежить від

конструкції литтєвої системи й особливостей конфігурації виробу. Збільшення часу упорскування призводить до охолодження розтопу, зростання в'язкості і підвищення ступеня орієнтації. Зі зростанням швидкості упорскування підвищується температура за рахунок розігріву в соплі. Чим температура вища, тим час упорскування в меншій мірі впливає на усадку матеріалу у формі.

Орієнтаційні напруження характерні для виробів з малою товщиною стінки, а термічні

– для товстостінних. Орієнтаційні напруження в готовому виробі без зміни його конфігурації і розмірів не вдається зменшити, тому при виборі режиму лиття необхідно вживати заходи для зменшення ступеня орієнтації, підвищуючи температуру розтопу і швидкість заповнення форми (зменшуючи час упорскування).

Термічні напруження можна знизити зменшенням перепаду температур між матеріалом і формою, зміною конструкції виробу та системи охолодження. Також їх зменшують додатковим прогрівом готових виробів після виймання з форми (термічною обробкою).

Зрозуміло, що конкретний вплив технологічних параметрів на якість готових виробів, усадку і продуктивність процесу в реальних умовах складніший, оскільки ці характеристики комплексно залежать від усіх параметрів. Види браку при литті під тиском та шляхи його усунення

Основними факторами, які обумовлюють брак, є порушення технологічного режиму або неправильне його встановлення; упущення при конструюванні оснащення; недозволені зміни технологічних характеристик сировини.

Основні види браку при литті під тиском, їх причини та способи усунення наведені в табл. 4.5.

Існують і інші види браку – застрягання виробу у формі (великий залишковий тиск), деформація виробу при виштовхуванні (малий час охолодження, висока температура форми), прилипання виробу (висока адгезія матеріалу, погано змащена форма), глибокі сліди від виштовхувачів (великий тиск виштовхування, малий час охолодження) тощо.

Як бачимо, для усунення браку необхідна детальна і комплексна оцінка всього процесу лиття під тиском і аналіз конструкції оснащення.

3.2. Технологія формування порожнистих виробів із замкнутим об'ємом

Для формування виробів із замкнутим внутрішнім об'ємом (пляшки, каністри, діжки тощо) використовують методи з «нетрадиційним» пуансоном для формування внутрішньої поверхні. Це, в основному, стиснене повітря або ж відцентрова сила, яка діє на матеріал, що знаходиться у формі.

Таблиця 4.5

Види браку виробів, які виготовляють литтям під тиском, їх причини та способи усунення

Види браку	Причини браку	Способи усунення
1	2	3
Недолив	Неправильне дозування, низька температура розтопу й форми, низький тиск лиття, неправильно вибрано поперечний переріз ливників, неправильно розміщений впускний канал, погана система вентиляції	Збільшення дози упорскування, підвищення температури розтопу, температури форми, швидкості упорскування, тиску лиття; коригування конструкції форми

Смуги та продовгуваті бульбашки на поверхні деталі	Підвищений вміст води в матеріалі	Підсушити сировину
Впадини (утяжини)	Низький тиск лиття, висока температура розтопу й форми, малий час витримки під тиском, недостатня доза упорскування, малий поперечний переріз ливників	Збільшити тиск лиття, температуру розтопу і форми, а також час витримки під тиском і дозу упорскування; змінити конструкцію форми і ливників
Внутрішні порожнини	Недостатній тиск лиття; малий час витримки під тиском; висока швидкість упорскування; висока в'язкість розтопу, погана система вентиляції; вологий матеріал; холодне сопло	Збільшити тиск лиття; збільшити час витримки під тиском; збільшити швидкість упорскування; підвищити температуру розтопу; змінити конструкцію форми; підсушити матеріал; змінити температуру сопла
Матова поверхня виробу	Низька температура розтопу й форми; низький тиск упорскування; недостатня доза матеріалу; зношена поверхня форми; висока адгезія матеріалу до поверхні форми	Підвищити температуру розтопу і форми; збільшити тиск упорскування; збільшити дозу матеріалу; поновити хромове покриття форми; використати антиадгезійне мастило
Сріблястість поверхні деталі	Підвищена температура розтопу і низька температура форми; підвищена вологість матеріалу; підвищена швидкість упорскування; мала площа перерізу впускних каналів; невдало вибраний час пластикації; недостатньо відполірована поверхня форми	Знизити температуру розтопу; підвищити температуру форми; підсушити матеріал; зменшити швидкість упорскування; змінити конструкцію ливників; зменшити час пластикації; відполірувати форму
Лінії стику на поверхні деталі	Низька температура розтопу й форми; низький тиск упорскування; велика усадка; низька текучість матеріалу; неправильно обрано режим вентиляції та охолодження	Підвищити температуру розтопу і форми; збільшити тиск упорскування; змінити партію матеріалу; змінити конструкцію форми
Жолоблення виробів	Неправильний температурний режим переробки; невдале розміщення впускного ливника	Збільшити час охолодження виробу; знизити температуру матеріалу і форми; використати термообробку виробів, змінити розташування впускного ливника
Великий грат (переливка) на виробі	Підвищена температура розтопу; високий тиск упорскування; недостатнє зусилля запирання форми; надто велика доза матеріалу; висока текучість матеріалу	Зменшити температуру розтопу; знизити тиск при упорскуванні; збільшити зусилля запирання; зменшити дозу матеріалу; замінити матеріал

До цих методів відносять екструзію з наступним роздуванням екструдованої заготовки (екструзійне видування), метод литтєвого видування та метод відцентрового (ротаційного) формування.

3.2.1. Метод екструзійного видування

Методом екструзії з наступним роздувом одержують різноманітну полімерну тару (пляшки, діжки, каністри, контейнери, іграшки та інші об'ємні вироби). Об'єм одержуваних цим методом виробів становить від декількох мілілітрів до 3000 л.

Екструзія – найпродуктивніший метод переробки термопластів. Це технологічний процес одержання виробів чи напівфабрикатів необхідної форми шляхом перетискання розтопу полімеру через профілюючий отвір (філь'єру). У процесі екструзії сировина переходить із твердого стану (гранули, порошок) у розтоп, а потім знову у твердий стан після виходу із філь'єри (мундштука) і охолодження. У матеріальному циліндрі екструдера (як і в литтєвій машині) розрізняють три зони: завантаження, стискання і дозування. У зону завантаження надходять тверді гранули, які з допомогою шнека стискаються в монолітний корок. Твердий матеріал перетискається спіральним каналом, який утворений поверхнями циліндра й гвинтовою нарізкою шнеку. Тертя полімеру до стінок циліндру повинно бути більшим, ніж до шнеку. Воно регулюється за рахунок забезпечення вищої чистоти поверхні шнека в порівнянні зі стінкою циліндра, а також температурою (циліндр нагрівається, а шнек охолоджується). Топлення полімеру відбувається за рахунок теплоти, що надходить від нагрівачів, а також за рахунок теплоти від внутрішнього тертя.

В зоні стиснення гранули повністю розтоплюються і за рахунок зменшення глибини нарізки шнеку розтоп стискується до утворення гомогенної маси, вільної від повітряних включень.

У зоні дозування глибина нарізки шнека не змінюється. Завдання цієї зони – нагнітати у формуючу головку розтоп при сталих значеннях температури і тиску.

Для виготовлення порожнистих виробів найчастіше використовують такі полімерні матеріали: поліолефіни, непластифікований і пластифікований полівінілхлорид, ударотривкий полістирол, АВС-пластики, полікарбонат, поліаміди, кополімери формальдегіду.

Вимоги до пластмас, які переробляють екструзією з наступним роздувом

Для виготовлення порожнистих виробів найчастіше використовують поліолефіни (поліетилен низької й високої густини, поліпропілен). Рідше застосовують непластифікований і пластифікований полівінілхлорид, ударотривкий полістирол, АВС-пластики, полікарбонати, поліаміди, кополімери формальдегіду тощо.

На процес екструзії з роздувом найбільше впливають питома густина та показник текучості розтопу полімеру. Збільшення густини призводить до зростання жорсткості виробів, зменшення проникності для газів і рідин. Але, для виробів на основі матеріалу з підвищеною густиною, одночасно знижується ударна стійкість.

Зі збільшенням показника текучості розтопу покращується глянцевість виробів, але знижується ударна стійкість, відносно подовження при розтягу й опір до розтріскування.

Підвищені вимоги до в'язкості екструдованого розтопу ставляться в зв'язку зі специфікою процесу формування.

Враховуючи те, що трубчаста заготовка екструдується з головки вниз у повітря, в'язкість повинна забезпечити її стійкість, тобто щоб заготовка не розірвалась під впливом власної ваги і не видовжувалась. Для забезпечення цієї умови виведено емпіричну залежність в'язкості від геометрії заготовки та швидкості екструзії:

$$\mu = \frac{1555 \cdot L^2 \cdot \rho}{V_e},$$

де: μ – ефективна в'язкість розтопу; L – довжина заготовки, см; ρ – густина розтопу, г/см³;

V_e – швидкість руху трубчастої заготовки на виході з екструзійної головки, см/сек.

Хоча ця залежність не враховує діаметру і товщини рукава, однак з цього рівняння виникає, що полімер з вищою густиною повинен мати більшу в'язкість для того, щоб його можна було екструдувати із такою ж швидкістю, як і матеріал з низькою густиною. І

навпаки, чим нижча в'язкість, тим повинна бути вища швидкість екструзії для формування заготовки цієї ж довжини. У цілому можна стверджувати, що переробку матеріалу слід вести тоді, коли його ефективна в'язкість більша за розрахованувеличину.

Крім величини в'язкості до матеріалу, який переробляється екструзією з роздувом рукава ставляться й інші вимоги. Це також наявність достатньо широкого інтервалу в'язкотекучого стану (щоб зберігалась здатність до роздування), високий ступінь роздуву, здатність до зварювання під тиском і утворення міцного зварного шва.

Чим вищий ступінь кристалічності полімеру, тим прозорість виробів у більшій мірі залежить від режиму охолодження.

Технологічний процес виготовлення порожнистих виробів методом екструзійного видування

Для виробництва порожнистих виробів можна використовувати різноманітні способи формування з роздувом: екструзія трубчастої заготовки та її роздув стисненим повітрям; формування заготовки в литтєвій формі методом лиття під тиском і наступний роздув її в видувній формі; екструзія трубчастої заготовки і відливка горловини виробу, сполучення горловини із заготовкою та її роздув; нагрів раніше виготовленої екструзією трубчастої заготовки та її роздув; зварювання трубчастої заготовки з листа з наступним нагріванням і роздувом.

Найбільше поширення здобув спосіб виготовлення порожнистих виробів роздувом трубчастих екструзійних заготовок.

Технологічна схема виробництва об'ємних виробів методом екструзії з наступним роздувом складається з таких операцій: приймання сировини в контейнерах (цистернах, мішках) та транспортування її на склад; зберігання сировини; розтарювання сировини; вхідний контроль; підготовка сировини до переробки; транспортування сировини з ділянки підготовки і подавання її до бункера екструдера; формування трубчастої заготовки (топлення полімеру, гомогенізація, формування трубчастої заготовки методом вільної екструзії в повітря); підвід і змикання форми для роздуву з одночасним відтинанням труби, або відтинання труби і перенесення до приймально-роздувного пристрою; роздув у формі, витримка на охолодження, розмикання форми і виймання готового виробу; механічна обробка виробів (відтинання надлишку матеріалу на зварному шві і його зачистка); контроль якості готової продукції; пакування виробів; транспортування продукції до складу; переробка технологічних відходів – браковані вироби та відтяти залишки ґрату(переливки).

Стадія формування виробів. Для виготовлення порожнистих виробів використовуються агрегати для екструзії з наступним роздувом. Їх основні характеристики подані в табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Технічні характеристики агрегатів для одержання порожнистих виробів методом екструзії з роздувом

Вид агрегату	Діаметр шнека, мм	Відношення L/D	Об'єм виробу, л	Габарити агрегату, м
АВ-ЗВ	63	17	до 3	1,9×1,7×3,0
„Ходос” тип 0441/Р	60	20	до 6	1,9×0,8×2,2
АВГК-60	63	25	до 60	3,9×3,8×4,3
АВГК-250	90	25	до 250	5,8×5,8×5,1

Головка формує з розтопу трубчасту заготовку, яка має однорідну товщину за висотою і периметром (або ж певний характер її зміни).

Приймально-роздувний пристрій складається з декількох механізмів: ножа для відрізання ділянки трубчастої заготовки, що підлягає формуванню; механізму транспортування заготовки від головки до форми; механізму запирання форми; механізму роздуву заготовки; механізму видалення переливки; механізму виймання виробу.

У випадку роздуву через ніпель трубчаста заготовка наче надягається на нього. При змиканні півформ вона обіймає ніпель, утворюючи горловину виробу. Через ніпель подається повітря. Після охолодження ніпель відводиться, а виріб дістають з форми.

Роздувом через дорн і ніпель можна формувати вироби з отворами (флакони, бутилі).

При роздуві за допомогою порожнистої голки, вона після змикання форми вводиться через отвір, проколює заготовку, і повітря подається через неї. Після роздуву голка відводиться, форма розмикається, а виріб вилучається з неї. Прокол після голки заварюється полімером.

До трубчастої заготовки підводяться півформи в розімкнутому стані так, щоб вона розміщувалась симетрично до формувальних поверхонь. У момент змикання форми частина заготовки, яка виступає за габарити формувальної порожнини, зацімлюється прес-кантами по всьому периметру виробу. Під дією зусилля змикання відбувається перетискання розтопу, заготовка зварюється у вигляді замкненої порожнини, а надлишок матеріалу обрізається за контуром формувального гнізда. У момент змикання форми трубчаста заготовка відтинається від формувальної головки за допомогою ножиць або розігрітої ніхромової стрічки.

Зусилля змикання форми:

$$N=1,2 \cdot p \cdot F_{\partial} \cdot n, \quad (4.30)$$

де: p – тиск повітря; F_{∂} – площа перетину виробу, n – гніздність.

Після змикання форми зразу ж починається формування виробу за допомогою стисненого повітря, що подається у форму способами, які наведені раніше.

Тиск повітря залежить від виду полімеру, що перероблюється, товщини стінок та розмірів виробу. Він впливає на швидкість охолодження виробу і якість його поверхні. Зростання тиску скорочує тривалість охолодження і покращує зовнішній вигляд виробу, збільшує міцність зварних швів. Найчастіше тиск роздуву складає $0,15 \div 0,5$ МПа.

Відношення діаметра виробу до діаметра заготовки називається коефіцієнтом роздуву. Він повинен бути в межах $2 \div 3,5$. При його зростанні підвищується різнотовщинність виробу за периметром. Швидкість роздуву впливає на усадку і зовнішній вигляд виробу. Збільшення швидкості роздуву зменшує усадку матеріалу і покращує якість поверхні виробу.

Процес охолодження виробу починається після притискання заготовки, яка роздувається, до стінок форми.

Час охолодження залежить від товщини стінок виробу, температури розтопу й форми, природи матеріалу. Залежно від розмірів і конфігурації виробу, природи полімерного матеріалу температура форми знаходиться в межах $20 \div 60$ °С. Збільшення температури форми покращує якість поверхні, підвищує міцність зварних швів, зменшує жолоблення й усадку виробів, але подовжує тривалість процесу охолодження. Системи охолодження, що використовуються, можна розподілити на зовнішні (охолодження стінок форми за допомогою різноманітних холодоагентів – води, розчинів солей, сумішей води з етиленгліколем) і внутрішні (внутрішнє охолодження виробу за допомогою холодного повітря, його суміші з водою; вуглекислого газу; рідкого азоту тощо).

Стадія охолодження – найтриваліший процес, тому вона є лімітуючою стадією і впливає на продуктивність виробництва.

З метою інтенсифікації цієї стадії для охолодження використовують двосторонній спосіб з подаванням розсолів у сорочку форми і переохолодженого (до -50°C) повітря чи зріджених газів у середину виробу. Використання для охолодження зрідженого азоту скорочує тривалість стадії і підвищує якість виробу – зростає стійкість його до розтріскування.

Витримку на охолодження проводять протягом часу, при якому температура стінки виробу досягне значення $T_{\theta} \leq T_c$ для аморфних полімерів і $T_{\theta} \leq T_{\text{мартенсу}}$ для кристалічних.

Час може бути розрахований із залежності:

$$\tau_{охол} = \frac{9,2 \cdot \delta^2}{\pi^2 \cdot a} \cdot \lg \left(\frac{4}{\pi} \cdot \frac{T_p - T_{охол}}{T_{\epsilon} - T_{охол}} \right)$$

9,2

де: T_p , $T_{охол}$ – відповідно температури розтопу й стінки форми; $T_{охол} = T_{\epsilon} - 20^{\circ}\text{C}$;

T_{ϵ} – температура виробу; a – коефіцієнт теплопровідності матеріалу, м/с.

Форма розкривається за допомогою вузла змикання - розмикання. Перед розкриттям форми з горловини виробу виймається ніпель, а при автоматичному режимі одночасно відриваються припливи. Вироби з розкритої форми випадають під дією власної ваги. Іноді їх дістають за допомогою стисненого повітря або виштовхувачів.

Температурний режим екструзування заготовки встановлюється залежно від природи полімеру, який перероблюється, від конструктивних особливостей обладнання і формувального інструмента, а також від конфігурації, розмірів і товщини стінки виробу (табл. 4.7).

Таблиця 4.7

Температурні режими формування заготовок для одержання порожнистих виробів з поліолефінів

Полімер	Температура циліндра за зонами, °С				Температура головки за зонами, °С		Тиск повітря, МПа	Місткість виробів, дм ³
	1	2	3	4	1/2			
Поліетилен низької густини	140	140	150	150	165/165		0,20 ÷ 0,25	0,5 ÷ 5,0
	120	125	130	130	130/135		0,15 ÷ 0,20	0,05 ÷ 0,5
Поліетилен високої густини	150	160	170	180	180/185		0,35 ÷ 0,40	30 ÷ 200
	140	155	165	170	170/170		0,20 ÷ 0,30	0,2 ÷ 3,0
Поліпропілен	190	200	215	215	225/235		0,30 ÷ 0,35	10 ÷ 50
	180	190	200	200	210/215		0,20 ÷ 0,30	1 ÷ 2

Підвищення температури екструзії добре впливає на зовнішній вигляд і якість поверхні виробів (покращується поверхневий глянець, знижується шорсткість), але при цьому зростає різновтовщинність стінок внаслідок витягування заготовки і подовжується цикл формування за рахунок зростання часу охолодження виробу. Перегрів також може викликати послаблення зварного шва за рахунок термоокисної деструкції матеріалу.

Знижена температура формування може бути причиною неміцного зварного шва, великої усадки й перевищеної товщини стінок виробів.

Швидкість екструзування заготовки впливає на масу і товщину стінок виробу, чистоту внутрішньої поверхні, різновтовщинність виробів і продуктивність процесу.

Збільшення швидкості екструзування заготовки призводить до збільшення товщини стінок, зниження різновтовщинності й підвищення продуктивності процесу. Але надто велика швидкість може призвести до підвищення шорсткості заготовки, утворення місцевих потоншень стінок виробу по лінії злиття потоків, а також появи на поверхні виробу частинок нерозтопленого матеріалу.

Механічна обробка виробів. На сучасних агрегатах суміщаються роздув, механічна обробка, кольоровий друк. Подрібнені і гранульовані відходи змішують з первинною сировиною в об'ємі до 30 % та повертають в цикл виготовлення виробів.

При формуванні на неавтоматизованих агрегатах механічну обробку ведуть окремо з використанням механізованих ножових чи фрезерних пристроїв.

Пакування порожнистих виробів. Пакування можна здійснювати централізовано (після дільниці контролю) і децентралізовано (біля кожного екструзійного агрегату). Вироби,

які мають об'єм $1 \div 3$ л, пакують насипом в м'які контейнери чи мішки, з об'ємом до 9 л – поштучно з формуванням пакета. Пакування виробів, які мають об'єм понад 90 л, ведеться тільки поштучно.

У випадку використання схеми, за якою відбувається заповнення ємностей рідинами, пакування доцільно проводити з використанням спеціальної касетної тари.

Переробка відходів

При виготовленні виробів з термопластів методом екструзії з роздувом утворюються зворотні і незворотні відходи. При використанні поліолефінів останні складають 1 – 2 % (втрати у вигляді газоподібних виділень, злитків при відпрацюванні режиму). Зворотні відходи (до 35 %) після дроблення, очищення і гранулювання використовують як добавку до вихідної сировини у кількості до 30 %.

Вплив технологічних параметрів одержання і роздуву трубчастої заготовки на якість порожнистих виробів

Якість замкнутих об'ємних виробів значно залежить від параметрів трубчастої заготовки (швидкості її подавання, товщини, ступеня витяжки й ефекту „розбухання”).

Заготовка, яка виходить з формувального каналу, має малу штивність, а тому витягується під дією власної ваги, що призводить до одержання різнотовщинних виробів. Для усунення цього недоліку необхідно визначити оптимальну швидкість екструзії заготовки з урахуванням її довжини, а також реологічних і теплофізичних властивостей матеріалу, який переробляється. Так, чим більші час витискання заготовки і її маса при малій в'язкості розтопу, тим більше витягується заготовка, що викликає різнотовщинність виробу (найтонша вгорі, найтовстіша – у нижній частині виробу).

Знаючи розміри виробу (зовнішній діаметр $D_{зв}$, товщину стінки S_0 і довжину L_0), можна знайти розміри трубчастої заготовки.

Для визначення довжини заготовки L_3 необхідно збільшити довжину виробу на 15 %, враховуючи оформлення його дна:

$$L_3 = 1,15 \cdot L_0, \quad (4.32)$$

Задаючись коефіцієнтом роздуву ε_p (відношення зовнішнього розміру виробу до зовнішнього діаметра заготовки $D_{зз}$), можна знайти зовнішній діаметр заготовки:

$$D_{зз} = \frac{D_{зв}}{\varepsilon_p},$$

Товщину стінки заготовки можна обчислити за формулою:

$$S_3 = 1,2 \cdot \frac{D_{зв} - \sqrt{D_{зв}^2 - 4 \cdot \varepsilon_p^2 \cdot D_{зв} \cdot S_0 + 4 \cdot \varepsilon_p^2 \cdot S_0^2}}{2 \cdot \varepsilon_p}, \quad (4.34)$$

А різнотовщинність виробу розраховують з виразу:

$$\Delta \delta_s = \frac{h \cdot K_\delta - \delta_0}{\varepsilon_p},$$

де: h

– висота щілини головки; δ_0 – товщина стінки заготовки; K_δ – коефіцієнт витяжки при роздуві.

Для зменшення витягування заготовки під дією власної ваги і зниження різнотовщинності її екструзію проводять при можливій мінімально низькій температурі розтопу і високій лінійній швидкості екструзії. Мінімально можливу швидкість екструзії визначають за формулою:

$$v_e = \frac{1}{1 - [\Delta]} \cdot \frac{\rho_t \cdot L_3^2}{24 \cdot \mu_n}$$

де: v_e – лінійна швидкість екструзійної заготовки, м/с; ρ_t – питома густина розтопу при температурі екструзії, Н/м; μ_n – найбільша (ньютонівська) в'язкість розтопу при зсуві (для ПЕНГ і ПЕВГ з показником текучості розтопу близько 2 г/10 хв вона складає відповідно $1,2 \cdot 10^5$ і $0,4 \cdot 10^6$, Па·с); L_z – необхідна довжина заготовки, м; $[\Delta]$ – допустима різнотовщинність заготовки по висоті виробу ($0,95 \div 0,98$).

Розрахувавши швидкість екструзії і ступінь допустимої різнотовщинності, можна визначити необхідну продуктивність екструзійного агрегату:

$$Q = \pi \cdot \rho \cdot V_e \cdot m \cdot (R_m^2 - R_D^2)$$

$$D_m = D_{ze} / K_{R_{cp}} \cdot \varepsilon_{cp}; \quad h = \delta_B \cdot \varepsilon_p / K_\delta, \quad (4.37)$$

де: R_m і R_D – радіуси мундштука і дорна головки.

А зовнішній діаметр щілини головки і її висота відповідно будуть рівні:

Вплив “розбухання” заготовки на якість порожнистих виробів. У процесі екструзії в потоці розтопу виникають і продовжують діяти після виходу з щілини формувального інструмента напруження, які перпендикулярні до поверхні зсуву. Це і призводить до “розбухання” екструдату (ефект Баруса або „явище еластичного відновлення”), що впливає на розміри та форму порожнистого виробу. Ефект Баруса полягає в збільшенні товщини й діаметру трубчастой заготовки і його необхідно враховувати розраховуючи розміривиробу.

На “розбухання” заготовки впливають декілька факторів: релаксація напружень в екструзійній головці і на виході з неї, перерозподіл швидкості в потоці розтопу. При переміщенні розтопу в каналі головки поперечний градієнт швидкості призводить до орієнтації макромолекул у напрямку потоку, а після виходу з екструзійної головки відбувається їх дезорієнтація, що також є причиною деформації заготовки. Вирівнювання профілю швидкостей в потоці після виходу розтопу із щілини формувального інструмента також призводить до деякого збільшення перетину заготовки незалежно від відносної довжини цього інструмента. Залежно від температури розтопу й властивостей матеріалу, який переробляється, може мати переважний вплив той, чи інший процес.

З підвищенням швидкості екструзії “розбухання” зростає, але при швидкості зсуву

Різнотовщинність виробів

Різнотовщинність роздувних виробів круглого перетину за висотою досягає 30 - 40 %, що впливає на експлуатаційні характеристики виробів (зменшується механічна міцність, стійкість до розтріскування тощо) і на економічні показники процесу формування.

Для зменшення впливу різнотовщинності на міцність порожнистих виробів збільшують товщину стінки заготовки, що призводить до зростання витрат матеріалу і підвищення собівартості виробу (до 70 - 80 % собівартості порожнистих виробів припадає на вартість сировини). Збільшення товщини стінки виробу вимагає збільшення часу охолодження його у формі, що призводить до зростання тривалості виробничого циклу, зниження продуктивності.

Для одержання рівнотовщинного виробу заготовка повинна мати різну по висоті товщину стінки, що враховує конфігурацію виробу.

Можливі два способи регулювання товщини стінки заготовки в процесі екструзії. Перший спосіб – програмована зміна тиску в матеріальному циліндрі екструдера. Зміна товщини стінки заготовки досягається в цьому випадку за рахунок нерівномірності розбухання екструдату на виході з головки.

Більшого поширення здобув другий спосіб регулювання товщини стінки заготовки – за рахунок зміни в процесі екструзії висоти формувальної щілини внаслідок відносного зміщення конічних дорну й мундштука за певною програмою. Найпростішим варіантом цього способу є рівномірне переміщення дорну чи мундштука з одного крайнього положення в інше, а потім повернення їх у вихідне положення. При цьому товщина заготовки по висоті спочатку зростає, а потім зменшується.

Для усунення вказаного недоліку необхідний перерозподіл матеріалу за перерізом заготовки. Це досягають зміною конфігурації мундштука й дорну. Найбільш доцільно при

виробництві об'ємних нециліндричних за перетином виробів мундштук виконувати еліптичним, а дорн – циліндричним (рис. 4.35).

Усадка виробів

Головною причиною усадки порожнистих виробів є відновлення пружних деформацій. Якщо трубчаста заготовка попередньо не витягувалась, то найбільша усадка спостерігається по діаметру.

Усадка термопласту при одержанні порожнистих виробів залежить від конфігурації і розмірів виробу, температури форми і коефіцієнта роздування. Вона складає від 1,5 до 5 %. Зі збільшенням питомої густини перероблюваного полімеру усадка зростає, що є наслідком високої кристалічності матеріалу.

Зростання ступеня роздування заготовки призводить до росту залишкових напружень і збільшення усадки. Для одержання порожнистих виробів з однаковою усадкою в поздовжньому і поперечному напрямках коефіцієнт роздування і ступінь витяжки в цих напрямках повинні бути рівними.

Якість поверхні виробу

Для одержання виробів з найкращим товарним виглядом необхідні умови, які збільшують тривалість циклу виробництва. Це призводить до зниження продуктивності, що не завжди доцільно.

Одним з важливих технологічних факторів, які впливають на глянець порожнистих виробів, є температура переробки полімеру. Відомо, що вироби, які одержані при високоякісному литті під тиском, мають за “блиском” їх зовнішньої поверхні 1-й клас, а вироби з матовою поверхнею – 6-й клас. Об'ємні вироби виготовляють в основному за 3-м класом. Підвищення температури переробки поліетилену на 40 - 50 °C покращує блиск виробів на 1,5 класу.

Крім того, на якість поверхні впливає температура форми. З підвищенням температури форми покращується глянець виробів. На рис. 4.36. подана залежність, яка характеризує вплив коефіцієнта роздуву і температури розтопу на блиск виробу.

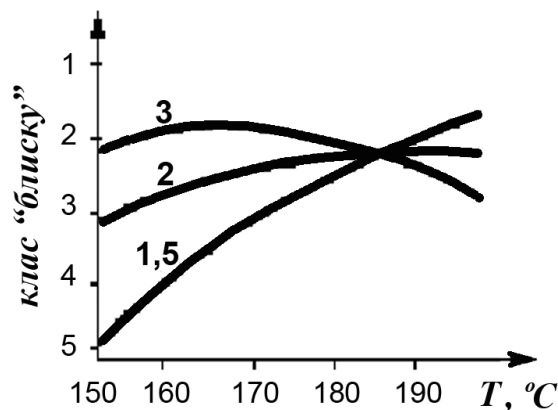


Рис.4.16 Залежність класу “блиску” порожнистих виробів від коефіцієнта роздуву (цифри біля кривих) і температури розтопу

Блиск виробу залежить також від питомої густини полімеру. Глянець виробів з полімерів високої питомої густини значно менший, ніж з матеріалів низької питомої густини.

Шорстка поверхня не придатна для нанесення друкарських написів і знижує міцність виробів внаслідок концентрації напружень. Шорсткість поверхні виникає у випадку, коли температура формувального інструмента нижча, ніж температура розтопу.

Шорсткість (смуги на поверхні) утворюється як на зовнішній поверхні виробу (сліди від мундштука, напрямом яких збігається з напрямком видування заготовки), так і на внутрішній поверхні виробу (сліди від дорну, які можуть бути напрямлені як вздовж, так і впоперек напрямку видування заготовки).

Поздовжні смуги на заготовці можна зменшити за рахунок збільшення швидкості

роздування і тиску повітря, який подається на роздування трубчастої заготовки. Якість поверхні виробів підвищується при збільшенні тиску на величину до 0,5 - 1 МПа залежно від товщини стінки заготовки. Подальше збільшення тиску практично не впливає на якість поверхні виробів.

На якість поверхні виробу негативно впливає волога, яка може бути в повітрі, яке подається на роздув. Тому на комунікаціях повітряної системи необхідно встановлювати різноманітні пристрої для осушування повітря – теплообмінники, конденсатори, сифони, що дозволяє видалити понад 90 % вологи.

Якість поверхні виробів може погіршуватися через недостатньо ефективну роботу системи видалення повітря з простору між заготовкою і порожниною форми. Для усунення цього недоліку площини змикання півформ обробляють піскоструминним методом. Крім того, площини змикання форм фрезерують на глибину 0,8 - 1,2 мм або передбачають вентиляційні канали. А в глухих кутах форм свердлять отвори, які мають діаметр 0,6 - 1,2 мм, але не більше половини товщини стінки виробу.

Види браку при одержанні порожнистих виробів екструзією з роздувом, їх причини та шляхи усунення

У процесі виготовлення виробів методом екструзії з роздувом може виникати брак, який викликаний порушенням технологічного режиму. Найбільш поширені види браку, їх причини і способи усунення подані в таблиці 4.8.

3.2.2. Технологія формування методом литтєвого видування

Метод заснований на формуванні порожнинних об'ємних виробів з термопластів за допомогою видування у формі полімерної заготовки, попередньо одержаної литтям під тиском. Звичайно, габарити виробу, одержаного за допомогою цього способу, безпосередньо залежать від габаритів та енергосилових параметрів литтєвої машини, на якій відливається полімерна заготовка. Вироби характеризуються підвищеною точністю розмірів, вищою, ніж вироби при екструзійному видуванні, міцністю і, що найголовніше, відзначаються малою різнотовщинністю стінки.

На відміну від екструзійного видування для литтєвого видування використовується широкий асортимент термопластів без особливих вимог до реологічних властивостей. Вироби можуть виготовлятися як з одного матеріалу, так і багат шарові: (наприклад, тришарові: ПЕТ/ПА 6/ПЕТ або ж, навіть, п'ятишарові – ПБТ/ПА 6/ПЕТ/ПА 6/ПБТ), які крім міцності мають підвищену затримуючу здатність до дифузії CO₂.

Підвищена міцність виробів (в основному тонкостінних) забезпечується двоосною орієнтацією полімеру під час роздування.

Отже весь процес формування може бути розділений на дві основні стадії: стадія лиття з одержанням заготовки (преформа) і стадія роздування преформи зостаточним

формуванням виробу. Залежно від того чи ці стадії реалізуються сумісно чи окремо існує дві різновидності методу литтєвого видування.

Перша різновидність полягає у сумісному проведенні – лиття під тиском (виготовлення заготовки) і роздування здійснюється безпосередньо на одній литтєвій машині. Для цього на ній встановлюють обертовий пристрій, на якому закріплені дві форми – литтєва і для видування (рис. 4.37).

Таблиця 4.8

Види браку виробів, які виготовляють методом екструзії з роздувом, їх причини та способи усунення

Вид браку	Причини браку	Способи усунення
Недостатня товщина стінки виробу	Висока температура розтопу. Низька швидкість витиснення заготовки	Знизити температуру за зонами. Підвищити швидкість екструзії заготовки

Різнотовщинність виробу	Нерівномірний тиск по перетину формувального інструмента(головки)	Відкалібрувати кільцевий отвір головки
Потовщення зварного шва виробу	Велика швидкість змикання півформ роздувної форми. Підвищений тиск повітря, яке подається на роздувзаготовки	Знизити тиск повітря
Незадовільна гомогенізація розтопу	Велика швидкість обертання шнека. Низька температура переробки	Знизити швидкість обертання шнека. Підвищити температуру за зонами циліндра й накопичувальним. Закрити подавання води на охолодження екструдера
Шорстка внутрішня поверхня	Велика швидкість видування заготовки	Знизити швидкість обертання шнека. Зменшити швидкість видування заготовки
Незадовільна зовнішня поверхня виробу	Низька температура розтопу. Низька температура форми. Низький тиск повітря для роздування	Підвищити температуру за зонами екструдера. Зменшити подавання води на охолодження форми. Збільшити тиск повітря, яке подається на роздування
При виході з формувального зазору заготовка прилипає до головки	Підвищена температура розтопу. Висока температура головки. Нагар на головці	Понизити температуру за зонами циліндра. Знизити температуру головки. Прочистити головку
Грат на бокових стінках виробу по лінії змикання форми	Підвищений тиск повітря при роздуванні. Нещільно змикаються півформи	Знизити тиск повітря, яке подається на роздув. Встановити правильно форму

Суть цього методу полягає в тому, що спочатку здійснюється цикл лиття у формі (1), пуансоном якої є перфорований сердечник, що формує внутрішню поверхню заготовки (рис. 4.38). У формі 4 в цей час формується виріб (рис. 4.37). Після упорскування чергової порції і відформування преформи стіл з формою 4 відсувається, форма розмикається і виріб видаляється. Після цього стержень 5 обертається на кут величиною \square рад (180 град), форма 4 замикається і починається роздування. Одночасно стіл переміщається до литтєвої форми 3, замикаючи її, і настає черговий процес упорскування, у той час як у формі 4 охолоджується відформований виріб. Слід зауважити, що товщина стінки преформи є завжди більшою ніж стінки виробу, яка зменшується внаслідок витяжки при роздуванні.

При реалізації цього процесу велику увагу приділяють забезпеченню необхідної температури преформи (заготовки). Зрозуміло, що здійснити глибоку витяжку полімеру можна тоді, коли він знаходиться у високоеластичному чи у в'язкотекучому стані (в області, близькій до температури текучості T_m). Наявність склоподібної оболонки перешкоджатиме витяжці і призводитиме до появи мікротріщин та великих внутрішніх напружень.

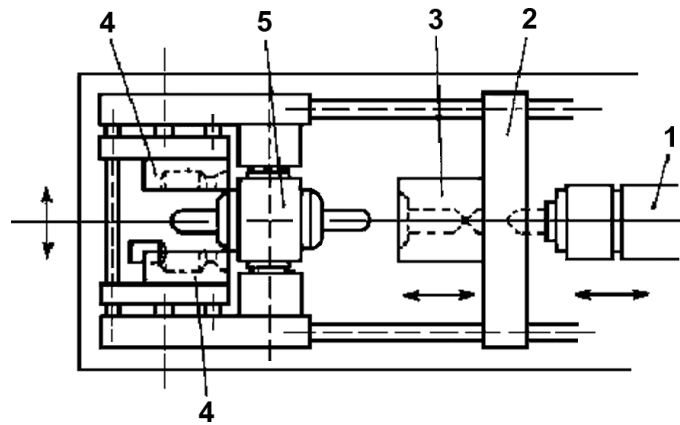


Рис. 4.17. Схема безпосереднього формування виробів методом литтєвого видування на одній машині з використанням двох форм і обертовим механізмом:

1 – пластикаційний циліндр; 2 – рухома плита машини; 3 – литтєва форма; 4 – розімкнута форма для роздування; 5 – обертовий механізм з сердечниками з перфорованого матеріалу

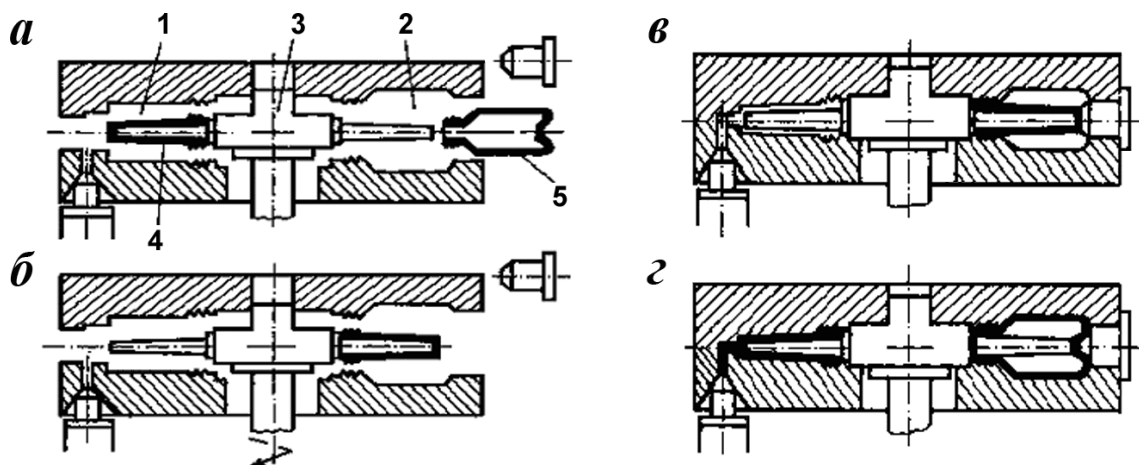


Рис. 4.18. Схема безпосереднього литтєвого видування на одній литтєвій машині з використанням суцільної спареної форми:

а) розмикання форми і знімання виробу; б) повертання вала на кут заготовки; в) змикання форми і стабілізація температури заготовки; г) роздування заготовки і формування чергової заготовки;

1 – литтєве гніздо; 2 – гніздо для роздування; 3 – вал обертовий з двома сердечниками; 4 – відлита заготовка; 5 – виріб

В деяких випадках для забезпечення потрібної механічної стійкості виробу за висотою (наприклад, для ПЕТ - пляшки) встановлюють різну температуру стінки за висотою заготовки, внаслідок чого відбувається не однакова за висотою витяжка і забезпечується як різний ступінь орієнтації, так і різна товщина.

Така можливість реалізується при двостадійному методі, розділеному в часі й топографічно на дві окремі стадії: лиття під тиском з наступним формуванням виробу з преформи на іншому, відділеному зовсім від литтєвої машини устаткуванні. При такому методі відчутно збільшується продуктивність процесу та розширюється асортимент виробів, які за формою і призначенням наближені до реального споживача.

Отже, суть цього методу полягає в тому, що на першій стадії на литтєвій машині

здійснюється повний цикл лиття з виготовленням преформи, яка є кінцевим виробом. Треба зауважити, що під час лиття виконується лише три операції – пластикація сировини, упорскування і витримка під тиском.

Одержані преформи після механічної обробки (відрізання впускного, в багатьох випадках центрального ливника) пакуються і відправляються до споживача.

На другій стадії здійснюється формування об'ємних виробів за допомогою роздування преформи на спеціальному, керованому за допомогою електронних пристроїв устаткуванні, яке забезпечує виконання послідовних операцій:

- нагрівання заготовки;
- змикання форми для роздування;
- попередня механічна витяжка;
- роздування заготовки та формування виробу;
- витримка на охолодження;
- розмикання форми та видалення виробу;
- пакування виробу.

Нагрівання заготовки здійснюється за допомогою інфрачервоних променів (або електричних елементів індукційного нагріву) на пристрої, який забезпечує диференційну температуру по висоті заготовки (наприклад, найвищу у верхній частині, а найнижчу – у нижній, але при умові, що найнижча температура забезпечує умову $T_c \leq T_{\phi} \leq T_m$).

Нагріта заготовка переміщується до столу формування, на якому знаходяться форми для роздування (кількість їх така, щоби не було перерви на цикл формування: замкнута форма відводиться для виконання наступної операції, а на її місце подається чергова розімкнута форма).

При формуванні виробів, коли ступінь витяжки $K_v \leq 1,5$, виконується попередня механічна витяжка (після змикання форми) за допомогою нагрітого металевого пуансону. Це забезпечує рівномірність витяжки і зменшує різновитчинність виробу за рахунок вирівнювання часу до моменту дотикання матеріалу, який розтягують до холодної стінки форми. Механічну витяжку заступає остаточне роздування, яке забезпечує остаточне формування виробу. Після роздування використовується лімітуюча за часом стадія витримки на охолодження. Охолодження здійснюється за рахунок контакту з холодною стінкою форми, яка з метою інтенсифікації процесу може охолоджуватись за допомогою переохолодженого розсолу.

Час витримки на охолодження розраховують, виходячи із закону конвективного теплообміну:

$$\tau_{\text{охол}} = \frac{\delta^2}{\pi^2 \cdot a} \cdot 2,3 \lg \frac{8 \cdot (t_{\phi} - t_M)}{\pi^2 \cdot (t_{cp} - t_M)}$$

де: t_{ϕ} , t_M – відповідно, температура формування і температура стінки форми; t_{cp} – середня температура за товщиною стінки (\square) виробу при розмиканні форми ($t_{cp} \approx t_{\phi} + 20^{\circ}\text{C}$), $t_{\phi} \leq t_{\text{склування}}$; α – коефіцієнт тепловіддачі від полімеру до стінки форми.

Інтенсифікація охолодження спостерігається також, коли для роздування використовують не повітря, а охолоджену рідину (напр., воду). Рідина, яка використовується для роздування може залишитись у виробі, якщо вона є споживчою, тобто яку потрібно щільно упакувати у відформованій ємності. Такою рідиною може виступати медичний засіб, який, наприклад, пакується в поліпропіленові пляшечки визначеного об'єму. При такому методі формування рідина слугує засобом для роздування, забезпечуючи при цьому стерилізацію.

Пакування виробів, зібраних у певній кількості, здійснюється на пакувальному пристрої, оснащеному засобами контролю кількості, обмотувальними і омічним зварним пристроями.

Для пакування використовують термозбіжну поліетиленову плівку. Упаковані вироби поступають на склад готової продукції. Коли ж формування виробів здійснюється на

виробничій дільниці з виробництва різних споживчих продуктів, які повинні заливатись у відформовані ємності, то лінія з формування без пакувального столу безпосередньо з'єднана з лінією розливу.

Переваги і недоліки литтєвого видування. До переваг слід віднести:

- висока точність розмірів виробів та якість їх поверхні;
- відсутність зварного шва й підвищена стійкість виробів до розтріскування;
- не потрібна механічна обробка кінцевих виробів;
- невелика різнотовщинність виробів;
- висока продуктивність процесу (при роздільному способі формування).

Недоліки методу:

- великі амортизаційні відрахування на оснащення (дорого вартісне оснащення);
- обмежений об'єм виробів (до 10 л);
- неможливість одержати вироби без горловини: розмір горловини визначається

розміром сердечника пуансона при литті.

Литтєве пневмовакуумформування

Суміщення лиття під тиском термопластів і термоформування об'ємних виробів з листа термопласту дозволяє використати для формування листову заготовку з неоднаковою товщиною в перероблюваній площині. При звичайному термоформуванні з листа неможливо рівномірно нагріти різнотовщинний лист. При литті під тиском можна забезпечити рівномірне охолодження розтопу, упорснутото у форму за рахунок відповідної конструкції форми і певного температурного режиму охолодження. Тому існує можливість об'єднати процес формування листової заготовки і виготовлення з неї об'ємного виробу методом термоформування, використовуючи одне устаткування, яке складається з литтєвої машини з формою на лист і формувальної приставки для термоформування. Внаслідок такого поєднання можна формувати вироби з листової заготовки, частково охолодженої після лиття до температури високоеластичного стану.

3.2.3 . Технологія ротаційного формування виробів

Метод ротаційного формування ґрунтується на оформлюванні внутрішньої поверхні виробу за рахунок відцентрованої сили, тобто полягає у рівномірному розподіленні сировини по поверхні форми при її обертанні у двох (вертикальній та горизонтальній) чи одній площинах. Таким методом виготовляють об'ємні, асиметричні порожнинні вироби об'ємом від 0,3 до 10 м³ і, навіть, як свідчать дані фірми Касіно (Італія), до 45 м³. Стінки виробів відзначаються рівнотовщинністю з малим ступенем напруженості, але не зовсім гладкою внутрішньою поверхнею.

Принцип ротаційного формування полягає у тому, що віддозовану порцію матеріалу завантажують у порожнисту металеву форму, виготовлену з листового металу, котру герметично замикають і за допомогою приводного механізму приводять у обертовий рух у двох взаємно-перпендикулярних площинах (рідше використовується обертання в одній площині) (рис. 4.19).

Форму, яка обертається, поміщають у нагрівний пристрій (піч, калорифер з гарячим повітрям чи полум'ям, інфрачервоний колектор), або ж подають теплоагент у нагрівну сорочку (при її наявності). Як теплоагент може бути використаний легкотопкий сполук лужних металів. При дії температури та обертання розтоп матеріалу щільно прилягає до внутрішніх стінок форми, змащених антиадгезивом, ущільнюється і формується виріб, конфігурація зовнішньої поверхні котрого відтворює конфігурацію поверхні форми. Після чого форма при обертанні охолоджується обдуванням повітрям або рідким холодоагентами, які можуть подаватись в зовнішню сорочку. Охолоджена до встановленої температури форма зупиняється, розмикається і виріб виймають. Він легко відстає за рахунок переважно однакової збіжності (усадки) – до середини (протилежно до напрямку дії відцентрової сили). Форма повинна мати малу масу, тому її виготовляють з легких металів, таких як алюміній та його стопи, рідше – з тонкої листової сталі.

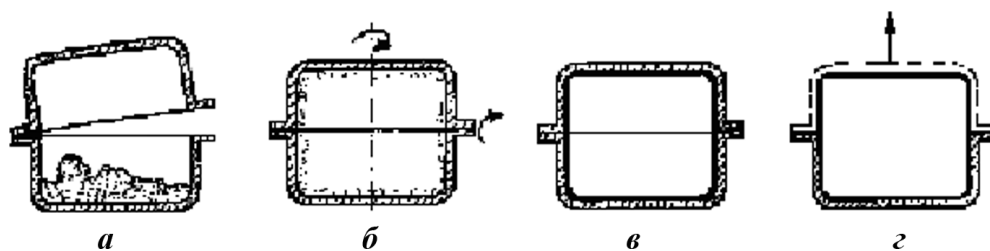


Рис. 4.19. Постадійна схема ротаційного формування

Установка для ротаційного формування може бути одногніздною або багатогніздною (коли на одному редукторі розміщено декілька форм) – це залежить від об'єму виробу й необхідної продуктивності. При багатогнізній установці її продуктивність може складати 500 виробів за годину.

Методом ротаційного формування можна виготовляти вироби із сировини одного типу

– моношарові вироби, а також – багатошарові, коли використовується різнотипна сировина (суміш полімерів, чи полімерів і олігомерів, які суттєво відрізняються значеннями температури текучості). При формуванні виробів із суміші полімерів потрібно пам'ятати, що вихідні полімери повинні мати близькі значення збіжності і температурного коефіцієнта розширення, а температура топлення одного не повинна перевищувати температуру деструкції другого. Треба зауважити, що деструктивні процеси при ротаційному формуванні можуть мати відчутний вплив тому, що процес формування відзначається великою тривалістю й, щоби зменшити час циклу, розтоплювання ведуть при температурах значно вищих, ніж температура текучості (топлення). Дуже висока температура стінки може спричинити приповерхневу деструкцію полімеру й призвести до погіршення якості виробу. Саме цим обумовлена потреба використання додаткових термостабілізаторів і, в багатьох випадках, заповнення порожнини форми інертним газом. Отже, переробка термопластів супроводжується лише фізичними процесами – топлення матеріалу, деформація і можлива орієнтація у напрямку дії сили, застигання (перехід у склоподібний стан) та збігання (усадка виробу). Хімічний процес деструкції – небажаний. При переробці реактопластів, олігомерів чи мономерів окрім фізичних процесів відбуваються і хімічні реакції затвердження чи полімеризації.

При охолодженні розтопу або ж затвердженого матеріалу спостерігається збігання (усадка), котра закономірно буде зростати зі збільшенням товщини стінки виробу. Усадку необхідно врахувати при розрахунку геометричних розмірів форми. Зменшити збігання виробу можна, збільшуючи оберти форми (високообертовий метод), але в цьому випадку в матеріалі розвивається значний тиск, який викликає орієнтацію полімеру в напрямку дії відцентрової сили, що призводить до анізотропії міцності виробів.

Як правило, швидкість обертання залежить від типу сировини і габаритів виробу і лежить в межах 150 - 1500 м/хв (наведена в табл. 4.9). Зі збільшенням габаритів швидкість зменшується. Швидкість обертання форм навколо горизонтальної осі визначають за формулою:

$$n = \frac{V_{\text{окр}}}{\pi \cdot D} \quad (4.42)$$

де $V_{\text{окр}}$ – окружна швидкість, яка залежить від типу сировини (табл. 4.9); D – внутрішній діаметр виробу, м.

При обертанні форми навколо вертикальної осі внутрішня поверхня приймає форму параболоїду обертання (рис. 4.42 б), тому товщина стінки цієї фігури у верхній і нижній частині відрізняється на величину $(d_{\text{в}} - d_{\text{н}})/2$ ($d_{\text{в}}$, $d_{\text{н}}$ – верхній і нижній діаметр). Отже

різновтовщинність буде залежати від швидкості обертання (n) і висоти виробу (H):

$$n = 600 \sqrt{\frac{H}{d_{\text{в}}^2 - d_{\text{н}}^2}}$$

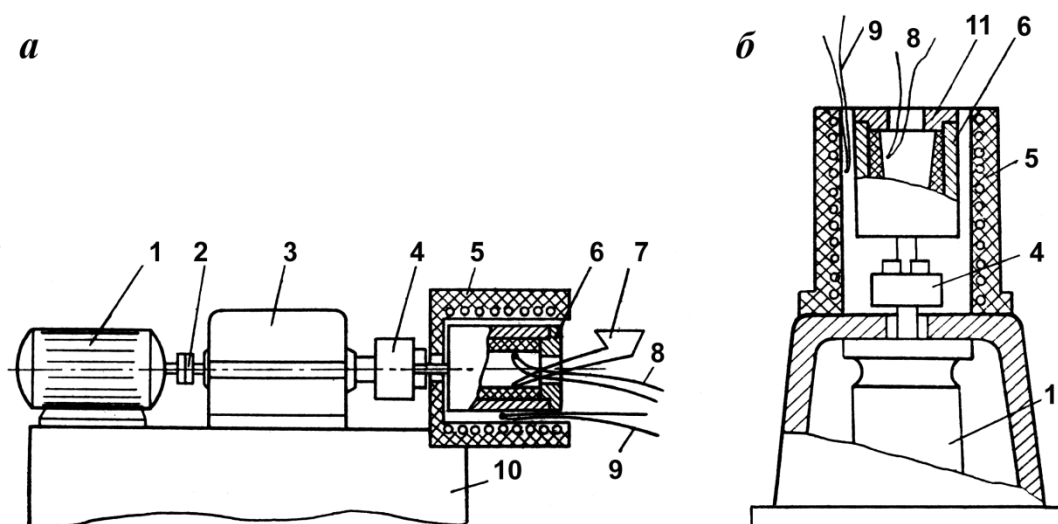


Рис. 4.19. Конструкція установки з горизонтальною (а) і вертикальною (б) осями обертання: 1 – двигун постійного струму; 2 – муфта; 3 – вузол підшипників; 4 – патрон; 5 – термокамера; 6 – форма; 7 – лоток для заливки компаунда; 8 – термopараконтрольна; 9 – термopара – датчик терморегулятора; 10 – станина установки; 11 – кришка форми

Загалом, швидкість обертання навколо вертикальної осі є меншою, ніж навколо горизонтальної (орієнтовні величини $n_{\text{верт}} = 2 - 5$ об/с, $n_{\text{гориз}} = 10 - 15$ об/с).

Окрім швидкості обертання форми режим ротаційного формування складають ще такі параметри: температура формування, час формування, температура холодоагенту й час охолодження.

Температура формування залежить від типу сировини і впливає на продуктивність процесу та якість виробу. При підвищенні температури зростає швидкість нагрівання форми та нагрівання сировини до в'язкотекучого стану при переробці термопластів. А при переробці реактопластів та мономерних композицій ця температура визначає швидкість реакції затвердження і впливає на швидкість нагрівання маси до температури високої активності. Орієнтовані значення температури приведені в таблиці 4.9.

Таблиця 4.9

Значення оптимальних швидкостей обертання форми навколо горизонтальної осі для різних матеріалів

Матеріал	Температура формування, °C	$V_{\text{окр}}$, м/хв
Капролон	170	600
АСТ – Т	20	600
Поліетилен	250	150
Поліамід	270	600
ЕД – 5, ПН – 1 (ненаповнені)	80 і 120	125 – 200
ЕД – 5, ПН – 1 (з волокнистим наповнювачем)	80 і 120	1500

Час формування залежить від типу сировини, температури форми, товщини стінки виробу, а при переробці реактопластів, олігомерів і мономерів – ще й від реакційної

здатності сировини.

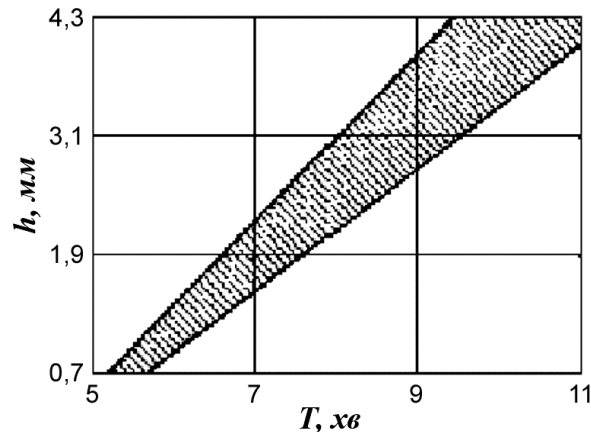


Рис. 4.20. Залежність товщини стінки (h) ємкості з ПЕНГ від часу (T) нагрівання під час ротаційного формування; нагрівання форми здійснюється в камері гарячим повітрям

Відчутний вплив на якість виробу й продуктивність процесу має температура і швидкість охолодження. Надто низька температура холодоагенту (швидке охолодження) може призвести до виникнення у виробі значної концентрації внутрішніх напружень через нерівномірність охолодження по товщині внаслідок низької теплопровідності полімерного матеріалу. Внутрішні напруження можуть викликати появу мікротріщин, розтріскування чи жолоблення виробу, тому охолодження ведуть повільно, щоби забезпечити максимально перебіг необхідних реакційних процесів у матеріалі. Отже, стадія охолодження найбільш тривала й одна з найвідповідальніших стадій процесу.

У цілому, технологічний процес ротаційного формування складається з наступних стадій:

- підготовка форми (зачищення, антиадгезивна обробка внутрішньої поверхні);
- підготовка сировини (можливе змішування, просіювання, сушіння, розчинення тощо);
- завантаження сировини у форму;
- замикання форми;
- запуск приводу обертання;
- нагрівання форми, що обертається, до повного топлення матеріалу чи полімеризації;
- охолодження рухомої форми;
- розмикання форми і знімання виробу;
- термовідпал виробу (термонормалізація) – здійснюється за вимогами технології.

Одноосьове відцентрове формування використовують для формування виробів обертової форми з термопластів чи реактопластів – труби, втулки тощо. Таким методом можуть бути виготовлені труби діаметром до 3 м і товщиною стінки до 40 мм з наповнених композицій, які містять до 45 % наповнювача (порошковий кварц, каолін чи дроблене волокно). При такому методі формуючий елемент може обертатись навколо горизонтальної осі з підвищеною кутовою швидкістю до 45 с^{-1} .

Переваги і можливості ротаційного формування:

- одержання малонапружених виробів великих об'ємів без повітряних включень у стінках;
- можливість формування багат шарових виробів з декількох матеріалів, які не змінюються;
- можливість модифікації і фарбування під час формування;
- можливість формування з мономерів (наприклад, з апролактаму);
- дешевизна методу – малі затрати енергії й низька вартість форми.

Недоліки методу:

- труднощі у встановленні стабільного і рівномірного температурного режиму формування (це важливо для кристалічних полімерів);
- довготривалий процес охолодження й, тому, невисока продуктивність процесу.

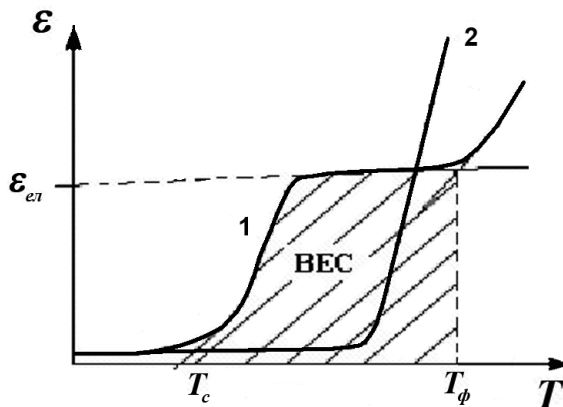
3.3. Технологія формування виробів з листових матеріалів. Термоформування

Метод термоформування об'єднує такі способи виготовлення виробів: пневмо-, вакуум-формування, штампування, вільне видування. В основу методу покладений один і той же спосіб переробки: полімерний лист з термопластичного полімеру, нагрітий до температури розм'якшення (до області високої сегментної рухливості: високоеластичний стан), витягують у формі за допомогою тиску повітря чи механічного зусилля пресу, або під дією розрідження. При цьому лист набуває необхідної конфігурації, притискаючись до поверхні форми й, охолоджуючись, фіксує цю конфігурацію.

Для формування використовують полімери, які мають явно виражену область високоеластичного стану. До таких полімерів, у першу чергу, належить більшість аморфних полімерів (рис. 4.44).

Висококристалічні полімери (наприклад, поліетилен терефталат) практично не перероблюються таким методом через відсутність високоеластичного стану й низьку в'язкість розтопу.

Методом термоформування виготовляють об'ємні вироби з відкритим вільним об'ємом різної конфігурації й, особливо, великогабаритні: ванни, панелі холодильників,



пакувальна тара з тонкими стінками, авіафурнітура тощо.

Рис. 4.21. Термомеханічні криві полімерів

1 – аморфний полімер; 2 – висококристалічний; ВЕС – область високоеластичного стану

Метод економічно вигідно застосовувати для виготовлення дрібносерійних партій виробів внаслідок дешевизни оснащення і малих енерговитрат при роботі на нескладному обладнанні.

3.3.1. Фізико-хімічні основи процесу

На відміну від лиття під тиском чи екструзії, при термоформуванні з листів відсутня течія розтопу під дією високого тиску з виникненням напружень зсуву. Формування здійснюється за рахунок витяжки листа у високоеластичному стані чи при температурі, яка незначно перевищує температуру текучості (T_m). У даному випадку діючими є нормальні напруження, які викликають великі деформації розтягу, що супроводжуються спрямленням макромолекул і їх орієнтацією в напрямку витяжки.

До хімічних процесів (до речі, небажаних) можна віднести деструктивні процеси, викликані в першу чергу нормальними напруженнями (механодеструкція), які, як відомо, зростають при пониженій температурі деформування, та термоокисну деструкцію, яка може виникнути при нагріванні листа.

Формування виробів з листових матеріалів включає нагрів заготовки з листового термопласту до температури, що відповідає високоеластичному стану полімеру (при переробці аморфних термопластів), чи до температури початку топлення кристалітів (при переробці частково кристалічних термопластів), закріпленні її в затискачах, що встановлені над формою, і формуванні у виріб за рахунок різниці тиску над вільною поверхнею заготовки і в порожнині, що утворена заготовкою й формувальною поверхнею форми (перепад тиску можна створити вакуумуванням порожнини форми, або ж створенням надлишкового тиску над заготовкою, – пневматичного, гідравлічного чи механічного).

Іноді формування виробів з листових термопластів здійснюють без попереднього підігрівання, або з незначним підігрівом (на 20 - 40 °С нижче температури склування). Цей метод виготовлення виробів називається холодним формуванням. Для формування виробів використовують механічне витягування; процес відбувається з високою швидкістю. При цьому за рахунок перетворення механічної енергії в теплову відбувається частковий розігрів заготовки, котра формується. Такий метод не може використовуватися для одержання виробів з крихких полімерів.

Термоформування – метод формування виробів з листових термопластів з попереднім підігрівом. Він одержав більше поширення в промисловості, ніж холодне формування.

Формування виробів з листових термопластів супроводжується орієнтацією полімеру. При деформації в ньому виникають залишкові напруження, що обумовлені зворотністю високоеластичної деформації. Орієнтований полімерний матеріал поводить себе, як жорстка нерівноважна система, яка намагається скоротитися.

Крім орієнтаційних напружень, термічні напруження, які виникають при охолодженні матеріалу, а також напруження від зовнішнього механічного впливу можуть бути розтягуючими. Ці напруження виникають практично у всіх виробках, які одержують методом вакуум-формування, і призводять до розтріскування виробів.

Найбільш важливою властивістю листового термопластичного матеріалу, який придатний для термоформування, є його здатність до значного подовження без розриву. Ця властивість залежить від температури.

Методом термоформування можна одержати виріб з листа, перевіривши матеріал зі склоподібного у високоеластичний стан. Для кожного полімеру існує оптимальний температурний інтервал термоформування. Наприклад, для полістиролу мінімальна (T_{min}) і максимально допустима (T_{max}) температури формування визначаються за формулами:

$$T_{min} = T_c + 20^\circ\text{C}, \quad T_{max} = T_m - 5^\circ\text{C}, \quad (4.46)$$

3.3.2. Вимоги до матеріалів та заготовки

Для термоформування використовують полімери, для яких властива широка область ВЕС достатньо великою η_{el} (див. рис. 4.36, крива 1) або пологі залежності в'язкості розтопу від температури при низькій текучості останнього. Вузкий інтервал ВЕС викликає труднощі при формуванні внаслідок необхідності дотримання точного температурного режиму нагріву листа, при цьому зростає ймовірність браку через високу можливість фіксації внутрішніх напружень від малого температурного запасу руху макромолекул і швидкого затвердіння полімеру. Малий температурний запас запобігає протіканню релаксації нормальних напружень, а також може спостерігатись утворення мікротріщин у цих місцях.

Крім того, до листових заготовок ставляться такі вимоги:

1. лист повинен бути однорідним в всьому об'ємі;
2. різнотовщинність листових заготовок не повинна перевищувати 10 % по відношенню до номінальної;
3. інтервал температур формування має бути досить широким;
4. матеріал у нагрітому стані повинен бути високоеластичним і характеризуватися великим значенням деформації (для глибокої витяжки);
5. в'язкість розтопу матеріалів має забезпечувати можливість нагрівання заготовки в закріпленій рамі без провисання;

6. термічна усадка листа повинна бути мінімальною й не перевищувати 5%;
7. матеріал повинен забезпечити формостійкість виробу під час експлуатації.

До найбільш вживаних вихідних матеріалів належать полімери: полістирол, ко-полімер стиролу з акрилонітрилом або каучуком (ударотривкий ПС), АБС-пластики, ПВХ (непластифікований і пластикат), поліметилметакрилат і його кополімери та гомологи, поліетилен високої густини, поліпропілен, полікарбонати, пентапласт, пінолисти з ПС, АБС, ПВХ.

Закономірності технології термоформування розглянемо на прикладі пневмоформування, як найбільш поширеному.

3.3.3. Характерні особливості технології пневмоформування

Залежно від виду формування і використовуваного оснащення технологічний процес пневмоформування може дещо видозмінюватись, але основні стадії його зберігаються (рис.4.45):

1. Підготовка листової заготовки (вирубка за розмірами, зачищення поверхні);
2. Закріплення листової заготовки в рамі;
3. Нагрівання листа;
4. Попередня витяжка нагрітим пуансоном (штоком) (може не здійснюватись);
5. Формування виробу (стисненням повітрям чи з допомогою розрідження);
6. Витримка на охолодження;
7. Знімання рами з півфабрикатом, витинання й зняття виробу.

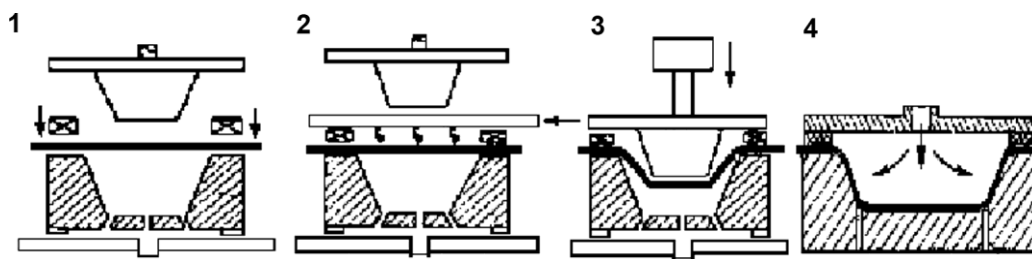


Рис. 4.22. Схема технологічного процесу пневмоформування

Закріплення заготовки в рамі здійснюється переважно автоматично при допомозі ексцентрикових чи кулачкових затискачів. Зусилля притискання повинне забезпечити надійне утримування листа при витяжці з напруженням σ_T :

(4.57)

Формування виробу відбувається внаслідок витяжки листа під дією тиску повітря (пневмоформування), розрідження (вакуум-формування) чи зусилля пресу (штампування) і притискання його до поверхні форми потрібної конфігурації.

При формуванні важливою характеристикою є швидкість витяжки. Вона повинна бути такою, щоб ланки макромолекул (сегменти) при деформації перегруповувались, але не руйнувались. Максимальна швидкість досягається при певній температурі T_{\square} , при якій забезпечується мінімальна різнотовщинність і відчутна орієнтація макромолекул. При зменшенні швидкості формування знижується орієнтація, оскільки відбувається часткова релаксація орієнтаційних напружень. Швидкість витяжки визначається тиском формування, який у свою чергу залежить від багатьох факторів. Зниження температури листа, ускладнення форми виробу і збільшення глибини (висоти) виробу призводить до зростання тиску формування.

Швидкість витяжки, як правило, знаходиться в межах 150 - 200 мм/с. Тоді час (тривалість) формування визначається за формулою:

Коефіцієнт витяжки впливає на орієнтацію макромолекул (прямо пропорційно) і міцність виробу (рис. 4.22).

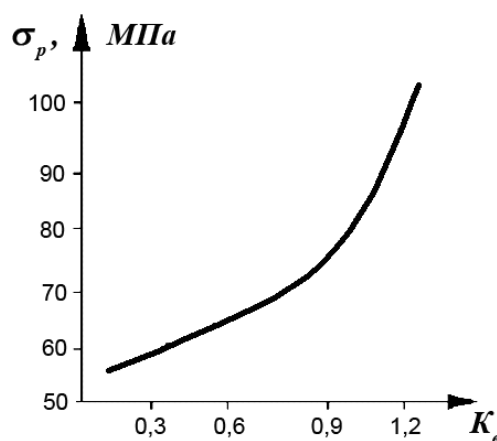


Рис. 4.22. Залежність розривного напруження УПС від K_ϵ

Попередню витяжку проводять при формуванні виробів великої глибини з метою зменшення різнотовщинності; операція витяжки здійснюється нагрітим пуансоном без дотикання листа до стінок холодної форми.

Товщина виробу по висоті змінюється залежно від методу формування й наведена на графіку (рис. 4.48), (коли $H_{\text{виробу}}/B = 1$).

Як бачимо, виріб з попередньою витяжкою має значно меншу різницю товщини по висоті, ніж без неї.

Виріб охолоджують за рахунок подачі холодоагенту в стінки форми. Практично охолодження починається відразу після контакту матеріалу з холодною стінкою форми. Залежно від товщини стінки виробу і його конфігурації охолодження може бути одно- і двостороннім.

Час охолодження залежить від температури стінки форми, теплофізичних характеристик полімеру, товщини виробу і розраховується за умови нестационарного теплового потоку (див. "Екструзійне видування"). При двосторонньому охолодженні час зменшується в 4рази.

Температура стінки форми впливає як на швидкість охолодження, так і на якість виробу. Зниження температури стінки форми, закономірно зумовлює прискорення процесу охолодження виробу; при цьому є меншою лінійна усадка після зняття виробу. Слід зауважити, що лінійна усадка завжди менша при формуванні на пуансоні. Це позитивний вплив зменшення температури форми. Однак, при цьому різке охолодження може викликати жолоблення виробу (особливо для ПЕВГ), утруднюється формування ребер і гострих кутів, зростає тиск формування. Надто низька температура форми може обумовити появу мікротріщин на поверхні (особливо при переробці жорстких і кристалічних полімерів у віддалених кутах чи сторонах виробу).

3.3.4. Основні способи термоформування

Залежно від засобів створення перепаду тиску над і під нагрітою заготовкою, термоформування підрозділяють на: вакуумне, пневматичне, гідравлічне, пароповітряне, механічне і комбіноване.

Метод термоформування, крім того, поділяється за конструкцією форми. Формування може здійснюватись на пуансоні (перенесення внутрішньої поверхні – позитивне формування) і в матриці (перенесення зовнішньої поверхні – негативне формування).

Вакуум-формування

Розрізняють негативний і позитивний методи вакуумного формування. Негативний метод (формування в матриці) дає можливість одержувати вироби, зовнішня поверхня яких точно копіює форму, чи рисунок внутрішньої поверхні матриці (рис. 4.49).

Листову заготовку закріплюють над формою чи камерою для формування за

допомогою притискної рами, яка ущільнює матрицю і запобігає попаданню повітря в порожнину камери в процесі формування.

До поверхні притиснутого вздовж контуру листа підводять нагрівач. У формувальних установках використовують різні способи підігріву: теплорадіаційний, конвективний, контактний та змішаний.

Теплорадіаційний і контактний підігрів може бути одностороннім чи двостороннім. При конвективному способі підігріву як теплоносії використовуються гаряче повітря, рідше

– гаряча вода чи пара.

Після розігріву заготовки із загерметизованої форми відсмоктується повітря, створюється різниця тиску над листовою заготовкою і під нею. Заготовка втягується в порожнину форми, притискається до її поверхні – формується виріб. Тиск формування практично складає 0,060 - 0,085 МПа (граничний – 0,1 МПа). Його досить для оформлення виробів з листів, що мають товщину до 5 мм.

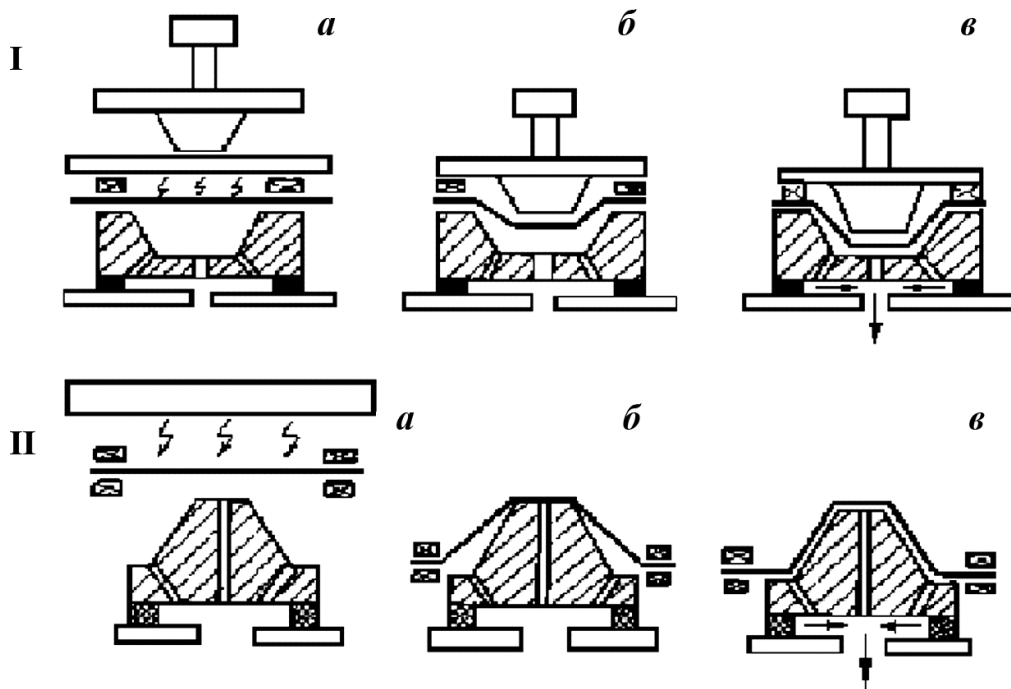


Рис. 4.22. Схема негативного (I) і позитивного (II) вакуум формування з попередньою механічною витяжкою:

а – нагрівання заготовки; б – попередня механічна витяжка; в – остаточне оформлення виробу

Процес негативного формування складається з двох стадій. Перша стадія – вільне формування, коли заготовка доторкається лише до верхньої кромки матриці. На цій стадії температура термопласту залишається практично незмінною.

Друга стадія – формування на інструменті, коли частина заготовки починає доторкуватися до робочої поверхні матриці. Температура термопласту знижується. На поверхні заготовки, що притуляється до формувального інструмента, утворюється тонка міцна плівка полімеру, що перебуває в склоподібному стані. Утворена плівка значно знижує здатність термопласту до деформації. Утворення нової ділянки бокової поверхні стінки практично повністю відбувається за рахунок об'єму матеріалу, який ще не доторкнувся до матриці. Останнє призводить до зменшення товщини заготовки, тобто до потоншення стінок виробу від горловини до днища (див. рис. 4.48). Найбільш тонкими вони є в кутках між стінками і днищем виробу.

Таким чином, недоліком негативного методу формування є значна різнотовщинність виробів при глибокому витягуванні, особливо в кутках виробів. Тому негативне вакуум-формування рекомендується для виготовлення виробів, у яких відсутні гострі кути, а також

які мають відношення глибини до ширини, що не перевищує 0,5.

Позитивний метод (формування на пуансоні) дає можливість одержувати вироби, внутрішня поверхня яких точно копіює форму чи рисунок формувального інструмента. При формуванні цим методом нагрітий лист спочатку дотикається до поверхні пуансона, на якому утворюється днище майбутнього виробу. Тому при позитивному формуванні найбільша товщина виробу – на його днищі. Подальша зміна форми заготовки відбувається за рахунок витягування листа, який утворює бокові стінки виробу. Це призводить до того, що найбільш тонкою одержується горловина.

Використання позитивного методу формування обмежується великими відходами матеріалу (на утворення стінки вздовж формувальної камери). Крім того, бажано цим методом переробляти листи, які не дають великого вигину під дією власної ваги, бо лист примикає до верхньої частини пуансона, що призводить до зростання різновиточності. Отже, вакуум-формування використовується для виготовлення тонкостінних неглибоких виробів.

Пневматичне формування.

При цьому методі формування виробів відбувається за допомогою стисненого повітря. Тиск формування змінюється від 0,15 до 2,5 МПа над поверхнею листа. Метод дозволяє формувати вироби складної форми і з жорсткіших матеріалів, ніж при вакуум-формуванні. Цим методом можна формувати вироби з товстих заготовок, використовуючи глибоку витяжку.

Переваги методу: високий тиск формування, більша точність розмірів виробів, відносно невелика різновиточність, висока продуктивність процесу. При цьому методі коли формуються глибокі вироби, використовується попередня витяжка жорстким пуансоном.

Гідравлічне і пароповітряне формування

Гідравлічне формування використовується для формування товстостінних виробів, коли перепад тиску під час формування такий значний, що використання пневматики не бажане з точки зору техніки безпеки. Гідроформування може здійснюватися трьома методами: безпосереднім подаванням рідини на формуючу заготовку, гідравлічним пуансоном з постійним об'ємом і гідравлічним пуансоном змінного об'єму. В останніх двох випадках використовуються еластичні мембрани.

Пароповітряне формування використовується в тому випадку, коли потрібне підтримання високої температури термопласту протягом всього періоду формування виробу.

Вільне видування

Цей спосіб застосовують при формуванні прозорих виробів з поліакрилатів, полікарбонатів. Він полягає в тому, що в повітряній камері створюється відповідний тиск повітря, який підтримується до повного охолодження листа (рис. 4.23).

Величина роздуву залежить від температури листа (прямо пропорційно) і від тиску повітря. Основна вимога до листа при формуванні – рівномірність температурного поля по всій площі виробу. У випадку використання рами (2) у формі кільця при збереженні цієї умови утворюється оптично правильна сфера.

Взагалі форму виробу визначає форма притискної рами. Можливий брак при такому способі – сріблястість у місці контакту з холодною рамою (це мікротріщини або внутрішні напруження).

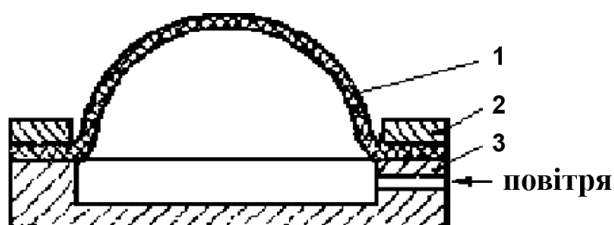


Рис. 4.23. Вільне видування: 1 – виріб; 2 – рама; 3 – піддон

Вироби, які отримують вільним формуванням: ліхтарі літаків, кабіни літаків, телефонні і захисні ковпаки та ін.

Механічне формування. Комбіновані методи

Тиск при механічному формуванні становить 40 - 70 МПа. При формуванні за допомогою спряжених металічних форм нагрітий лист розміщується на нижню частину форми – матрицю. Пуансон опускається, притискає заготовку до поверхні матриці і надає їй форму виробу. Може використовуватися також і неспряжений інструмент – еластичний пуансон і жорстка матриця чи навпаки – еластична матриця і жорсткий пуансон.

Одним з різновидів механічного формування є витягування на пуансоні (протяжка). Нагріту заготовку розміщують в затискній рамі і надають їй певної форми, втискаючи в неї пуансон (див. рис. 4.22).

На практиці часто використовують комбіновані методи термоформування: негативне й позитивне вакуум-формування з попередньою механічною витяжкою, формування з попередньою пневматичною витяжкою, коли роль пуансона виконує стиснуте повітря.

При негативному формуванні з попередньою механічною витяжкою є можливість одержання глибоких виробів з більш рівномірною товщиною стінок, ніж при простому негативному формуванні.

Переваги позитивного формування з попередньою механічною витяжкою такі: можливість одержання більш глибоких у порівнянні з простим позитивним формуванням виробів, скорочення кількості відходів, зменшення різновтовщинності виробу.

3.3.5. Технологія формування виробів термоформуванням

Технологічний процес термоформування виробів складається з таких основних операцій: доставка листів зі складу в приміщення формувального відділення, розмічання і розрізання листового матеріалу, закріплення в рамі, нагрів, формування, витримка на охолодження, механічна обробка, контроль готових виробів.

Розмічування і розрізання листового матеріалу.

Листи термопласту, які упаковані в дерев'яні ящики і перекладені папером, транспортують електронавантажувачами зі складу в приміщення відділення формування. На спеціальних столах ящики відкривають, листи термопласту укладають на пересувні стелажі, які підводять до формувальних машин (якщо розміри листа відповідають розмірам заготовок для формування) або направляють до столів для розмічування.

Розмічування листа – це спосіб раціонального розміщення на ньому майбутніх заготовок. Листи розмічають на столах, що мають чисту поверхню й обтягнуті м'якою тканиною. Його проводять за допомогою масштабної лінійки або спеціальних шаблонів. Розмічання можна робити гостро заточеним різцем чи олівцем, залишаючи припуск на розпил листа до 2мм.

Формування виробів.

Формування виробів здійснюється на установках для формування. Основні технологічні параметри формування: температура нагріву листової заготовки, температура формувального інструменту (форми), робочий перепад тиску, швидкість витягування заготовки.

Температура нагріву заготовки впливає на умови формування, фізико-механічні властивості й однорідність товщини виробу. При зниженій температурі нагріву в кутках виробу можуть з'явитися так звані плями переохолодження ("відбілювання"), що свідчить про крихкість матеріалу. При підвищених температурах заготовка може провисати під дією власної ваги, крім того, можлива деструкція термопласту.

Температура формувального інструмента (матриці або пуансона) повинна бути нижча, ніж температура склування матеріалу, оскільки після зняття тиску виріб може втратити свою форму. Низька температура форми може стати причиною жолоблення та інших дефектів виробу. Температурні режими переробки деяких листових термопластів подані в табл. 4.11.

Робочий перепад тиску залежить від товщини листа, природи термопласту, конфігурації виробу, швидкості витягування. У випадку виробництва неглибоких виробів простої форми рекомендується вакуумне формування, при виготовленні виробів збільш товстіших листів – пневматичне формування. Для одержання глибоких виробів зі складним тисненням на поверхні використовується механічне та комбіноване формування.

Швидкість витягування матеріалу залежить від товщини листа, температури і тиску формування.

Сповільнене витягування призводить до передчасного охолодження і розтріскування матеріалу; при високій швидкості витягування може відбутися розривання чи значне потоншення стінок у місцях поглиблень і в кутах виробу.

Механічна обробка.

Механічна обробка виробів включає витинання (вирубівання) готового виробу з відформованої заготовки, зачищення, шліфування та полірування його кромки та поверхні.

Вирубівання виробів проводять за допомогою вузла вирубки формувальної машини чи на допоміжному обладнанні.

Зачищення виробів відбувається вручну, на стрічкових чи дискових верстатах для зачищення, а також за допомогою шліфувальних машин.

Полірування виробів виконується на повстяних чи полотняних шліфувальних кругах.

Контроль готових виробів.

Готові вироби приймають партіями, що одночасно надходять на контроль.

Зовнішньому огляду підлягають 100 % виробів.

Контроль геометричних розмірів виробів проводиться вибірково. Крім того, контролюють оптичні властивості прозорих матеріалів, різновтовщинність, фізико-механічні властивості згідно з діючими стандартами. З експлуатаційних випробувань проводять найбільш характерні. Наприклад, панелі дверцят холодильників перевіряють на стійкість до багаторазових ударів, характерні аномалії процесу зведені в табл. 4.13.

3.4. Технологія формування погонажних виробів методом екструзії

3.4.1. Загальні поняття

Екструзія – це неперервний метод формування, в основному, погонажних виробів, який полягає в перетисканні розтопу полімеру через профільний отвір відповідної конфігурації (екструзійна головка) з наступною фіксацією форми виробу. Тиск в екструзійному агрегаті створюється за рахунок примусового, неперервного переміщення матеріалу вздовж гвинтової нарізки шнека при його обертанні (принцип м'ясорубки) (рис. 4.51).

Залежно від конфігурації профільного отвору можливі різновидності методу і різний асортимент виробів. Основу асортименту становлять пласкі (одинарні) та подвійні (рукавні) плівки, труби різних діаметрів, профільні вироби, листи, дубльовані матеріали, електро- і антикорозійні покриття, нитки полімерні, пакувальні засоби тощо.

Для екструзії використовують термопласти з високим значенням ефективної в'язкості,

відповідно з низьким значенням ПТР, який, як правило, знаходиться в межах $0,3 \div 3$ г/10 хв. Можуть також використовуватись реакційно здатні олігомерні композиції та газонаповнені композиції. Використовують полімерну сировину у вигляді гранул або порошку.

Основним обладнанням для екструзії служать одно- і двошнекові екструдери, а також комбіновані дисково-шнекові екструдери. У дискових екструдерах тиск створюється за рахунок ефекту Вайсенберга, який полягає в зворотній до відцентрової сили течії розтопу до центру при обертанні диску.

Екструзія супроводжується лише фізичними процесами: деформація полімеру, топлення, в'язка течія і застигання (кристалізація). Хімічні процеси, які супроводжують екструзію – термо- і механодеструкція, є небажаними і при правильному режимі екструзії незначно впливають на процес.

Матеріал у зону надходить у вигляді пористого корка. У зоні забезпечується повний перехід матеріалу у в'язкотекучий стан.

Нагрів полімеру залежить від теплових потоків, зумовлених теплопровідністю (зона нагрівається) і розігрівом від тертя та від дисипації енергії від зсуву при течії. Як правило, ззовні нагрівається циліндр екструдера. Тому біля стінок циліндра матеріал нагрівається більше і розтоп полімеру прогривається від стінок. Оскільки при топленні гранул об'єм зменшується, шнек виконується з поступовим зменшенням глибини нарізки, що забезпечує безперервне стискання пористого шару гранул. Зниження пористості закономірно призводить до зростання коефіцієнта теплопровідності й, як наслідок, до підвищення швидкості топлення.

Таким чином, знаючи необхідну швидкість руху матеріалу (для забезпечення потрібної продуктивності зони), можна через крутний момент обчислити швидкість обертання. І навпаки, за швидкістю обертання шнека можна визначити продуктивність зони. Важливе технологічне значення має геометрія шнека в зоні топлення, а саме: довжина зони, глибина та нахил гвинтової нарізки. Як вже зазначалося, полімер, проходячи в зоні топлення, повинен повністю перейти у в'язкотекучий стан, що забезпечується відповідним тепловим балансом і геометрією шнека.

Внаслідок теплового потоку від стінок циліндра топлення полімеру відбувається поступово з утворенням плівки розтопу у верхній частині потоку. В процесі пересування полімеру ширина і товщина шару гранул зменшується, а кількість розтопу біля напірної грані зростає. Топлення прискорюється від тертя, яке найбільше проявляється при стінці шнека. Від швидкості топлення гранул суттєво залежить гомогенізація розтопу в зоні дозування й відповідно якість виробу. Чим швидше завершується топлення, тим вища однорідність розтопу в зв'язку з тим, що краще відбувається його перемішування. Продуктивність зони топлення залежить від теплофізичних характеристик полімеру, геометрії і кінематичних параметрів шнека, коефіцієнта тертя полімеру та полімеру до металу.

3.4.2. Технологія формування плівок екструзійним методом

Існує два основних способи екструзії плівок, які відрізняються формувальним елементом – екструзійною головкою. Вид плівки залежить від конфігурації формувального елемента (від профілю його щілини). Коли для екструзії використовується пласкощілинна головка (рис. 4.23), одержують пласку (одинарну) плівку. При використанні головки з кільцевою щілиною отримують рукавну (подвійну) плівку (рис. 4.23).

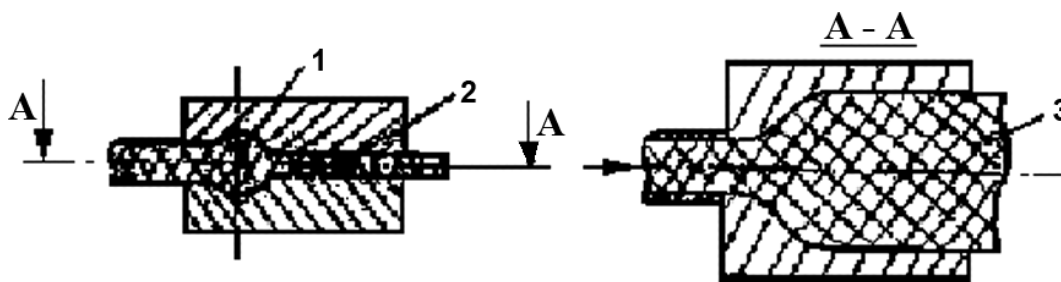


Рис. 4.23. Схема плоскоциліндричної головки:

1 – колектор; 2 – щілина; 3 – плівка (полотно екструдату)

До плівок відносять суцільні пласкі вироби, які мають товщину меншу, ніж 125 – 500 мкм. Нижня межа відновиться до виробів з жорстких полімерів (ПС, естери целюлози), верхня – для плівок з еластичних полімерів (ПЕ, ПВХ -пластикат).

Розміри плівок визначаються як полімером, так і методом їх одержання: зараз одержують плівки товщиною від 2 мкм до 500 мкм і шириною від 0,3 до 24 м.

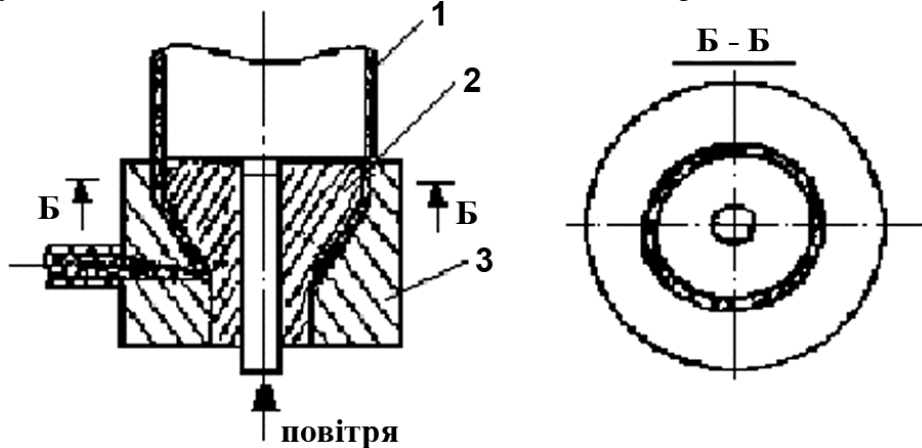


Рис. 4.24. Схема кільцевої головки:

1 – трубна заготовка (екструдат); 2 – дорн; 3 – циліндр (мундштук)

Для виготовлення плівок екструзійним методом придатні поліолефіни (ПП, ПЕ), полістирол, пластифікований ПВХ, полівініліденхлорид, поліетилентерефталат, деякі марки поліамідів, кополімери етилену і вінілацетату, естери целюлози. Останнім часом для виготовлення плівок використовують піноматеріали.

Плівки використовують для електроізоляційних, радіотехнічних цілей, для побутових потреб як пакувальні засоби. Крім плівок з однорідних полімерів випускають також армовані, багатоколірні, багат шарові та комбіновані плівки.

Технологічний процес формування плівки екструзією з роздувом рукава (рукавний метод)

Технологічний процес формування плівки екструзією з роздуванням рукава складається з наступних стадій: підготовки сировини, стадії формування і завершальних стадій.

Підготовка сировини включає:

- сортування за партіями (для екструзії категорично заборонено змішування партій, бо для кожної партії сировини проводиться налагоджування технологічного режиму);
- контроль вмісту вологи і технологічних параметрів сировини;
- підсушування;
- транспортування – здійснюється транспортними засобами цеху, а подача сировини в бункер екструдера проводиться індивідуальним пневмотранспортом.

Завершальні операції можуть бути такими: контроль якості плівки, радіаційна обробка, можливе нарізання на стрічки, намотування в рулони, пакування і складування. При контролі якості плівки контролюють товщину (безперервно), прозорість та зовнішній вигляд.

Рукавний метод одержання плівок – простий, високопродуктивний і економічний. Можливі три схеми одержання рукавних плівок екструзією з наступним роздувом: 1) з подачею рукава вгору; 2) з прийманням рукава вниз; 3) з горизонтальним відбором рукава.

Найпоширеніша перша схема. Вона економічна з невеликими технічними ускладненнями, агрегат займає мало площі. Схема екструзійної установки подана на рис.4.25.

При формуванні плівки методом рукавної екструзії з подачею рукава вгору лінія включає такі стадії:

1. підготовка розтопу: завантаження сировини, топлення, гомогенізація і нагнітання розтопу полімеру;
2. перетискання розтопу через кільцеву головку;
3. роздув рукава і його охолодження;
4. складання рукава;
5. намотування плівки на шпулі.

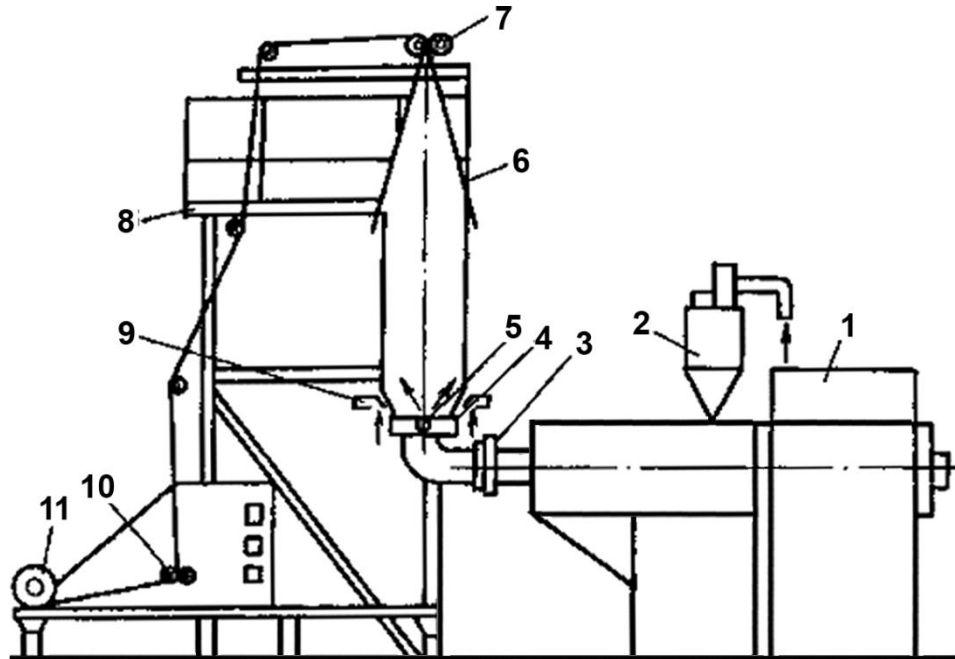


Рис. 4.25. Схема агрегату для одержання плівок рукавним методом з подачею рукава вгору:

1 – екструдер; 2 – бункер; 3 – фільтр; 4 – головка; 5 – трубопровід для подачі повітря; 6 – щок для складання трубчастого рукава; 7 – тягові валки; 8 – естакада; 9 – охолоджувальне кільце;

10 – спрямовуючі валки; 11 – намотувальний пристрій

а) зміни лінійної швидкості на ролоні через постійне зростання його діаметру, коли окружна швидкість (швидкість обертання ролону) залишається постійною; тому потрібне узгодження \square_{ei} \square_n , або імовірність утворення складок зменшується при наявності натягувального пристрою перед намотуванням;

б) внаслідок термозбігу плівки – зусилля, які виникають при цьому, зморщують плівку;

в) вигинання від статичної електрики – внаслідок тертя полімеру об щок, валки і руху в повітрі спостерігається електризація плівки, яка викликає електростатичне відштовхування на ролоні. У такому випадку статичний заряд можна зменшити, зволожуючи повітря, використовуючи нейтралізатори, які іонізують повітря в області естакади, а також, додаючи до сировини антистатики. Часто використовують іонізуюче опромінення УФ-променями, або коронним розрядом;

г) наявність повітряних конвективних потоків, що зумовлює нерівномірність охолодження рукава і нерівномірність усадки.

При здійсненні технології треба підтримувати умови, які б виключали гойдання рукава (вітер, протяг, теплові конвективні потоки), особливо до лінії кристалізації, бо це призводить до утворення хвилястої поверхні плівки через нерівномірність охолодження і кристалізації. Інколи (крім герметизації ділянки вікон і дверей) добрий ефект дає

„капсулювання” рукава (його ховають під прозорий ковпак).

Технологія одержання плоских плівок методом екструзії. Різновидності методу

Процес виготовлення плоскої плівки базується на витисканні розтопу через плоскощілинну формуючу головку з наступним швидким охолодженням. На відміну від рукавних плівок ширина плоских плівок обмежується шириною щілини головки.

За способом охолодження екструдату розрізняють дві технологічні лінії одержання плоских плівок:

1. охолодження на металевих валах повітряно-контактним способом (рис.4.26);
2. рідинне охолодження – екструзія у водяну баню (рис.4.27).

У першому випадку розтоп торкається поверхні валу й, переміщаючись разом з поверхнею при обертанні валу, охолоджується. У другому – розтоп потрапляє в холодну рідину й охолоджується, проходячи через неї.

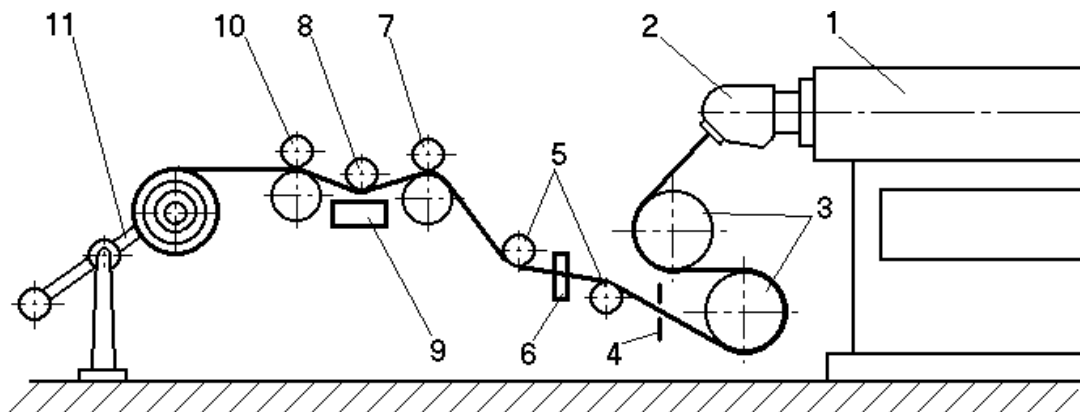


Рис. 4.26. Технологічна лінія для одержання плоскої плівки з охолодженням на валках:

1 – екструдер; 2 – формуюча головка; 3 – приймально-охолоджувальні валки;

4 – пристрій для відтинання кромки; 5 – спрямовуючі валки; 6 – товщиномір; 7 – глянцюючі валки; 8 – нагрівний валок; 9 – інфрачервоний нагрівач; 10 – тягові валки; 11 – намотувальний пристрій

При повітряному охолодженні розтоп обливає високополіровану поверхню охолоджуючого валка й за рахунок адгезії транспортується (разом з охолодженням) сумісно з поверхнею, яка обертається. Отже, після контакту з валком плівка не міняє своєї товщини. Товщина формується на проміжку до валка, коли матеріал у в'язкотекучому стані піддається витяжці, зумовленій швидкістю прийому плівки (задається обертанням валків 10) і швидкістю екструзії розтопу.

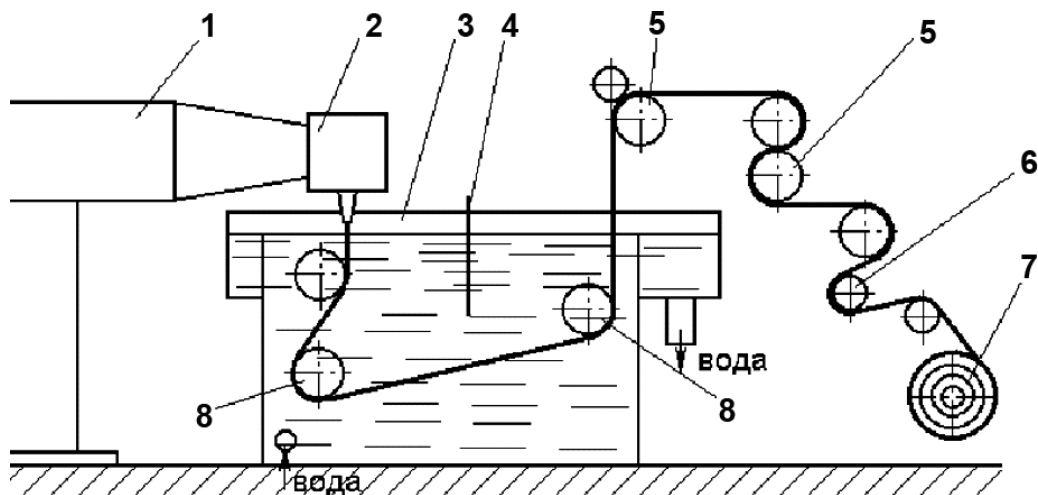


Рис. 4.27. Технологічна лінія одержання плоскої плівки з охолодженням у ванні:

1 – екструдер; 2 – головка; 3 – ванна з водою; 4 – перегородка; 5 – тягові гумовані валки; 6 – компенсатор натягу й спрямовуючі валки; 7 – намотувальник плівки;
8 – система спрямовуючих валків

Як правило, для плоских плівок продуктивність процесу дуже висока, швидкість приймання плівки може досягати 160 м/хв. При великій швидкості екструдувannya може захоплюватись повітря між розтопом і валком, що призведе до браку: різнотовщинності та мутності. Щоб запобігти цьому, використовують різні способи притискання сформованого полотна до охолоджувального валка в місці контакту. Використовують, наприклад, стиснене повітря, яке виходить з вузької щілини суцільним фронтом і внаслідок надлишкового тиску притискає по дотичній полотно до валка, додатково охолоджуючи його. Замість повітря можна використовувати притискувальні валки (5) (рис. 4.27). У даному випадку, крім притискання, валик служить для додаткового розгладжування плівки по всій довжині валка.

На відміну від рукавної екструзії метод плоскощільної екструзії дозволяє отримувати плівки високої якості, прозорі, без складок, зі значно вищою, ніж при екструзії з роздувом рукава швидкістю екструзії.

Плоскощільним методом екструзії отримують плівку шириною до 4,6 м і товщиною від 2 мкм до 600 мкм. Плівки з $\delta = 2 \div 10$ мкм називають ультратонкими, а з $\delta \geq 10$ мкм – товстими.

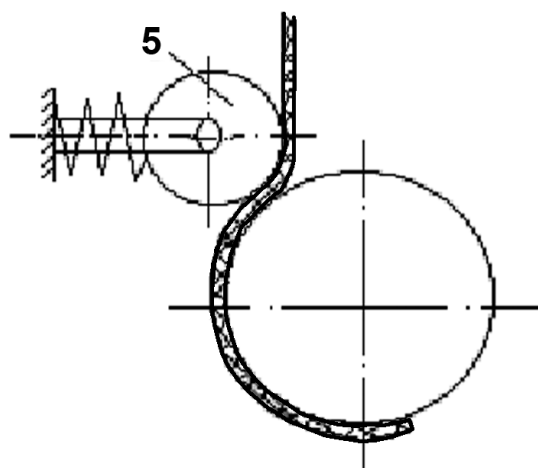


Рис. 4.28. Схема валкового притискання полотна

3.4.3. Виготовлення комбінованих (двошарових) плівок(дублювання)

Процес здійснюється нанесенням плоскої плівки на підкладку в процесі екструзії. Як підкладку можна використовувати металеву фольгу, папір, тканину, іншу полімерну плівку тощо.

Принцип дублювання.

Плівка приводиться у контакт з підкладкою до моменту охолодження і в подальшому протягується сумісно з нею.

Для виготовлення комбінованих плівок найчастіше використовують поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид (пластифікований).

Основна проблема дублювання: досягнення необхідної адгезії між плівкою і підкладкою. При дублюванні матеріалів з пухкою поверхнею адгезія забезпечується за рахунок затікання полімеру в мікронерівності його поверхні. В цьому випадку адгезія пропорційно залежить від тиску притискання і температури розтопу.

У випадку дублювання полімерних плівок, що використані як підкладка, адгезію, найчастіше, підвищують методом фізичної активації їхньої поверхні. До такої обробки, зокрема, належить обробка поверхні коронним електричним розрядом, УФ світлом. При такій обробці час експозиції обмежується окисним старінням полімеру і не перевищує 3-5сек.

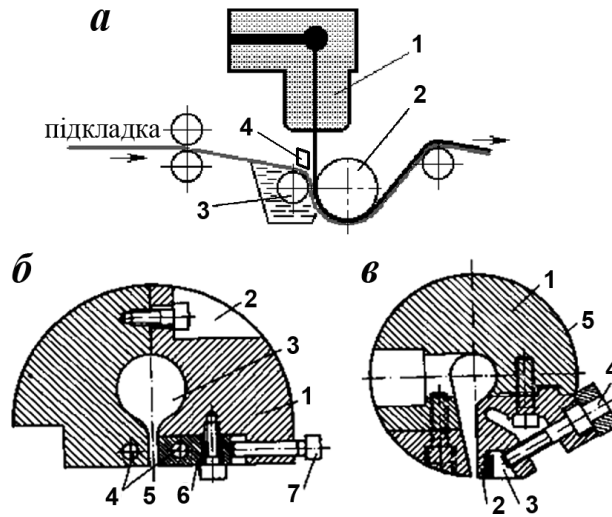


Рис. 4.85. Схема екструзійного дублювання:

а) схема процесу: 1 – екструзійна плоскощілинна головка; 2 – охолоджувальний вал; 3 – притисний валок із силіконовим покриттям; 4 – нагрівник;

б) поперечний розріз головки: 1 – корпус; 2 – нагрівник; 3 – розподільний канал; 4 – нагрівний пристрій; 5 – щілина; 6 – пересувна штифтова губка; 7 – гвинт для переміщення штифтової губки; в) видозмінена конструкція головки: 1 – корпус; 2 – губка рухома пружна; 3 – проріз для переміщення губки; 4 – регульовальний гвинт; 5 – нагрівник

При нанесенні на поверхню підкладки поліетиленової плівки не завжди вдається досягти потрібного зусилля зчеплення через його низьку адгезійну здатність і після фізичної обробки. У таких випадках використовують спосіб з попереднім лакуванням поверхні підкладки клейкими речовинами (наприклад, каучуком). Такий спосіб називають дублюванням з попереднім аפרетуванням.

Для виготовлення багатошарових плівок перспективним на сьогодні є запропонований спосіб так званої ко-екструзії. При цьому способі екструдати з'єднуються між собою на стадії розтопу при формуванні полотна у щілині (4.4.12). Технологія заснована на екструдванні різних полімерів з окремих екструдерів в одну головку з відповідною кількістю колекторів. З'єднання плівок здійснюється, або на виході з головки або в місці контакту з охолоджуючим барабаном. Можливе зливання потоків у самій головці. Такий спосіб дозволяє отримати комбіновані плівки з підвищеною міцністю зчеплення і прозорістю. Однак, він можливий для полімерів з близькими реологічними і теплофізичними характеристиками, а також з близькими коефіцієнтами температурної усадки.

Види браку при екструзії плівок, його причини і способи усунення

При виготовленні плівок можуть виникати порушення технологічного процесу, або неправильне його встановлення, можливі збої в роботі обладнання та недозволені зміни технологічних характеристик сировини. Це призводить до виникнення дефектів плівок. В таблиці 4.17 подані види браку плівок, його причини та шляхи усунення.

3.4.4. Технологія одержання листів методом екструзії

Листи – це пласкі вироби з термопластів мінімальною товщиною $0,125 \div 0,5$ мм і більше, які формуються на екструзійних листувальних агрегатах плоскощілинним способом. Максимальна товщина листа не перевищує 20 мм, враховуючи низьку теплопровідність полімерних матеріалів.

В Україні поширене виробництво рулонних матеріалів з товщиною до 2 мм і листів з товщиною до 6 мм і шириною до 1500 мм.

Для виготовлення листів використовують такі полімерні матеріали: поліетилен

високої густини, поліпропілен, ударотривкий полістирол, АВС-пластик, ацетилцелюлозні етроли, непластифікований ПВХ, полікарбонат.

Найчастіше листи виготовляють з полістирольних пластиків. Так, на Дніпродзержинському ВАТ „ДніпроАзот” виготовляють листи з ударотривкого полістиролу (ГОСТ 6-19-510-90) з матовою і глянцевою поверхнею товщиною $2,5 \div 6,0$ мм, шириною $700 \div 1450$ мм, довжиною $630 \div 1520$ мм. Листи мають такі механічні властивості: міцність при розтягу – $17,0 \div 18,0$ МПа, відносне видовження при розриві – $25 \div 36$ %, ударна в'язкість за Ізодом – $25 \div 42$ кДж/м.

Листи використовують як облицювальний і футерувальний матеріал, а також як напівфабрикат для одержання виробів (шафи, ємності) термоформуванням. Із листів отримують деталі для автомобілів, корпуси човнів, ємності для рідини і т.п.

Технологічна схема екструзії листів

Гранули термопласту після підсушування потрапляють у матеріальний циліндр екструдера 1 (рис. 4.86).

В екструдері відбувається топлення, гомогенізація і пластикація розтопу, а потім його витискання через фільтруючі сітки в пласкощілинну головку 2. Найбільш поширеними є клиновидні головки з каналами для підведення розтопу типу „риб'ячий хвіст”, або з додатковим розподільним шнеком у колекторі (особливо при екструзії таких високов'язких розтопів, як розтопи етролів). З головки плоска заготовка потрапляє на гладильно-полірувальний охолоджувальний каландр 3, що призначений для фіксації форми і товщини полотна, а також для вигладжування, глянцеювання поверхні листа, яка після виходу з щілини головки внаслідок релаксації напружень зсуву в'язкої течії може бути відчутно бугристою.

Наявність трьох валків у гладильному каландрі дозволяє проводити двостороннє охолодження листа. Після обрізання кромek дисковими ножами 4 полотно потрапляє на рольганговий транспортер 5. Довжина його може досягати 3,5 м. Для інтенсифікації охолодження з обох сторін транспортера можуть бути встановлені повітряні вентилятори. Рольганг-транспортер призначений для остаточного охолодження листа, і він складається з вільнооберткових валків з полірованого металу, або покритих гумовою оболонкою.

Технологічні параметри екструзії листів

Технологічними параметрами екструзії листів є температура зон циліндра і головки; температура полірувальних валків каландра; швидкість відведення листа; частота обертання шнека.

Температура зон циліндра і головки визначається видом термопласту, який переробляється, і його властивостями, передусім молекулярною масою, яка визначає показник текучості розтопу (ПТР). Так, при екструзії листів, товщиною $2 \div 4$ мм з ПЕВГ, в котрого ПТР = $0,5 \div 0,6$ г/10 хв, температура циліндра по зонах встановлюється в діапазоні $135 \div 190$ °С. При одержанні листів товщиною більшою, як 5 мм, використовується більш високомолекулярний ПЕВГ з ПТР = $0,2 \div 0,4$ г/10 хв, і температуру по зонах підвищують на $10 \div 20$ °С. Більш тонкі листи виготовляють з ПЕВГ, в котрого ПТР = $0,6 \div 1,2$ г/10 хв при температурі зон на $15 \div 20$ °С нижчій, ніж у першому випадку.

Для одержання листів з непластифікованого ПВХ використовують полімер з константою Фікентчера 63. Використання більш високомолекулярного ПВХ утруднює формування листа через високу в'язкість розтопу. Останнім часом для одержання листів з непластифікованого ПВХ використовують двошнекові екструдери і переходять від двостадійного процесу виробництва (з попередньою грануляцією композиції) до одностадійного – завантаження шнекового екструдера здійснюють порошкоподібною композицією і проводять дегазацію розтопу в зоні дозування.

При одержанні листів з полікарбонату температура екструзії підвищується до 350 °С, а температура поверхні валків – до $150 \div 180$ °С. Екструзійна головка повинна максимально наближатися до щілини гладильно-полірувальних валків.

Температура полірувальних валків залежить від виду полімеру, швидкості екструзії і товщини листа. Висока швидкість екструзії і відведення полотна вимагають пониження температури полірувальних валків. При екструзії тонких листів температуру валків встановлюють більш високою, ніж при екструзії товстих листів. В таблиці 2.4 подані приблизні температурні режими екструзії зтермопластів.

Температура валків, які першими контактують з листом, повинна бути нижчою від температури липкості, а температура третього валка – нижчою за температуру склування полімеру. Швидке охолодження поверхні листа з одного боку може спричинити виникнення великих напружень у матеріалі. Це може призвести до виникнення жолоблення, мікротріщин на поверхні і в об'ємі листа.

На відміну від екструзії плоских плівок при виготовленні листів відсутня витяжка, тому швидкість відведення листа завжди рівна, або менша за швидкість екструзії, яка визначається швидкістю обертання шнека. На практиці швидкість відведення листа встановлюється в межах $0,6 \div 18$ м/хв., залежно від товщини – оберненопропорційно. Останні два засоби можуть бути використані для програмованого керування процесом за допомогою ЕОМ.

Спеціальні технологічні процеси екструзії листів

1. Для нанесення на лист іншого кольору або для створення поверхні з іншими властивостями проводять дублювання листа іншою двовісноорієнтованою плівкою.

2. Для виробництва лінолеуму з двох різних композицій ПВХ використовують агрегат для екструзії двошарових листів (дублювання листів). Дублювання здійснюють у головці, після чого екструдат надходить на гладильно-охолоджувальний пристрій, а потім – у термокамеру для зняття внутрішніх напружень на межістику.

Методом ко-екструзії отримують багатошарові листи. Кількість шарів визначає відповідну кількість матеріальних циліндрів.

3. Дублювання листів ПВХ чи ПЕ з металевою або полімерною сіткою полягає в тому, що між двома потоками в головці подається сітка. Другий спосіб – сендвіч з двох листів і сітки пропускається через нагрівні валки з притисканням і наступним охолодженням.

4. Екструзія багатоколірних листів (наприклад, з етролів для окулярних оправ) здійснюється двомашляхами:

а) ко-екструзією листа з різноколірного матеріалу. В цьому випадку змішування потоків відбувається у колекторі, куди розтопи надходять через окремі канали, які забезпечують ламінарний потік, або в щілині головки, куди розтопи надходять з окремих колекторів по окремих каналах. В такому випадку важко дотримувати ламінарність потоків;

б) способом ко-екструзії від багатьох агрегатів через один дозуючий колектор отримують гранули з багатоколірного (змішаного) матеріалу. Після чого проводять екструзію листа на одному агрегаті. Тут значно менші вимоги до ламінарності потоку при ко-екструзії.

5. Одержання листів з пінопластів здійснюється також двомашляхами:

а) екструзія полімеру з піноутворювачем. При такому способі ставлять суворі вимоги до терміну зберігання матеріалу і температурного режиму піноутворення (розкладу піноутворювача);

б) введення газоподібного пороутворювача в зону дозування екструдера.

6. Виготовлення гофрованого листа:

а) з поздовжніми гофрами, коли сформований лист нагрівають і протягують через гофруючий пристрій зубчастоготипу;

б) з поперечними гофрами – лист протягують через систему різнорозміщених (різний рівень осей обертання) роликів.

Основні технологічні особливості екструзії труб за стадіями процесу.

Стадії формування

Основна технологічна відмінність при екструзії труб – це відсутня витяжка розтопу. Полотно труби формується завдяки потоку, створеного екструдером. Відкаліброване і охолоджене неперервне полотно труби транспортується (відтягується) при допомозі стрічкового транспортера з плазуновими биндами.

1) Перша стадія – отримання (підготовка) розтопу – відбувається в екструдері поступовим топленням, гомогенізацією і накопиченням розтопу. На цій стадії необхідно забезпечити високу однорідність розтопу в об'ємі і в часі процесу (однорідність за температурою і реологічними характеристиками). Розтоп повинен бути без включень нерозтоплених гранул. Однорідності розтопу досягають геометрією шнеку і необхідним перепадом тиску по довжині циліндру, за рахунок чого досягається відповідна швидкість екструдкування.

2) Друга стадія – екструзія. Швидкість екструзії визначається досягнутим перепадом тиску:

Отже вибір екструдату здійснюється за продуктивністю і необхідним перепадом тисків, які визначаються з потрібної (встановленої) швидкості екструзії.

Для виготовлення труб, як правило, використовують екструдери з подовженою зоною дозування. Крім цього часто використовують двошнекові екструдери, особливо при переробці порошкоподібної сировини. Переробка високов'язких полімерів і при формуванні труб великого діаметру використовують двоступеневі екструдери, коли на першій ступені здійснюється завантаження і топлення сировини, а на другій – гомогенізація і накопичення. Таке розділення значно підвищує продуктивність агрегату.

Запас потужності використовується для можливої корекції технологічних параметрів у випадку відхилення характеристик сировини, чи властивостей труби від розрахункових.

б) швидкість екструзії рівна швидкості відведення труби і повинна забезпечити ламінарний потік розтопу, бо в противному випадку появляється шорсткість, бугристість на поверхні профілю труби внаслідок так званої еластичної турбулентності на виході розтопу із щілини. Еластична турбулентність виникає внаслідок релаксації напружень зсуву, які утворюються в різних напрямках через псевдотурбулентний рух розтопу в щілині і не встигають в ній релаксувати.

в) швидкість екструзії крім цього визначає довжину охолоджувальної ванни: чим більша швидкість, тим довша ванна.

3) Після тонкої фільтрації на пакеті тонких сіток розтоп поступає на стадію формування профілю труби в екструзійній головці (прямоточній або кутовій).

Технологічні параметри екструзії труб

До технологічних параметрів екструзії труб належать: температура зон циліндра і головки; температура в калібрувальному пристрої і охолоджувальній ванні; тиск розтопу в головці, тиск калібрування.

Оптимальні параметри екструзії залежать від виду полімеру, його молекулярної маси, від розмірів труб, типу обладнання.

Температурний режим залежить в основному від виду полімеру. В таблиці 4.20 наведені температурні режими при екструзії труб ішлангів.

Дефекти екструдованих труб і шляхи їх усунення

У таблиці 4.22 вказані види браку труб з термопластів, його причини і методи усунення.

3.4.5. Допоміжні екструзійні процеси

Екструзію, зокрема технологію екструзії труб, використовують як допоміжний процес в інших виробництвах:

1. нанесенні металевої оболонки на металеву трубу або в металевутрубу;
2. пакуванні виробів і продуктів у полімерну оболонку;
3. нанесенні електроізоляційного покриття;

4. одержанні полімерних труб для меліорації, коли після калібрування стоїть гофруючий пристрій;
5. одержанні труб зпоропластів.

3.4.6. Аутотермічна екструзія

Потік тепла, який генерується за рахунок внутрішнього тертя полімерного матеріалу (порошок, гранули) в пластикаційному вузлі може бути достатнім для перебігу екструзії без додаткового зовнішнього нагрівання циліндра. Така екструзія називається аутотермічною чи аутогенічною. Основи такого процесу розробив J. M. Mc-Kelvey в 1953-54 роках, а перший екструдер був сконструйований в 1965 р. Е. Бексмом.

Засадничою проблемою аутотермічної екструзії є генерування тепла за рахунок внутрішнього тертя полімерної сировини.

Окрім того, матеріал нагрівається і за рахунок тертя зовнішнього – до стінок шнеку і циліндра. На загал, щоби досягнути необхідного для топлення матеріалу тепла, обертова швидкість шнеку повинна бути досить великою і знаходитись в межах $10 \div 17 \text{ с}^{-1}$, що відповідає лінійній швидкості до 1,5 м/с. В зв'язку з тим екструдери такого типу називають швидкохідними. Висока швидкість обумовлює високий обертовий момент шнеку і, як наслідок, – значне, в основному, зсувне напруження в ньому, яке може перевищити витривалість на кручення. Щоби запобігти цьому використовують короткий шнек з відношенням L/D до 18 і привід під'єднують зі сторони вищої витривалості шнеку, а саме – зі сторони зони дозування, зворотній кінець шнеку закріплюють упідшипнику.

При такому процесі екструзії виникають труднощі у контролі і регулюванні теплового потоку вздовж вузла пластикації, що призводить до погіршення якості екструдату і звужує асортимент перероблюваних таким чином матеріалів, виходячи із їх стійкості до термомеханодеструкції. При такому методі є обов'язковим встановлення відповідної швидкості обертання шнеку для кожної партії одного і того ж матеріалу, що утруднює узгодження процесу екструзії з іншими елементами і вузлами технологічної лінії виготовлення виробу. Тому такий метод не знайшов широкого використання, і відома лише лінія для формування поліетиленової плівки екструзією з роздуванням рукава.

Потрібно зауважити, що спінений матеріал охолоджується повільніше, ніж монолітний матеріал за рахунок нижчої теплопровідності.

Для одержання виробу з монолітною оболонкою створюють умови екструзії з калібруванням при інтенсивному охолодженні зовнішньої поверхні, що запобігає пороутворенню у шарі, в якому швидко наростає в'язкість і відбувається різка зміна фізичного стану. Одержані вироби мають підвищену міцність і їх можна зарахувати до конструкційних виробів. Інший метод формування конструкційних пористих виробів є ко-екструзія.

Екструзією із спінюванням переробляються, в основному, термопласти. Залежно від умовної густини виробу ділять на: конструкційні $\rho_n \geq 400 \text{ кг/м}^3$, напівконструкційні з

$\rho_n \leq 400 \text{ кг/м}^3$ і неконструкційні з $\rho_n \leq 100 \text{ кг/м}^3$. Таким методом можна одержати виріб з різним ступенем спінення, аж до утворення структурованої піни, наприклад, ПТФЕ може бути спінений навіть за рахунок розділення газу окремих фібрил. Такі вироби широко застосовують у медицині.

Цікавий ефект спостерігається при екструзії ПЕ зі спінюванням разом із зшиванням ланцюгів. Відзначається, що у цьому випадку на відносну густину матеріалу не впливає тип зшиваючого агенту до зшивання.

Ко-екструзія

Сучасні технічні і екологічні вимоги ставлять перед виробництвом завдання виготовлення виробів, в т.ч. екструзійних, багатошарових – таких, які складаються з декількох полімерів різних за властивостями, структурою, кольором, тощо, або ж з одного

полімеру, який відрізняється структурою чи кольором.

Такі вироби виготовляються ко-екструзією. Принцип ко-екструзії полягає в тому, що формування багатошарового екструдату відбувається за допомогою багатьох екструдерів (кількість відповідає кількості шарів) і однієї спільної екструзійної головки. Ко-екструзія є відома від 1967 року і сьогодні розвивається дуже інтенсивно.

Екструдовані потоки різних полімерів з'єднуються в екструзійній головці і в щілині течуть спільно з'єднаним потоком.

4. ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИРОБІВ З РЕАКТОПЛАСТІВ

Основними методами переробки реактопластів (РП) є компресійне і литтєве пресування, лиття під тиском. Для армованих пластиків використовують контактне формування, наплення, метод намотки. Існує також відливання у форму; можлива переробка ротаційним формуванням та екструзією.

Фізико-хімічні процеси, які відбуваються при переробці реактопластів, полягають у переведенні зв'язного у в'язкотекучий (чи розчинний) стан з наступною незворотною деформацією, течією з високим напруженням зсуву, ущільненням розтопу та затвердженням (структуруванням) при температурі. Отже, процес базується на пластичній деформації розтопу під дією теплоти і тиску з наступною хімічною фіксацією форми.

4.1. Технологія виготовлення виробів пресуванням

Існує два способи пресування:

1. компресійне (пряме) пресування (рис.5.1);
2. інжекційне (литтєве) пресування (рис.5.2).

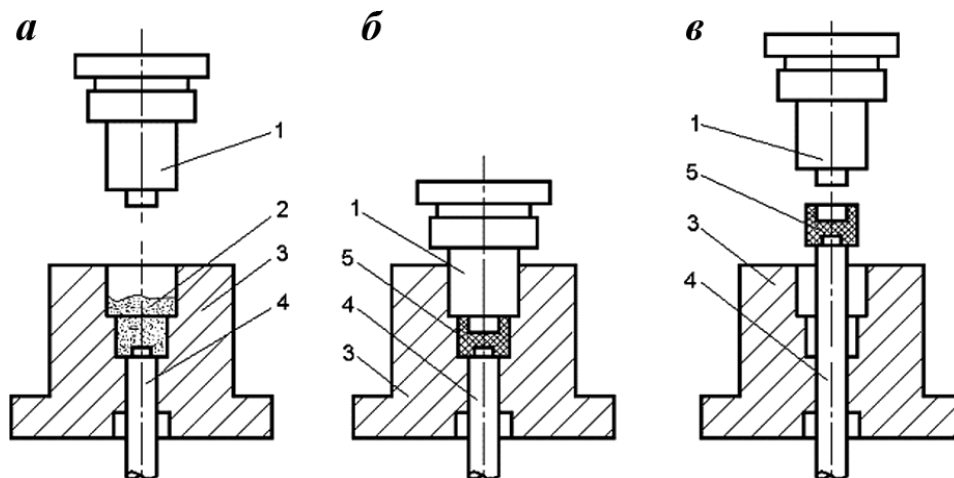


Рис. 5.1. Схема компресійного (прямого) пресування:

а) завантаження прес-матеріалу; б) змикання форми (пресування); в) розмикання форми і виштовхування виробу; 1 – пуансон; 2 – прес-матеріал; 3 – матриця; 4 – виштовхувач; 5 – виріб

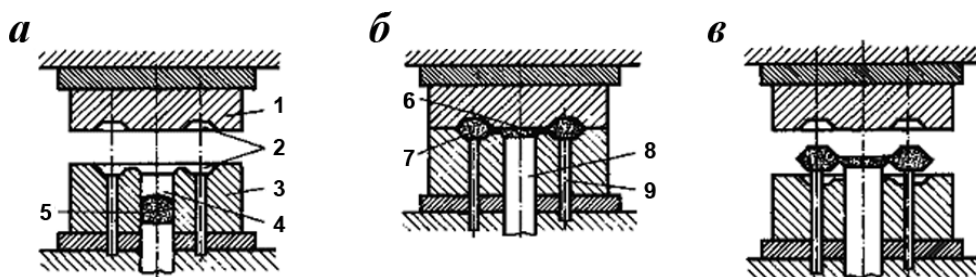


Рис. 5.2. Схема литтєвого пресування:

а) завантаження прес-матеріалу у циліндр топлення; б) змикання форми і пресування; в) розмикання форми і виштовхування виробу; 1 – пуансон; 2 – формувальне гніздо;

3 – матриця; 4 – циліндр топлення (завантажувальна камера); 5 – прес-матеріал; 6 – розвідний канал; 7 – виріб; 8 – плунжер (шток); 9 – виштовхувач

Пряме (1) пресування полягає у формуванні виробу при нагріванні шляхом значної пластичної деформації (стискання) розтопу у прес-формі під тиском.

Литтєве пресування (2) полягає у заповненні прес-форми розтопом полімеру шляхом в'язкої течії через ливниковий канал форми під дією тиску, що створюється в циліндрі топлення (5).

Пресування здійснюється на звичайних гідропресах однопозиційних, прес-автоматах, багатопереробних пресах і роторних лініях.

4.1.1. Компресійне пресування

Як зазначалось, процес полягає в безпосередньому наданні необхідної форми виробу під дією високого тиску, що створюється в прес-формі при температурі швидкого затвердження матеріалу. При цьому формування проходить такі стадії:

1. Ущільнення матеріалу. Внаслідок зовнішнього тиску в сировині, яка використовується у вигляді дрібнодисперсного порошку або спресованих з нього таблеток, відбувається зближення меж розподілу між частинками. По місцях контакту частинок відбувається деформація (крихка і високоеластична). Ущільнення таблеток супроводжується їх руйнуванням з наступним ущільненням уламках.

Під час зближення і деформування частинок спостерігається додатковий розігрів матеріалу, який разом із зовнішнім нагрівом призводить до топлення зв'язного.

2. В'язка течія розтопу. Компресійне пресування полягає у розтіканні утвореного розтопу всією порожниною форми з додатковим ущільненням розтопу під тиском і утворення монолітного об'єму. В процесі течії можлива орієнтація наповнювача в напрямку дії тиску.

3. Затвердження. Процес полягає у перебігу реакції зшивання макромолекул внаслідок поліконденсації між вільними функційними групами зв'язного або затверджувача і зв'язного. Реакція відбувається в розтопі під дією теплоти, з виділенням низькомолекулярних, летких речовин (вода, формальдегід, метанол, аміак та ін.)

Вихідні матеріали (сировина) для пресування

Для пресування використовується сировина у вигляді порошків або волокнітів і за типом зв'язного поділяються на:

1. фенопласти – новолачні, резольні, модифіковані смоли;
2. амінопласти – карбамідоформальдегідні, меламіноформальдегідні і модифіковані;
3. кремнійорганічні прес-порошки;
4. поліестерні прес-матеріали на основі ненасичених поліестерних смол;

5. епоксидніпрес-матеріали;
6. гетероциклічні (термопластичні) прес-матеріали – полііміди, поліоксадіазоли, поліарилати, полісульфони, що наповнені мінеральними чи металевими (в т.ч. оксидами металів) порошками.

Прес-матеріал, як правило, містить 30 - 60 % зв'язного і відповідно 70 - 40 % наповнювача. Крім того він може містити затверджувачі, барвники, мастильні речовини, тощо. В ролі наповнювачів вживають деревину, азбестову та кварцову муку, каолін, азбест волокнистий, скловолокно, целюлозне волокно тощо.

Класифікація прес-матеріалів

Прес-порошки на основі фенопластів розділені на окремі групи за призначенням, яке символізується окремою буквою на початку маркування:

- загально технічного призначення – буква “О” (наприклад, ОЗ, О10);
- спеціального – “Сп 1” (Сп1, 2,3);
- вологохімстійкі – “Вх 1” (1 -6);
- ударотривкі – “У 1” (1, 2,...);
- жаровитривалі – “Ж 1” (1 -4).

Волокніти – прес-матеріали на основі резольного зв'язного і волокнистого (скло, базальт, азбест) наповнювача. Використовуються для одержання виробів з підвищеною механічною міцністю, стійкістю до динамічних навантажень, до ударів.

Марки волокнітів: АГ - 4В – для виробів з ізотропними властивостями (однаковими в усіх напрямках), АГ - 4С – для виробів з анізотропними властивостями, ДСВ – дозований скловолокніт, ГСП – гранульований склопластик, СГ – швидкотверднучий скловолокніт.

Амінопласти. Прес-порошки на основі аміноальдегідного зв'язного і целюлозного наповнювача з широкою гамою кольорів і відтінків. Вироби на їх основі відзначаються хорошими поверхневою твердістю і блиском, і можуть контактувати з харчовими продуктами. Основним недоліком цих матеріалів є високе водопоглинання (до 10 % мас.). Маркуються амінопласти: А – технічні, А1 – для прозорих виробів і А2 – для непрозорих виробів; Б – побутові; В – електротехнічні; Г – дугостійкі; Д – теплостійкі.

Інколи на початку ставлять початкові букви зв'язного: МФ (меламіноформальдегідні), КФ (карбамідоформальдегідні), тощо.

Кремнійорганічні – КФ (1-10) застосовуються для виробів з підвищеною термотривкістю (експлуатуються в межах від -60 °С до +400 °С), поділяються на азбонаповнені, склонаповнені і без наповнювача.

Поліестерні прес-порошки відзначаються дешевизною і високою міцністю виробів.

Епоксидні – мають високу силу зчеплення зв'язного з наповнювачем і характеризуються низьким ступенем усадки (збіжності), що дозволяє одержувати вироби з високою точністю розмірів. Маркування – за типом зв'язного, або за призначенням, наприклад, УП-643.

Технологічні властивості прес-матеріалів і їх вплив на технологію переробки До технологічних характеристик належать:

Об'ємні: гранулометричний склад, насипна питома маса, і насипний питомий об'єм, питомий об'єм і питома густина ущільнення, коефіцієнт ущільнення, усадка (збіжність), таблетованість, сипкість, та особливі **технологічні властивості** – реологічні, температура переходу у в'язкотекучий стан, час перебування у в'язкотекучому стані, час затвердження.

Всі характеристики мають важливе значення при розробці технологічного процесу, виборі і конструюванні обладнання і оснащення.

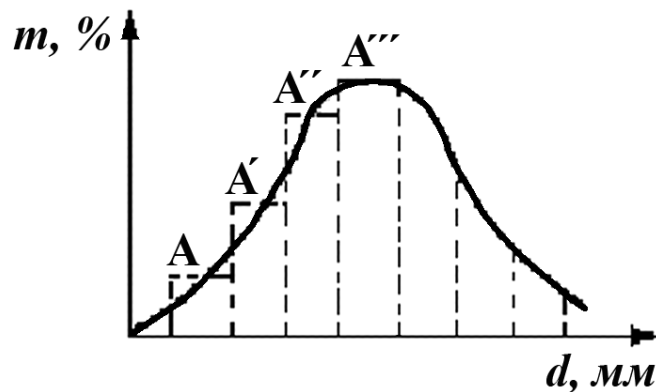
Гранулометричний склад. Прес-порошки випускаються промисловістю з розміром частинок (зерен) 0,2 - 0,5 мм. Однак виробництво не дозволяє отримати монодисперсний порошок. Крім того, при транспортуванні і зберіганні можливе укрупнення зерен, що збільшує полідисперсність порошку. Полідисперсність (гранулометричний склад) визначають шляхом просіювання порошку на наборі сит з різним розміром комірок, при цьому визначають процентний вміст фракції встановленого розміру частинок.

Гранулометричний склад оцінюють за кривими розподілу фракцій-гістограмами (рис. 5.3). Чим вужча крива розподілу, тим менша полідисперсність.

Гранулометричний склад (г.с.) у технології переробки має найбільший вплив на процес, який відбувається в автоматичному режимі: прес-автоматах, автоматичних таблет-машинах. Полідисперсність викликає нерівномірність дозування, зміну часу дозування (через непостійність густини і сипкості), підвищення енерговитрат. У зв'язку з цим може виникати брак виробу – нестабільність розмірів, розбіжність міцності і монолітності.

Слід пам'ятати, що прес-порошки з розмитою гістограмою (велика полідисперсність) при зберіганні і транспортуванні можуть розділятися (сепаруватися) за фракціями, що значно ускладнює технологічний процес і негативно впливає на якість виробу. Наявність крупних частинок призводить до підвищення пористості виробу, появи здуття та раковин.

Дрібнодисперсний порошок сприяє швидкому топленню зв'язного, що інтенсифікує процес формування. Однак у цьому випадку можна одержати виріб з шорсткою поверхнею, оскільки швидке топлення призводить до відділення зв'язного від наповнювача.



A-A''' – фракції усереднення d_i .

Рис. 5.3. Гістограма прес-порошку

Корекція гранулометричного складу здійснюється усередненням партій і просіюванням.

Насипна густина – маса вільно насипаного в одиниці об'єму прес-порошку (\square_n).

Питомий насипний об'єм V_n – зворотна величина до \square_n .

Насипна густина – функція гранулометричного складу і тому відіграє важливу роль в організації технології. На \square_n впливає природа зв'язного і наповнювача, які визначають істинну густину матеріалу і його здатність до помолу. \square_n і V_n залежать від розміру і форми частинок прес-порошку. За всіх інших рівних умов найбільшою \square_n характеризуються порошки з частинками сферичної форми, яка обумовлює найбільш щільне укладання (до 75% твердої фази в об'ємі).

Технологічні прес-матеріали мають щільність укладання 25 - 70 %. Насипна густина значно залежить від шорсткості частинок і здатності матеріалу до електризації. Чим вища шорсткість, тим вищі сили зчеплення, що викликають ефект зависання, а тому призводять до зменшення \square_n . Електризація також зменшує \square_n . Волога децю сприяє ущільненню матеріалу.

Насипну густину і питомий об'єм використовують для розрахунку об'ємів завантажувальних пристроїв – бункерів, завантажувальних камер оснащення, ємностей для зберігання і транспортування. Так, наприклад, для переробки матеріалу з великим V_n потрібно використовувати прес-форму з великою завантажувальною камерою, що викликає перевитрату металу, обтяжування форми, збільшення робочого ходу обладнання. Особливо важливим є значення V_n при переробці матеріалу на екструдерах, чи литтєвих машинах, оскільки з зростанням V_n зменшується їх продуктивність і тиск в циліндрі; зростає час циклу переробки внаслідок зменшення теплопровідності.

Слід пам'ятати, що полідисперсні матеріали розшаровуються, що викликає зміну \square_n і V_n в об'ємі, тому ускладнюється дозування. В зв'язку з переліченими факторами впливу на технологічний процес матеріали найчастіше гранулюють або таблетують.

Насипна густина і питомий об'єм у траски – це значення ρ_y і V_y , визначені після вібрації вимірюваного об'єму з частотою 4 - 5 Гц (15хв).

Коефіцієнт ущільнення – це відношення густини відпресованого зразка без нагріву до насипної густини порошку чи гранул (вихідної сировини):

$$K_y = \rho_{\phi} / \rho_n = V_n \cdot \rho_{\phi},$$

(5.1)

)

Коефіцієнт ущільнення використовується для розрахунку завантажувальних камер прес-форми.

Усадка (збіжність) виробів з пластмас. Під час охолодження виробу після формування спостерігається усадка, тобто зменшення лінійних розмірів виробу (виріб збігається), що потрібно враховувати при розрахунку виконавчих розмірів прес-форм.

U_T – лінійна усадка (залежить від коефіцієнту термічного розширення):

$$U_T = \frac{l_0 - l_T}{l_0} \cdot 100\%$$

де: l_1, l_0 – лінійні розміри відповідно формувальних поверхонь прес-форми і охолодженого виробу.

Для пластмас може спостерігатися різне значення усадки в напрямку дії тиску називається анізотропією усадки, яка значно залежить від природи наповнювача і товщини стінок виробу. Найбільша анізотропія усадки для деревної муки, яка використовується як наповнювач, найменша – для мінерального наповнювача (каолін). Для тонкостінних виробів усадка більша по висоті стінки виробу, ніж по товщині. Анізотропію можна пояснити орієнтацією наповнювача в напрямку дії напруження зсуву при течії в момент заповнення форми. Для волокнітів усадка і анізотропія усадки менші, ніж для порошкоподібних пластмас.

При проведенні термообробки (термовідпалу) у випадку високої орієнтації спостерігається додаткова усадка:

Фактори, які впливають на усадку.

1. Природа зв'язного і наповнювача – кожен з них має свою усадку від температурного розширення.

2. Час витримки під тиском (час затвердження); до повного затвердження усадка зменшується зі зростанням часу, потім є сталою: це пояснюється можливістю релаксаційних процесів в просторовій сітці при неповному затвердженні.

3. Температура пресування – при значному підвищенні температури усадка зростає, оскільки спостерігається більше лінійне розширення, а також нерівномірне затвердження через утворення поверхневої кірки, яка запобігає внутрішньому затвердженню.

4. Вміст вологи призводить до збільшення усадки.

5. Попередній підігрів (час і температура) зменшує усадку.

Сипкість матеріалу. Це здатність матеріалу рівномірно витікати через стандартний отвір. Ця характеристика виражається часом, необхідним для спорожнення стандартної лійки.

На сипкість впливає гранулометричний склад, форма частинок порошку, вологість. Найкращу сипкість мають гранули і порошки із сферичною поверхнею частин. Тонкодисперсні матеріали малосипкі, що пов'язано з сильно розвинутою поверхнею частин і їх високою сорбційною здатністю. Такі порошки легко адсорбують вологу, що призводить до злипання, комкування.

Нерівномірна сипкість обумовлює неточність дозування, що порушує точність дозування і викликає зміну технологічного режиму, пониження продуктивності обладнання (особливо екструзійного), появу браку (недопресовки, недоливки, при таблетуванні – розбіг

за масою таблеток). При таблетуванні маса таблетки може змінюватись до 6 %, що потребує свідомого підвищення маси на 2 - 3 % для зменшення браку при пресуванні.

Типовий технологічний процес пресування

Типовий технологічний процес пов'язаний з конкретним методом переробки і придатний для виготовлення будь-яких виробів з однотипної сировини (прес-матеріалів). Процес полягає у послідовному здійсненні ряду стадій, які необхідні для реалізації раціонального виробництва виробів з можливо максимальною продуктивністю.

Типовий процес об'єднує перелік, конкретний опис всіх стадій, які властиві даному методу переробки.

Основні стадії процесу:

1. Прийомсировини;
2. Транспортуваннясировини;
3. Зберіганнясировини;
4. Контроль якостісировини;
5. *Підготовка сировини;
6. *Таблетування;
7. Дозуваннясировини;
8. Попереднє підігріваннясировини;
9. Формуваннявиробу;
10. Механічна обробка;
11. *Термообробка виробу;
12. Контроль якостівиробу;
13. Пакуваннявиробів;
14. Транспортування і зберіганнявиробів;
15. Переробка (утилізація) відходіввиробництва.

Стадії 1 - 8 – підготовчі, 9 – основна, 10 - 14 – завершальні.

Стадії, які відмічені зірочкою, залежно від умов виробництва можуть не проводитись або проводитись, а також такі які можуть здійснюватись за межами цеху пресування (зокрема, стадія таблетування).

Як ми вже згадували, стадії, які передують формуванню, називаються підготовчими, а стадії, що слідує після формування виробу, називаються завершальними (викінчувальними) і націлені на доведення виробу до вигляду у відповідності з технічними вимогами.

Коротко розглянемо окремо кожну стадію. Стадію формування, як визначальну, винесемо окремо.

4.1.2. Литтєве пресування

Цей спосіб переробки відрізняється від компресійного пресування тим, що матеріал завантажується в завантажувальну камеру (циліндр) прес-форми, де він переходить у в'язкопластичний стан, а потім під дією тиску перетискається через ливник у формувальну порожнину. В зв'язку з цим матеріал в формувальній порожнині вже однорідний в об'ємі за температурою і гомогенізований у в'язкотекучому стані, оскільки зазнає дії великих напружень зсуву при течії через канали.

Розтоп подається в попередньо зімкнуту з відповідним зусиллям форму, котра нагріта до температури пресування (рис. 5.16). Під час литтєвого пресування не використовуються підпресовки.

Для формування виробів литтєвим пресуванням використовуються прес-матеріали з великим часом перебування у в'язкопластичному стані і з підвищеною текучістю. При литтєвому пресуванні, як правило, використовується попередньо нагрітий прес-матеріал.

Цей метод є доцільний, коли потрібно формувати різнотовщинні, тонкостінні вироби з високою стінкою (велике H/δ – див. рис. 5.14) або ж при наявності тонкої прохідної арматури і

знаків.

- Фізико - хімічні явища, які відбуваються при литтєвому пресуванні є наступні:
- топлення прес-матеріалу і нагрівання його до температури упорскування;
 - течія розтопу з великим напруженням зсуву;
 - випаровування летких і вологи з розтопу у порожнині форми;
 - стискання і ущільнення матеріалу;
 - затвердження прес-матеріалу за рахунок структурування зв'язного;

Не бажане явище – деструкція полімеру, котра може виникнути при неправильному температурному режимі пресування.

4.1.3. Пряме пресування з декоруванням та двоколірне пресування

Пресуванням з декоруванням

В багатьох випадках потрібно виготовити виріб з декоративним рисунком на поверхні. Нанесення рисунку трафаретним друком – високохудожній метод. А розфарбування фарбами

- трудомісткий процес.

З іншого боку сьогодні питання стають досить актуальними у зв'язку із зростанням об'єму товарів народного споживання та естетичних пакувальних виробів.

Один з методів швидкого декорування полягає у сумісному пресуванні виробів з декоративним шаром. Для декоративного шару використовують папір, або тканину з потрібним рисунком, які попередньо просочені зв'язним, в більшості випадків такої ж природи, що і зв'язне в прес-порошку.

Декоративні вироби виготовляють в основному з сечовино- і меламіно-формальдегідних прес-матеріалів. Отже смола для просочування буде прозора і не затінить рисунку.

Просочування здійснюється на дільниці виготовлення виробів. Просочений матеріал з рисунком сушать при 60 - 70 °С. Потім з нього нарізають заготовки за формою, яка відповідає конфігурації виробу. Заготовка вкладається в форму. Після чого завантажують прес-порошок і здійснюють пресування за режимом, властивим для перероблюваного прес-матеріалу і визначеним у відповідності з конфігурацією і габаритами виробу.

В загальному технологічна схема виготовлення декорованих виробів методом пресування за стадіями процесу представлена на рис. 5.20.

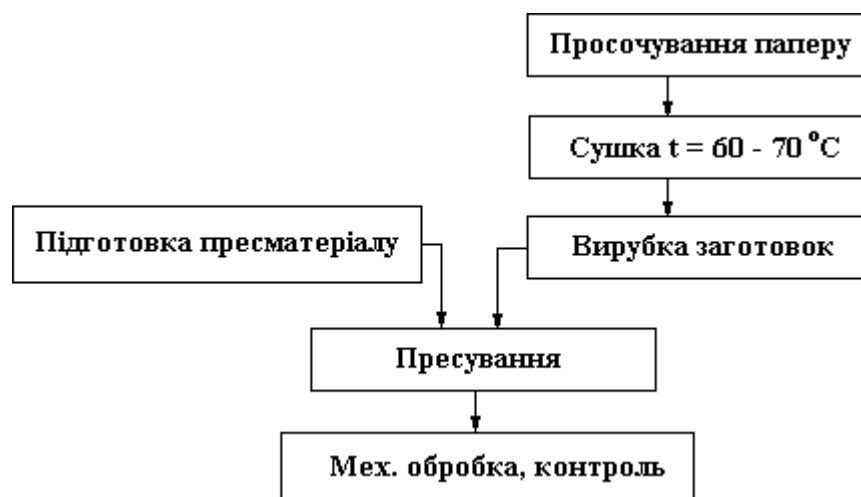


Рис. 5.20. Схематичне зображення технологічного процесу пресування з декоруванням

При пресуванні в залежності від конструкції виробу і оснащення можуть бути окремі випадки, а саме:

1. При пресуванні в прес-формі закритого типу декорують горизонтальні

площини виробу при одночасному пресуванні прес-порошку і листової декоративної заготовки.

2. У відкритій або напівзакритій формі проводять декорування верхньої горизонтальної площини. Для цього пресують спочатку прес-порошок, після цього на відформовану заготовку – півфабрикат накладають листову заготовку рисунком доверху і повторно спресовують цей сендвіч. (Такий спосіб здійснюється коли виріб плоский і невисокий).

3. У двогніздних формах з різною висотою пуансонів при великій висоті виробу – здійснюють декорування вертикальних площин виробу.

Для цього спочатку пресують підкладку – виріб з прес-порошку. Відпресований виріб охолоджують, обгортають свіжопросоченим листом і сушать разом при 60 - 70 °С. Потім цей сендвіч опускають у другу матрицю і здійснюють повторне пресування – роблять це, як правило, уже в другій зміні.

Формування двоколірних виробів

Двоколірні вироби виготовляються, як правило, з сечовино- і мелано-формальдегідних прес-порошків.

Метод полягає у двостадійному пресуванні, що може бути реалізоване двома способами:

1. в прес-формах з парними гніздами;
2. в прес-формах зі змінними пуансонами.

Парні гнізда прес-форми відзначаються різницею розмірів на товщину відпресованого матеріалу одного кольору (рис. 5.21).

Змінні пуансони відзначаються різницею розмірів (висоти) на товщину одного кольору. Співвідношення двох кольорів може бути різним і найбільш часто зустрічається від 1:1 до 1:2.

У першому випадку пресування здійснюють одночасно в обох гніздах прес-форми. У першому гнізді формують одноколірну заготовку, а в другому – відформовують двоколірний виріб за рахунок пресування другого шару на попередньо відформованому шарі у першому гнізді.

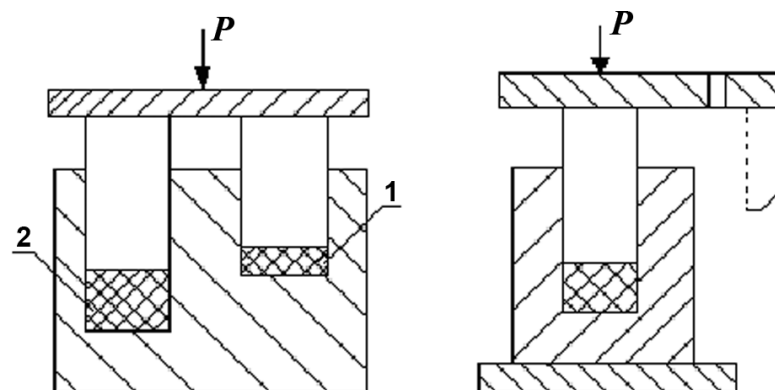


Рис.5.21. Схематичне зображення конструкції прес-форми для двоколірного пресування: а) з парними гніздами; б) з змінним пуансоном

При змінному пуансоні використовують холодні одноколірні заготовки. Через це для запобігання розтріскування заготовки, а також з метою встановлення потрібного температурного режиму пресування (через погану теплопровідність пластмасового півфабрикату першого шару) заготовку разом з прес-порошком прогривають в прес-формі перед змиканням. Час прогрівання визначається експериментально на основі конвективного теплообміну та теплопровідності.

Найбільш оптимальний варіант пресування з повертанням пуансонів – коли

спресовується заготовка, при розйомі форми здійснюється провертання плити пуансонів і встановлюється короткий пуансон. Тут же засипається прес-порошок другого кольору і повторно пресується виріб.

5. ЛИТТЯ ПІД ТИСКОМ РЕАКТОПЛАСТІВ

Лиття під тиском реактопластів використовують тоді, коли є велика тиражність виробництва – завдання на виготовлення великої серії виробів, а також при необхідності формування виробів високої точності розмірів, форми та якості.

Для лиття використовують термореактивний матеріал, який повинен мати добру текучість і необхідний час в'язкотекучого стану, або ж добру здатність до упорскування. Здатність ця залежить від в'язкості розтопу матеріалу, яка для реактопластів, закономірно, буде наростати внаслідок того, що нагрітий до стану топлення матеріал зазнає реакції затвердження (поліконденсації чи полімеризації зв'язного). Тому час перебування у в'язкотекучому стані, протягом якого матеріал здатний до упорскування, є досить короткий і знаходиться в межах 10 - 100 с. Час цей залежить від температури та типу прес-матеріалу, наприклад, для фенопластів він є значно довший, ніж для епоксидних прес-матеріалів. Час перебування у в'язкотекучому стані, як правило, визначають методом Канавця (див. розділ 3).

Процес лиття полягає у тому, що доза матеріалу набирається у литтєвому циліндрі під час пластикації при температурі топлення зв'язного, після того упорскується у зімкнуту форму, яка нагріта до температури формування. Температура формування є вищою, ніж температура пластикації. Після упорскування здійснюється витримка на затвердження під тиском у формі, в якій утримується постійно визначена температура формування.

Для лиття використовують литтєві машини звичайної конструкції з певними конструктивними особливостями. Разом з тим на сучасному рівні розвитку є різновидності методу, одним з яких є метод лиття, який використовується на фірмі Драберт (Німеччина) (рис. 6.1).

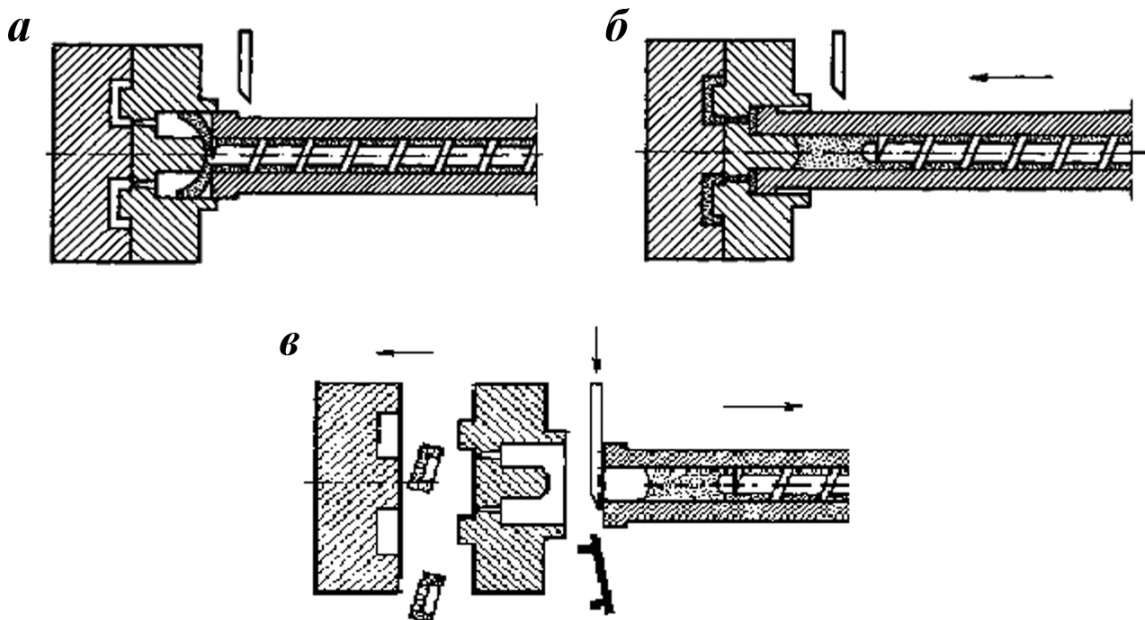


Рис. 6.1. Схема лиття під тиском реактопласту згідно технології фірми Драберт:
а) перетискання шнеком прес-матеріалу до завантажувальної камери в формі; б) упорскування за допомогою переміщення матеріального циліндра; в) розмикання форми, виштовхування відливки і відділення ливників (на рис. відсутні нагрівачі)

В цьому методі упорскування здійснюється внаслідок осьового руху циліндра, в якому передня сторона виконує роль циліндричного плунжера. При такому методі суттєво

зменшуються технологічні відходи та покращується переробка реактопластів з поганою текучістю.

5.1. Особливості лиття під тиском реактопластів

До особливостей лиття під тиском реактопластів належать:

1. Форма нагріта до температури ефективного затвердження прес-матеріалу (РП) і не охолоджується протягом всього циклу.
2. Точно регульована температура розтопу в інжекційному циліндрі, яка є нижчою, ніж температура формування.
3. Збільшене зусилля обертання шнека при пластикації у зв'язку з підвищеною в'язкістю розтопу. Особливу увагу приділяють текучості матеріалу (значно вища, ніж нижня межа текучості за Рашигом).
4. Тиск підпору (протитиск), або тиск пластикації вводиться для того, щоб покращити гомогенізацію, оскільки низька текучість прес-матеріалу і його гетерогенність, а тому – погано перемішується, а також для встановлення точної температури розігріву (пластикації).

Для переробки РП на відміну від термопластів використовують литтєві машини, які забезпечують підвищений крутний момент на шнекові і підвищений тиск лиття внаслідок високої в'язкості розтопу прес-матеріалу. Час початку і кінця пластикації повинен точно регулюватись, щоб звести до мінімуму реакцію затвердження зв'язного в циліндрі. Для точності підтримки температури (для запобігання перегрівання і, як наслідок, – прискорення реакції зшивання зв'язного) циліндр нагрівається, а шнек охолоджується рідким теплоагентом від індивідуальних термостатів. Крім того, в форму подається теплоагент з значно вищою температурою для підтримання температури пресування.

Лиття під тиском РП має ряд переваг над іншими методами переробки - це короткий цикл формування (в 6 раз менший, ніж при прямому пресуванні); висока якість виробів; можливість повністю автоматизувати процес; економічність при масовому виробництві.

5.1.1. Основні стадії лиття РП і технологічні параметри

Пластикація. Під час цієї стадії відбувається переведення прес-матеріалу у в'язкотекучий стан, який для запобігання завчасного затвердження повинен мати температуру не вищу, ніж 80 - 100 °С. Слід зауважити, що на цій стадії має місце значне саморозігрівання маси від тертя і дисипації енергії в'язкої течії. На саморозігрівання має великий вплив тиск підпору (пластикації) – P_{nid} (рис. 6.2.). Як бачимо, тиск підпору може призвести до значного підвищення температури розтопу, і цей вплив проявляється тим відчутніше, чим вища швидкість обертання шнека. Приріст температури можна обчислити з залежності дисипації енергії при в'язкій течії (див. розділ “пресування” та лиття ТП) і встановити експериментально з залежності P_{nid} від \square . Саме з цього приводу в технологічний режим вводять точне значення P_{nid} .

При пластикації важливою є точність набору дози. У випадку більшої дози від маси відливки залишкова кількість буде перегріватись від теплоти реакції затвердження і додатково тверднути. Це може викликати значну зміну текучості аж до повної її втрати, що може викликати закупорку каналів та циліндру. У зв'язку з цим не бажані також довгі паузи між дозуванням і упорскуванням.

Упорскування розтопу. При ньому відбувається додатковий розігрів розтопу через дисипацію енергії в'язкої течії, а також від адіабатичного стискання в ливниках і формі. При цьому температура, яка забезпечує ефективне затвердження, може досягти 160-180 °С.

При заповненні форми не спостерігається орієнтація макромолекул, а лише орієнтація волокнистого наповнювача, яка майже відсутня при струминному режимі.

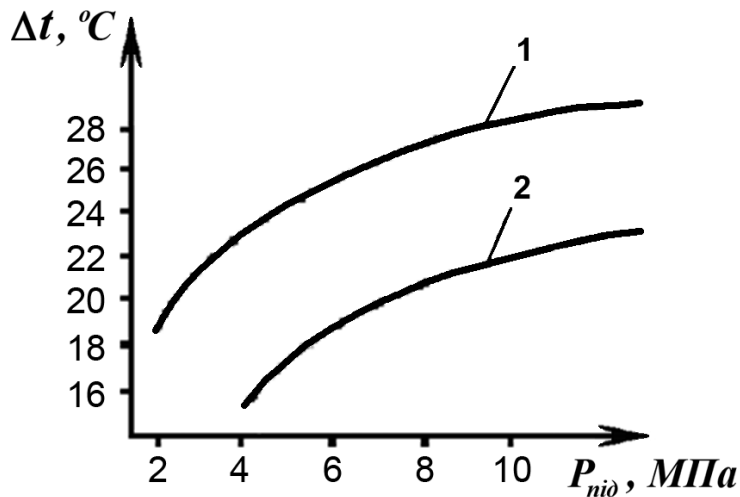


Рис. 6.2. Вплив тиску підпору на приріст температури; кутова швидкість обертання шнека: 1 – $\omega = 0,75$ об/хв; 2 – $\omega = 0,25$ об/хв.

Міцність виробу значно залежить від ущільнення матеріалу, яке досягається тиском у формі, оптимальне значення тиску у формі $P_k = 50 - 60$ МПа. Оскільки спостерігаються втрати тиску в ливникових каналах тиск в матеріальному циліндрі литтєвої машини повинен бути більшим з урахуванням цих втрат. Отже, тиск лиття буде становити:

$$P_n = P_k + (\Sigma \Delta P_l + \Sigma \Delta P_s), \quad (6.1)$$

де: P_k – тиск у формі рівний тиску компресійного пресування; $\Sigma \Delta P_l \geq \Sigma \Delta P_s$ – відповідно втрати тиску у ливниках і у соплі. З нормативних документів тиск лиття для амінопластів становить 70 - 160 МПа, а для фенопластів – 90 - 100 МПа.

Співвідношення температур зон циліндра та фенопласту при проходженні цих зон зображено на рис. 6.3.

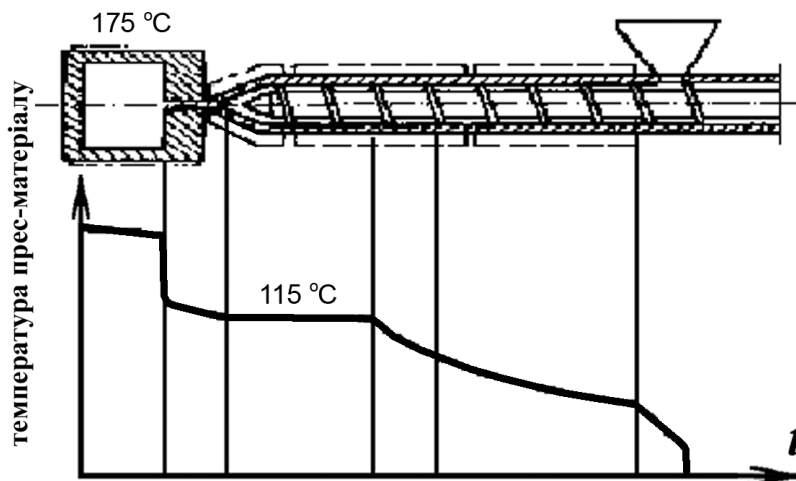


Рис. 6.3. Характерний розподіл температури в циліндрі і в прес-матеріалі

Зміна тиску у формі і температури розтопу під час упорскування приведені на рис.

6.4.

Витримка під тиском здійснюється для компенсації усадки від затвердження матеріалу в формі і проводиться протягом часу, який забезпечує 50 ÷ 60 % затвердження зв'язного у впускних ливниках:

□ витр

Витримка на затвердження. Проводиться для закінчення реакції структурування. Затвердження починається відразу при досягненні матеріалом температури розтопу в інжекційному циліндрі ($T_p + \Delta T$). Тому час витримки на затвердження враховує тільки час

на реакцію структурування, без нагріву:

У випадку, коли формується зразок великої товщини, то час витримки на затвердження розраховується аналогічно до литтєвого пресування. Зняття виробу здійснюється з гарячої форми при температурі формування, після чого можлива термостабілізація. Міцність виробу залежить як від повноти реакції затвердження прес-матеріалу, так і від тиску у формі (рис.6.5).

5.1.2. Практична методика встановлення технологічного режиму лиття РП

Температура по зонах встановлюється в вузькому інтервалі з урахуванням зусилля підпору таким чином, щоб на виході вона не перевищувала 130 - 140 °С для фенопластів і 100 - 120 °С для амінопластів. Нижню межу T (80 - 100 °С) встановлюють на 1/3 дози упорскування. Потім встановлюють оберти шнека і тиск підпору, а також швидкість упорскування.

Якість розтопу оцінюють візуально: з сопла повинен виходити рівномірний, гладкий, блискучий пруток без вкраплювань твердих частин матеріалу. Матеріал при виході не повинен газувати. Консистенція розтопу має відповідати консистенції розм'якшеного пластиліну.

Температуру форми встановлюють, починаючи з верхньої межі.

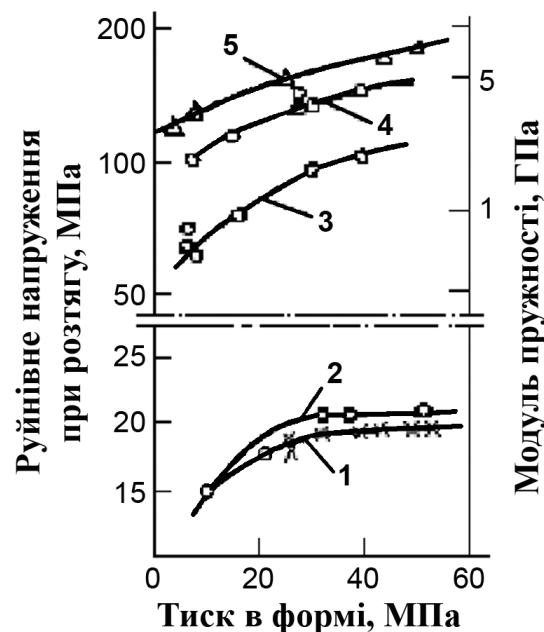


Рис. 6.5. Вплив тиску у формі на міцність виробів:

- 1, 2 – напруження руйнування при розтязі для ФКПМ - 15Т з діаметром ливника 2 і 5 мм, відповідно; 3 – напруження руйнування при розтязі для АГ-4В з діаметром ливника 5 мм;
4 і 5 – модуль пружності для К - 18 - 2 з діаметром ливника 5 і 2 мм, відповідно

5.1.3. Види браку при литті під тиском реактопластів

Недоливка: мала доза матеріалу, низька текучість, низька температура розтопу, малий тиск упорскування, недостатня швидкість упорскування, недостатня вентиляція форми.

Здуття: низька температура форми, великий вміст води і летких, нерівномірний нагрів формувальної порожнини (місцевий перегрів).

Матовість поверхні: надто висока температура розтопу (при пластикації розділення маси), тривалий час пластикації, вологий матеріал, зношена поверхня форми.

Брак за розміром: недостатній тиск упорскування, малий час витримки під тиском, висока температура розтопу.

Інші відхилення при литті аналогічні до браку при пресуванні реактопластів.

6. ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Розвиток сучасної техніки викликав гостру потребу в конструкційних матеріалах, що характеризуються високою міцністю, надійністю, жаростійкістю, низькою густиною тощо. Ці конструкційні матеріали, які використовуються в різних галузях народного господарства, можна розділити на дві групи: 1) особливо чисті, бездефектні (гомогенні) матеріали і

2) композиційні (гетерогенні) матеріали. Композиційні матеріали – матеріальні системи, що складаються із суміші чи комбінації двох, чи більше макрокомпонентів, які розрізняють за формою чи складом і які суттєво не розчинні одна в одній.

Полімерні композиційні матеріали (композити) складаються із неперервної полімерної матриці, в якій рівномірно розподілена дискретна чи неперервна фаза наповнювача. Полімерна матриця створює міцний зв'язок між окремими елементами наповнювача і забезпечує композиту монолітність і здатність до переробки. Через поверхню розподілу фаз полімерна матриця передає механічні навантаження на частинки наповнювача і створює умови для одночасної їх роботи, приводить до зростання механічних властивостей композитів в порівнянні з неперервним матеріалом. Наповнювач надає композиту міцності, жорсткості, теплостійкості та інших цінних якостей. Таким чином, в композитах при певних умовах реалізується такі властивості, яких не мав жоден із компонентів окремо.

Зараз найбільший об'єм виробництва серед полімерних композитів (до 90 %) припадає на склопластики – полімери, армовані скляними волокнами. Приблизно 9 % припадає на полімерні композити, армовані вуглецевими і арамідними волокнами (вугле- і органопластики), і 1 % – на композити, армовані неорганічними (борними, керамічними, кварцевими тощо), а також спеціальними полімерними (поліетиленовими, полібензімідазольними тощо) волокнами. Серед полімерних матриць 76 % об'єму припадає на термореактивні (ненасичені поліестерні, епоксидні, фенольні). Серед термопластичних матриць переважають поліаміди, поліпропілен, термопластичні поліестери, полісульфон.

Полімерні композиційні матеріали створюють цілеспрямовано для виконання певних функцій у вигляді деталей і вузлів машин і механізмів. Тому технологія створення і переробки композитів тісно пов'язана з проектуванням виробів із них.

Властивості полімерних композиційних матеріалів залежать від багатьох факторів: хімічної природи наповнювача та полімерної матриці, геометричної форми наповнювача та схеми армування, поверхневих явищ на межі розподілу фаз, технологічних параметрів формування виробів із них.

Регулювання вищевказаних параметрів композитів значно розширює межі їх застосування.

Зараз потреби народного господарства в окремих полімерах задовольняються на 30 ÷ 60 %. Нестачу полімерів можна зменшити за рахунок інтенсифікації їх виробництва, правильного підбору пластмас для виготовлення виробів, підвищення їх довговічності, повною переробкою відходів полімерних матеріалів і, нарешті, виготовленням полімерних композиційних (наповнених і армованих) матеріалів.

Одержання композиційних полімерних матеріалів дає ряд переваг:

1. досягається економія полімерної сировини;
2. покращуються експлуатаційні характеристики і зовнішній вигляд готових виробів;
3. розширюється сировинна база галузі промисловості переробки пластмас;
4. можлива утилізація відходів різних галузей промисловості, що зменшує забрудненість навколишнього середовища, а також знижує вартість композитів.

6.1. Основи створення полімерних композиційних матеріалів

Як вже вказувалося вище, полімерні композиційні матеріали складаються із неперервної матриці, в якій більш-менш рівномірно розподілені дискретні чи неперервні мікрооб'єми наповнювача.

6.1.1. Класифікація полімерних композиційних матеріалів

За геометричною формою наповнювача полімерні композиційні матеріали поділяють на дві групи: 1) із зернистим наповнювачем і 2) із волокнистим наповнювачем.

Зернисті наповнювачі мають близькі розміри довжини (l) і діаметру (d): ($l/d \approx 1$). У волокнистих наповнювачів їх довжина значно переважає діаметр: $l/d \gg 1$.

Схема структури полімерних композиційних матеріалів подана на рис. 7.1.

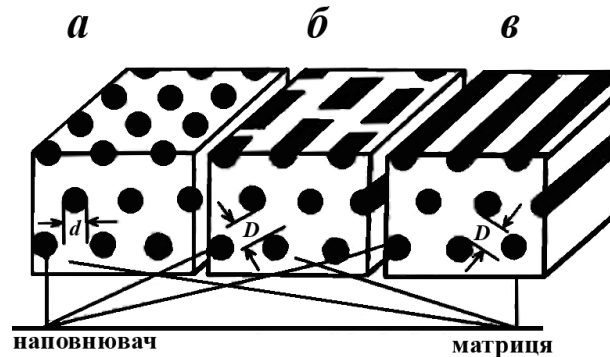


Рис. 7.1. Схема структури полімерних композиційних матеріалів: а) зернистий наповнювач; б) дискретний волокнистий наповнювач; в) неперервний волокнистий наповнювач

Зернисті наповнювачі розподіляють на дисперсні, що мають розмір зерен $d \leq 0,1$ мкм, а також на порошкові, що мають більше 25 % з розміром зерен $d \leq 1$ мкм. Частіше використовують порошкові наповнювачі з розміром частинок $1 \div 15$ мкм. Збільшення розміру частинок і їх густини призводить до розвитку процесу седиментації при переробці.

При використанні зернистого наповнювача в композиті його роль зводиться до механічної перешкоди на шляху розповсюдження тріщин руйнування в процесі деформації, яка виникає в матриці під дією прикладеного навантаження. Зерна наповнювача зміцнюють матрицю шляхом механічного стиснення (деформації). Ступінь наповнення зернистими наповнювачами термопластів – $10 \div 40$ %, реактопластів – $60 \div 70$ %. При виготовленні полімер - керамічних матеріалів ступінь наповнення досягає $90 \div 95$ %.

Полімерні композитні матеріали з волокнистим наповнювачем називаються армованими пластиками. Армуючі волокна забезпечують композитам високу міцність, жорсткість, тривкість форми, підвищують їх теплостійкість, а також надають їм інші цінні властивості. На рис. 7.2 подані схеми армування полімерів неперервними волокнами.

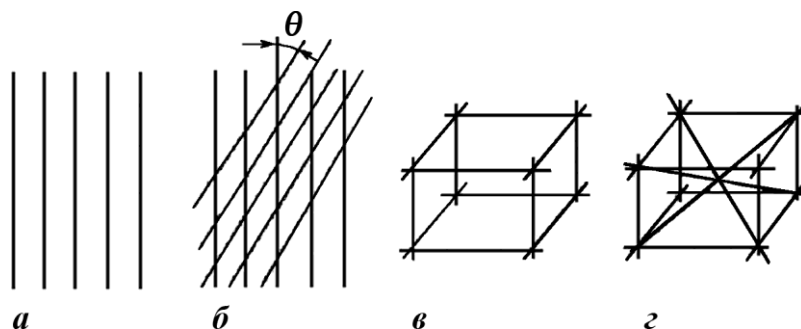


Рис. 7.2. Схема армування полімерів неперервними волокнами:

а) одновимірне укладання; б) двовимірне укладання; в, г) об'ємне укладання

Полімерні композиційні матеріали з волокнистим наповнювачем за механізмом армуючої дії наповнювача поділяються на композити з дискретними волокнами і композити з неперервними волокнами. В композитах з дискретними волокнами відношення l/d волокон знаходиться в межах $10^1 - 10^3$, а в композитах з неперервними волокнами $l/d \rightarrow \infty$.

Дискретні волокна розміщуються в матриці хаотично, утворюючи квазіізотропну

структуру: анізотропну в мікрооб'ємі, розміри якого подібні з розмірами волокон, але ізотропну в макрооб'ємі деталі. Анізотропні композити з використанням дискретних волокнистих наповнювачів можна одержати, використовуючи спеціальні технологічні методи, наприклад, накладанням електричного поля в момент формування волокнистого каркасу.

Неперервні волокна можуть бути використані як наповнювачі у вигляді волокон і тканин.

Одновимірне укладання волокон забезпечує максимальну реалізацію їх механічних властивостей в композитах.

Двовимірне укладання волокон здійснюється шляхом послідовного накладання шарів однонаправлених волокон під кутом θ до напрямку волокон попереднього шару. Встановлено, що композити з двовимірними укладанням однонаправлених шарів будуть мати ізотропні властивості площини листа при $\theta \leq 72^\circ$ і кількості шарів $n \geq 3$.

Недоліками полімерних композиційних матеріалів з одно- і двовимірним армуванням є слабкий опір до міжшарового зсуву і поперечного відриву. Цих недоліків немає у композитів з об'ємним армуванням.

Для об'ємного укладання волокон найбільш часто використовують схему, за якою осі армування співпадають з напрямком осей прямокутної системи координат (рис. 7.2, в). Для виготовлення деталей відповідального призначення використовують схеми армування 4 і 7. За схемою 4 осі армування з орієнтовані за діагоналями кубічної комірки об'ємної структури композиту (рис. 7.2, г). Для одержання квазіізотропної об'ємної структури найбільш бажане армування за схемою 7d, коли в одній структурній комірці армування відбувається вздовж ребер (рис. 7.2, в) і діагоналей (рис. 7.2, г) куба.

Для підвищення міжшарової міцності при зсуві двовимірно-армованих композитів неперервні волокна використовують разом з дискретними волокнами, які рівномірно розподіляють в матриці. Іноді на поверхні неперервних волокон для цієї ж мети вирощують ниткоподібні кристали. Цей процес називають віскеризацією волокон.

Наповнювач у вигляді тканини підвищує міцність композиту (шаруватого пластику) в площі армування за рахунок міцності механічного зчеплення волокон в тканині. В тканинах частіше міцність по основі вища, ніж по утоку. Тому для забезпечення ізотропності полімерних композиційних матеріалів в площині армування при укладенні послідовних шарів наповнювача чергують напрямки тканини по основі і утоку. Недоліком двовимірного

армування є низький опір міжшаровому зсуву і поперечному відриву. До шаруватих композитів відносять також деревинношаруваті, паперовошаруваті (гетинакс) пластики та текстоліти (наприклад, склотекстоліт).

Полімерні композиційні матеріали з наповнювачем із одношарової тканини об'ємного плетіння мають майже ізотропні властивості. Використання багатошарового наповнювача різко знижує міжшарову міцність матеріалу до рівня міцності композитів з двовимірним наповнювачем.

За хімічною природою полімерної матриці полімерні композиційні матеріали поділяються на дві групи: 1) композити на основі термореактивних зв'язних (поліефірних, епоксидних, феноло-формальдегідних, фуранових тощо) і 2) композити на основі термопластичних зв'язних (поліамідів, поліолефінів, поліестерів тощо). Термореактивні зв'язні в процесі переробки композитів (затвердження) переходять в неплавкий і нерозчинний стан, що робить неможливим вторинну переробку відходів.

Термопластичні зв'язні після переробки (формування із композитів виробів) практично не змінюють своєї хімічної структури. Це дозволяє проводити повністю вторинну переробку відходів полімерних композиційних матеріалів на основі термопластів без суттєвого зниження властивостей виробів.

6.1.2. Поверхневі явища на межі розподілу фаз в композитах

Властивості полімерних композиційних матеріалів залежать від хімічної природи

наповнювача, його геометричної форми і розмірів, від схеми армування і ступеню наповнення композиту. Хімічна природа і структура полімерної матриці (гнучкість полімерного ланцюга, регулярність його будови, ступінь кристалічності, густина полімерної сітки) та технологія наповнення і формування виробів також визначають властивості композитів. Підвищення механічних і теплофізичних властивостей полімерних композиційних матеріалів досягається лише в тому випадку, коли забезпечується одночасна робота обох компонентів композиту в процесі його експлуатації. А це, в свою чергу, відбувається тоді, коли існує міцна взаємодія на межі розподілу фаз. Таким чином, властивості композитів також визначаються фізико-хімічними процесами на межі розподілу фаз полімерна матриця – наповнювач.

При введенні наповнювача в полімерну матрицю змінюється конформаційна рухомість полімерного ланцюга за рахунок взаємодії полімеру і наповнювача та стеричних затруднень. Зменшення релаксацийної рухомості полімерного ланцюга призводить до зміни температури склування і температури текучості полімеру. Як правило, підвищуються середні часи релаксації і тим більше, чим вища ступінь наповнення і менший розмір частинок наповнювача. Зміна гнучкості полімерного ланцюга призводить до зміни умов кристалізації кристалічних полімерів та зміни густини пакування макромолекул на поверхні наповнювача в аморфних полімерах.

Таким чином, наповнений полімер можна розглядати як трифазну систему, яка складається із наповнювача, полімерної матриці і граничного шару, властивості якого відмінні від властивостей полімерної матриці. При певному ступені наповнення весь об'єм полімеру може переходити в стан граничного шару. Як вже вказувалось, цей граничний шар полімеру вносить значний вклад у формування фізико-механічних характеристик полімерних композиційних матеріалів.

При наповненні термореактивних полімерів змінюється швидкість реакції їх затвердження за рахунок вибіркової адсорбції компонентів на поверхні наповнювача, а також завдяки участі функціональних груп наповнювача в хімічних реакціях. Це призводить до підвищення мікрогетерогенності системи і нерівномірності тривимірної сітки, а отже, до підвищення залишкових напружень в наповнених полімерах у порівнянні з ненаповненими.

Частинки наповнювача можуть утворювати також сітку в полімерній матриці за рахунок взаємодії частинок наповнювача між собою чи завдяки злиттю адсорбційних шарів полімеру. Сітка утворюється частіше при зростанні кількості частинок наповнювача в полімері і збільшенні їх анізотропії.

Структурна і фізична неоднорідність може призвести до того, що механічні і інші властивості полімерного композиційного матеріалу можуть бути нижчими у порівнянні з ненаповненим полімером. При одержанні полімерних композиційних матеріалів на межі розподілу фаз “полімер-наповнювач” протікають фізико-хімічні явища, які визначають властивості композитів, як-то: змочування, адсорбція, адгезія, каталіз і ін.

Гарне змочування поверхні наповнювача є необхідною умовою одержання бездефектного композиту. Змочування – поверхневе явище, що полягає у взаємодії рідини (зв'язного) з твердим тілом (наповнювачем) чи іншим рідким тілом при одночасному контакті трьох фаз, що не змішуються, одна з яких є газом (повітрям). Ступінь змочування кількісно характеризується безрозмірною величиною косинуса крайового кута (кута змочування), чи просто крайовим кутом (кутом змочування).

Крайовим кутом (кутом змочування) називають кут, що утворюється дотичними до міжфазових поверхонь, які обмежують змочуючу рідину, і має вершину на лінії розподілу трьох фаз (рис. 6.3).

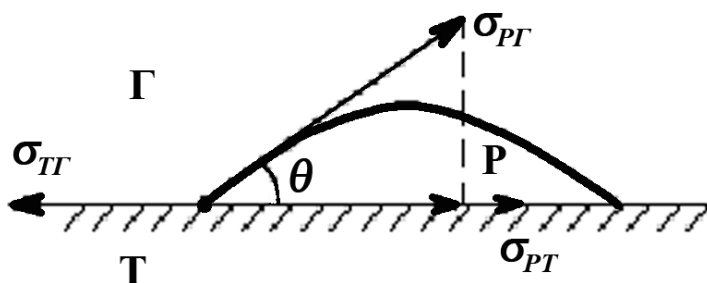


Рис. 7.3. Форма краплі рідини на твердій поверхні:

G – газ (повітря); P – рідина (розтоп); T – тверде тіло

Поверхнева енергія твердого тіла, намагаючись зменшитися, розтягує краплю по поверхні. Вона дорівнює поверхневому натягу твердого тіла на межі з повітрям (σ_{TG}).

Міжфазна енергія на межі твердого тіла з рідиною σ_{PT} намагається стиснути краплю, тобто поверхнева енергія зменшується за рахунок зниження площі поверхні. Розтіканню краплі перешкоджають когезійні сили, що діють в ній. Дія когезійних сил направлена від межі між твердою, рідкою і газоподібною фазами по дотичній до сферичної поверхні краплі і дорівнює σ_{PG} . Всі складові поверхневої енергії на рис. 7.3 показані за допомогою векторів сил. Стан механічної рівноваги краплі на поверхні визначається співвідношенням, що називається законом Юнга:

$$\sigma_{PT} = \sigma_{TG} + \sigma_{PG} \cdot \cos \theta, \quad (7.1)$$

)

Чим менший кут θ відповідно більший $\cos \theta$, тим краще змочування. При гострому куті θ , тобто коли $\cos \theta > 0$, поверхня наповнювача добре змочується полімерним зв'язним. Якщо ж кут θ тупий, тобто $\cos \theta < 0$, то поверхня наповнювача погано змочується (не змочується) полімерним зв'язним. Таким чином, межею між змочуванням і незмочуванням є кут $\theta = 90^\circ$ ($\cos \theta = 0$).

Всі тверді тіла умовно розподіляються на дві групи, що розрізняються здатністю змочуватися: 1) з високою і 2) з низькою поверхневою енергією. До першої групи наповнювачів можна віднести, наприклад, металічні, скляні, кварцові волокна, а до другої – синтетичні і штучні волокна.

Щоб відбулось змочування наповнювача полімерним зв'язним, необхідно виконання такої нерівності:

$$\sigma_{PT} \geq \sigma_{TG} + \sigma_{PG}, \quad (7.3)$$

)

Поверхні з високою поверхневою енергією змочуються повністю майже всіма чистими рідинами, а поверхні з низькою енергією повністю не змочуються. Поверхні з високою поверхневою енергією, що здатні добре змочуватися, як правило, легко адсорбують різні органічні сполуки, що призводить до утворення моношарів органічних речовин з низькою поверхневою енергією. Такі наповнювачі поведуть себе вже як тіла з низькою поверхневою енергією. Вони погано змочуються зв'язним, що призводить до зниження характеристик композитів.

Умову змочування зв'язними реальних твердих тіл (наповнювачів) з урахуванням забруднення їх поверхні адсорбованою вологою, органічними речовинами тощо (фактора забруднення поверхні π) записують нерівністю:

$$\sigma_{PT} \geq \sigma_{TG} \cdot \cos \theta + \sigma_{PG} + \pi, \quad (7.4)$$

)

Отже, для покращення змочування необхідно зниження поверхневого натягу зв'язного (це досягається введенням в зв'язне поверхнево-активних речовин), очищення зв'язного від домішок (залишків каталізаторів, пластифікаторів, мономерів), що, витісняючись на межу розподілу фаз, можуть утворювати слабкі граничні шари. Необхідно також очищати поверхню наповнювача (для зменшення фактора π), проводити його активацію для підвищення поверхневої енергії.

В реальних системах також необхідно враховувати залежність величини поверхневого натягу зв'язного від молекулярної маси і полідисперсності. Більш низькомолекулярні фракції мають менший поверхневий натяг, тому в композиті можливе розділення на фракції в поверхневому шарі і в об'ємі зв'язного. На наповнювачах з високою поверхневою енергією

спостерігається переважно адсорбція фракцій зв'язного з високою молекулярною масою. При цьому полімерна матриця збіднюється на фракції з високою молекулярною масою. У випадку використання наповнювачів з низькою поверхневою енергією все відбувається навпаки. Ці явища глибоко вивчені українськими вченими (Ю.С. Ліпатовим, Ф.Г. Фабуляком та їх співробітниками). Складнішими є випадки введення наповнювача в двокомпонентне зв'язне, коли протікають складні процеси перерозподілу фракцій у об'ємі і на межі розподілу фаз.

Шорсткість поверхні наповнювача змінює рівноважний кут змочування. Шорсткість характеризує мікрорельєф поверхні твердого тіла, тобто наявність виступів і впадин на поверхні. Кількісно шорсткість можна охарактеризувати коефіцієнтом шорсткості (K).

Коефіцієнт шорсткості – відношення фактичної площі поверхні (з урахуванням площі виступів і впадин) до площі її проекції на горизонтальну площину. Він завжди більший одиниці.

Косинус крайового кута змочування шорсткої поверхні реально наповнювача ($\cos \theta_{us}$) більший, ніж косинус рівноважного кута змочування. Його можна обчислити за формулою Дерягіна-Венцеля:

$$\cos \theta_{us} = K \cdot \cos \theta$$

де: K – коефіцієнт шорсткості.

$$\cos \theta_{us} = K \cdot \cos \theta, \quad (7.5)$$

Згідно рівняння (6.5) у випадку ліофільної поверхні наповнювача ($\cos \theta \geq 0$) збільшення шорсткості наповнювача призводить до зростання $\cos \theta_{us}$, тобто до покращення змочування. Якщо ж поверхня наповнювача ліофобна ($\cos \theta < 0$), то шорсткість, збільшуючи від'ємну величину $\cos \theta_{us}$, збільшує кут змочування, тобто погіршує змочування.

В гетерогенних системах, до яких належать композити, розрізняють внутрішні міжмолекулярні взаємодії та міжмолекулярні взаємодії між фазами. Внутрішні притягання атомів і молекул окремої фази називають когезією. Вона визначає існування речовин у конденсованому стані і обумовлена міжмолекулярними і міжатомними взаємодіями різної природи. Когезійні сили іноді називають силами атракції (притягання).

Робота когезії визначається витратою енергії на оборотний розрив тіла по перетину, що дорівнює одиниці площі. Так як при розриві утворюється поверхня в дві одиниці площі, то термодинамічну роботу когезії можна виразити так:

$$\Omega / A = 2 \cdot \sigma, \quad (7.6)$$

де: σ – поверхневий натяг тіла на межі з повітрям.

Взаємодію між приведеними в контакт поверхнями конденсованих тіл різної природи (міжфазну взаємодію) називають адгезією (прилипанням). Адгезія забезпечується дією фізичних чи хімічних міжмолекулярних сил на межі розподілу фаз.

Адгезія - це результат намагання системи до зменшення поверхневої енергії. Міцність адгезійного зв'язку характеризується роботою адгезії W_a . Робота адгезії – робота оборотного розриву адгезійного зв'язку, що віднесена до одиниці площі.

Щоб одержати співвідношення, між роботою адгезії і поверхневими натягами компонентів, які взаємодіють між собою, уявимо собі дві конденсовані фази 2 і 3, що мають поверхню на межі з повітрям 1, яка дорівнює одиниці площі (рис. 7.4). Це можуть бути, наприклад, полімерне зв'язне і наповнювач.

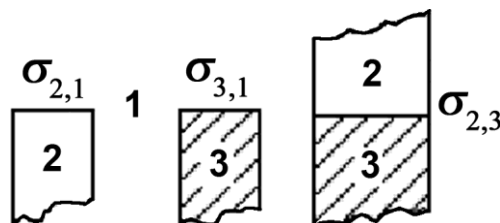


Рис. 7.4. До виведення співвідношення між роботою адгезії та поверхневими натягами компонентів, які взаємодіють:

1 – газ (повітря); 2 – рідина (зв'язне); 3 – тверде тіло (наповнювач)

При нанесенні зв'язного на наповнювач відбудеться явище адгезії і з'явиться міжфазний натяг, що дорівнює $\sigma_{2,3}$. Тоді робота оборотного розриву адгезійного зв'язку визначиться із рівняння Дюпре:

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}, \quad (7.7)$$

З рівняння Дюпре виходить, що робота адгезії тим більша, чим більший поверхневий натяг вихідних компонентів і чим менший кінцевий міжфазний натяг. Рівняння Дюпре майже не використовується для розрахунку роботи адгезії тому, що важко визначити поверхневий натяг твердих тіл на межі з газом (повітрям). Комбінація рівняння Дюпре (7.7) і закону Юнга (7.1) дає можливість непрямого розрахунку термодинамічної роботи адгезії через поверхневий натяг рідини (зв'язного) і рівноважний крайовий кут змочування рідиною твердого тіла:

$$W_a = \sigma_{pr} \cdot (1 + \cos \theta), \quad (7.8)$$

або

$$W_a / \sigma_{pr} = 1 + \cos \theta, \quad (7.9)$$

Рівняння (7.8) чи (7.9) називають рівнянням Дюпре-Юнга. Ним легко користуватися, так як поверхневий натяг рідини і крайовий кут можна відносно легко визначити експериментально. Розділивши обидві частини рівняння (7.9) на 2, одержимо відношення роботи адгезії до роботи когезії для змочуючої рідини:

$$W_a / W_k = 1 + \cos \theta / 2, \quad (7.10)$$

З рівняння (7.10) виходить, що для збільшення змочування необхідно збільшити роботу адгезії чи зменшити роботу когезії (поверхневий натяг) рідини (зв'язного), наприклад, введенням поверхнево-активних речовин, зміною температури. Термодинамічно висока адгезія визначає хороше змочування зв'язним наповнювача. Краще змочує наповнювач та рідина, яка має менший поверхневий натяг чи роботу когезії.

Від роботи адгезії необхідно розрізняти адгезійну міцність W_n . Адгезійна міцність – напруження, яке необхідно прикласти до композиційного матеріалу, щоб викликати розділення компонентів по межі розподілу фаз.

Адгезійну міцність можна визначити:

1. одночасним відривом однієї частини адгезійного сполучення від другої щодо всієї площі контакту;
2. поступовим розшаруванням адгезійного сполучення.

В адгезійну міцність входить як робота розриву міжмолекулярних зв'язків (робота адгезії W_a), так і робота, що витрачається на деформацію компонентів адгезійного сполучення (робота деформації W_{def}):

$$W_n = W_a + W_{def}, \quad (7.11)$$

Чим міцніше адгезійне сполучення, тим більше будуть деформуватися компоненти системи до моменту її руйнування. Робота деформації іноді може перевищувати роботу адгезії в декілька разів. З ростом швидкості прикладання навантаження на систему роль деформації зростає. Крім того, адгезійна міцність залежить від дефектності зразків, способів їх виготовлення, величини напружень на межі розподілу фаз. Таким чином, термодинамічна робота адгезії, якщо вона вірно визначена, є єдиним показником, що характеризує адгезію двох тіл і має фізичний смисл, незалежно від умов випробувань чи формування адгезійного сполучення.

При руйнуванні адгезійних сполучень можливі такі типи відриву:

1. адгезійний, при якому відбувається повне відшарування адгезиву (полімерної матриці) від субстрату (наповнювача);
2. когезійний, при якому руйнування сполучення іде або по адгезиву, або по субстрату;

3. змішаний, що відповідає частковому руйнуванню адгезійного сполучення одночасно і по адгезиву, і по субстрату.

Тільки перший випадок характеризує адгезію, але він спостерігається найбільш рідко. Для доказу типу руйнування адгезійних сполучень використовують структурні методи дослідження поверхонь після розшарування.

Який же механізм формування адгезійного сполучення? Формування проходить в декілька стадій: розтікання адгезиву по поверхні твердого тіла і його змочування; рівноважне встановлення адгезійного контакту, що пов'язане з макромолекулярними властивостями адгезиву і залежить від процесів адсорбції і дифузії; формування хімічної і фізичної структури адгезиву при затвердженні, що супроводжується виникненням поверхневого шару, властивості якого відмінні від властивостей полімеру в об'ємі. На цій стадії відбувається скорочення (контракція) адгезиву, кристалізація, виділення нових фаз тощо.

Формування поверхні контакту залежить від реологічних властивостей адгезиву, процесів адсорбції і дифузії, умов формування адгезійного сполучення (температури, тиску, часу контакту). Відповідальні за адгезію сили міжмолекулярної взаємодії з'являються в

умовах досягнення молекулярного контакту на межі розподілу фаз. Цей процес залежить від фізичного рельєфу поверхні субстрату (наповнювача). Як уже вказувалось вище, шорсткість поверхні впливає на змочування, а отже і на формування адгезійного сполучення. Щоб збільшити адгезійну взаємодію, необхідно збільшити фактичну площу контакту між полімером і наповнювачем. Це досягається збільшенням ступеня диспергування наповнювача. Важливу роль для підвищення адгезії відіграє також чистота його поверхні.

Зі збільшенням температури формування адгезійного сполучення знижується в'язкість зв'язного, покращуються умови змочування, збільшується площа фактичного контакту, що призводить до зростання адгезійної міцності.

Збільшення часу контакту приводить спочатку до зростання адгезійної міцності, а потім вона залишається практично незмінною.

Залежність адгезійної міцності від тиску має складний характер. Зростання тиску спочатку супроводжується збільшенням числа адгезійних контактів і адгезійна міцність також зростає. Але потім механічне склування, що виникає в полімерах при великому тиску, сповільнює реологічні процеси в адгезійному сполученні. Це призводить до того, що залежність адгезійної міцності від тиску при контакті носить екстремальний характер.

Когеційна міцність полімерної матриці зростає зі збільшенням молекулярної маси полімеру; звуженням молекулярно-масового розподілу; зі зростанням орієнтації (ступеня кристалічності) термопласту чи густини полімерної сітки реактопласту; при модифікації полімерної матриці пластифікаторами, структуротвірними та іншими модифікуючими добавками.

Метод направленої регулювання структури і властивостей полімерів за рахунок використання малої кількості низько- і високомолекулярних сполук, які мають відмінну від полімеру будову, часто називають легуванням. Як легувальні добавки можуть використовуватися олігомери і полімери. Добавки, що вводяться в полімери в невеликій кількості, звичайно розміщуються в аморфних зонах чи на межі кристалічних утворень, чим змінюють характер їх взаємодії.

Прикладом добавок можуть бути структуротвірні – речовини, що не взаємодіють з полімером і мають температуру топлення вищу, ніж температура топлення полімеру. Структуроутворювачами можуть бути оксиди і хлориди металів, сажа й інші речовини, які сприяють формуванню в полімері дрібносферолітної структури. В'язкість розтопів таких матеріалів звичайно зменшується.

Не суміщаючись із полімером, модифікуючі добавки локалізуються в міжструктурних областях полімеру і сприяють росту рухомості прохідних ланцюгів макромолекул в невідпорядкованих зонах і підвищенню загальної рухомості елементів надмолекулярних структур. При цьому прискорюються процеси релаксації, що сприяє зниженню залишкових

напружень і підвищенню впорядкованості структури полімеру, особливо в аморфних областях. В результаті покращуються технологічні властивості і підвищується когезійна міцність полімеру.

Введення модифікуючих додатків у композити не тільки прискорює релаксаційні процеси, але і змінює характер взаємодії полімеру з наповнювачем, що сприяє утворенню більш термодинамічно стійких структур.

Наприклад, полістирол, який модифікований термоеластопластами, має вищу текучість і підвищену ударну в'язкість. Модифікація полівінілхлориду олігомерами різної будови також призводить до збільшення ударної в'язкості, текучості і деформовності. Введення модифікуючих додатків в поліетилен і в поліамід сприяє зниженню залишкових напружень і підвищенню когезійної міцності.

Інший шлях створення адгезивів з підвищеними характеристиками полягає у використанні взаємопроникаючих полімерних сіток. Збільшення адгезійної міцності в цьому випадку досягається завдяки двом факторам: зростанню енергії когезії адгезиву на основі взаємопроникаючих полімерних сіток і зниженню залишкових напружень протягом формування адгезійного сполучення.

Когезійну міцність полімерного зв'язного можна регулювати, змінюючи температурно- часові параметри переробки композитів (регулюючи температуру затвердження, швидкість піднімання температури, швидкість охолодження, час витримки).

Як показано П.А.Рєбіндером, міжфазна поверхнева енергія в композитах тим менша, чим ближча полярність компонентів адгезійного сполучення. Згідно правила полярності П.А.Рєбіндера міцне адгезійне сполучення не можна отримати при взаємодії полярного адгезиву з неполярним субстратом та неполярного адгезиву з полярним субстратом. Як потім виявилось, друга частина правила помилкова.

Отже, стан поверхні наповнювача значно впливає на властивості композитів.

Основні фактори, що характеризують стан поверхні наповнювача і визначають основні властивості композитів, такі:

1. ступінь чистоти поверхні – обумовлює необхідність вилучення вологи, жирів й інших домішок, які вносяться в процесі отримання наповнювача;
2. ступінь розвинутої чи шорсткості поверхні, який визначає повноту змочування і можливість утворення на межі розподілу фаз слабких граничних шарів, що можуть бути причиною руйнування матеріалу;
3. хімічна однорідність поверхні.

Регулювання адгезійної взаємодії можливе за рахунок поверхневої модифікації наповнювачів, що досягається зміною технологічних параметрів їх одержання, поверхневим окисненням, нанесенням "прямих" замаслювачів на волокна, які одночасно з текстильною обробкою волокон забезпечують високу адгезію до них зв'язних, а претутуванням.

Встановлено, що поверхневий натяг волокон зростає із зменшенням їх діаметру та швидкості витягування. Це пояснюють тим, що при постійній швидкості витягування ділянки волокон з меншим діаметром більше орієнтовані.

Поверхнєве окиснення вуглецевих волокон рідкофазними (азотною кислотою, сумішшю азотної і сірчаної кислоти тощо) та газофазними (озоном, киснем, галогенами тощо) окиснювачами підвищує адгезію в системі вуглецеве волокно - зв'язне і відповідно міцність вуглепластиків (табл. 7.1).

Таблиця 7.1.

Властивості вуглепластиків на основі поліпропілену 21030 і вуглецевих волокон Урал-ЛО-24, що зазнали окиснення киснем повітря при температурі 823К, в залежності від часу витримки

Час витримки, хв.	Міцність при розтягу, МПа	Модуль пружності при вигині, ГПа	Ударна в'язкість, кДж/м ²
0	45,0	2,09	13,0

5	47,6	2,52	9,6
10	51,1	2,65	9,1
15	54,4	2,70	7,9
20	53,8	2,71	7,6
30	51,4	2,68	7,2

Зростання міцності композиту пояснюється зміцненням вуглецевих волокон за рахунок удосконалення їх структури при травленні дефектного поверхневого шару. Не виключено зростання адгезії і за рахунок додаткових зв'язків між полімерною матрицею і кисневмісними групами активованих вуглецевих волокон. Тобто починає виконуватися нерівність $\sigma_m \geq \sigma_p$, яка є умовою досягнення високої адгезії.

Апрети – речовини, що мають функціональні групи двох типів: одні з певною спорідненістю до поверхні наповнювача, інші – до полімеру. Аpret наносять на поверхню наповнювача, його можуть також вводити в полімерну матрицю. Іноді проводять одночасно аpretування наповнювача і введення аpretу в полімерне зв'язне.

Аpretування покращує умови змочування поверхні наповнювача полімером, що збільшує адгезію. Крім того, вона зростає за рахунок хімічної взаємодії в системі полімер-аpret-наповнювач. Аpretування також знижує рівень залишкових напружень у композиті.

Як аpretи використовуються кремнійорганічні сполуки, органо-титанати, стеарати металів і інші речовини. Найчастіше вміст аpretу становить 0,1 ÷ 3,0 % від маси наповнювача.

Експериментальні дані свідчать про те, що на межі розподілу фаз полімер-аpretований наповнювач можуть утворюватися як хімічні, так і фізичні (в тому числі і водневі) зв'язки, для механізму підсилення композиту важливо утворення певного числа достатньо міцних зв'язків незалежно від їх природи.

Таким чином, для отримання композитів з високими механічними властивостями необхідна певна оптимальна кількість міцних зв'язків. Велике число зв'язків зменшує рухомість макромолекул в граничному шарі, збільшує залишкові напруження, змінюючи

структуру поверхневого шару. Це може призвести до появи дефектних областей і зниженню адгезії.

Покращення властивостей полімерних композиційних матеріалів може бути досягнуто шляхом обробки армуючих наповнювачів полімерними аpreтами. Причина цього, як показано академіком Ю.С.Ліпатовим, може полягати у можливості утворення перехідних шарів між полімером аpretу і полімером зв'язного.

Підвищення механічних властивостей композиту можна досягнути в результаті зміни умов релаксації залишкових напружень в граничному шарі. Чим нижче такі залишкові напруження, що є наслідком адсорбційної взаємодії на межі розподілу фаз, тим вище адгезійна міцність. Перспективно використання двокомпонентних зв'язних, що характеризуються різною адгезією до поверхні наповнювача.

В результаті термодинамічної несумісності зв'язних буде відбуватися переважно адсорбція одного з них на поверхні наповнювача і утворення демпфуючого перехідного шару. Особливо перспективним є використання як зв'язних взаємопроникаючих полімерних сіток, що дозволяють майже повністю виключити виникнення залишкових напружень.

Адгезійна міцність залежить також від товщини адгезиву. Чим тонший шар адгезиву, тим вища адгезійна міцність. Це викликано меншою дефектністю тонкої плівки адгезиву (діє масштабний фактор). Деформація плівки адгезиву в тонкому шарі при руйнуванні менша, ніжча рівня залишкових напружень.

Іще в 30-х роках П.А.Рєбіндером викладені думки, що адсорбція макромолекул полімерів на поверхні частинок наповнювача супроводжується виникненням адсорбційного шару з підвищеними механічними властивостями, в результаті чого при певному змісті наповнювача значно підвищується міцність системи. Дослідженнями, що проведені у наш час, встановлено значне підвищення температури склування при введенні наповнювача до

багатьох полімерів. Показано, що температура текучості ще більше залежить від типу і кількості наповнювача, ніж температура склування. Визначено також значний вплив наповнювача на густину, густину сітки, коефіцієнт розширення, електричні властивості полімерів. Зміна термодинамічних властивостей полімерів в присутності наповнювачів відбувається на значному віддаленні від твердої поверхні. У тонкому шарі на поверхні наповнювача може спостерігатися епітаксія - орієнтоване наростання шарів полімеру.

Обширні дослідження в області механізму взаємодії полімеру з наповнювачем виконані в останній час академіком Ліпатовим Ю.С. і його школою. Згідно сучасним уявленням, введення в полімер частинок наповнювача супроводжується утворенням граничного шару полімеру біля твердої поверхні, і така система може розглядатися як трикомпонентна (полімер, граничний шар, наповнювач). Із збільшенням концентрації наповнювача все більша частина полімеру знаходиться у міжфазному шарі, що змінює фізико-хімічні властивості полімеру в граничному шарі і впливає на властивості всієї системи.

Обмеження молекулярної рухомості в адсорбційних і поверхневих шарах викликає труднощі для протікання релаксаційних процесів, що призводить до зростання залишкових (внутрішніх) напружень і зменшення адгезійної міцності. Напруження, що виникають в процесі виготовлення композитів, називають залишковими тому, що вони не зникають після зняття теплових чи силових полів. Залишкові напруження викликають передчасне руйнування виробів, їх розтріскування, зміну форми і розмірів, що призводить до втрати ними працездатності.

Які ж причини виникнення залишкових напружень?

По-перше, гетерофазність композитів, складові яких розрізняються пружними і теплофізичними характеристиками. Ю.С.Ліпатовим вводиться поняття мікрогетерогенності в багатокомпонентних полімерних системах та дається її класифікація:

1. Молекулярна мікрогетерогенність, яка проявляється в зміні у міжфазному шарі фізичних характеристик, що визначаються макромолекулярною будовою полімерних ланцюгів (термодинамічні властивості, молекулярна рухливість, густина пакування, вільний об'єм, рівень міжмолекулярної взаємодії тощо).

2. Структурна мікрогетерогенність, що визначається зміною взаємного розташування макромолекул одна відносно іншої у поверхневих і перехідних шарах на різному віддаленні від фазової межі і яка характеризує близький порядок у аморфних полімерах і ступінь кристалічності в кристалічних полімерах.

3. Мікрогетерогенність на надмолекулярному рівні, що визначається розбіжностями в типах і характері формування і пакування надмолекулярних структур у поверхневих шарах і в об'ємі.

4. Хімічна мікрогетерогенність, яка обумовлена впливом межі розподілу фаз на реакцію формування макромолекул.

По-друге, причиною виникнення залишкових напружень у композитах є відмінність пружних і теплофізичних характеристик пластика і сталі, з якої виготовлено оснащення.

Нарешті, по-третє, залишкові напруження виникають в результаті структурної і хімічної неоднорідності полімерного виробу, що викликано нерівномірністю розподілу теплових і силових полів при їх одержанні.

Слід пам'ятати, що залишкові напруження є результатом не тільки формування адгезійного сполучення з точки зору протікання в ньому хімічних реакцій і релаксаційних процесів, але і міцної адсорбційної взаємодії компонентів адгезиву з поверхнею. Якщо полімерний ланцюг гнучкий, то йому легше пристосуватися до поверхні, кількість точок контакту більше, а нерівноважність системи і залишкові напруження, що обумовлені взаємодією з поверхнею, менші, ніж для жорсткого ланцюга. Так як процес встановлення рівноваги має релаксаційний характер, то процес формування адгезійного сполучення повинен проводитися в умовах оптимального співвідношення між швидкостями затвердження (охолодження) і встановлення стану рівноваги в композиті на межі розподілу

фаз. Залишкові напруження в композиті можна розрахувати за формулою:

$$\sigma_{зал} = \frac{E_B \cdot E_M \cdot (\alpha_M - \alpha_B)}{E_M + \mu \cdot E_B} \cdot \Delta T$$

$E_M + \mu \cdot E_B$ де: $\sigma_{зал}$ – залишкові напруження; E_B, E_M – модуль пружності волокна і полімерної матриці відповідно; α_B, α_M – коефіцієнт термічного розширення волокна і полімерної матриці відповідно; μ – коефіцієнт Пуансона; ΔT – різниця температур між температурою формування композиту і кімнатною температурою.

Виходячи із формули (7.13), для зниження залишкових напружень необхідно зниження модулів пружності компонентів композиту, зниження температури переробки композиту, використання наповнювачів з більш високим коефіцієнтом термічного розширення, а полімерних зв'язних – з більш низьким коефіцієнтом термічного напруження.

Внутрішні напруження можна знизити в композитах шляхом введення в полімерну матрицю пластифікаторів, легуючих додатків, обробкою поверхні наповнювачів поверхнево-активними речовинами. Це підвищує рухомість макромолекул на межі розподілу фаз, але зменшує адгезію зв'язного до наповнювачів.

Залишкові напруження можна знизити також проведенням термічної обробки композитів. Термообробка – метод направленої зміни властивостей полімерних матеріалів, який полягає в нагріванні виробу, витримці його при певній температурі і наступному повільному охолодженні. В результаті термообробки покращуються механічні властивості виробів, знижуються залишкові напруження, що накопичились у виробі при формуванні, стабілізуються його розміри.

Аналіз процесів, які протікають на межі розподілу фаз, висвітлюють близько десятка теорій адгезії (механічна, молекулярна, електрична, дифузійна теорія адгезії та ін.) Вони добре описані в спеціальній літературі, яка вказана в даному навчальному посібнику і до якої ми відсилаємо студентів.

6.3. Основи технології переробки та використання полімерних композиційних матеріалів

6.3.1. Склопластики

Склопластики – полімерні композиційні матеріали, армуючим наповнювачем яких є скляні волокна. Полімерними зв'язними склопластиків можуть бути реакто- і термопласти.

Властивості склопластиків залежать: від природи армувального наповнювача і полімеру; від співвідношення компонентів і геометричних розмірів наповнювача; від фізико-хімічних процесів на межі розподілу фаз тощо.

Скляні волокна мають ряд цінних властивостей:

1. високу міцність при розтягу (3000 ÷ 4500 МПа);
2. високу тепло- і вогнестійкість: вони не горять і не підтримують горіння, а висока температура плавлення (950 ÷ 1260 °С) дозволяє використовувати їх в області високих температур;
3. підвищену хімічну стійкість і вологостійкість (водопоглинання 0,2 % при 65 % вологості);
4. високі термічні (низький коефіцієнт лінійного розширення і високий коефіцієнт теплопровідності) і електричні властивості.

Властивості скляних волокон залежать: від хімічної природи компонентів, способу і технологічних параметрів одержання, від діаметру елементарного волокна.

Вихідними матеріалами для одержання скловолна є глинозем, кремнезем, окис кальцію, окис магнію, борний ангідрид та спеціальні добавки (магнійалюмосилікатне) скло.

Найбільшого поширення здобули волокна з таких видів скла:

- А-скло – високолужне (вапняно - натрієве) скло;
- С-скло – хімічно стійке (натрійборосилікатне) скло;
- Е-скло – електроізоляційне (алюмоборосилікатне) скло;
- S-скло – високоміцне (магнійалюмосилікатне) скло.

Властивості скляних волокон вказаних марок подані в таблиці 7.2. Високоміцні, високомодульні скловолокна одержують з алюмоборосилікатного і магнійалюмосилікатного скла. Процес одержання скловолокна може бути одно- або двостадійним. При одностадійному процесі подрібнену суміш компонентів подають у піч. Розтоплена маса поступає в обладнання для розтопного формування.

Таблиця 7.2.

Властивості скловолокна

Властивості	Марка скла			
	A	C	E	S
Густина, кг/м ³	2500	2490	2540	2480
Міцність при розтягу, МПа	3033	3033	3448	4585
Відносне видовження при розриві, %	–	4,8	4,8	5,7
Модуль пружності при розтягу, МПа·10 ⁻³	50,0	69,0	72,4	85,5
Коефіцієнт лінійного термічного розширення, 10 ⁻⁶ , К ⁻¹	8,6	7,2	5,0	5,6
Температура розм'якшення, °С	727	749	841	–

Основні стадії одержання скловолокна за двостадійним процесом:

- розмелення і змішування компонентів;
- топлення, одержання напівфабрикату (скляні кульки діаметром близько 20 мм, або короткі стержни);
- засипання напівфабрикату в плавильні форми (човники), плавлення при температурі 1200 ÷ 1400°C;
- витягування чи видування неперервних ниток;
- наоліювання чи апрокетування;
- намотування волокон на бобіну.

Із скломаси витягують чи видувують через фільтри, що знаходяться в дні стоплювальних форм, неперервні елементарні волокна, які утворюють комплексні нитки. Комплексні нитки мають 51, 102 чи 204 елементарних волокон. Вони проходять через ванну із замаслювачем чи апрокетом, і після відтиснення надлишків рідини їх намотують на бобіну.

Замаслювач (шліхта) запобігає злипанню комплексних ниток (джгутів), надає їм гнучкості і запобігає стиранню при подальшій переробці. Замаслювач вміщує мастильні речовини (мінеральні оливи, жирні кислоти), зв'язні (полівініловий спирт, декстрину, парафін, полівінілацетат тощо), поверхнево-активні речовини (аміноспирти, цетилтриметиламонійбромід тощо). Таким чином, скляні тканини, нитки і скляні мати мають на своїй поверхні значну кількість замаслювача.

В присутності замаслювача зменшується здатність зв'язного до змочування і знижується його адгезія до скляних волокон, що погіршує властивості склопластиків.

Тому перед використанням скловолокнистих наповнювачів необхідно провести усунення замаслювача з поверхні скляних волокон за допомогою органічних розчинників (наприклад, бензину), або ж термічною обробкою при температурі 200 ÷ 450 °C.

Обробка скляних волокон апрокетами підвищує адгезію до них полімерної матриці. Тип апрокету залежить від складу скловолокна і зв'язного. Як апрокети найчастіше використовуються кремнійорганічні сполуки (метил-, етилхлор- і етоксисилани і ін.) та металорганічні сполуки. Міцність скляних волокон залежить від їх діаметру, збільшуючись із зменшенням останнього. Текстильний обробці найкраще підлягають скляні волокна діаметром 4 ÷ 7 мкм. При виробництві скловолокнистого анізотропного матеріалу типу СВМ використовується елементарне скловолокно діаметром 15 ÷ 30 мкм. При зростанні діаметру скляних волокон від 10 до 100 мкм міцність при розтягу орієнтованого епоксифенольного склопластику

зменшується від 1700 МПа до 900 МПа.

Елементарне скляне волокно використовується як армувальний наповнювач при виготовленні СВАМу. У виробництві інших типів склопластиків використовують скловолокнисті наповнювачі у вигляді: 1) комплексних ниток (неперервних чи штапельних), а також джгутів, 2) скляних тканин і 3) матів.

Як полімерні матриці склопластиків використовуються переважно термореактивні зв'язні (поліестерні, феноло-формальдегідні, кремнійорганічні і ін.) Раніше вже вказувалось, що зв'язні просочують наповнювач і після затвердження склеюють між собою окремі волокна (шари наповнювача), забезпечуючи співдію їх в композиті. Для виконання цієї функції зв'язні повинні задовольняти таким вимогам:

1. мати високу когезійну міцність;
2. забезпечувати гарну змочуючу здатність і адгезію до скляного наповнювача;
3. мати незначну усадку, що не викликає утворення в зв'язному мікротріщин;
4. швидко затверджуватися (по можливості без виділення летких продуктів);
5. тривалий час не змінювати в'язкість, щоб забезпечити просочування скляного наповнювача до гелеутворення (тобто зберігати тривалужиттєздатність).

Крім того, зв'язне повинно відповідати вимогам, що висуваються до готових виробів, як-то: мати високу штивність, теплостійкість, хімічну стійкість, високі електроізоляційні властивості, довговічність при експлуатації в різних умовах тощо.

Останнім часом як полімерне зв'язне використовують термопласти (поліпропілен, поліаміди і ін.)

Поліестерні смоли

Для одержання склопластиків у світі широке застосування знайшли поліестерні смоли.

Так, в США більше 80 % склопластиків виготовляють на основі поліестерних смол.

У вітчизняній промисловості для виготовлення армованих пластиків використовують ненасичені поліестерні смоли різноманітного призначення: ПН-1 – смола загального призначення, яка містить стирол; ПН-11 – смола загального призначення, яка не містить легкого мономеру; ПН-3 – смола підвищеної теплостійкості; ПН-1С, ПН-3С і ПН-6 – смоли підвищеної вогнестійкості, що містять стирол; ПН-62 і ПН-63 – смоли, що не містять легкого мономеру і мають в затвердженому стані підвищені теплостійкість і вогнетривкість; ПН-10 – смола з підвищеною стійкістю до дії води і кислот; ПН-2 і ПНМ-8 – смоли, що застосовують як зв'язні для виготовлення світлопроникаючих виробів.

Переваги поліестерних смол: 1) дешевизна; 2) затвердження при низькій (кімнатній) температурі.

Недоліки поліестерних зв'язних: 1) підвищена горючість; 2) низька теплостійкість (120 °С); 3) процес затвердження поліестерних смол супроводжується виділенням великої кількості тепла, збільшенням густини і зменшенням об'єму смоли, тому усадка поліестерних смол досягає 7 ÷ 11 % (іноді 15 %); 4) низька життєздатність (близько 1,5 години); 5) низька адгезія до скляних волокон.

Епоксидні смоли

У промисловості широко використовують декілька видів епоксидних зв'язних: епоксидіанові (ЕД-22, ЕД-20, ЕД-16 тощо), епоксидноволачні (ЕН-6, 5Н тощо); циклоаліфатичні (УП-612, УП-672 тощо). Для шаруватих пластиків в Україні розроблені епоксидні зв'язні серії ПОЛІКОМ.

Переваги епоксидних зв'язних: 1) висока адгезія до скляних волокон; 2) високі механічні і діелектричні характеристики; 3) мала усадка при затвердженні; 4) в процесі затвердження не виділяється вода і леткі речовини, що дозволяє при виготовленні епоксипластів застосовувати низький тиск (до 0,7 МПа); 5) достатня хімічна стійкість;

6) здатність суміщуватися з іншими смолами.

Недоліки епоксидних смол: 1) недостатня термостійкість; 2) висока вартість.

Феноло-формальдегідні смоли

Для виготовлення склопластиків використовують новолачні феноло-формальдегідні смоли (наприклад, СФ-010 тощо) та резольного типу (бакелітові лаки ЛБС-1, ЛБС-4, ЛБС-9, ЛБС-20 тощо).

Для виготовлення скловолокнистих прес-матеріалів широко використовується також модифіковане полівінілбутиралем феноло-формальдегідне зв'язне Р-2М. На його основі виготовляють скловолокнисті прес-матеріали АГ-4В, АГ-4С, АГ-4НС, ДСВ-4Р-2М, ДСВ-2Р-2М, СВАН-Р-2М, НПС-Д тощо.

Переваги феноло-формальдегідних смол: 1) високі тепло- і термостійкість; 2) високі механічні властивості (модуль пружності, твердість тощо).

Недоліки феноло-формальдегідних смол: 1) висока крихкість; 2) недостатня адгезія до скловолокон; 3) висока усадка $6 \div 9 \%$; 4) при затвердженні феноло-формальдегідних смол виділяється значна кількість летких речовин, що викликає необхідність застосування високого тиску при виготовленні виробів (до 40 МПа).

Для усунення недоліків феноло-формальдегідні смоли модифікують полівінілацетатами, епоксидними, фурфурольними, кремнійорганічними полімерами. Наприклад, полівінілформальетилаль входить у склад зв'язного ВФТ, а фурфурол – у зв'язне ФН.

Кремнійорганічні смоли

Кремнійорганічні смоли застосовують для виготовлення склопластиків термоізоляційного і електроізоляційного призначення.

Переваги кремнійорганічних смол: 1) висока теплостійкість (до 250 °С); 2) хімічна стійкість, водотривкість; 3) високі діелектричні властивості у широкому інтервалі температур і вологості.

Недоліки кремнійорганічних смол: крихкість, недостатня механічна міцність. Для підвищення механічних властивостей кремнійорганічні полімери модифікують епоксидними, феноло-формальдегідними й іншими смолами.

Поліаміди

Як полімерну матрицю використовують аліфатичні поліаміди (капрон, поліамід 6,6, поліамід 6,10, поліамід 12) і термостійкі ароматичні поліаміди (фенілон).

Поліаміди виділяються серед термопластів високою міцністю при розриві, ударною в'язкістю, низьким коефіцієнтом тертя, високою зносостійкістю, стійкістю до більшості органічних розчинників, низькою в'язкістю розтопу.

Недоліком поліамідів є відсутність стійкості до розчинів кислот і окиснювачів, недостатня теплостійкість аліфатичних поліамідів (деталі зберігають форму під навантаженням до $50 \div 65$ °С, без навантаження – до $140 \div 150$ °С).

Властивості склопластиків

Як вже вказувалося раніше, міцність склопластиків змінюється в широкому інтервалі в залежності від властивостей компонентів, їх стану, ступеня текстильної переробки армуючого наповнювача і технології переробки. В таблиці 7.3 подані властивості склопластиків на основі феноло-формальдегідного зв'язного, а в таблиці 7.4 – властивості деяких склотекстолітів.

Найбільш високі експлуатаційні характеристики мають однонаправлені склопластики на основі епоксидного зв'язного (табл.7.5).

Склопластики використовують для виготовлення значно навантажених виробів, що працюють в сухих і вологих середовищах при температурі до 350 °С, а також для виробів, які мають високі діелектричні властивості і радіопрозорість.

Таблиця 7.3.

Механічні і теплофізичні властивості склопластиків на основі феноло-формальдегідного зв'язного

Властивості	Вид склопластику					
	АГ-4С	АГ-4В	П-5-2	АГ-4С стрічка 20 мм	ДСВ-4-Р- 2М	ДСВ-2-Р- 2М
Густина, кг/м ³	1700-1900	1700-1900	1700-1900	1700-1800	1700-1850	1700-1850
Міцність, не менше при розтягу, МПа при стисненні, МПа при вигині, МПа	500	80	300	40	—	—
	200	130	130	120	130	130
	250	120	140	110	200	240
Ударна в'язкість, кДж/м ²	150	30	50	—	70	70
Теплостійкість за Мартенсом, °С	280	280	—	280	280	280
Водопоглинання за 24 год., %	0,2	0,2	1,7	0,2	0,22	0,2

Склопластики з орієнтованими скловолокнами використовуються в транспортному машинобудуванні (силові елементи автомобілів і вагонів, цистерни, баки і трубопроводи), в літакобудуванні (силові і допоміжні елементи літаків і гелікоптерів), в ракетобудуванні (корпуси двигунів, раструби сопел, обтікачі, балони високого тиску тощо), в будівництві (облицювальні панелі, труби тощо), в сільському господарстві (силосні башти, теплиці), в хімічній промисловості (корозійностійкі ємності, труби).

Таблиця 7.4.

Механічні властивості деяких склопластиків

Показники	Марка склотекстоліту			
	СТ-911С	ЭФ 32-301	ФН	СКМ-1
	поліестер- на смола	епоксидно- фенольна смола	феноло-фурфуроль- но-формальдегідна смола	кремній- органічна смола
Міцність при розтягу, МПа вздовж основи вздовж утоку	430 —	408 225	350 195	210 170
Міцність при стисненні, МПа вздовж шарів перпендикулярно шарів	153,5 —	260 420	107 —	61 —
Міцність при вигині, МПа	270	414	213,5	140
Ударна в'язкість, кДж/м ² вздовж основи вздовж утоку	525 —	148 120	180 —	60 55

Таблиця 7.5.

Механічні властивості однонаправлених склопластиків на основі скляних волокон різного хімічного складу і епоксидного зв'язного (вміст скловолокна 70 об.%)

Тип волокна	Середня міцність волокон, МПа	Модуль пружності волокон, МПа	Міцність склопластику при розтягу, МПа	Модуль пружності склопластику, МПа	Міцність склопластику при стисненні, МПа
Алюмоборосилікатне (Е-скло)	2 800	74 000	1 850	58 000	1 500
Магнезійно-алюмосилікатне	5 000	95 000	2 500	70 000	1 950
Високомодульне	4 500	110 000	1 920	78 000	2 000

Склопластики, які армовані дискретними (рубаними) скловолокнами застосовуються в суднобудуванні (човни, яхти), в автобудуванні (конструкційні елементи легкових і вантажних автомобілів), в будуванні (листові матеріали, дачні будиночки, плавальні басейни, світлопрозора покрівлятощо).

Армуючими наповнювачами термопластів можуть бути короткі (довжиною $3 \div 12$ мм) волокна діаметром $9 \div 13$ мкм. Ступінь наповнення композитів – $10 \div 50$ мас. %.

Наповнення скловолокном збільшує міцність термопластів в $2 \div 3$ рази, модуль пружності – в $3 \div 5$ разів, збільшує теплостійкість на $50 \div 180$ °С, покращує стабільність розмірів деталей. В таблицях 7.6 і 7.7 подані властивості склопластиків на основі термопластів першого і другого покоління.

Таблиця 7.6.

Властивості склопластиків на основі термопластів першого покоління

Показники	Поліпропілен + 20-40% СВ	ПА-6 + 30% СВ	АБС + 30% СВ	Поліакеталь + 30% СВ	Полібутилен терефталат + 30% СВ	Полікарбонат + 30% СВ
Густина, кг/м ³	1050 ÷ 1240	1370	1280	1630	1520	1350
Міцність при розтягу, МПа	45 ÷ 50	161	100	137	137	112
Модуль пружності при вигині, МПа	2000 ÷ 3200	8400	7700	9800	10000	5600
Ударна в'язкість, кДж/м ²	30	120	75	100	140	110
Температурарозм'якшення при вигині (P=1,8 МПа), °С	135	217	105	165	220	146

Таблиця 7.7.

Властивості склопластиків на основі термопластів другого покоління

Показники	Полісульфон + 30% СВ	Поліефірсульфон + 30% СВ	Поліефірімід + 30% СВ	Поліфеніленсульфід + 30% СВ	Поліефірефіркетон + 30% СВ
Густина, кг/м ³	1450	1600	1570	1560	1490
Міцність при розтягу, МПа	126	133	200	140	175
Модуль пружності при вигині, МПа	8400	8400	8800	11200	7700
Ударна в'язкість, кДж/м ²	97	80	90	150	115
Температура розм'якшення при вигині (P = 1,8 МПа), °С	185	213	210	260	316

В Україні склонаповнений поліпропілен виготовляє технологічний Інститут “Армопласт”, а склонаповнений поліамід – ВО “Склопластик” (м. Сєвєродонецьк). В Росії склонаповнений поліпропілен (АРМЛЕН) і склонаповнений поліамід (АРМАМИД) випускає

НВП “Поліпластик” (м. Москва).

Антифрикційні склонаповнені поліаміди використовують для роботи у вузлах тертя машин і механізмів, склонаповнений поліпропілен – для виготовлення деталей електровимірювальної та побутової апаратури, а також конструкційних елементів, що працюють в хімічно агресивних середовищах (наприклад, вентиля для гальванічних ванн). Склонаповнені поліаміди з підвищеною міцністю (табл. 7.8) рекомендують для виготовлення високонавантажених деталей, так як їх механічні властивості на 30 ÷ 50 % вищі, ніж властивості склонаповнених поліамідів, що випускаються серійно.

Вченими технологічного Інституту “Армопласт” (м. Северодонецьк) розроблені листові матеріали на основі склонаповненого поліпропілену: ЛСТ-ПП і “ЛИСТАР”. Ці композити є аналогами зарубіжних листових склоармованих термопластів (наприклад, матеріалу “Azdel” фірми GEPlastics).

ЛСТ-ПП – жорсткий термопластичний прес-матеріал. До його складу входять: модифікований поліпропілен (полімерна матриця) і склополотно з неперервних скляних ниток, що з’єднані між собою шляхом голкопрошивання чи просочування поліефірним зв’язним. Таким чином, наповнювач у композиті знаходиться у хаотичному стані. Ступінь наповнювання композиту складає 65 ± 5 %. Суміщення поліпропілену із склонаповнювачем здійснюється на стрічковому пресі. Стрічковий прес – двоярусний транспортер із нескінченних сталених стрічок, що натягнуті на привідні і ведучі барабани. Суміжні ділянки стрічок і утворюють формуючий канал.

Таблиця 7.8.

Властивості склонаповнених поліамідів з підвищеною міцністю (ТУ 6-19-073-108-89)

Властивості	Поліамідна матриця		
	ПА-6	ПА-66	ПА-610
Густина, кг/м ³	1350 ÷ 1380	1350 ÷ 1380	1290 ÷ 1330
Міцність, МПа	170	180	147
при розтягу при вигині	240	255	225
Ударна в’язкість, кДж/м ²	50	45	35
Теплостійкість при вигині (P = 1,85 МПа), °C	204	250	204
Усадка, %	0,3 ÷ 0,6	0,6 ÷ 0,9	0,4 ÷ 0,6
Водопоглинання за 24 години (до насичення), %	1,05 (7,0)	1,05 (6,8)	0,4 (2,1)
Питомий об’ємний електричний опір, Ом·см	10 ¹⁴	10 ¹⁵	10 ¹⁵

Основні переваги матеріалу – легкість його переробки у виробі прямим пресуванням, можливість виготовлення складних за конфігурацією і декорованих виробів.

Матеріал “ЛИСТАР” – м’який полотно-подібний матеріал, що складається з порошкового поліпропілену і рублених скляних моноволокон. Вміст в ньому скляних волокон – 65 ± 5 мас. %.

Матеріал одержують за папероробною технологією з використанням водної рідкої фази, в якій проходить розщеплення комплексних скляних ниток на моноволокна. У водну фазу також вводиться порошкоподібний термопласт (поліпропілен). Потім водна дисперсія, яка вміщує скляні моноволокна і поліпропілен, виливається на сітчастий конвеєр. Вода відсмоктується, а формополотно сушиться гарячим повітрям, охолоджується і згортається у рулон.

Матеріал “ЛИСТАР” може перероблюватися у виробі крім прямого пресування також методами термоформування.

Матеріали ЛСТ-ПП і “ЛИСТАР” використовуються для виробництва крупногабаритних деталей для транспортного машинобудування (внутрішніх панелей дверцят автомобілів, полицок, покришок акумуляторних скриньоктощо).

Властивості листових матеріалів на основі склонаповненого поліпропілену подані в таблиці 7.9.

6.3.2. Вуглепластики

Пластики, які армовані вуглецевими волокнами, мають високу теплостійкість і низьку температуру крихкості (широкий робочий температурний інтервал). Серед усіх армованих пластиків вуглепластики мають найбільшу жорсткість і теплостійкість. У порівнянні із склопластиками вуглепластики мають більшу питому жорсткість, втомлювальну міцність, тривалу міцність. Тому використання вуглепластиків на основі високоміцних

високомодульних вуглецевих волокон найбільш ефективно тоді, коли необхідно знизити вагу виробу і забезпечити йому необхідну міцність і штивність. Високі механічні властивості вигідно виділяють вуглепластики серед конструкційних матеріалів. Особливо високі механічні властивості мають однонаправлені вуглепластики (табл. 7.10).

Таблиця 7.9.

Властивості листових матеріалів на основі склонаповненого поліпропілену

Властивості	Листовий матеріал	
	ЛСТ-ПП ТУ 6-19073102-89	ЛИСТАР ТУ 6-48133729212-91
Ширина, мм	450 ÷ 1800	600
Густина, кг/м ³ , не більше	1270	–
Поверхнева густина, г/м ²	–	750 ± 100
Міцність при розтягу, МПа, не менше	70	86
Модуль пружності при розтягу, ГПа, не менше	5,8	4,5
Міцність при вигині, МПа, не менше	112	140
Ударна в'язкість, кДж/м ²	36	50
Ударна в'язкість при $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, кДж/м ² , не менше	33	–
Теплостійкість при вигині ($P = 1,8\text{ МПа}$), $^{\circ}\text{C}$	150	148

Висока стійкість вуглецевих волокон до дії більшості хімічних реагентів (крім окиснювачів) дозволяє використовувати вуглепластики при виготовленні апаратури для хімічної промисловості.

Вуглепластики мають низький коефіцієнт термічного розширення при високій тепло- і електропровідності, їм притаманна висока зносостійкість і низький коефіцієнт тертя, що дозволяє використовувати їх для виготовлення підшипників ковзання. Підшипники з вуглепластиків мають малу вагу, працюють безшумно, мають демпфуючу здатність, можуть працювати без змащування. Тому їх перспективно використовувати у вузлах тертя машин і механізмів.

Таблиця 7.10.

Властивості вуглепластиків і деяких конструкційних матеріалів

Матеріал	Густина 10 ⁻³ , кг/м ³	Міцність 10 ⁻⁷ , Па	Модуль пружності 10 ⁻¹⁰ , Па	Питома міцність 10 ⁻⁴ , Па/м ³ /кг	Питомий модуль пружності 10 ⁻⁷ , Па/м ³ /кг
Епоксидвуглепластик з високоміцними волокнами	1,6	130	17,2	82,2	10,8
з високоміцними вуглецевими волокнами	1,7	56	20,4	33,0	12,0
Епоксисклопластик із S-скловолокном	2,12	192	6,9	91	3,25

Сталь	7,8	100	20,7	12,8	2,66
Сплави алюмінію	2,7	34,5	6,9	12,8	2,55
магнію	1,8	27,6	4,4	15,4	2,45
титану	4,5	93,1	11,0	26,0	2,45

Зараз до 70 % вуглепластиків застосовується в літакобудуванні, ракетній і космічній техніці. Незважаючи на високу вартість вуглепластиків, їх використання в цих галузях економічно вигідно, так як прибуток від зниження маси комерційного літака складає 150 \$/кг, гелікоптера – 300 \$/кг, ракети – 10 000 \$/кг, складного космічного апарату – 50 000 \$/кг.

Споживання цих прогресивних матеріалів зростає також в автомобілебудуванні, так як зменшення маси автомобілів дозволяє знизити потужність двигуна і його вартість, а також скоротити витрати палива.

Вуглепластики також широко використовуються для виробництва спортінвентарю і товарів для відпочинку. Розширюється об'єм їх споживання і в суднобудуванні. Застосування вуглецевих волокон збільшує на 14 % витрати на будівництво суден. Але ці витрати окуповуються менше, ніж за 2 роки за рахунок зниження маси корпусу судна, скорочення витрат пального, підвищення швидкості і вантажопідйомності судна. Зростають об'єми використання вуглепластиків в медицині, робототехніці, будівництві.

В таблиці 7.11 подано потужності з виробництва вуглецевих волокон в деяких регіонах світу. Домінуюче положення з виробництва цього матеріалу (за кількістю і якістю) займає Японія.

Таблиця 7.11.

Потужності і досягнуті максимальні показники вуглецевих волокон в окремих регіонах світу (1991 рік)

Регіон	Потужність, т	Максимально досягнуті показники	
		міцність, МПа	модуль пружності, МПа
Японія	3 700	7,2	500 ÷ 785
США	3 350	5,6	350 ÷ 450
Західна Європа	1 250	4,6	350 ÷ 450
Тайвань, Південна Корея, Ізраїль і ін.	750	3,0 ÷ 3,8	200 ÷ 330

Таким чином, вуглецеві волокна вигідно відрізняються серед волокон спеціального призначення комплексом своїх фізико-механічних властивостей, але гальмом для їх широкого використання залишається висока вартість. Серед армуючих наповнювачів частка вуглецевих волокон складає 1 %, а частка у вартості цих матеріалів – 25%.

Вуглецеві волокна

Як вихідну сировину для одержання вуглецевих волокон найчастіше використовують віскозні (целюлозні) і поліакрилонітрильні волокна, а також нафтові і кам'яновугільні смоли (пеки). За фізико-механічними властивостями вуглецеві волокна поділяють на: високоміцні (≈ 3 ГПа); надвисокоміцні ($> 4,5$ ГПа); низькомодульні (≤ 100 ГПа); середньомодульні ($\approx 200 \div 320$ ГПа); високомодульні (≥ 350 ГПа); ультрависокомодульні (≥ 450 ГПа).

Шляхом піролізу в інертному середовищі (азоті, аргоні) целюлозних волокон виготовляють вуглецеві волокнисті матеріали різних текстильних форм (нитки, джгути, тканини, неткані матеріали, повсть тощо), різноманітних властивостей, призначення і областей застосування (теплозахисні, високоміцні, із заданими електрофізичними,

сорбційними, ерозійними й іншими характеристиками).

Для одержання вуглецевих волокон високої якості велике значення має вихідна сировина. Результати досліджень показали, що найбільш придатною сировиною є гідратцелюлозні нитки.

На першому етапі при виготовленні вуглецевих волокон з гідратцелюлози вихідна пряжа (тканий матеріал) промивається органічними розчинниками чи поверхнево-активними речовинами для видалення органічних домішок, які можуть погіршити властивості

вуглецевих волокон. Волога також відноситься до небажаних домішок, тому перед карбонізацією вихідні волокна висушують протягом 0,5 ÷ 15 годин при температурі 100 ÷ 230°C.

Процес карбонізації гідратцелюлози доцільно розподіляти на дві стадії: піролізу і власне карбонізації. Піроліз гідратцелюлози, що супроводжується найбільш швидким протіканням хімічних процесів і втратою маси матеріалу, призводить до отримання волокон, що мають лише 60 ÷ 70 % вуглецю. Втрата основної маси полімеру проходить у вузькій області температур в межах 200 ÷ 350 °C. До основних продуктів термічного розпаду целюлози відносяться низькомолекулярні леткі сполуки, смоли і коксовий залишок – вуглецеве волокно.

Піроліз целюлози супроводжується складними фізико-механічними перетвореннями. На початкових стадіях термообробки проходить гідроліз целюлози за рахунок сорбованої вологи. При температурах близько 200 ÷ 220 °C починається дегідратація целюлози з утворенням дегідроцелюлози. Процес відбувається протягом шести годин. При температурі вище 250 ÷ 280 °C починається деполімеризація целюлози з виділенням лівоглюкозану (видозміненої елементарної ланки целюлози). Піроліз целюлози закінчується при температурах 300 ÷ 350°C.

На другій стадії (карбонізації) відбуваються подальші хімічні процеси і структурні перетворення, які призводять до утворення вуглецевих волокон з вмістом вуглецю до 95 %. Нижня межа температури карбонізації складає 900 ÷ 1000 °C, а верхня – 1300 ÷ 1500 °C.

Одержані волокна промивають, а потім сушать.

Часто проводять графітизацію вуглецевих волокон при температурах 1800 ÷ 2500 °C. На цій стадії проходить подальша ароматизація вуглецю і удосконалення структури волокон. При цьому вміст вуглецю у вуглецевих волокнах досягає 99 %. Для підвищення механічних властивостей вуглецевих волокон на стадії карбонізації і графітизації їх витягують, що призводить до зростання модуля Юнга і міцності волокон. Особливо механічні властивості зростають з підвищенням температур термообробки.

Після проведення стадії графітизації вуглецеві волокна миють і сушать.

В НВО “Хімволокно” (Росія) створені вуглецеві волокнисті матеріали з гідратцелюлози, які об’єднані умовно торговельними назвами: УВК, углен, грален, УУТ-2, “Вискум” (Урал). Як вихідна сировина для одержання матеріалів УВК, УУТ і “Вискум” використовується технічна нитка, а для матеріалів “углен” і “грален” – віскозний штапельний джгут. Властивості цих матеріалів наведені в таблицях 7.12 ÷ 7.14.

Таблиця 7.12.

Властивості матеріалів УВК

Матеріал	Фізико-механічні властивості			Діаметр елементарного волокна, мкм	Рівноважна вологість при W = 65%, %	Питома поверхня, м ² /г
	P, Н	E, %	E, ГПа			
УВК-16	820	3,5	31,9	7,1	0,6	1,3
УВК-20	870	2,8	35,1	6,9	0,4	1,3
УВК-22	890	2,5	35,3	6,8	0,3	1,3

Таблиця 7.13.

Властивості матеріалів „углен” і „грален”

Матеріал	Фізико-механічні властивості			Діаметр елементарного волокна, мкм	Рівноважна вологість при $W = 65\%$, %	Питома поверхня, м ² /г
	P , Н	E , %	E , ГПа			
Углен-9	420 ÷ 540	1,8 ÷ 2,5	19,5 ÷ 24,5	7 ÷ 10	6,0	40 ÷ 150
Грален-2	290 ÷ 420	1,3 ÷ 1,7	29,0 ÷ 39,0	6 ÷ 9	2,5	5 ÷ 10

Таблиця 7.14.

Характеристики однонаправленого матеріалу марки “Віскуп” (Урал) на основі віскозної технічної нитки

Характеристика	Норма
Ширина стрічки, мм	10 ÷ 500
Товщина, мм	0,2
Маса, м ² /г	150
Міцність мононитки, ГПа	1,5 ÷ 2,0
Модуль пружності, ГПа	80 ÷ 150
Відносне видовження при розриві основи, %	2
Вміст вуглецю, %	95 ÷ 99,9

В Україні налагоджено виготовлення з технічної низькомодульної вуглецевої тканини “Десна” (за ТУ 6-12-4691259-38-90). Властивості вуглецевої тканини з гідратцелюлози “Десна” подані в таблиці 7.15.

Таблиця 7.15.

Властивості технічної вуглецевої тканини “Десна”

Властивості	Норма для тканини	
	марка У	марка О
Розривне навантаження, Н, не менше		
– вздовж основи	686	539
– вздовж утку	392	294
Поверхнева щільність, г/м ²	360	360
Вміст золи, %, не більше	3,5	не нормується

Процес одержання вуглецевих волокнистих матеріалів з поліакрилонітрильних (ПАН) волокон складається з підготовки вихідного матеріалу, окислення, високотемпературної обробки (карбонізації і графітизації).

Властивості вихідних ПАН-волокон (хімічний склад, структура, механічні властивості, дефекти) дуже впливають на якість вуглецевих волокон. Встановлено також, що умови формування мають більше значення, ніж хімічний склад ПАН-волокон. Більш бажаний прямий метод одержання ПАН-волокон з розчинів, так як в цьому випадку вони менше забруднені сторонніми речовинами. При формуванні сухим методом одержують більш однорідні волокна, ніж при формуванні мокрим методом.

Окиснення – найважливіша стадія одержання вуглецевих волокон. Попереднє окиснення полегшує дегідрування полімеру, підвищує температуру склування і термостійкість проміжних продуктів, зберігає орієнтацію і структуру волокна. Проміжні структури виконують роль матриці і сприяють формуванню структури вуглецевого волокна. Окиснення проводять в м'яких умовах (температура до 220 °С), середніх (температура 220 ÷ 250 °С) і жорстких умовах (температура більше 250 °С). Орієнтаційне витягування

сприяє орієнтації передструктур, що виникають на стадії окислення волокон.

В процесі високотемпературної обробки здійснюється перехід від органічного до вуглецевого волокна, що супроводжується складними хімічними і структурними перетвореннями полімеру, ароматизацією вуглецю і формуванням структури вуглецевого волокна. При температурах $200 \div 600$ °С протікають найбільш важливі хімічні процеси; в інтервалах $400 \div 1200$ °С формуються основні елементи структури вуглецевих волокон; при температурах вище 1200 °С відбуваються переважно фізичні перетворення, які пов'язані з вдосконаленням структури вуглецевих волокон. В залежності від призначення волокон процес може закінчуватися при температурах $1000 \div 2000$ °С з одержанням карбонізованого волокна (вміст вуглецю – до 95 %).

Графітізацію ПАН-вуглецевих волокон проводять при температурах $2400 \div 2600$ °С. Вміст вуглецю в графітізованих волокнах досягає більше 99 %.

До 80 % усіх вуглепластиків у світі виготовляють з використанням високоміцних високомодульних вуглецевих волокон на основі поліакрилонітрилу.

В Росії виготовляють високоміцні, високомодульні і ультрависокомодульні волокна з поліакрилонітрилу у вигляді стрічок і джгутів (таблиця 7.16).

Таблиця 7.16.

Фізико-механічні властивості вуглецевих волокон з поліакрилонітрилу, які виробляються в Росії

Марка волокна	Форма матеріалу	Міцність, ГПа	Модуль пружності, ГПа	Густина, г/см ³
ЛУ-П-0,1 і 0,2	Стрічка	$2,7 \div 3,0$	$250 \div 270$	1,7
Елур-П-0,1 і 0,08	Стрічка	$3,0 \div 3,2$	$200 \div 250$	1,7
УКН-П 5000 і 2500	Джгут	3,5	$210 \div 230$	1,75
УКН-П 5000 М	Джгут	$4,0 \div 4,5$	240	1,75
Кулон	Стрічка	2,5	$450 \div 500$	1,95
	Джгут	3,3	$450 \div 500$	1,95
Кулон – М	Джгут	3,0	600	1,95

Вартість вуглецевих волокон з поліакрилонітрилу досить висока. Так, вартість високоміцних ПАН-вуглеволокон досягає $50 \div 200$ \$/кг, а високомодульних 400 \$/кг і вище.

Зараз велике значення надається одержанню вуглецевих волокон з нафтового і кам'яновугільних пеків. Вартість волокон з пеків коливається в межах $10 \div 125$ \$/кг. Піонерами в напрямку одержання вуглецевих волокон з пеків є Японська фірма "Куреха", що розробила технологію одержання вуглецевих волокон з ізотропних пеків, і американська фірма "Юніон Карбайд", яка використовує для цієї мети мезофазні пеки.

Одержання волокна з пеків складається із таких стадій: підготовка пеку, формування пекового волокна, затвердження пекового волокна і його температурна обробка (карбонізація, графітізація).

Пекові волокна формують при температурі розтопу $100 \div 350$ °С. Для надання їм неплавкості їх окиснюють. Наприклад, проводять двостадійну обробку волокна: спочатку озонованим повітрям протягом трьох годин при температурі 70 °С, а потім повітрям протягом години при температурі 260 °С.

Карбонізацію пекових волокон проводять при температурах $1000 \div 2000$ °С, а графітізацію – при $2800 \div 3000$ С. В таблиці 7.17 наведені фізико-хімічні властивості вуглецевих волокон, що одержані з нафтових пеків.

6.4. Технологія виготовлення виробів з армованих пластиків

Армовані пластики належать до композиційних матеріалів, які відзначаються підвищеною міцністю, теплостійкістю і нижчою, ніж метали густиною, що обумовлює

використання їх як конструкційних, високоекономічних матеріалів. Композиційним матеріалам у зв'язку з цим приділяється велика увага, передбачається випереджаючі темпи розвитку їх виробництва і впровадження в народне господарство.

Армовані пластики складаються з неперервного (безмежно довгого у порівнянні з діаметром) волокнистого наповнювача (арматури), яка зв'язана полімерним зв'язним (матрицею). Арматура надає міцності і штивності матеріалам, а зв'язне – монолітності і забезпечує рівномірність розподілу навантаження між волокнами.

Таблиця 7.17.

Марки і фізико-хімічні властивості вуглецевих волокон, які одержані з нафтових пеків

Найменування фірми	Марка волокна	Фізико-хімічні показники			
		Міцність при розтягу, ГПа	Відносне видовження, %	Модуль пружності, ГПа	Густина, г/см ³
Куреха	T-101 T	0,6	2,0	30	1,57
	T-201 S	0,6	2,1	30	1,65
	T-201 F	0,7	2,1	33	1,65
Юніон Карбайд	P-75	2,1	0,4	520	2,0
	P-100	2,4	0,3	690	2,2
	P-120	2,2	0,3	827	2,2

Меншого поширення набули вуглецеві волокна з полівінілхлориду, полівінілового спирту, феноло-формальдегідних смол і лігніну.

Як волокнистий наповнювач найчастіше використовують скловолокно. Останнім часом все ширше почали використовувати вуглецеві і борні волокна. Пластики на основі вуглецевих і борних волокон відзначаються підвищеною міцністю і термостійкістю.

Окрім того, широко використовуються волокна органічного походження – волокна зароматичних поліамідів ("Kevlar"), поліестерні волокна, льняні, конопляні волокна тощо. Назва пластика походить, в основному, від назви волокна (склопластики, вуглецеві пластик тощо). Основні фізико-механічні властивості найпоширеніших волокон наведені в табл. 7.18. Як зв'язне використовують епоксидні, епоксифенольні, епоксистерні, поліестерні, феноло-формальдегідні і кремнійорганічні реактивні смоли. До складу композиції зв'язного входить затвердзувач – аміни, ангідриди, мономери тощо. Вміст зв'язного в пластику

знаходиться в межах 33 ÷ 45 % мас.

На сучасному етапі розвитку науки і техніки набувають значення армовані пластики на основі термопластичних матриць, зокрема модифікованого ко-полімеру етилену з пропіленом, ко-полімерів метакрилової кислоти, гетероциклічних полімерів (наприклад полііміди). Але ці композити одержують на основі короткого, дискретного (обробленого) волокна.

Введення навіть дробленого скловолокна в термопласти в 2 ÷ 2,5 рази збільшує міцність на розтяг полімеру, в 2 ÷ 3 рази знижує коефіцієнт теплового розширення і в 4 ÷ 10 раз зменшує усадку при формуванні виробу. Слід зауважити, що при переробці наповнених скловолокном термопластів спостерігається великий знос обладнання.

Нині великого значення набувають композиційні матеріали на основі матриць із термостійких гетероциклічних полімерів – полісульфонів і поліарилатів, поліімідів тощо. Такі композити характеризуються поряд з високою міцністю підвищеною теплостійкістю.

6.4.1. Теоретичні основи зміцнення полімерів армуванням

Великий вплив на роботоздатність армованих пластиків має адгезія між зв'язним і волокном, а також напруження, які виникають на межі поділу зв'язне - волокно внаслідок усадки при затвердженні зв'язного.

Адгезію між матрицею і арматурою забезпечують апретуванням волокна – обробкою

поверхні речовинами, які підвищують поверхневу енергію і спорідненість арматури до зв'язного.

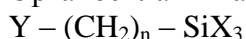
Таблиця 7.18.

Фізико-механічні властивості деяких волокон

Волокно	Діаметр d, мкм	Міцність на розтяг R_p , МПа	Видовження a , %	Модуль пружності, МПа $\cdot 10^{-3}$
Скляне (елементарне)	5	1350	1,5 ÷ 3,5	70 ÷ 90
Карбонізоване вуглецеве (з ПАН)		2500	1,6	32 ÷ 70
Вуглецеві графітізовані (з целюлози)		900	1,0 ÷ 1,5	100 ÷ 170
Арамідні (“Кевлар”)		2000 ÷ 3000	1,9	120
Бавовняні	10 ÷ 28	300 ÷ 800	3 ÷ 10	0,58 ÷ 0,84

Апрети для скловолокна, наприклад, це органосиланові речовини, що силановою частиною орієнтовані до скляної поверхні, а алкокси-замісниками – до зв'язного.

Органосилани мають наступну загальну хімічну формулу:



де: $n = 1 \div 3$; X – група, яка здатна до гідролізу, наприклад Cl , $-C_2H_5$, $-OCH_3$ тощо; Y – група функційна, яка може реагувати з функційними групами полімеру матриці; для епоксидної смоли – це аміно чи етоксильна група. Можлива і фізична взаємодія, наприклад, утворення водневих зв'язків, електростатичне притягування полімерних груп, гідрофобної взаємодії.

Найрозповсюдженіші апрети для склопластику на основі епоксидної смоли – це

□-аміотриетоксисилан (А - 1100) або □-гліцидооксипропілтриетоксисилан (А - 187).

Апрет за рахунок груп X утворює фізичні (водневі) або хімічні зв'язки з вільними переважно гідроксильними групами, які є на поверхні скловолокна, а групами Y – реагує з зв'язним, створюючи надійне “скріплення” зв'язного з волокном.

Разом з тим, потрібно зазначити, що на межі поділу поверхня волокна - зв'язне виникають внутрішні (небажані) напруження, які спричинені не однаковими коефіцієнтами теплового лінійного розширення матриці і арматури, та неминучою усадкою зв'язного при його затвердженні. Зв'язне при затвердженні може збігатись (стискатись) на 2 ÷ 15 %, а волокно при цьому не збігається. Тому полімер повинен би “ковзати” поверхнею волокна, що викликає появу в приповерхневому шарі зв'язного напруження. Явищу “ковзання”, безумовно, протидіє адгезія.

Напруження зменшують за допомогою зниження швидкості затвердження, в наслідок чого відбувається часткова релаксація напружень при конформації полімерних ланцюгів у ще неповністю сформованій просторовій сітці.

Механічні властивості армованих пластиків визначаються розміщенням волокон в матеріалі. Цей напрямок прийнято називати схемою армування (рис. 7.5).

Арматура може використовуватись у вигляді моноволокон, ниток, джгутів, плетива (тканин) з різною схемою плетіння (рис. 7.6)

При розтягуванні роль несучої основи армованих пластиків відіграють волокна арматури, а зв'язне визначає ступінь розподілу міцності. При стисканні відбувається зворотний процес. Тому на міцність впливає масове співвідношення арматури і матриці в об'ємі композиту.

Міцність на розтяг армованого композиту в напрямку паралельному до напрямку укладання волокна в загальному вигляді може бути записана наступною залежністю:

$$R_k \approx n \approx 1 \approx V_B \approx R_B \approx V_B,$$

(7.14)

)

де: R_k — міцність на розтяг композиту; R_B — міцність на розтяг волокна; σ_n — границя міцності на розтяг полімерної матриці; V_B — об'ємна частка волокна в композиті.

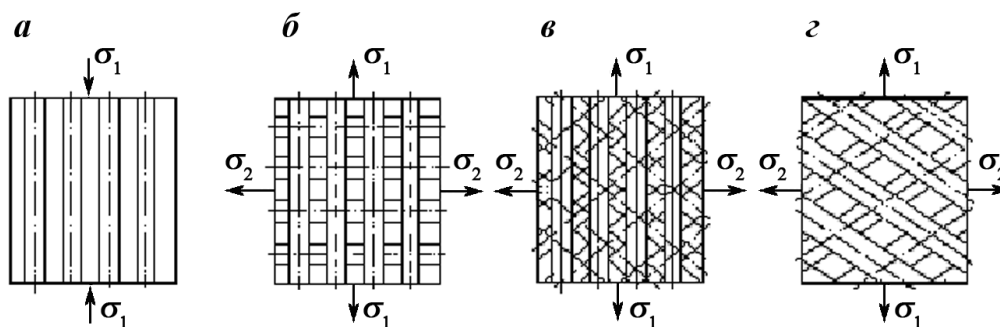


Рис. 7.5. Схема армування:

- а) максимальна стійкість до розтягу в напрямку $\square\square\square$; б) стійкість в двох напрямках $\square\square\square$ і $\square\square$;
в) максимальна міцність в діагональних напрямках; г) міцність приблизно однакова в усіх напрямках

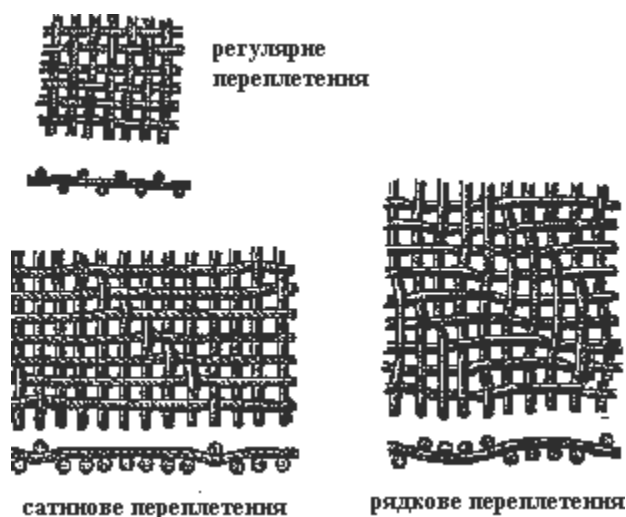


Рис 7.6. Види переплетінь склотканин (приклади)

Враховуючи цей факт, що міцність волокна є значно вищою ніж полімеру: модуль пружності, наприклад, волокон є значно вищий, ніж полімерів (див. табл. 5.1). То можна припустити, що міцність композиту буде зростати аж до 100 % вмісту волокна. Але ця

залежність справедлива лише при певному значенні V_B — існує мінімальне значення V_{\min} до

котрого міцність може дещо зменшуватись, а також — критичне максимальне значення V_{\max}^B (> 60 % об.) при якому спостерігається відчутний спад міцності. За технологічними ознаками оптимальним співвідношенням є таке, яке забезпечує повне покриття поверхні арматури

зв'язним та неперервність об'єму матриці. Міцність композиту в перпендикулярному

напрямку (до волокна) різко зменшується після 30 % вмісту волокна.

На міцність композиту впливає товщина волокна. Цю залежність можна прослідкувати з іншого виразу міцності, виведеного з урахуванням того, що і міцність і модуль пружності волокна є на декілька порядків більшим за модуль пружності полімерної матриці (табл.7.19):

де: σ_B – границя міцності на розтяг волокна; $S_B S_K$ – відповідно сумарна площа поперечного перерізу волокна і композиту; K – коефіцієнт, який враховує рівномірність розподілу волокна і дорівнює $0,5 \div 0,9$ (зростає із збільшенням d). Як бачимо, міцність композиту зростає із збільшенням S_B , яка параболічно змінюється із зменшенням діаметру(d).

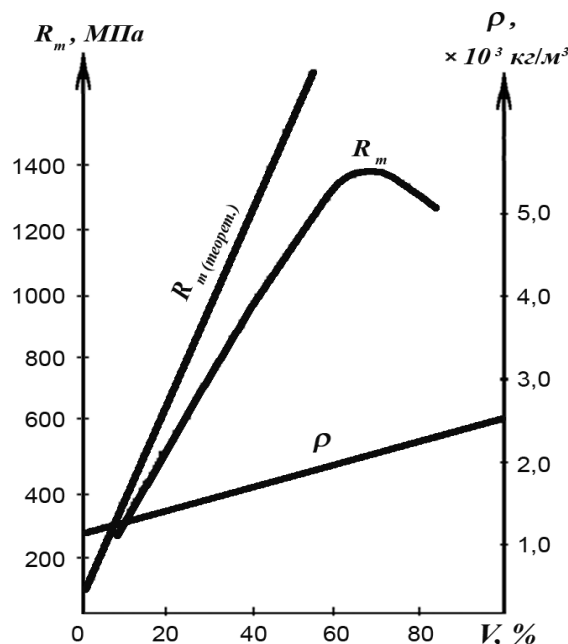


Рис. 7.7. Залежність міцності на розтяг (R_m) та густини (ρ) епоксидно-скляного композиту від об'ємної долі волокон

Міцність композиту в значній мірі залежить від температурних характеристик матриці, а саме – її теплостійкості. Міцність різко зменшується в температурному полі, яке перевищує температуру розм'якшення (теплостійкість) полімеру. Так, наприклад, для склопластику на основі епоксидного зв'язного і затвердженого поліетиленполіаміном (ПЕПА) спостерігається відчутне падіння міцності при нагріванні вище 40°C , хоча, як відомо, при такій температурі скло не зазнає жодних фізичних змін.

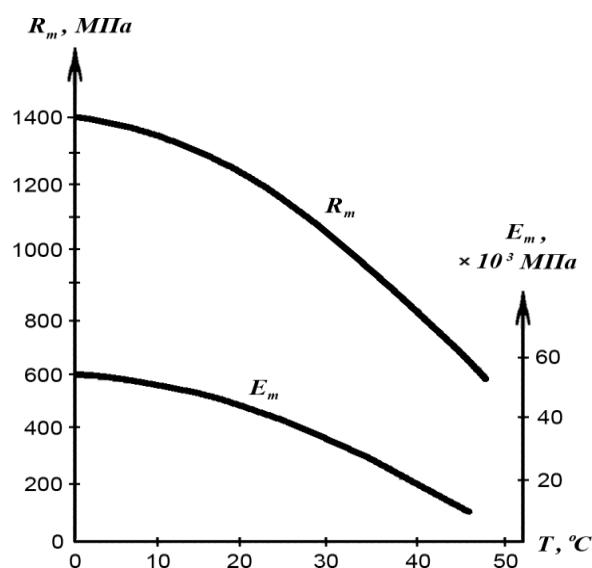


Рис. 7.8. Залежність міцності на розтяг (R_m) і модуля пружності (E_m) від температури середовища

На фізико-механічні властивості армованого пластику має суттєвий вплив на спосіб формування виробу та режим затвердження зв'язного (табл. 7.19).

Таблиця 7.19

Механічні властивості епоксидно-скляного пластику

Властивості	Затвердження при $T_{\text{кімн}}$	Додаткове затвердження 8 год при $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$
Міцність на розтяг, МПа	250	285
Міцність на згин, МПа	370	—
при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$	55	339
Модуль при згинанні, МПа	17 600	22800
при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$	2 700	16600

6.4.2. Методи формування виробів та стадії технологічного процесу переробки армованих пластиків

Процес виготовлення виробів можна умовно поділити на такі стадії:

1. Виготовлення арматури, яке полягає в одержанні волокна, наприклад, при протисканні розтопу скла через фільтр, отримання пряжі з них (джгута чи полотна), аплетування волокна.

2. Просочування арматури (полотна) смолою чи розчином смоли.

3. *Сушіння просоченої арматури.

4. *Набір пакета.

5. Формування виробу.

6. Затвердження зв'язного.

Стадії 3* і 4* залежно від методу можуть не проводитись.

Просочування здійснюють протягуванням волокна чи тканини через ванну з смолою відповідної концентрації, можливе змащування смолою профілю форми. Пізніше, залежно від методу формування, може проводитись сушіння (упарення розчинника) шляхом

протягування волокна через тунельну піч. Пакет набирають залежно від потрібної товщини виробу при допомозі складання просоченої тканини в шари, або ж набирають товщину стінки так, як описано в 7.4.3.1.

6.4.3. Основні методи формування виробів**Контактний метод**

Це метод, при якому суміщається стадія просочування і формування у формі (рис. 7.9). Метод полягає в тому, що на поверхню форми, змащеної воском або іншим антиадгезивом, наносять шар смоли з затверджувачем і іншими технологічними доданками, потім накладають скляну тканину і притискають її до поверхні форми. Притискання до форми і ущільнення здійснюється валиком вручну або механічно.

Після набору шару відповідної товщини здійснюють затвердження в формі при нагріванні чи на повітрі без нагріву. Режим залежить від природи зв'язного і затверджувача. Товщина шару набирається з урахуванням усадки зв'язного.

Переваги контактного методу:

- дешевизна і простота формування;
- простота і дешевизна форми (форма може бути з металевого листа, дерева або гіпсу);
- можливість формування великогабаритних тонкостінних виробів.

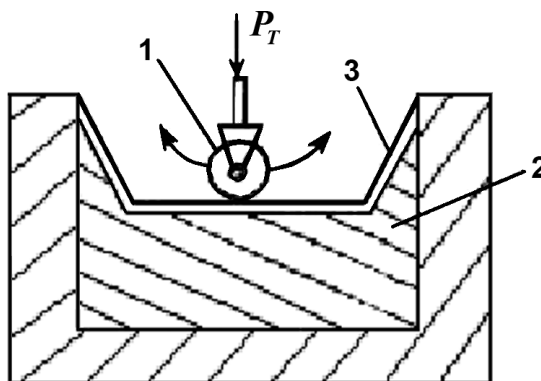


Рис. 7.9. Схема контактного формування

1 – формувальний шар композиту; 2 – форма; 3 – валик для ущільнення

Недоліки контактної методу:

- низькі фізико-механічні властивості (через низький тиск ущільнення – P_m бо, як правило, притискається вручну);
- неоднорідність пластику;
- гладка поверхня тільки з однієї сторони (з сторони форми);
- великі затрати ручної праці і висока шкідливість процесу через безпосередню роботу людини з смолою, що містить затверджувач, зокрема, аміноготику.

Вакуум-формування з еластичною діафрагмою

Технологічний процес складається з двох стадій:

1. набір пакета контактним способом;
 2. створення розрідження під еластичною діафрагмою, яка внаслідок цього обтискає по поверхні композицію, одночасно, притискаючи її до поверхні форми.
- Композиція набуває форми виробу (рис.7.10).

Для підвищення щільності укладання шарів в композиції над діафрагмою створюється тиск повітрям або паром (залежно від умов затвердження).

За даним методом формування отримують більш міцний виріб з гладкими поверхнями.

Товщина попередньо набраного пакету закладається з урахуванням ущільнення під тиском.

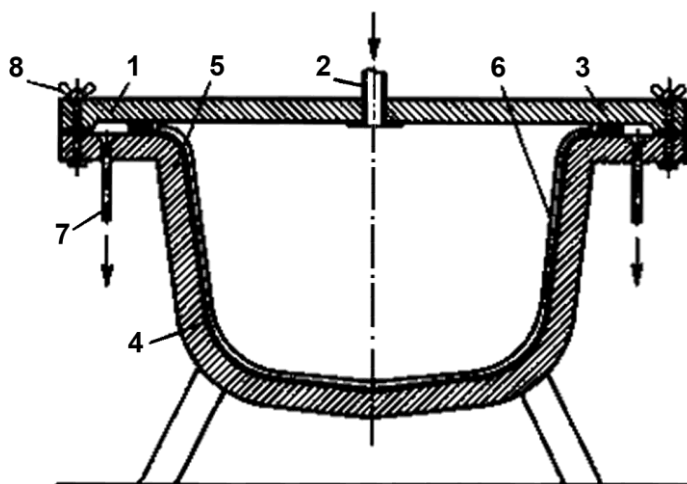


Рис. 7.10. Формування з еластичною діафрагмою

7.4.3.3. Метод пресування пружним або штивним пуансоном

Для пресування використовують оформлену заготовку (контактним методом) або набраний пакет просоченої склотканини з відповідною товщиною, дещо більшою, ніж товщина виробу (враховують ущільнення), рис. 7.11.

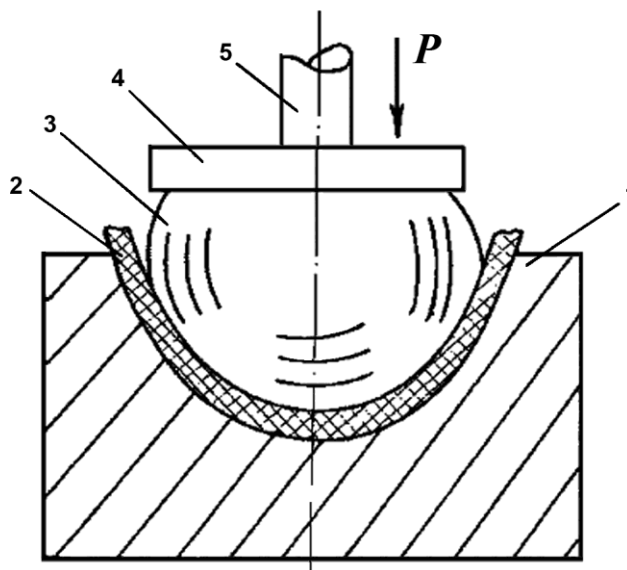


Рис. 7.11. Схема формування з використанням пружного пуансону:

1 – матриця; 2 – заготовка з просоченої зв'язної тканини; 3 – пуансон; 4 – верхня плита; 5 – плунжер

Пресування здійснюють в металевій формі на гідравлічних або пневматичних пресах. Використовують пуансон – гумовий або металевий. Тиск пресування перебуває в межах 0,2 - 1,5 МПа.

При такому методі отримують вироби з підвищеною в 10 - 20 раз міцністю у порівнянні з контактним формуванням.

Формування намотуванням

Цей спосіб полягає у тому, що отримують армовані вироби обертанням шаблону – сердечником, який обертається і слугує для формування внутрішньої поверхні виробу. При цьому використовують намотувальний пристрій, який забезпечує бажану схему армування, що дозволяє досягти максимальної міцності виробу в потрібних напрямках.

Існує дві різновидності методу формування намоткою: а) мокрий; б) сухий.

Мокрий метод полягає в намотці волокна чи тканини на шаблон, який повторює форму виробу з подальшим просочуванням одержаної арматурної заготовки зв'язним. Просочування зв'язним здійснюється шляхом втискання його в заготовку під тиском з подальшою опресовкою в ванні чи в формі. Опресовка може здійснюватись зсередини, за допомогою розрідження, ззовні і під дією відцентрової сили при ротаційному формуванні. Застосування спеціальних форм при опресуванні ззовні забезпечує отримання високоміцних великогабаритних виробів з високою точністю геометричних розмірів і мінімальну механічну обробку виробу.

Недоліки мокрого методу: висока забрудненість і шкідливість процесу; можливість використання смоли з вузьким діапазоном в'язкості.

Сухий метод полягає в тому, що скловолокно чи тканину, джгут просочують зв'язним, перед намоткою на шаблон, після чого проводять затвердження (рис. 7.12). Такий спосіб забезпечує високу культуру виробництва, можливість переробки зв'язних з різними технологічними властивостями (в тому числі твердих і високов'язких), можливість неперервного процесу формування.

Найбільш відповідальна операція процесу виробництва виробів шляхом намотки – намотка на оправку (шаблон), оскільки саме тут формується структура майбутнього

матеріалу і його фізико-механічні властивості. Залежно від укладання волокна на оправку розрізняють окружне, спіральне, поздовжньо-поперечне і планетарне намотування.

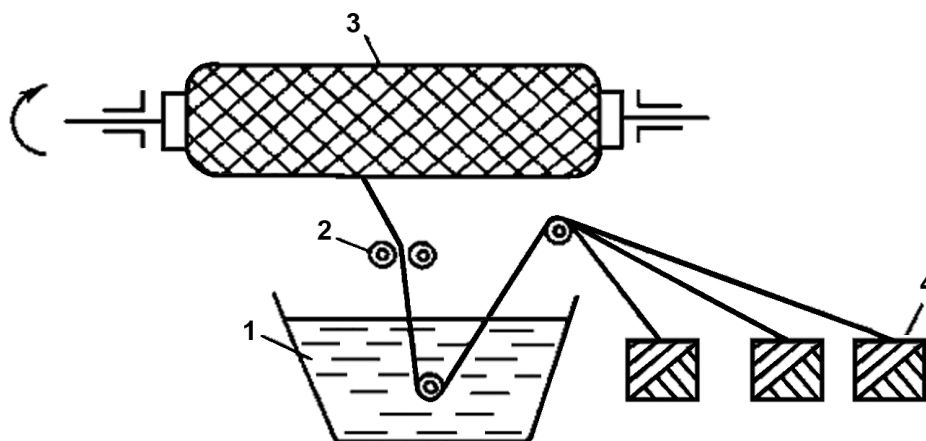


Рис. 7.12. Схема виготовлення виробів із склопластиків методом намотування: 1 – ванна зі зв'язним; 2 – віджимні валки; 3 – оправка; 4 – скляний джгут

Після намотування і досягнення необхідних геометричних параметрів виробу одержану заготовку переміщують на стадію затвердження.

Підвищення міцності виробу можна досягти, крім зміни схеми укладання, зміною натягування арматури чи при скручуванні ниток при намотуванні. Останнє особливо важливе при використанні зв'язного з низькими змочувальною здатністю і в'язкістю.

Окрім умов укладання арматури на властивості виробу впливає режим затвердження зв'язного – це температура і час затвердження, які, в першу чергу, залежать від типу смоли і складу композиції. Як правило, температура змінюється за ступеневим режимом (від кімнатної до встановленої вищої) з метою уникнення великих внутрішніх напружень при досягненні максимального ступеня затвердження.

Переробка склопластиків вимагає заходів з охорони праці: інтенсивна приточно-втяжна вентиляція, очищення повітря від мономерів, затверджувачів, розчинників (спалюванням чи регенерацією). Робота з скловолокном у фільтруючих масках та в захисному одязі.

7. ТЕХНОЛОГІЯ ВІДЛИВАННЯ (ЛИТТЯ БЕЗ ТИСНЕННЯ)

Відливанням називається процес переведення полімерного матеріалу при формування виробу з рідкого, пластичного чи, рідше, твердого стану полімеру або олігомеру у твердий стан без використання тиску, або ж під тиском, який загалом не перевищує 0,3 МПа у твердому гнізді форми при кімнатній температурі чи при підвищеній з наступним вийманням з форми виробу, який називається відливкою.

Відливання здійснюється з використанням відповідного обладнання для лиття без тиску або ж при використанні лише оснащення – форми з відповідним гніздом для оформлення виробу. Таким методом переробляються як термореактивні так і термопластичні полімери.

Метод цей на початку використовувався для формування невеликих серій або ж одинарних виробів, до яких не ставилися високі вимоги точності – це копії художніх виробів, навчальні пакети, стоматологічні вироби, ортопедичні протези, забавки тощо. Останнім часом метод відливання все частіше використовується для формування виробів технічного призначення, до яких ставляться підвищені експлуатаційні вимоги.

Метод відливання можна поділити на ряд різновидностей, а саме – відливання звичайне, виливання, заливання, а проф. Р.Сікора (Польща) до цього методу відносить і ротаційне формування.

7.1. Відливання звичайне. Формування виробів на основі епоксидних композицій

Для формування виробів за цим методом використовують композиції на основі термореактивних смол які знаходяться в рідкому або ж пластичному стані. Їх синтезують, як правило, перед використанням.

Одержання композицій полягає на механічному змішуванні, в основному, при відповідному співвідношенні і в певній черговості компонентів: полімеру, олігомеру чи, навіть, мономеру, затверджувача, розріджувача, наповнювача (перш за все порошкового), барвника, прискорювача (каталізатор або ж ініціатор і промотор) і інших необхідних додатків, залежно від типу полімеру, необхідних технологічних властивостей (в основному, плинність), а також структури і властивостей відливки після затвердження. Під час приготування композиції важливою є стадія дегазації суміші. Властивості виробу в значній мірі залежать від характеру заповнення гнізда форми і затвердження маси. На перебіг тих процесів можна вплинути, в основному, через:

- кінематику заповнення – форму-гніздо можна заповнювати: а) вливаючи безпосередньо у нього формувальну масу; при цьому відливання здійснюється без будь-якого тиску, а форма є відкритою (рис. 8.1); б) посередньо – заливання здійснюється через заливний канал і при цьому відбувається відливання під тиском, а форма замкнена (рис.8.2);
- температуру форми: форма може мати кімнатну температуру, близьку до неї або ж підвищену – вищу за температуру маси на $120 \div 180^{\circ}\text{C}$;
- охолодження відливки – останню можна охолоджувати повільно разом з формою, або ж окремо (відливка вийнята з форми і вміщена у спеціальну камеру) чи ж прискорено – вийнята відливка охолоджується на повітрі.

Відливання без тиску використовується для формування виробів, в котрих одна сторона є у вигляді горизонтальної площини з сторони заливання.

Перетискання через ливниковий канал дозволяє отримати вироби, усі сторони котрих можуть мати різну (бажану) конфігурацію. Вважається, що при заповненні форми під тиском одержуються вироби кращої якості з підвищеними фізико-механічними властивостями. Разом з тим при такому методі виділяється в повітря менша кількість шкідливих речовин з реакційної маси і побічних продуктів реакції затвердження.

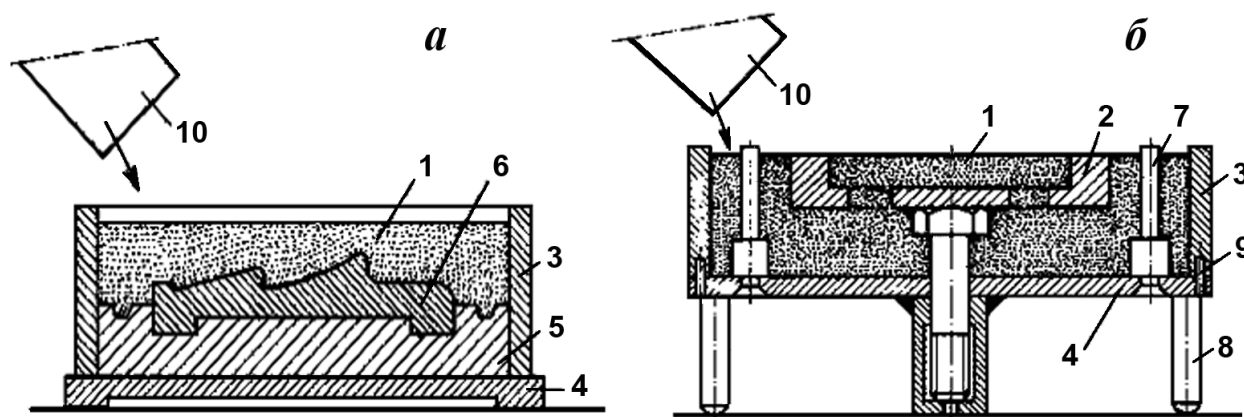


Рис. 8.1. Схема безпосереднього відливання у відкриту форму: а) виріб однорідний; б) виріб з металевою арматурою;

1 – відливка; 2 – елемент який заливається; 3 – корпус форми; 4 – підкладка; 5 – матриця; 6 – шаблон; 7 – арматура; 8 – ніжки опору; 9 – центрувальні штифти; 10 – ємність з заливною композицією

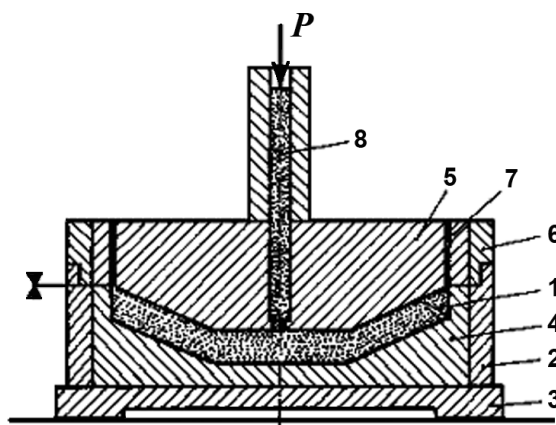


Рис. 8.2. Схема відливання з тиском через ливниковий канал у зімкнуту форму:

1 – відливка; 2 – корпус матриці; 3 – підкладка; 4 – матриця; 5 – пуансон; 6 – корпус пуансона; 7 – вентиляційні канали; 8 – ливниковий канал; тиск відливання: $P = 0,1 - 1,5 \text{ МПа}$

Реакція затвердження є екзотермічною. І коли форма не нагріта (не підігрівається ззовні), то після заповнення гнізда форми процес затвердження відбувається з різною інтенсивністю – найбільшою в місці де найвища температура, а саме в середині об'єму, і все повільніше при наближенні до краю відливки. Коли ж форма підігрівається, то внаслідок накладання теплових потоків швидкість затвердження найвища на краю відливки, яка контактує з гарячою стінкою форми.

Охолодження виробу розпочинається відразу після виймання його з форми чи при охолодженні її стінок, і швидкість цього процесу зменшується завжди з краю до середини. Все це впливає на структуру і властивості відливки. При формуванні у формах з підігріванням одержують вироби з нижчою концентрацією внутрішніх напружень, а отже з меншим ступенем деформування. Форма для відливання, як правило, одностіндні і їх виготовляють з металу, а для формування поодиноких малогабаритних виробів, можуть бути виготовлені з пластмаси, дерева чи навіть з глини або гіпсу (приклад виготовлення зубних протезів). Металеві елементи виробу (арматура) встановлюються у гнізді подібно до методу лиття під тиском чи пресування, а цікавою є їх фіксація – за допомогою магніту.

Формування малогабаритних і поодиноких виробів здійснюється без використання заливних машин і механічного устаткування.

Для виготовлення великих серій і великогабаритних виробів використовують заливні машини чи механізовану технологічну лінію. На рис. 8.3 зображено схему технологічної механізованої лінії для формування методом заливання під тиском серійного виробу – ізолятора на основі епоксиду.

Лінія складається з двох основних вузлів – вузла I для приготування реакційної маси і вузла II для відливання виробів.

Вузол I включає два вакуумні змішувачі (1) і (2) з можливістю нагрівання суміші до температури 150°C для початкового змішування, а саме: епоксидної смоли ЕД-20 з кварцовим порошком і затверджувачем ангідридного типу (BTMG), а також кварцовим піском; ємності (3) для обидвох сумішей і вакуум-тисневий змішувач (4) для остаточного змішування при розрідженні ($3 - 7 \cdot 10^2 \text{ Па}$) попередньо одержаних сумішей і для подавання маси під тиском $0,2 - 0,3 \text{ МПа}$ до вузла II. Цей вузол складається з дозатора (5), форми для відливання (6) і пристрою для запирання і розмикання форми (7).

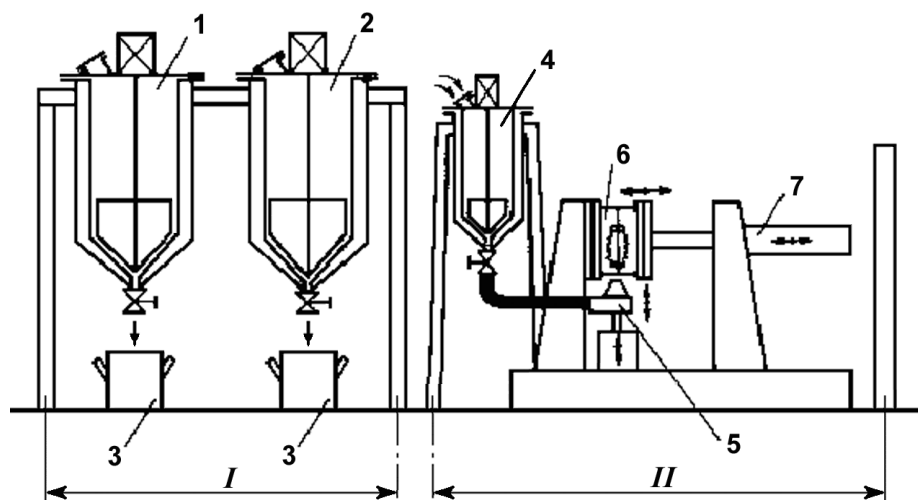


Рис. 8.3. Схема технологічної великосерійної установки відливання під тиском на прикладі виробництва епоксидних ізоляторів (пояснення в тексті)

На рис. 8.4. представлена схема технологічної лінії для безтисневого відливання виробів у трьох формах однакової конструкції.

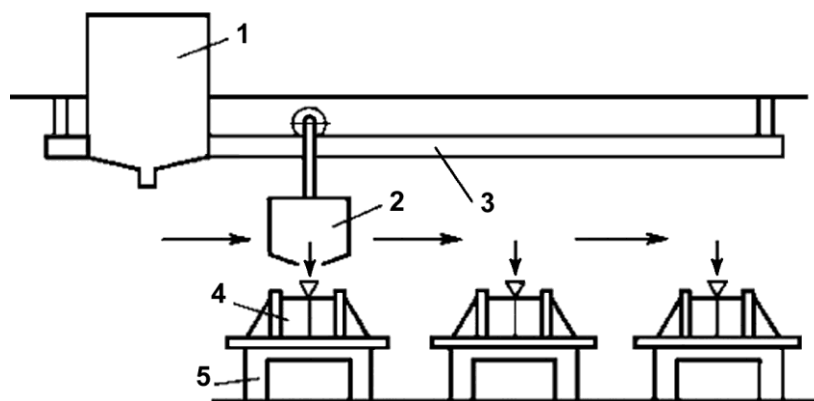


Рис. 8.4. Схема технологічної лінії відливання без тиску:

1 – збірник (чи збірники) смоли для відливання; 2 – дозатор; 3 – кран-балка; 4 – форма; 5 – підставка (стіл формувальний)

Особливе значення має метод відливання виробів з епоксидних смол (ЕС) при кімнатній температурі. В цьому методі цікавою з огляду на технологічний режим залежність часу від початку змішування смоли з затверджувачем і навколишньою температурою, кількістю смоли і затверджувача, типом і кількістю наповнювача.

Із зростанням температури зростає реакційна здатність незатвердженої маси – при умові, що температура смоли і затверджувача в момент змішування однакова і рівна температурі навколишнього середовища. Життєздатність маси можна збільшити, понизивши температуру зберігання її навіть нижче 0 °С.

Режим затвердження епоксидних композицій в першу чергу залежить від природи та кількості затверджувача. Як затверджувачі використовують різні первинні, вторинні, а також третинні ди- і поліаміни аліфатичної, аліциклічної чи ароматичної будови, низькомолекулярні поліаміди, похідні амінів, ангідриди ди- і тетракарбонових кислот. Затвердження також відбувається внаслідок полімеризації, викликаній каталізаторами Фріделя-Крафтса (комплекс кислот Льюїса і третинних амінів, наприклад, BF_3 і триетиламін).

При використанні аліфатичних первинних амінів затвердження починається при поміркованій (кімнатній) температурі, але для досягнення оптимальних властивостей виробу в багатьох випадках необхідна наступна термообробка при 80 -120 °С протягом 3 - 8 годин. Вторинні ароматичні аміни активні при підвищених температурах (70 - 90 °С), а третинні

викликають затвердження ЕС при нагріванні до 80 - 120 °С.

У випадку використання для затвердження ЕС первинних амінів, необхідну кількість затверджувача розраховують з залежності:

$$\Xi = \frac{E \cdot (M \cdot \nu)}{K}, \quad (8.1)$$

де: E – вміст епоксигруп в смолі, % (епоксидне число); M – молекулярна маса аміну (у випадку використання ПЕПА – $M/n = 20,6$ з розрахунку на ланку структури діетилентриаміну); n – кількість атомів водню у первинних і вторинних аміногрупах; $K = 1,2 - 1,4$, залежить від природи аміну, як правило кількість аміну складає 8 - 16 мас.ч. на 100 мас. ч.смоли.

Затвердження ангідридами кислот здійснюється у дві стадії. Перша стадія – нагрівання композиції до 120 - 150 °С протягом 1 - 5 год., а наступна стадія – витримка при температурі 180 - 220 °С до 15 год. Для прискорення процесу і зменшення екзотермічного ефекту використовуються прискорювачі – тіоспирти, меркаптани, третинні аміни.

Полімеризація під дією каталізаторів Фріделя-Крафтса відбувається, як при понижених температурах (–5 °С), так і при нагріванні (до 200 °С) залежно від каталізатора.

Додавання затверджувача у кількості більшій ніж стехіометричній до ЕС приводить до підвищення реакційної здатності маси і викликає зменшення часу життєздатності смоли і збільшення кількості тепла, котре в свою чергу прискорює процес затвердження і втрати текучості.

Вплив співвідношення ЕС : затверджувач на життєздатність суміші і екзоефект реакції затвердження ілюструють рис. 8.5. і 8.6., відповідно, при затверджувачах триетилентетрамін і поліаміноамід.

На життєздатність має також суттєвий вплив кількість і тип наповнювача (його технологічні характеристики). Наповнювач сприяє зменшенню кількості реакційного тепла, яке виділяється з одиниці об'єму смоли і покращує теплопередачу від реакційної маси до навколишнього середовища, але цей ефект залежить від природи наповнювача. Наприклад, наявність каоліну сприяє зменшенню тепловіддачі, натомість, додавання алюмінієвого порошку збільшує тепловіддачу. (рис. 8.7). На максимальну температуру реакційної маси впливає кількість епоксидної смоли. Максимальна температура реакції затвердження як і час життєздатності змінюються зі зміною кількості смоли (рис. 8.7). Температура зростає, а час

зменшується, що викликано зменшенням кількості тепла відданого на зовні з більшого об'єму внаслідок низької теплопровідності. Отже життєздатність пов'язана з внутрішньою температурою, яка впливає на реакційну здатність маси.

Треба зазначити, що затвердження смоли при відливанні може бути спричинено реакційним опроміненням (в основному, іонізаційним чи над-ультрафіолетовим). Такий метод називається радіаційним відливанням. Вироби, одержані при такому методі відзначаються рядом експлуатаційних переваг. До сьогодення до сьогоднішнього дня методами радіаційного відливання формують вироби з поліестерових смол.

Метод відливання використовується і для герметизації електронних елементів і схем. Герметизацію здійснюють у простих металевих чи пластмасових формах прямокутної чи циліндричної форми. В формі розміщується відцентровано електричний елемент і туди ж заливається приготована заливна маса. Після затвердження елемент покритий шаром герметика виймається з форми. В більшості випадків герметизації герметик не повинен містити найменших пухирців повітря, тому його потрібно заливати під тиском, як це показано на рис. 8.8, або при допомозі складного обладнання з великим ступенем автоматизації і роботизації.

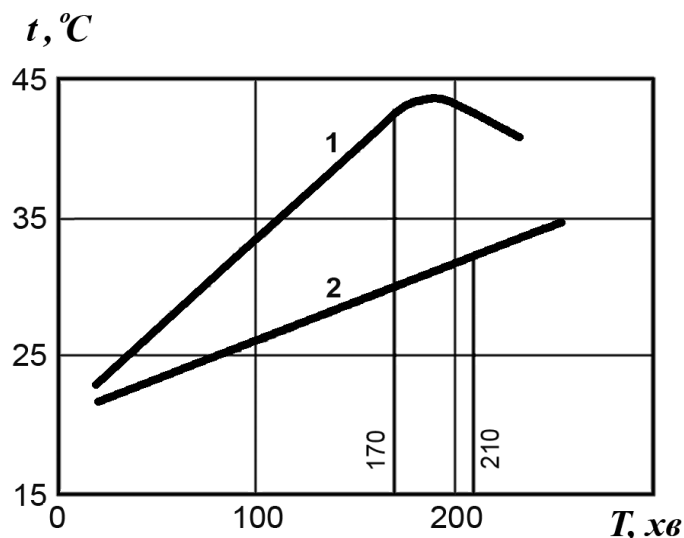


Рис. 8.5. Залежність температури t заливної маси від часу T затвердження: 1 – ЕД-20 : ПЕПА = 100 : 84, 2 – ЕД-20 : ПЕПА = 100 : 60, життєздатність, відповідно, 170 і 210 хв.

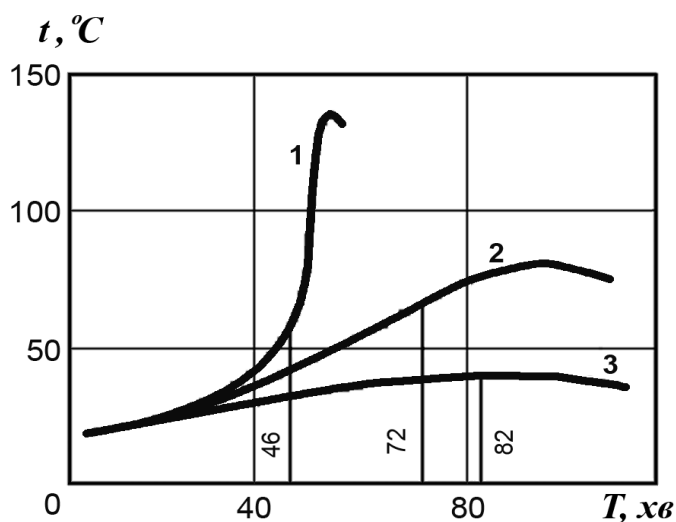


Рис. 8.6 Залежність температури t реакційної маси від часу T затвердження: 1, 2, 3 – ЕД-20 : ПЕПА = 10 : 1, життєздатність, відповідно, 46, 72, 82 хв; 2 – наповнювач каолін; 3 – наповнювач порошок алюмінію

7.2.Формування виробів з композицій на основі ненасичених поліестерних смол

Затвердження композицій при відливанні здійснюють при кімнатній чи підвищеній температурі, залежно від типу реакційної системи, яка викликає реакцію полімеризації мономеру, що знаходиться у композиції.

Полімеризація відбувається в присутності звичайних пероксидних ініціаторів: пероксид бензоїлу, пероксид метилетилкетону і циклогексанону, гідропероксиду ізопропілбензолу у

кількості 2,5 - 3 % мас. Реакція характеризується високою екзотермією (рис. 8.9.), яка відчутно зростає з підвищенням температури затвердження (температури форми). Екзотермічний ефект в окремих випадках може призвести до саморозігрівання формувальної маси до температури 250 °С. Ця величина залежить від маси відливки. Внаслідок поганої теплопровідності смол ($\lambda = 0,42 - 0,84$ кДж/м²град) виникають місцеві перегріву, що в свою

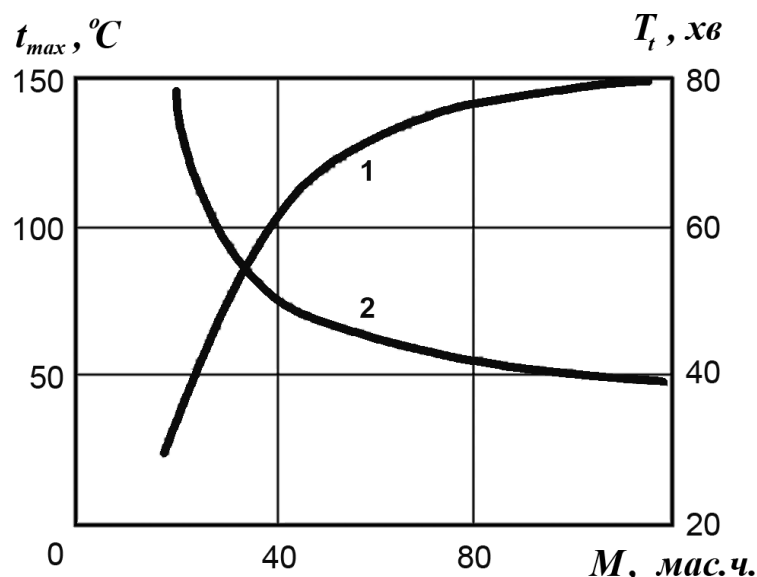


Рис. 8.7. Залежність максимальної температури t_{max} і життєздатності T_t смоли ЕД-20 з затверджувачем ПЕПА від кількості смоли

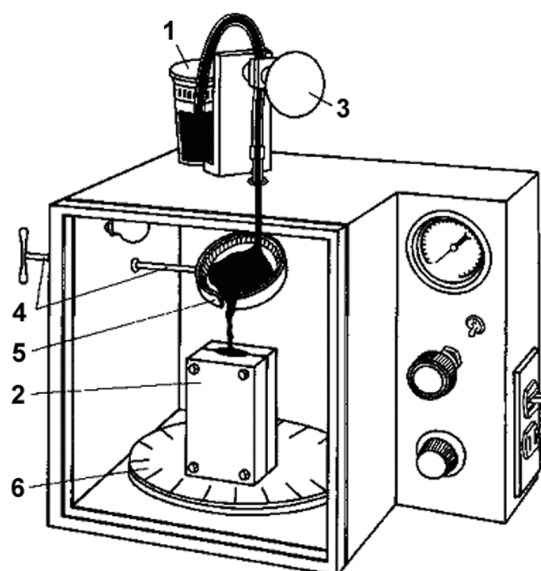


Рис. 8.8. Обладнання для відливання при розрідженні на прикладі формування герметизації: 1 – ємність з смолою; 2 – форма для відливання; 3 – вентиль; 4 – штанга для маніпулювання дозатором; 5 – дозатор; 6 – обертовий стіл з мітками

чергу спричинює нерівномірність термічного розширення маси і виникнення внутрішніх напружень та розтріскування. Максимальна температура та імовірність розтріскування зростає зі збільшенням об'єму відливки. Тому до композиції вводять промотор, який сприяє пониженню ефективної температури ініціювання, а отже – і пониженню екзоефекту. Промотор зменшує екзотермічний ефект посередньо через пониження температури затвердження, а безпосередньо зменшує у 2 - 5 рази час гелеутворення у смолі. Найбільш розповсюджений промотор – нафтенат кобальту (НК), розчинений у стиролі. При затвердженні у присутності НК екзоефект відчутно зменшується (рис. 8.9.). Замість НК можуть бути використані третинні ароматичні аміни.

Для одержання монолітних бездефектних заготовок великої маси (більше декількох кілограм) з відсутністю внутрішніх напружень до композиції, яка містить пероксидний ініціатор (0,5 - 2 % мас.) додають альдегіди чи кетони: фенілацетальдегід, дезоксобензоїн,

тощо. В цьому випадку затвердження з малою екзотермією ведуть при 80 - 120 °С.

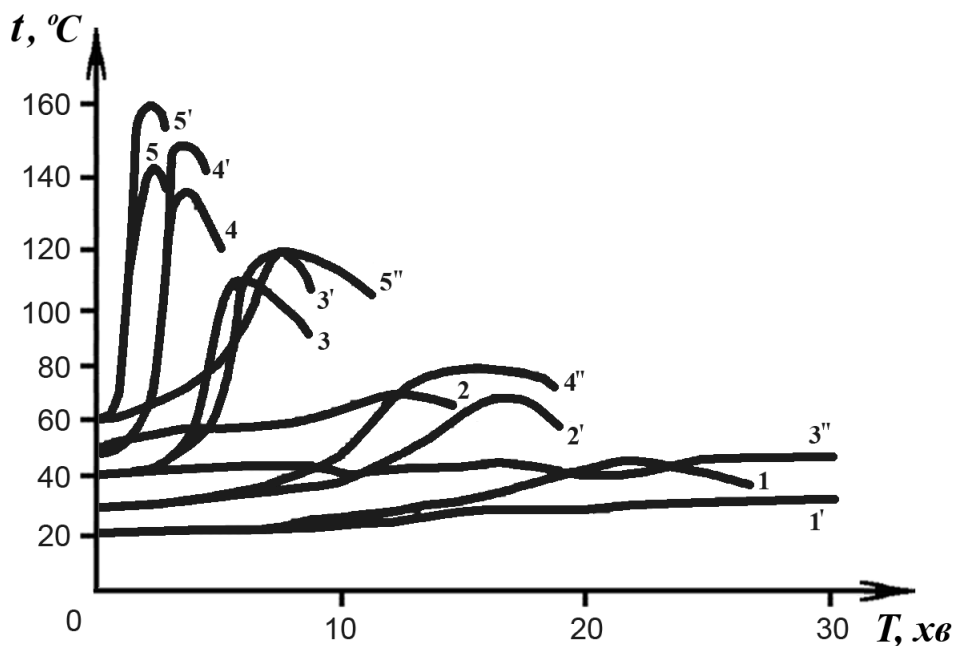


Рис. 8.9. Криві саморозігріву смоли ПН-1 при затвердженні в присутності різних ініціюючих систем: 1 - 5 – 3 мас.ч 50%-ної пасти пероксиду циклогексанону + 8 мас.ч. прискорювача НК;

1' - 5' – 3 мас.ч. 50%-ного розчину пероксиду метилетилкетону + 3 мас.ч. прискорювача НК;
3' - 5'' – 3 мас.ч. іперизу + 8 мас.ч. прискорювача НК.

Температура бані: 1, 1' – 20 °С; 2, 2' – 30 °С; 3, 3' – 40 °С; 4, 4' – 50 °С; 5, 5' – 60 °С

Зменшення екзотермії спостерігається при використанні пероксиду циклогексанону в суміші з аскорбіновою кислотою.

При заливанні медичних і біологічних препаратів, деталей радіоелектронного обладнання, виготовлення кабельних муфт, заготовок для гудзиків використовують систему пероксид – третинний амін (наприклад, метилфеніланілін) і затвердження у формі без тиску ведуть за ступеневим режимом – перша стадія при кімнатній температурі, потім нагрівання і витримка на другій стадії при 45 - 50 °С, а потім – витримка при 100 - 120 °С. Якщо ж вироби одержують тільки при кімнатній температурі, то через добу після їх виготовлення здійснюють термообробку при 80 - 120 °С протягом 3 - 10 годин.

Для зменшення екзотермічного ефекту рекомендується сповільнювати реакцію затвердження, регулюючи кількість ініціатора та промотору, додаючи інгібітори та регулятори росту, підвищуючи теплопровідність маси додаванням наповнювачів з високим коефіцієнтом теплопровідності.

При заливанні медичних препаратів і при виготовленні виробів великої товщини і маси формування ведуть пошарово – кожна наступна порція композиції заливається після стадії гелеутворення у попередній. При такому методі зменшується імовірність розтріскування матеріалу.

Аналогічний метод пошарового формування використовують при формуванні півфабрикатних поліестерних листів при виготовленні гудзиків. Найбільш розповсюджений метод виготовлення листових заготовок – це відцентрове лиття. Композицію, яка містить смолу ПН-12, ініціатор, промотор, барвник і інші доданки заливають у вертикально розміщений барабан центрифуги (вісь горизонтальна) діаметром 40 - 50 см і шириною 40 - 60 см. Затвердження ведуть при обертанні барабану з швидкістю 90 - 150 об/хв.

Відомо, що об'ємна збіжність (усадка) при затвердженні поліестерних смол становить 6 ÷ 9 %. Тому для зменшення усадки і досягнення більшої прецизійності розмірів виробів до композиції додають тонкодисперсні порошкові наповнювачі, котрі, окрім цього, зменшують

екзотермію і надають виробам специфічних властивостей – вогнестійкість, теплопровідність, струмопровідність тощо. При цьому процес відливання і режим затвердження мало відрізняється від процесу формування з наповнених композицій. Хоча затвердження наповнених смол проводиться, як правило, при підвищеній температурі внаслідок пониженої екзотермії.

7.3. Методи полімеризаційного формування виробів з термопластів

Для полімеризаційного формування характерний перебіг одночасно двох процесів – процес полімеризації і утворення полімеру з мономерів та додаткових речовин і фізичний процес формування готових до використання виробів, які можуть бути монолітні чи пористі. Зустрічається деколи суперечливий термін “реактивного лиття”.

Метод цей знайшов практичне використання при формуванні виробів з поліамідів, поліуретанів і поліметилметакрилату.

7.3.1. Формування полімеризаційне з поліуретанів

Поліуретани одержують при ступеневій чи міграційній полімеризації при взаємодії діізоціанатів (чи поліізоціанатів) з багатоатомними спиртами (поліолами) в присутності каталізаторів згідно з наступною реакцією:

Якщо обидва компоненти є дифункційні то утворюється лінійний поліуретан, властивості якого залежать від будови радикалів R і R₁; натомість, при використанні хоча б одного з компонентів, трифункційного (чи поліфункційного), утворюється структурований (сітчастий) поліуретан.

Щоб отримати спінений полімер, потрібно викликати утворення газу при полімеризації. Це можна здійснити двома наступнимиспособами:

1. за допомогою взаємодії ізоціанату з водою, яка попередньо додана до поліолу;

Цей спосіб не набув широкого використання з огляду на недостатні механічні і теплофізичні властивості пінополіуретану.

2. фізичний спосіб – за рахунок випаровування легкокиплячих (летких) рідин, наприклад, фреону-11 (CFCI₃). Парування викликане теплом полімеризації ($Q = 200 \text{ Дж/г}$).

Вихідна сировина для одержання пінополіуретану є сумішшю в відповідних пропорціях наступних складових:

- а) основні компоненти поліолу з молекулярною масою 500 ÷ 900 і функційністю 3 - 8 (в основному, поліестери чи поліетери);

- б) ізоціанати з двома і більше функційними групами (наприклад, 2,4-толуїлендіізоціанат або 4,4'-діізоціанатдифенілолметан);

- в) додаткових компонентів:

- сполук – регуляторів швидкості полімеризації, найчастіше тризаміщені аміни або оловоорганічні сполуки (час полімеризації від декількох секунд до декількох хвилин);
- стабілізаторів поверхневого натягу, для регулювання розмірів пор, їх рівномірності, а також для впливання на структуру пор (відкриті чи закриті) – це, найчастіше, поліалкіленсілоксанові рідини;
- емульгатори які запобігають фазовому розділенню суміші;
- порофори – в основному, фреон-11 чи фреон-12 (проводяться дослідження на заміну цих порофорів);
- еластифікаторів – подовжувачів ланцюгів – переважно 1,4-бутиленгліколю чи 3,3-діхлор-4,4'-ді(амінофеніл)метану;
- інші доданки, наприклад, сповільнювачі горіння, барвники, розчинники, тощо.

Залежно від природи основних компонентів, доданків, їх співвідношення при проведенні реакції одержують полімери еластичні, напівжорсткі і жорсткі, термопластичні або ж зшиті (затверджені).

Процес одержання поліуретану складається з наступних стадій: попереднього

змішування окремих складників, зберігання, дозування, змішування основного і заповнення гнізда форми або ж простору, який не є гніздом форми. При попередньому змішуванні одержують компонент А – суміш поліолу з доданками; компонент В є відповідним ізоціанатом, який змішується з А при основному змішуванні. Обидва компоненти зберігають у робочих збірниках протягом певного (визначеного) часу при встановленій температурі (22 - 25 °С). Із збірників компоненти А і В подаються на дозатори, за допомогою котрих відбирають дози, які забезпечують стехіометричне співвідношення основних реагентів. Рідини перетискаються під тиском у дозатори, а з дозаторів на лопатевий змішувач за рахунок надлишкового тиску за допомогою pomp зубчастих, поршневих, багатопоршневих чи радіальних. Основне (технологічне) змішування має дуже важливе значення. Одержану реакційну масу під тиском подають у форми, де внаслідок швидкої міграційної полімеризації утворюється готовий виріб – монолітний чи спінений (поролон).

Вважається, що біля 90 % виробів з ПУ – це поролони, з яких 1/2 становлять еластичні, а 1/3 – жорсткі. Отже процес спінення має винятково велике значення. В цьому процесі можна виділити декілька важливих характерних стадій:

а) стадія скрита, котра триває від часу змішування до моменту збільшення об'єму суміші;

б) стадія зростання, яка продовжується до моменту остаточного заповнення усього вільного об'єму форми де відбувається процес екзотермічної полімеризації, при якій утворений фізичний і реактивний газ спінує ще не затверджену пластичну масу.

в) стадія дозрівання піни, при якій відбуваються остаточні процеси хімічні і фізичні структурування і формування поролону з необхідними властивостями – це стадія триває від декількох до десятків годин.

Формування виробів з ПУ може відбуватися за допомогою різних схем. Найважливіші технологічні схеми наступні.

Схема RIM (анг.: Reaction Injection Molding) полягає на неперервному одержанні суміші, котра виходить зі змішувальної головки під тиском 3 - 25 МПа і попадає у гнізда замкнутих форм, де відформовується кінцевий остаточний виріб (рис. 8.10). Головка може бути відділена від форми або ж може бути закріплена на кожній формі. В'язкість суміші становить 0,5 - 1,5 Па·с, що у 100 - 2000 раз менше, ніж в'язкість розтопів полімерів під час лиття під тиском.

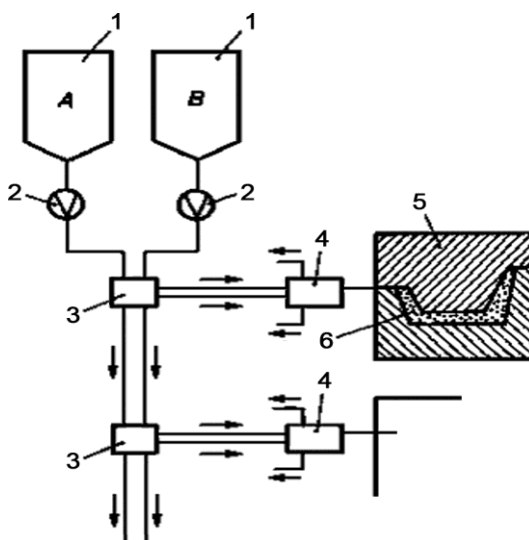


Рис. 8.10. Схема технології RIM:

1 – збірники приготованих попередньо компонентів А і В; 2 – дозатори;

3 – розподільчий пристрій; 4 – змішувач компонентів А і В (комірково-інжекційна головка); 5 – форма; 6 – відформований предмет з ПУ (суцільний або спінений)

Час формування від 30 с до 1 хв. Тиск у формі не перевищує 0,35 МПа, а отже зусилля

запирання форми виносить 1 -2 % зусилля запирання форми при литті під тиском (табл. 8.1).

Таблиця 8.1.

Зусилля запирання форми в технології RIM та при литті під тиском

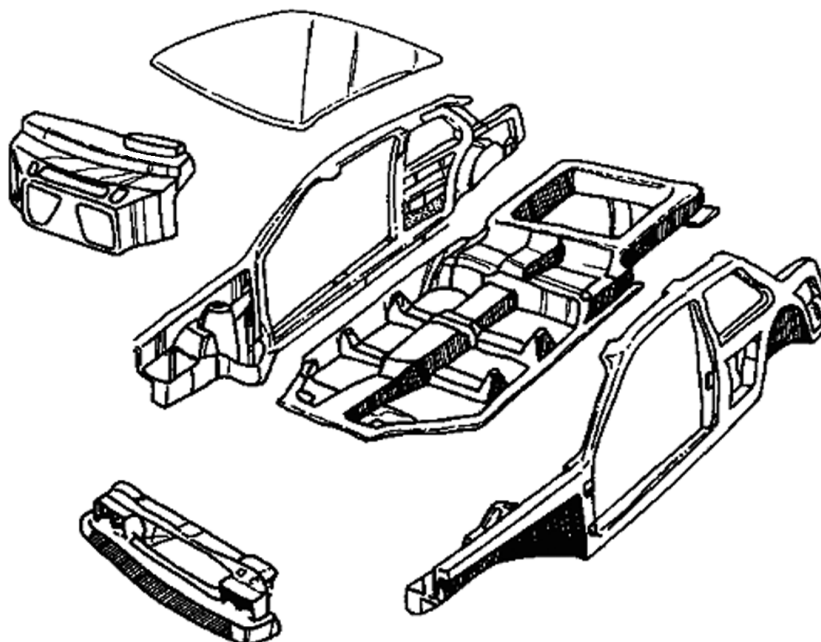
Площа перерізу проекції відливки і каналів в площині розмикання	Зусилля запирання, МПа	
	RIM	Лиття під тиском сумішей термопластів
0,03	0,02	1,47
0,07	0,05	2,94
0,13	0,10	5,88
0,26	0,20	11,77
0,52	0,40	23,54
0,97	0,74	44,15

Низький тиск у формі обумовлює малу усадку і зменшує внутрішні напруження у виробі. Процес формування здійснюється на гідравлічних пресах з зусиллям 1,5 MN, оснащених столом спеціальної конструкції, наприклад з ухилом до 45° рад, що дозволяє виймати вироби з гнізда форми. За допомогою технології RIM виготовляються вироби конструкційні і елементи облицювання автомобілів (рис. 8.11).

Технологія RRIM (англ.: Reinforced Reaction Injection Molding) відрізняється від RIM тим, що до реакційної суміші додається наповнювач у вигляді короткого скляного волокна у кількості до 40 % об. Волокно після подрібнення змішується попередньо з компонентом Ачи в окремих змішувачах. Волокно спричинює зношування обладнання. У зв'язку з цим, а також враховуючи підвищену в'язкість наповненої суміші для перетискання її у дозатори використовуються помпи мембранного типу, а в заливних головках часто створюють циркуляційну течію. Елементи обладнання, котрі найбільше піддаються стиранню виконують з карбіду вольфраму чи з кераміки.

Технологія SRIM (англ.: Structural RIM) відрізняється від RRIM тим, що для формування використовується наповнювач у вигляді листів, які називають преформами. Преформи відповідають формі виробу і їх виготовляють пресуванням з ламінованих листів. Преформу укладають в гніздо форми для формування виробу з ПУ і тоді виконують стадії аналогічно до технології RIM. Вміст преформи до всього матеріалу у виробі може перевищувати 50%.

Рис. 8.11. Приклади виробів (деталі корпусу автомобіля) виготовлених технологією



RIM або SRIM (згідно фірми Краус – Мафей, Німеччина)

Таким способом формують великогабаритні вироби складної конфігурації (розміри до 1,5 м) (див. рис. 8.11).

Технологія RI-RIM (анг.: Rotery Injection-RIM) полягає на неперервному одержанні суміші у змішувачі спеціальної конструкції (рис. 8.12.) і циклічним заповненням гнізда форми, де відбувається формування виробу. Компонент А подається через поздовжній канал валу мішалки, звідки через радіальні канали під дією відцентрової сили поступає у простір, де відбувається змішування компонент В подається відразу у змішувальний простір. Мішалка обертається з обертовою швидкістю 4 - 17 с⁻¹. Дозування здійснюється за допомогою зубчастих pomp з продуктивністю 1,0 - 3,5 хв⁻¹. Тиск суміші, яка витискається з змішувача становить 0,1 - 1,0 МПа. До основних переваг цієї техніки треба зарахувати інтенсивне мішання з високою якістю, яка забезпечується великими напруженнями зсуву, що виникають у змішувачу просторі(щілині).

7.4. Технологічний процес формування виробів зполіуретанів

Технологічний процес полімеризаційного формування з поліуретанів може бути циклічним (періодичним) або ж неперервним. Здійснюється процес на технологічних лініях, котрі поділяються залежно від характеру процесу чи залежно від руху форми на стаціонарні і рухомі.

Технологічні лінії стаціонарні (рис. 8.13, а) для циклічного процесу складається з декількох або ж з великої кількості нерухомих форм і з відповідної кількості переносних головок зі змішуючими пристроями або ж головок, що вмонтовані в форми, до котрих під'єднується пристрій з сумішшю реактивних складників ПУ. Такий тип ліній використовується рідко. Більш розповсюджені рухомі лінії для періодичного процесу (рис. 8.13, б), котрі складаються з певної кількості рухомих форм і з однієї або декількох стаціонарних головок, під'єднаних до перемішуючого пристрою. З огляду на тип переміщення форми лінії поділяються на карусельні, поступально-обертові і інші.

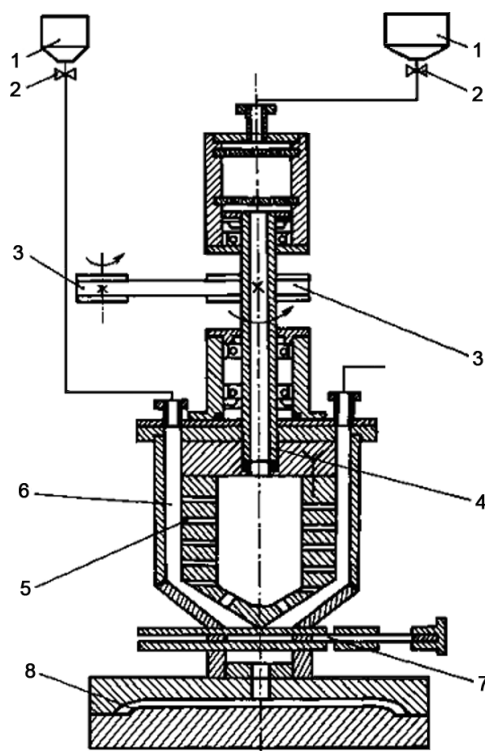


Рис. 8.12. Схема технології RI – RIM:

1 – збірники складників композиції; 2 – дозувальні помпи; 3 – привід мішалки;

4 – мішалка з поздовжніми і радіальними каналами; 5 – радіальні канали; 6 – щилина;

7 – спускна заслінка; 8 – гніздо форми

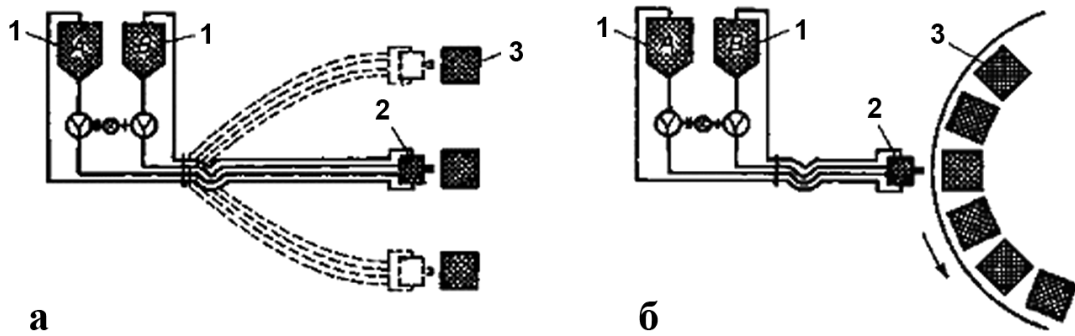


Рис. 8.13. Принципи дії технологічної лінії циклічного формування полімеризаційного пінополіуретану: а) стаціонарна; б) рухома;

1 – збірники складників А і В; 2 – змішувальна головка; 3 – форма

На рис. 8.14. зображено технологічну рухома лінію карусельного типу для полімеризаційного формування за технологією RIM, призначеного для виготовлення поролонових автомобільних сидінь різних розмірів з регульованою стійкістю форми – це технологія Краус-Мафей (Німеччина). На карусельній станині (1), яка виконує обертовий рух розміщено 16 форм (2), які закріплені на держаках з лінійно-обертовим рухом (3). За допомогою руху каруселі і допоміжного обертання держаків форми по чергово під'єднуються до двох головок з змішувачем (4), котрі працюють одночасно або ж по чергово. Цикл процесу технологічного займає обертання станини карусельної на кут $\pi/8$ рад., при цьому відбувається обертання форми на держаку і під'єднання її до головки та заповнення гнізда.

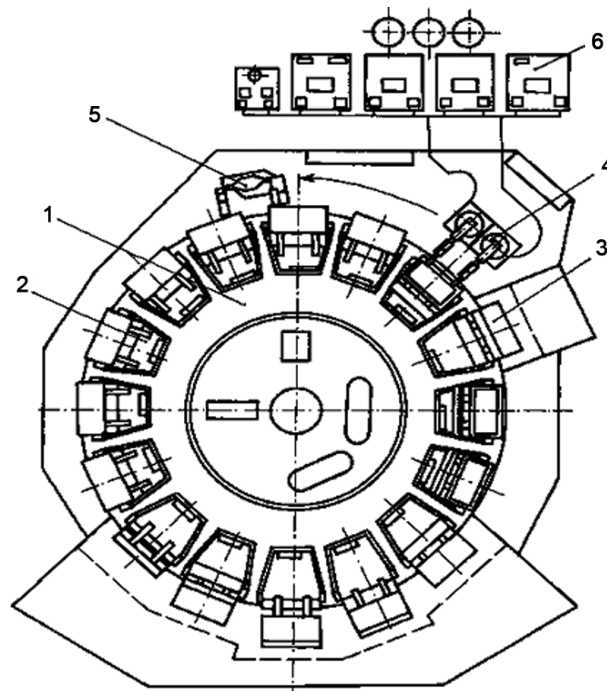


Рис. 8.14. Схема рухомої карусельної лінії для циклічного формування з пінополіуретану:

1 – транспортер; 2 – форми; 3 – транспортер лінійно-обертовий; 4 – змішувальна головка; 5 – привід транспортеру; 6 – дозувальні пристрої

Тривалість цього циклу складає 30 с. Лінія автоматизована двома роботами до головки і керована двома комп'ютерами. Регулювання твердості піни здійснюється за

рахунок зміни кількості порофору. Карусельні лінії економічно вигідні тоді, коли їх діаметр не перевищує 16м.

У випадку, коли підбір складників суміші є такий, що час полімеризації є довший, ніж час обертання при здійсненні циклу на карусельній установці, а при цьому ставиться вимога високої продуктивності процесу, використовують установки типу неперервної стрічки (поступально-обертові). На рис. 8.15. представлено схематичне зображення такої лінії.

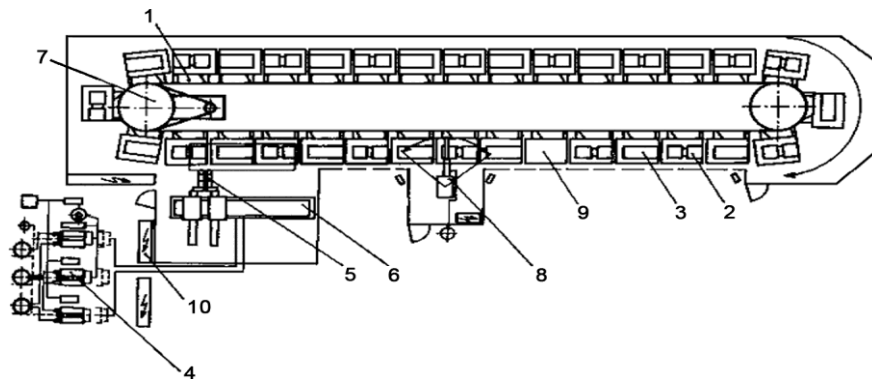


Рис. 8.15. Схема лінійно-обертової технологічної лінії для циклічного формування з ПУ:

1 – транспортер ланцюговий; 2 – форми; 3 – транспортер обертовий; 4 – устаткування дозувальне з помпами; 5 – головки; 6 – робот для керування головкою; 7 – привід ланцюгового транспортеру;

8 – робот для наплення антиадгезиву; 9 – візок форми; 10 – вузол керування

На конвеєрі ланцюгового типу (1), який виконує лінійний рух, знаходяться 30 форм (2), які закріплені на держачах, що обертаються. Пристрій заповнення форм сумішшю утворює три групи ємностей (4) і насосів з двома головками (5), а також робот (6) з дев'ятьма ступенями свободи для маніпулювання головками. Цикл процесу заповнення триває 7,5 с і включає переміщення конвеєру на віддаль від форми до форми, обертання форми на держачу, підведення головки і заповнення гнізда форми. Лінія автоматизована і комп'ютеризована.

Неперервна технологічна лінія складається з стрічкового конвеєру і головки зі змішувачем, яка виконує коливання перпендикулярні до переміщення стрічки. З головки суміш виливається на стрічку. Склад суміші підбирається такий, при котрому спінення настає лише на віддалі 300 ÷ 600 мм від заливної головки. Для запобігання адгезії маси до конвеєру і її стікання з конвеєра, останній покривають роздільною плівкою або папером і його краї також закриваються плівкою. Після затвердження піни (на певній віддалі заливання) спінений матеріал у вигляді листа нарізується на аркуші чи стрічки, а відділена стрічка – підкладка звивається і повертається на початок процесу. Піноматеріал, одержаний за допомогою такого способу характеризується більш рівномірною пористістю.

7.5. Формування полімеризаційне зполіаміду

З багатьох відомих полімеризаційних технологій формування з поліамідів найбільш znana є технологія аніонної полімеризації капролактаму з одержанням поліаміду 6. Час полімеризації чистого і сухого капролактаму в атмосфері інертного газу при температурі 200 - 250 °C перевищує 600 годин. Отже обов'язково використовувати активатори і каталізатори полімеризації.

Аніонну полімеризацію успішно здійснюють в присутності гідроксиду натру (NaOH). На першій стадії після введення NaOH у розтоп капролактаму утворюється похідна капролактаму, котра є каталізатором полімеризації. Взаємодія ця записується наступною схемою реакції:

Недоліком цієї реакції є необхідність видалення з реакційної маси утвореної води,

котра тут виступає інгібітором росту ланцюга. Замість гідроксиду можна використовувати дигідрид біс-(2-метоксиетокси) алюмо-натрію, котрий окрім високої реакційної здатності забирає домішки води. Його концентрація 0,035 % мас. по відношенню до капролактаму. Приймається, що взаємодія капролактаму з цим ініціатором відбувається за наступною схемою:

Але швидкість цієї реакції є меншою, ніж при використанні гідроксиду натру. Крім того, недоліком процесу є виділення водню. Тому більш технологічним є використання дикапролактама біс-(2-метоксиетокси) алюмо-натру. В цьому випадку водень не виділяється.

Вихідна сировина для полімеризаційного формування є сумішшю компонентів наступного орієнтовного складу:

- капролактаму з пересічним вмістом води до 0,03 %мас.;
- ініціатора полімеризації (дигідрид біс-(□-метоксиетокси)алюмо-натру у вигляді 70-процентного розчину в толуолі, або ж дикапролактама біс-(2- метоксиетокси) алюмо-натру у вигляді 80 %-ного розчину в толуолі);
- активатора полімеризації – ж
- однофункційного N-ацетилокапролактаму або ж
- дифункційного толуїлен 2,4-(діізоціанату);
- порофору – 1,6 гексаметилен діізоціанату або ж бензодіазоаміну (приспінюванні).

Використовуючи перші три складники одержуємо монолітні вироби, при додаванні порофору – спінені вироби.

Приклад технологічних умов при одержанні монолітних виробів на першій стадії: розтоп капролактаму нагрівають до 100 ± 5 °C і до нього додають дикапролактама біс(2-метоксиетокси) алюмо-натру у кількості 0,3 % мас. по відношенню до капролактаму, потім суміш нагрівають до 140 ± 2 °C і додають 0,15 % мас. 2,4-толуїлен-діізоціанату.

Вироби спінені одержують з суміші, яка отримується змішуванням капролактаму з 0,65 % мас. дигідриду біс-(метоксиетокси) алюмо-натру, наступним нагріванням до 135 ± 5 °C і додаванням спочатку 2,4 толуїлен-діізоціанату у кількості 0,65 % мас., а потім – бензодіазоаміну у кількості 1 % мас. Можливості кількісного і якісного складу сумішей обмежені, тому обмежені можливості і асортименту виробів на основі ПА-6 у порівнянні з ПУ.

Процес полімеризаційного формування з ПА-6 полягає, у загальному, на тому, що у гніздо нагрітої до температури $170 \div 180$ °C вливається попередньо отримана реакційна суміш. В формі відбувається аніонна полімеризація з наступною кристалізацією полімеру. Після чого виріб охолоджується у визначеному режимі разом з формою. Термограма процесу приведена на рисунку 8.16.

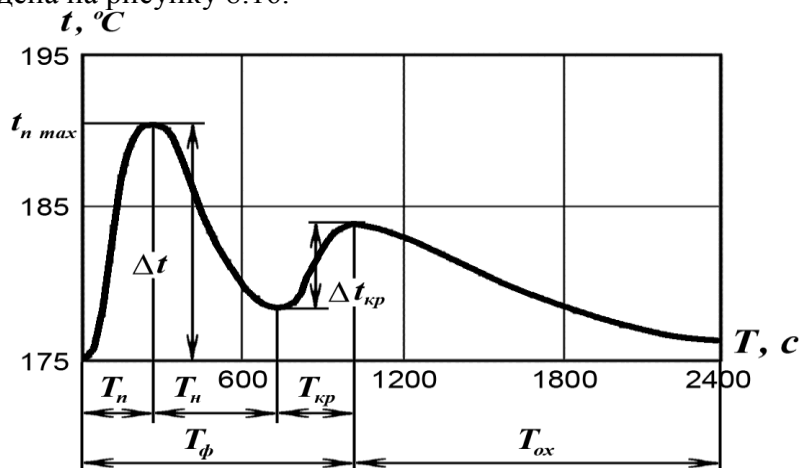


Рис. 8.16. Залежність температури t від часу T формування полімеризаційного ПА-6 (капролактаму + дигідрид біс-(метоксиетокси)-алюмо-натру, який називають син гідрид і

2,4 - толуїлендіізоціанату з назвою Ізоцин Т - 80)

де: t_n – приріст температури за рахунок екзотермії полімеризації;

$t_{кр}$ – приріст температури від екзоефекту кристалізації;

t_{max} – максимальна температура полімеризації;

T_n – час полімеризації;

T_n – час нуклеації (зародкування);

$T_{кр}$ – час кристалізації;

$T_{ох}$ – час на охолодження;

T_{ϕ} – сумарний час процесу формування:

$T_{\phi} = T_n + T_n + T_{кр}$.

Метод полімеризаційного формування з ПА знайшов застосування при формуванні великогабаритних товстостінних виробів, формування котрих з розтопу являє великі технологічні і конструкційні труднощі.

До специфіки методу слід віднести велику різницю температури в різних місцях виробу, в основному, при охолодженні за межами форми (рис.8.17), яка викликана малим коефіцієнтом теплопровідності полімери а також значний градієнт швидкості охолодження з усіма наслідками від цього.

У випадку приведенному на рис. 8.17. градієнт швидкості охолодження визначається згідно загальної залежності:

де: $V_{ох}$ – швидкість охолодження у місцях 1 і 2;

R – радіус габаритного виміру виробу (125 мм).

Т.Стежинський (Польща) встановив, що коли виріб охолоджувався у формі, то градієнт швидкості утримується в межах $0,0113 \div 0,0183$ К/(с·м), тоді коли при охолодженні у воді чи оливі він становить $0,1251 \div 0,3$ К/(с·м). Рекомендована швидкість охолодження становить $0,44 \div 0,57$ К/м.

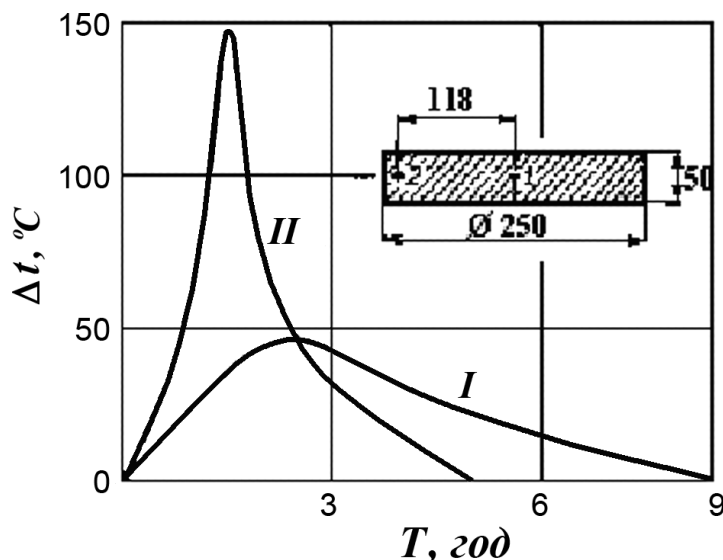


Рис.8.17.Залежність градієнту температур Δt від відповідних місць виробу (1 і 2) від часу охолодження T при температурі форми 180°C :

I – охолодження в формі; II – охолодження після видалення з форми при температурі 60°C на повітрі з температурою 20°C

Процес спінення виробів ПА здійснюється у замкнутих формах з регульованою температурою (рис. 8.18.)

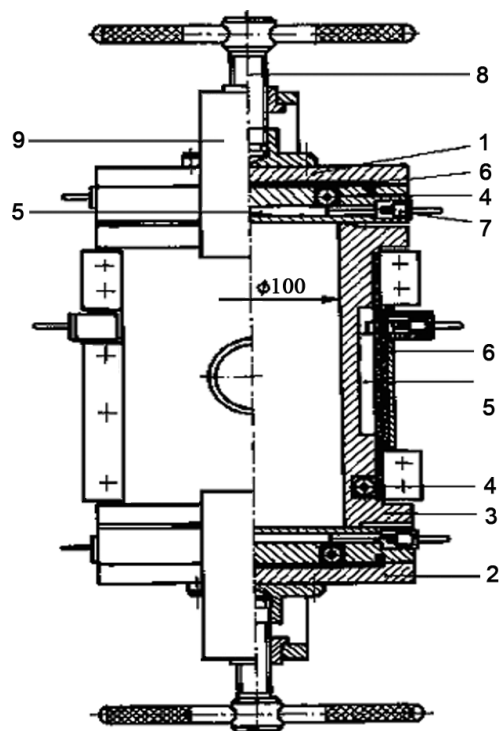


Рис. 8.18. Форма для спінення ПА – 6 під час аніонної полімеризації:

1 – кришка верхня; 2 – днище; 3 – лійка; 4 – електричний нагрівач; 5 – датчик температури; 6 – теплова ізоляція; 7 – електричне з'єднання; 8 – притисна гайка; 9 – обойма

Утворені піноматеріали мають відносну густину від 160 до 560 кг/м³.

Полімеризаційне формування з ПА-6 може здійснюватись за технологією RIM з використанням обладнання фірми Бадісне С. або Цінцінаті Майлакрон (США).

Отже, використовуючи спеціальне обладнання, яке дозволяє поєднати стадію одержання полімеру та стадії формування виробу в одному технологічному процесі можна за

прогресивною високопродуктивною технологією здійснювати виготовлення широкого асортименту виробів з ПУ і ПА із значно меншими витратами енергії, внаслідок низьких тисків при формуванні або чи при безтисневих методах формування.

8. Технологічні процеси переробки полімерів

8.1. Технологія виробництва жорсткого полівінілхлориду

Твердий і жорсткий конструкційний матеріал на основі непластифікованого ПВХ носить назву вініпласт. Його випускають у вигляді листів, труб, плівок, зварювальних прутиків та ін. Вініпласт отримують термічною пластифікацією суміші ПВХ зі стабілізаторами та змашуючими речовинами, (з добавкою барвника чи пігменту і без нього) шляхом вальцювання та екструзії.

Виробництво листів та плівок методом екструзії складається з таких стадій: змішування компонентів, одержання плівки екструзією, каландрування плівки, пресування листів.

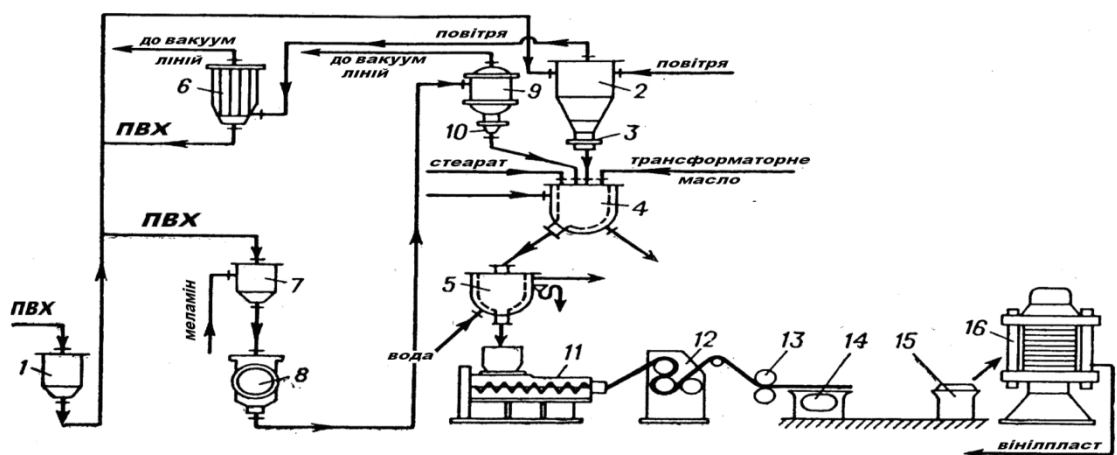


Рис. 9.4. Схема виробництва листового вініпласту: 1 – сховище; 2, 7 – бункери-циклони; 3, 10 – живильники; 4 – змішувач обігрівачий; 5 – змішувач охолоджуючий; 6 – рукавний фільтр; 8 – кульовий млин; 9 – вакуум-приймач; 11 – екструдер; 12 – каландр; 13 – тягнучі валки; 14 – ріжучий станок; 15 – укладальник; 16 – багатопверховий прес.

ПВХ зі сховища 1 через бункер-циклон 2 і барабанний живильник 3 пневмотранспортом направляється у двокорпусний вихровий змішувач, який складається зі змішувача з обігрівом 4 та змішувача з охолодженням 5. ПВХ, який винесений повітрям із бункера-циклону 2, відділяється в рукавному фільтрі 6 та поступає в загальний трубопровід ПВХ. Стабілізатор (меламін) транспортером подається через бункер-циклон 7 у кульовий млин 8, де подрібнюється та змішується з невеликою кількістю ПВХ. Одержана стабілізуюча суміш-концентрат з млина 8 подається у вакуум-приймач 9, а потім тарільчаним живильником 10 в змішувач 4, в який вводяться стеарати та трансформаторне масло, що служить для пластифікації композиції під час переробки. Нижче наведені норми завантаження компонентів в змішувач:

ПВХ.....100

Стабілізатори2 – 5

Змазуючі речовини5 – 4

Після перемішування композиція подається в змішувач 5, звідти безперервно потрапляє в бункер віброживильника двохшнекового екструдера 11 з щілистою головкою. В екструдері маса нагрівається до 175 – 180°C, перемішується та пластифікується. З головки екструдера полімер видавлюється у вигляді безкінечної стрічки-полотна, яка потрапляє на верхній валик каландра 12, нагрітий до 155-160°C, проходить середній валок і виходить у щілину між середнім та нижнім (температура 165-179°C) валками. З каландра стрічка направляється тягнучими валками 13 у станок 14, де відбувається обрізання кромки (дископодібними ножами) та нарізування стрічки на листи (гільйотинними ножицями). Далі лист поступає на транспортер укладальника 15. Таким чином отримують листи вініпласту (плівковий вініпласт), товщина яких 0,5-5 мм. Для одержання більш товстих листів 5-20 мм (листового вініпласту) тонкі листи плівкового вініпласту набирають у пакети та пресують на багатопверхових гідравлічних пресах 16 за 170-175°C та тиску до 1,5-10 МПа залежно від в'язкості ПВХ і товщини листів.

Труби діаметром 6-400 мм, стержні, прутики для зварювання вініпласту та інші профілі отримують за аналогічною схемою із застосуванням відпо-відної формуючої головки в екструдері. Деякі дрібні вироби з вініпласту виготовляють методом пресування таблетованої маси. [16]

8.2.. Технологія виробництва м'якого полівінілхлориду

М'який ПВХ (плівки з якого називають пластиком) виготовляють на основі порошкоподібного ПВХ і пластифікаторів. Залежно від призначення композиції містять різну кількість пластифікаторів, стабілізаторів, наповнювачів, барвників (див. табл. 9.3). У промисловості

пластикат випускається у вигляді плівки а також стрічок, трубок чи шлангів (кабельний пластикат), котрий відповідно поділяється на морозо- та вогнетривкий.

Плівковий пластикат отримують вальцюванням з послідовним каландруванням (застарілий спосіб) та екструзією (новий спосіб). Технологічний процес виробництва плівкового пластикату методом екструзії складається з таких стадій: змішування компонентів, екструзія маси, каландрування, намотування та упакування плівки.

Таблиця 9.3.

Типові рецептури для полівінілхлоридних пластикатів

Назва	Загального призначення	Кабельний	Прозорий	Морозостійкий	Вогнестійкий
ПВХ	100	100	100	100	100
Пластифікатори:	-	-	-	-	-
Диоктилфталат	56	50	24	36	33
Дибутилсебацінат	-	-	-	18	-
Дибутилфталат	-	-	24	-	-
Трикрезилфосфат	-	-	-	-	22
Парафін, хлорпарафін	-	1	-	-	-
Стеарат свинцю	-	-	-	4	4
Стеарат кальцію	1	-	-	-	-
Стеарат кадмію	-	-	1	-	-
Основний карбонат свинцю	8	8	-	-	-
Крейда	1	-	-	-	-
Дибутилдилаурат олова	-	-	1	-	-
Триоксид сурми	-	-	-	-	4

ПВХ зі схову 1 пневмотранспортом подають у бункер-циклон 2, а звідти на вібросито 3 та у двошнековий екструдер 4.

Стеарат кальцію з бункера пневмотранспортом направляють у бункер-циклон 5, розміщений над завантажувальним бункером екструдера 4. Сюди ж з масового мірника 6 самовільно поступає пластифікатор.

При цьому використовуються емульсійні та суспензійні марки ПВХ. В якості пластифікаторів застосовують: ДОФ, ДБФ, ДОС, ТКФ. Як змазки-лубриканти — парафін або хлорпарафін, як термостабілізатори — стеарати кальцію, кадмію, свинцю, як наповнювачі — крейда як фотостабілізатори та антипірени ДБЛ олова та триоксид сурми (див. таб. 9.3).

Змішування компонентів, пластифікація та гомогенізація маси відбуваються в екструдері 4 за 145-155 °С. Звідти суміш через щілисту головку видавлюють у вигляді безкінечної плівки та транспортером безперервно подають у щілину між валками чотиривалкового каландра 7. Температуру кожного валка каландра регулюють подачею пари в межах 140-170°С. У процесі каландрування відбувається орієнтація макромолекул у напрямку руху валків та кінцеве калібрування плівки. Після перемотування на станку 8 рулони плівки товщиною 0,12-2,0 мм транспортером подають на упакування.

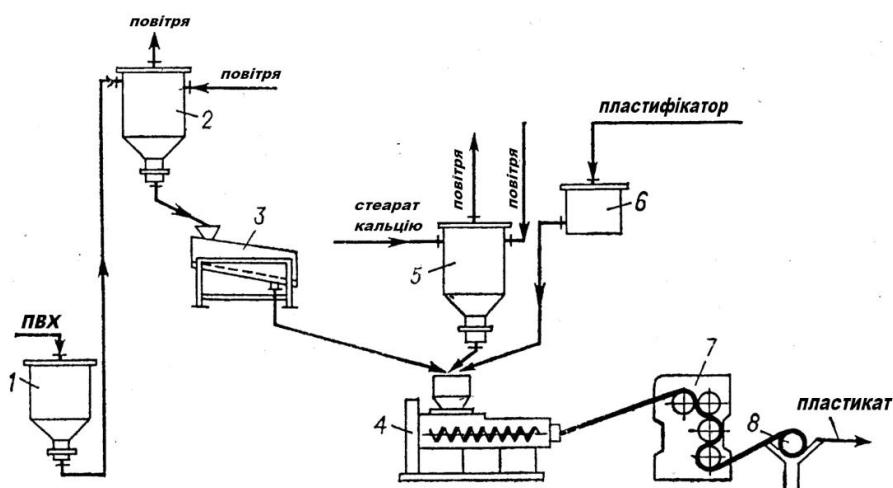


Рис.9.5. Схема виробництва плівкового пластикату: 1 – сховище ПВХ; 2, 5 – бункери-циклони; 3 – вібросито; 4 – екструдер; 6 – ваговий мірник; 7 – каландр; 8 – перемотувальний станок.

8.3. Технологія виробництва пінополівінілхлориду

Існують три способи одержання пінополівінілхлориду: з компонентів у порошку; з пластизоль; каландруванням.

Найбільш поширеним є перший метод. Спочатку одержують суміш компонентів у змішувачі за температури 45-70°C, після чого за температури 100°C вводять пластифікатор (у випадку одержання еластичних пінопластів) та охолоджують її до 30 °C. Вихідною сировиною служать емульсійний ПВХ, газоутворювачі, метилметакрилат (ММА) та ініціатор для полімеризації метилметакрилату.

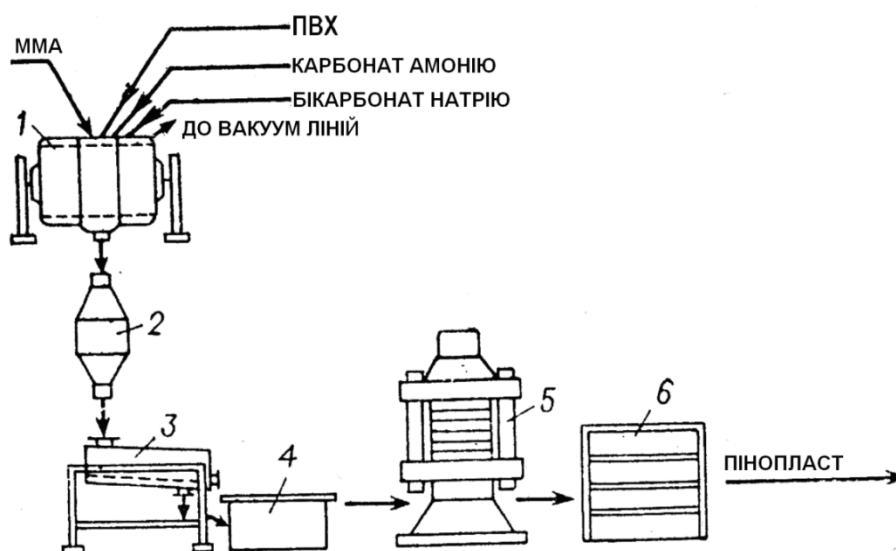


Рис.9.6. Схема виробництва жорсткого пінополівінілхлориду: 1 – кульовий млин; 2 – циклон; 3 – вібросито; 4 – проміжна ємність; 5 – прес; 6 – камера спінювання.

Технологічний процес одержання жорсткого пінопласту пресованим методом складається з наступних стадій: приготування пресувальних композицій, пресування, спінювання заготовки, обрізання та упакування.

У шаровий млин 1 загрузають ПВХ, бікарбонат натрію, карбонат амонію, розчин динітрилу

азобісізомаєляної кислоти (порофор ЧХЗ-57) в ММА та перемішують за температури 45 °С протягом 18-20 год.

ПВХ емульсійний.....	100
ММА.....	25 – 28
Порофор (ініціатор).....	0,8 - 1
Карбонат амонію.....	10 – 16
Бікарбонат натрію.....	8

У процесі змішування в рукав млина подають воду для охолодження суміші до заданої температури.

Композицію викладають у циклон 2, а потім на вібросито 3. Для одержання монолітних заготовок просіану композицію з ємності 4 пресують у металічних прес-формах, установлених на плитах гідравлічного пресу 5, за температури 160 – 170°С та тиску 18 – 30 МПа. Продовження витримки – приблизно 1хв на 1мм товщини плити. Під час пресування спочатку відбувається плавлення полімеру та розклад газотворювача. Оскільки при цьому тиск утворених газів трохи нижчий від тиску пресування, то під час охолодження прес-форм до 15-20 °С гази залишаються у твердому полімері. Видалені з прес-форми заготовки подають у камери спінювання 6 для одержання плит пінопласту. Спінювання проводиться в атмосфері насиченої пари чи гарячого повітря за температури 98-100°С протягом 1-2 год. Коефіцієнт спінювання 2,6. Після досягнення заданих розмірів плити пінопласту охолоджують, а потім обрізають по краях.

Масу, що складається з емульсійного ПВХ, пластифікаторів (дибутилфталату та метакрилової кислоти, що може полімеризуватися під час нагрівання) та ініціатора, безпресовим методом насичують під тиском оксидом карбону (II) та виливають у конвеєр. Нагріванням до 160-175°С (за допомогою струмів високої частоти та конвекційного тепла) масу спінюють, охолоджують та нарізають блоки. Плитковий пінопласт випускають у вигляді плит розміром не менше 500×500×35 мм. Вони бувають від білого до жовтого кольору. Пінополівінілхлорид не горить, має невелику теплопровідність, незмінну у вологій атмосфері, низьку уявну густину, добрі звукоізоляційні властивості. Плити можна експлуатувати за температур від –70 до 70 °С. Вони стійкі до дії води, масел, кислот, лугів, а також плісняви. Основні властивості плиткових пінопластів наведені нижче:

Уявна густина, кг/м ³	50 – 360
Руйнуюча напруга під час стиснення перпендикулярно до поверхні плити, МПа.....	0,4 – 1,5
Поглинання води, кг/м ²	0,2 – 0,3
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·°С).....	0,024 – 0,048

Пінополівінілхлорид використовують у якості тепло- та звукоізоляційного матеріалу в будівельній техніці, судно-, авіа-, машино- та вагонобудуванні. Він застосовується також як легкий заповнювач армованих конструкцій для виготовлення плавучих засобів і амортизаційних пристроїв, а також у взуттєвій промисловості.

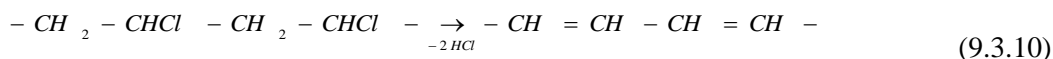
8.4. . Властивості та застосування жорсткого ПВХ

Полівінілхлорид є аморфним термопластичним полімером зі слабкою регулярністю. Він має значну полідисперсність: ступінь полімеризації його фракцій коливається в межах 100–2500. Молекулярна маса промислових марок складає 40000 – 150000.

ПВХ розчиняється у хлорованих вуглеводнях, суміші ацетону з бензолом, діоксані, циклогексаноні, метилетилкетоні та ін. Розчинність полімеру зменшується з підвищенням молекулярної маси.

Під час нагрівання вище 140°С починається розклад ПВХ, який супроводжується виділенням хлористого водню, що затрудняє його переробку, так як температура текучості полімеру рівна 150-160°С. Переробка ПВХ відбувається за температури 140-180°С. Розклад полімеру супроводжується

зміною кольору (від жовтого до коричневого) та погіршенням розчинності. ПВХ змінюється також під дією світла ("старіє"). Причиною зміни кольору ПВХ варто вважати появу спряжених подвійних зв'язків у ланцюгах макромолекул:



Фізико-механічні властивості ПВХ у результаті деструкції погіршується: збільшується крихкість, зменшується відносне видовження під час розриву. Термостабільність ПВХ вдається підвищити, якщо ввести в нього спеціальні речовини – стабілізатори, які можуть на окремий час сповільнити чи попередити розклад полімеру.

Всі стабілізатори за їх дією можна розділити на чотири групи. До першої відносять речовини, які адсорбують хлористий водень, що виділяється, і таким чином попереджують його каталітичну дію. Друга група включає нейтралізуючі речовини, які вступають у хімічну взаємодію з хлористим воднем, що виділився, а третя та четверта групи складаються з речовин, які попереджують дію кисню та ультрафіолетового світла на ПВХ.

Найбільш важливі неорганічні та металоорганічні речовини, що є термостабілізаторами та попереджують розпад ПВХ в умовах переробки за підвищених температур. Вони також сприяють більш тривалому зберіганню властивостей матеріалу під час експлуатації виробів. З неорганічних стабілізаторів найбільш відомі фосфіт свинцю, карбонат свинцю, основний карбонат свинцю, свинцевий глет, свинцевий сурик, карбонат натрію, силікат натрію та силікат свинцю, фосфати натрію. До металоорганічних сполук, які використовують в якості стабілізаторів-акцепторів хлористого водню, належать металічні мила (солі жирних кислот): кальцієві, стронцієві, магнієві, цинкові, свинцеві, кадмієві та барієві.

Органічні стабілізатори включають меламін, виробничі карбаміду та тіокарбаміду, епоксісполуки та ін.

Ефективність стабілізаторів залежить від їх дисперсності (чим більша активна поверхня, тим сильніша стабілізуюча дія), від ретельності розподілу в масі полімеру та від присутності в композиції інших елементів.

Досвід застосування різних стабілізаторів показав, що один якийсь стабілізатор не може бути економічно- та технічно вигідний для всіх випадків переробки полімеру та експлуатації виробів. Тому застосовується суміш різних стабілізаторів. Так, термостабілізатори, як правило, суміщають зі світлостабілізаторами (метил-, феніл-, чи β-бутоксіетилсаліцилатом), які поглинають ультрафіолетові промені. Підвищенню світлостійкості ПВХ сприяють також оловоорганічні сполуки (дибутилдилаурат олова, дибутилмалеїнат олова та ін.).

Вініпласт має високу хімічну стійкість до дії кислот, лугів, бензину, масел, спиртів. Він виступає антикорозійним матеріалом у інтервалі температур від 0 до 60 °С, має добрі діелектричні властивості, легко піддається різній механічній обробці (формуванню, зварюванню). Недоліки вініпласту – низькі термостабільність та морозостійкість. Під час довшої експлуатації (особливо за зміни температури) відбувається погіршення механічних властивостей вініпласту. Для їх покращення ПВХ суміщають з каучуком, хлорованими поліолефінами, АВС-співполімерами та ін. Ударна в'язкість таких матеріалів підвищується в 10 разів.

Вініпласт використовують для виготовлення різних апаратів, з'єднуючих муфт, клапанів, труб та фасованих частин до них, вентилів, корпусів оглядових ліхтарів, вентиляційних повітропроводів, вентиляторів, теплообмінної апаратури, деталей хімічної апаратури, лабораторних приладів та інших виробів.

Плівковий вініпласт застосовують для упакування ліків і харчових продуктів, для виготовлення обкладинок книг та папок, в якості діелектричних покриттів і ізоляції [16].

8.5. . Властивості та застосування м'якого ПВХ

Властивості ПВХ можна змінювати в широких межах шляхом введення пластифікатора,

різних добавок, а також у результаті хімічної модифікації. ПВХ суміщається з рядом полімерних пластифікаторів: насиченими поліефірними смолами, акрилонітрильними каучуками, епоксидними та фенолоформальдегідними смолами. Продукти суміщення ПВХ з фенолоформальдегідними смолами мають назву фенолітів.

Особливо важливе значення для переробки та застосування ПВХ має його сумісність з низькомолекулярними пластифікаторами, які надають матеріалу гнучкість, понижують крихкість за низьких температур, полегшують умови переробки та збільшують строк служби виробів.

За сумісництвом з ПВХ пластифікатори поділяють на три групи. Пластифікатори першої групи ("істинні пластифікатори") включають речовини, які практично повністю суміщаються з полімером: диоктилфталат, ди(2-етилгексил)фталат, дибутилфталат, діізооктилфталат, дикаприлфталат, динонілфталат, тритолілфосфат, трисілілфосфат. Пластифікатори другої групи гірше суміщаються з ПВХ, але вони надають йому деяких специфічних властивостей (стійкість до дії низьких температур), та зазвичай використовуються спільно з пластифікаторами першої групи. До них належать такі пластифікатори: поліпропіленадипінат, поліпропілен-себацінат, дибутиладипінат, дибутилсебацінат, діізобутилсебацінат, діізооктилсебацінат, триоктилфосфат. Пластифікатори третьої групи – "модифікатори" (хлоровані воски та висококиплячі ароматичні фракції нафти) не суміщаються з ПВХ. Вони вводяться в полімер лише в присутності "істинних" пластифікаторів.

Надійність пластифікатора визначається його здатністю протягом довгого часу утримуватися в полімері. Він може виділятися в результаті випаровування, міграції, екстрагування розчинниками, коли кількість введенного пластифікатора перевищує границю сумісності. Вищі фталати та фосфати в сумісності з більшістю пластифікаторів другої групи достатньо стійкі.

Пластифікований ПВХ має високі електроізоляційні властивості, володіє атмосферостійкістю, вологонепроникністю, бензо- та маслостійкістю, негорючістю та доброю еластичністю. Фізико-механічні та діелектричні властивості пластикату можна змінювати в широких межах залежно від складу пластифікаторів та наповнювачів, а також від молекулярної маси вихідного полімеру. Великий вплив на властивості плівок має температура: за пониження температури вони стають жорсткими та крихкими.

Пластикат використовують у багатьох галузях промисловості в якості пакувального матеріалу, для виготовлення взуття, плащів, клейонок, манжетів-прокладок, для захисту від корозії металічних та бетонних ємностей, різного інструменту, для ізоляції проводів. Плівковий пластикат застосовують також для виготовлення засобів індивідуального захисту під час роботи з радіоактивними речовинами. Водостійкий листовий пластикат застосовують для гідроізоляції будівельних споруд. Кабельний пластикат служить для безпосередньої ізоляції проводів і кабелів та у вигляді захисних оболонок уже ізольованого кабелю. Трубки приймаються для транспортування води, масел, повітря, газів за температур від -10 до 60 °C, а також для ізоляції проводів.

Пластифікований ПВХ використовують для виготовлення штучної шкіри (оббивної, взуттєвої, одягової), яку одержують шляхом нанесення паст на бавовняні тканини за допомогою спеціальних машин (шпредінг-машин). Пасту готують змішуванням 100 частин (мас) емульсійного ПВХ, 50 частин (мас) пластифікатора та пігментів. В якості пластифікаторів застосовують дибутилфталат, суміші дибутилфталату з дибутиладипінатом та ін.

У суміш з Z-подібною мішалкою загрузають ПВХ, пластифікатор і пігмент, який просіюють на ситі та добре розтирають у терці для фарб. Масу перемішують 40-60хв за температури $40-50$ °C і двічі пропускають через вертикальну тривалкову фарботерку для одержання однорідної в'язкої пасти. Тканину подають на шпредінг-машину, де вона розгладжується, і на неї наноситься шар пасти товщиною 0,35-0,60 мм. Після цього тканина поступає в термокамеру шпредінг-машини, яка має три зони обігріву:

Зона1.....2.....3
Температура, °C.....190 – 205.....207 – 210.....220 – 250

Після виходу з термокамери на гарячий шар ПВХ наносять малюнок шляхом тиснення

гладким притискним і гравірованим валками. Готовий матеріал на намотувальній машині змотується в рулони по 50 – 55 мм. Такий матеріал стійкий до температурних дій у межах від –35 до 70 °С, до дії води, гасу, бензину та масла. Поверхнева густина штучної шкіри складає 400-1000 г/м², а міцність (під час розтягу смужки 20×100 мм) 1-3,6 МПа. Використовується штучна шкіра в якості оббивного матеріалу (сидіння в автобусах, легкових автомобілях, тролейбусах, електропоїздах тощо), для виготовлення галантерейних товарів (чемоданів, портфелів, сумок), взуття та інших виробів.

Полівінілхлоридні пасти використовуються у виробництві порожнистих виробів (іграшок, м'ячів) та деяких типів пінопластів.

Пластифікований ПВХ, який містить наповнювачі та пігменти, широко використовується для виготовлення лінолеуму, плитки, профільних виробів. Лінолеум – листовий матеріал шириною 1000 – 2000 мм та товщиною 1,2 – 5 мм. Він може бути розрізаний на плитки різних розмірів чи зварений у килими. Його роблять одно- чи багатоколірним, з гладкою, рифленою або тисненою лицевою поверхнею. За структурою лінолеум виготовляють як без підоснови, так і на підоснові (тканинній або повстяній).

Полівінілхлоридний лінолеум, плитки і килими для покриття підлог виготовляють трьома способами: промазуванням, вальцево-каландрованим і екструзійним. Залежно від способу, що застосовують, змінюють і рецептуру композицій. Звичайно на 30 – 65 частин (мас) ПВХ беруть 13-18 частин (мас) пластифікатора (диоктилфталату чи дибутилфталату) та 15-50 частин (мас) наповнювачів (тальку, крейди, вапняку, азбесту) та інших добавок (барвників, пігментів, стаб.)

Найпростіший, найдешевший і найстаріший спосіб – промазування. Зараз операції змішування компонентів, нанесення пасти, термічної обробки та каландрування механізовані та автоматизовані. Виробництво сучасної потокової лінії складає 10 – 12 м/хв., тобто 1 млн.м² лінолеуму в рік.

Вальцево-каландрований спосіб дозволив підняти виробництво до 18 м/хв стрічки лінолеуму з одного каландра, але він енергоємний внаслідок використання складного та дорогого обладнання (роторні змішувачі, чотирьохвалкові каландри та ін.). Для виготовлення багатошарового та тепло-звукоізоляційного лінолеуму необхідно встановлювати додаткові пристрої для дублювання плівок і приклеювання полівінілхлоридної плівки до повстяної основи.

Екструзійний метод виробництва рулонного лінолеуму базується на безперервному видавлюванні (екструзії) композиції у вигляді плівки зі швидкістю 1-2 м/хв. Цей метод застосовується для одержання двошарового лінолеуму шляхом подачі композицій для верхнього та нижнього шару двома екструдерами через загальну головку. [17]

Література

1. Липатов Ю.С. Будущее полимерных композиций. -Киев: Наук. думка, 1984. -135с.
2. Пахаренко В.А., Зверлин В.Г., Кириенко Е.М. Наполненные термопласты. -Киев: Техніка, 1986. -182с.
3. Грифор А. Технология экструзии пластмасс. -М.: Мир, 1965. -308с.
4. Соколов А.Д., Швец М.М. Литье под давлением реактопластов. -Л.: Химия, 1989. -93с.
5. Аким Э.Л. Синтетические полимеры в бумажной промышленности. -М.: Лесная промышленность, 1986. -248с.
6. Альшиц И.Я. Проектирование деталей из пластмасс: Справочник. -М.: Машиностроение, 1977. -215с.
7. Шаргородский А.М., Журкин Ю.М., Богданов В.В. Подготовка и смешение композиций / Под ред. В.А. Брагинского. -Л.: Химия, 1973. -79с.
8. Шембель А.С., Антипина О.М. Сборник задач и проблемных ситуаций по технологии переработки пластмасс. -Л.: Химия, 1990. -272с.
9. Бортников В.Г. Основы технологии переработки пластических масс: Учебное пособие для вузов. -Л.: Химия, 1983. -304с.
10. Брагинский В.А. Технологияпрессованияточныхдеталейиз термореактивных пластмасс. Основы расчета, оценки и регулирования точности. -Л.: Химия, 1971. -256с.
11. Брагинский В.А. Точное литье изделий из пластмасс. -Л.: Химия, 1977. -112с.
12. Брагинский В.А. Прессование. -Л.: Химия, 1979. -175с.
13. Холмс-Уолкер В.А. Переработка полимерных материалов / Перевод с англ. под ред. М. Л. Фридмана. -М.: Химия, 1979. -304с.
14. Лапшин В.В. Основы переработки термопластов литьем под давлением. -М.: Химия, 1974. -271с.
15. Дедюхин В.Г., Ставров В.П. Прессованные стеклопластики. -М.: Химия, 1976. -272с.
16. Гуль В.Е., Акутин М.С. Основы переработки пластмасс. -М.: Химия, 1985. -400с.
17. Гуль В.Е., Дьяконова В.П. Физико-химические основы производства полимерных пленок. -М.: Высшая школа, 1978. -279 с.
18. Красовский В.Н. Переработка полимерных материалов на валковых машинах. -Л.: Химия, 1979. -123с.
19. Ким В.С, Скачков В.В. Диспергирование и смешение в процессах производства и переработки пластмасс. -М.: Химия, 1988. -239с.
20. Вторичное использование полимерных материалов / Под ред. Е.Г. Любешкиной. -М.: Химия, 1985. -192с.
21. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. -Киев: Наукова думка, 1980. -260с.
22. Шалун Г.Б. Производство изделий из слоистых пластиков. -Л.: Химия, 1975. -95с.
23. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. -М.: Химия, 1977. -438с.
24. Комаров Г.В. Способы соединения деталей из пластических масс. -М.: Химия, 1979. -286 с.
25. Рябинин Д.Д., Лукач Ю.Е. Смесительные машины для пластмасс и резиновых смесей. -М.: Машиностроение, 1972. -272 с.
26. Мак-Келви Д.М. Переработка полимеров. -М.: Химия, 1965. -442с.
27. Терентьев И.С. Обработка пластмасс, применяемых в машиностроении. -Л.: Машиностроение, 1965. -219с.
28. Канавец И.Ф. Определение технологических характеристик термореактивных пластиков. -М.: ИТЭИ АН СССР, 1956. -87 с.
29. Каменев Е.И., Мясников Г.Д., Платонов М.П. Применение пластических масс: Справочник. -Л.: Химия, 1985. -448 с.
30. Москатов К.А. Термическая обработка пластмассовых и резиновых деталей машин. -

- М.: Машиностроение. 1976. -199с.
31. Безкоровайный К.Г. Сварка изделий из пластмасс. -Л.: Химия, 1979. -121с.
 32. Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Пластические массы: Свойства и применение. Справочник. - Л.: Химия, 1978. -383 с.
 33. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров: (Структура и свойства). -М.: Химия, 1980. -303с.
 34. Кириллова Э.И., Шульгина Э.С. Старение и стабилизация термопластов. -М.: Химия, 1988. -240с.
 35. Стрельцов К.Н. Переработка термопластов методами механо-пневмоформования. -Л.: Химия, 1981. -232с.
 36. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. -М.: Химия, 1978. -327с.
 37. Калинин Э.Л., Калинин Е.И., Саковцева М.Б. Оборудование для литья под давлением: Расчет и конструирование. -М.: Машиностроение, 1985. -256с.
 38. Копин В.А., Макаров В.Л., Ростовцев А.М. Обработка изделий из пластмасс. -М.: Химия. 1988. -172с.
 39. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. -М.: Высшая школа, 1979. -352с.
 40. Красовский В.Н., Воскресенский А.М. Примеры и задачи по технологии переработки полимеров. -Минск: Вышэйш. шк., 1975. -320с.
 41. Кошкин Л.Н. Комплексная автоматизация производства на базе роторных линий. -М.: Машиностроение, 1972. -351с.
 42. Шерышев М.А. Формование полимерных листов и пленок / Под ред. В.А. Брагинского. -Л.: Химия, 1989. -119 с.
 43. Шерышев М.А., Пылаев Б.А.. Пневно- и вакуумформование. -Л.: Химия, 1975. -96с.
 44. Фридман М.Л. Технология переработки кристаллических полиолефинов. -М.: Химия, 1977. -398с.
 45. Сешко М.Ф., Баскаков И.Г., Дрожжин В.И., Кагер В.А. Механическая обработка пластмасс. -М.: Машиностроение, 1965. -131с.
 46. Наполнители для композиционных материалов / Перевод с англ. Под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски. -М.: Химия, 1981. -734с.
 47. Басов Н.И., Брагинский В.А., Казанков Ю.В. Расчет и конструирование формующего инструмента для изготовления изделий из полимерных материалов. -М.: Химия, 1991. -349 с.
 48. Новое в переработке полимеров / Под ред. З.А. Роговина и М.Л. Кербера. -М.: Мир, 1969. -285 с.
 49. Переработка вспенивающихся термопластов. -Л.: Химия, 1979. -144с.
 50. Переработка пластмасс: Справочное пособие / Под ред. В.А. Брагинского. -Л.: Химия, 1985. -294с.
 51. Геца С.И. Декоративная обработка изделий из пластмасс. -Л.: Химия, 1978. -121с.
 52. Сягаева С.И. Литье без давления. -Л.: Химия, 1978. -95с.
 53. Словарь-справочник по сварке и склеиванию пластмасс / Под ред. акад. Б.Е. Патона. - Киев: Наукова думка, 1988. -158 с.
 54. Андреевская Г.Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики. -М.: Наука, 1966. -370 с.
 55. Справочник по пластическим массам, т.2 / Под ред. М.И. Гарбара и др. -М.: Химия, 1969. -517 с.
 56. Справочник по технологии изделий из пластмасс / Под ред. Г.В. Сагалаева и др. -М.: Химия, 2000. -424с.
 57. Суберляк О.В., Баштанник П.І., Технологія виробництва виробів із пластмас і композитів. Частина 1. -Київ: ІСДО, 1995. -164с.
 58. Суберляк О.В., Баштанник П.І., Технологія формування виробів з пластмас. Частина 2. Технологія формування погонажних виробів. -Київ: ІСДО, 1996. -84с.

59. Тараканов О.Г. и др. Наполненные пенопласты. -М.: Химия, 1989. -215с.
60. Фридман М.Л. Технология переработки кристаллических полиолефинов. -М.: Химия, 1977. -398с.
61. Ханин М.В., Зайцев Г.П. Изнашивание и разрушение полимерных композиционных материалов. -М.: Химия, 1990. -256с.
62. Шалун Г.Б., Сурженко Е.М. Слоистые пластики. -Л.: Химия, 1978. -232с.
63. Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс. -М.: Химия, 1987. -175с.
64. Бернхард Э. Переработка термопластичных материалов. -М.: Госхимиздат, 1962. -747с.
65. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. -Л.: Химия, 1983-287 с.
66. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Выбор пластмасс для изготовления и эксплуатации изделий. -Л.: Химия, 1987. -413с.
67. Осинковский Э.И., Суворов В.Д. Механическая обработка и отделка изделий из пластмасс. -Л.: Химия, 1976. -91 с.
68. Энциклопедия полимеров, Т.3. -М.: Советская энциклопедия, 1977. -1150с.
69. Sikora R. Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych. -Warszawa, 1993. -528p.
70. Koszkuł J. Materiały Polimerowe. -Cręstochowa, 1999. -174p.
71. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. -Киев: Наукова думка, 1970. -279с.
72. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. -М.: Химия, 1991. -259 с.
73. Экономика производства изделий из пластмасс. -М.: Химия, 1974. -295с.
74. Пахаренко В.А., Яковлева Р.А., Пахаренко А.В. Переработка полимерных композиционных материалов. -Киев: Воля, 2006. -552с.
75. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія та технологія високомолекулярних речовин, навчально-методичний посібник, м.Івано-Франківськ, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2006 р., -132 с. Свідectvo про реєстрацію авторського права на твір. № 25394 від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
76. Курта С.А. Наповнювачі-синтез властивості та використання. // Навчальний посібник. ISBN 947-966-640-337-0, вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. ім. В.Стефаника, м.Івано-Франківськ, 2012р.-296с. Свідectvo про реєстрацію авторського права на твір. № 52698 від 19.02.2013 р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
77. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ: Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 599 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідectвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України