

Введение в технологию переработки полимеров

Предисловие.....	3
Лекция 1	4
Свойства полимеров	4
Термостабильность полимеров.....	6
Классификация пластмасс.....	6
Технологические свойства	8
Марочный ассортимент полимеров	9
Выбор пластмасс	10
Лекция 2	11
Физико-химические основы переработки пластмасс	11
Структура полимеров	15
Особенности строения полимеров	16
Надмолекулярная структура аморфных полимеров.....	17
Надмолекулярная структура кристаллических полимеров	21
Лекция 3	26
Основы реологии расплавов полимеров.....	26
Вязкие жидкости	32
Лекция 4	35
Специфические особенности течения полимеров	35
Механические модели	36
Вязкое течение расплавов полимеров.....	39
Влияние температура на реологию расплавов полимеров	41
Зависимость вязкости от молекулярной массы	43
Зависимость вязкости от давления.....	44
Лекция 5	44
Экструзия	44
Устройство экструдера	45
Процессы, происходящие при экструзии	46
Материалы и ассортимент изделий.....	55
Лекция 6	57
Изготовление рукавной пленки	57
Изготовление плоских пленок и листов	69
Лекция 7	75
Изготовление труб, шлангов, профилей.....	75
Изготовление других видов изделий	83
Изготовление изделий с использованием многошнековых экструдеров	85
Лекция 8	88
Литье под давлением	88
Литье под давлением термопластов.....	90
Основные стадии процесса	91
Лекция 9	101
Расчет процесса литья под давлением термопластов.....	101
Особенности литья под давлением аморфных термопластов	103
Особенности литья под давлением кристаллизующихся полимеров	107
Лекция 10	114
Литье под давлением реактопластов.....	114
Основные стадии процесса	115
Расчет процесса литья под давлением реактопластов.....	122
Качество литьевых изделий из реактопластов.....	124

Лекция 11	126
Прессование изделий из реактопластов.....	126
Влияние основных технологических параметров на процесс прямого прессования и качество изделий.....	135
Лекция 12	137
Особенности литьевого прессования	137
Прессовое оборудование	139
Пресс-формы	143
Лекция 13	148
Выбор прессов и параметров процесса.....	148
Брак и его предупреждение.....	156
Лекция 14	158
Каландрование.....	158
Оборудование.....	163
Лекция 15	165
Инженерная оценка	165
Получение пленки из пластифицированного ПВХ экструзионно-каландровым методом	166
Получение пленки из жесткого ПВХ вальцево-каландровым методом	167
Лекция 16	168
Пневмовакуум-формование	168
Физико-химические основы процесса	173
Лекция 17	174
Технологические режимы формования	174
Влияние параметров переработки на свойства изделий	178
Виды брака.....	180
Лекция 18	181
Выдувное формование.....	181
Основное оборудование	182
Физико-химические основы процесса	184
Виды брака.....	187
Ротационное формование.....	189
Лекция 19	191
Литье без давления. Виброформование.....	191
Перерабатываемые материалы и ассортимент изделий.....	192
Технология переработки, оборудование и оснастка	194
Контроль качества готовых изделий.....	198
Заключение	198
Литература	199

Предисловие

Пластмассы – материалы на основе органических синтетических или природных полимеров, из которых можно после нагрева и приложения давления формовать изделия сложной конфигурации. *Полимеры* – это высокомолекулярные соединения, состоящие из длинных молекул с большим количеством одинаковых группировок атомов, соединенных химическими связями. Кроме полимера в пластмассе могут быть некоторые *добавки*. *Переработка пластмасс* – это совокупность технологических процессов, обеспечивающих получение изделий – деталей с заданными конфигурацией, точностью и эксплуатационными свойствами. Высокое качество изделия будет достигнуто, если выбранный материал и технологический процесс будут удовлетворять заданным эксплуатационным требованиям изделия: электрической, механической прочности, химической стойкости, плотности, прозрачности, и т.п.

При переработке пластмасс в условиях массового производства для обеспечения высокого качества изделий решают материаловедческие, технологические, научно-организационные и другие задачи.

Материаловедческие задачи состоят в правильном выборе типа и марки полимера, таким образом, чтобы обеспечить возможность формования изделия с заданными конфигурацией и эксплуатационными свойствами.

Технологические задачи включают в себя всю совокупность вопросов технологии переработки полимеров, обеспечивающих качество изделия:

- подготовку полимеров к переработке,
- разработку-определение технологических параметров процесса,
- разработку оснастки,
- выбор оборудования.

Основные этапы работы по применению пластмасс в изделиях следующие:

- анализ условий работы изделия, разработка требований к эксплуатационным свойствам.
- выбор вида пластмассы по заданным требованиям и эксплуатационным свойствам изделия.
- выбор способа переработки пластмассы в изделие и оборудования.
- выбор базовой марки пластмассы и на её основе марки с улучшенными технологическими свойствами.

- конструирование, изготовление, испытание и отладка технологической оснастки и др.

Лекция 1

Свойства полимеров

Полимеры в твердом состоянии могут быть *аморфными* и *кристаллическими*.

При нагревании аморфного полимера наблюдают три физических состояния: стеклообразное, высокоэластичное и вязкотекучее. Эти состояния устанавливаются на основании кривой термомеханического состояния. Аморфный полимер находится ниже температуры стеклования (T_C) в твердом агрегатном состоянии. При температуре выше T_C полимер находится в высокоэластичном состоянии; молекулярная подвижность при этом становится настолько большой, что структура в ближнем порядке успевает перестраиваться вслед за изменением температуры, а макромолекулы могут изгибаться под действием внешних сил. Общая деформация складывается в этом случае из упругой и запаздывающей высокоэластичной деформации. При упругой деформации изменяются средние межцентровые, межмолекулярные расстояния и валентные углы в полимерной цепи, при высокоэластичной деформации изменяется ориентация и перемещаются на значительные расстояния звенья гибких цепей.

Кристаллизующийся полимер в зависимости от скорости охлаждения расплава полимера может проявлять два вида структур: аморфную и кристаллическую. При медленном охлаждении кристаллизующихся полимеров совместная укладка отрезков макромолекул образует структуру макромолекул. Это затрудняет переход их из одной конформации в другую, из-за чего отсутствует гибкость макромолекул и нет высокоэластичного состояния. При быстром охлаждении кристаллические структуры не успевают полностью сформировываться, поэтому в переохлажденном полимере между ними имеется «замороженная» – аморфная структура. Эта аморфная структура при повторном нагреве до температуры выше температуры плавления ($T_{пл}$) создает вязкотекучее состояние. Для структуры полимера характерны два состояния: *кристаллическое* (до температуры плавления) и *вязкотекучее* (выше температуры плавления).

Вязкотекучее состояние, характерное для аморфного и кристаллического состояния полимера, в основном, обеспечивает при течении полимера

необходимые деформации путем последовательного движения сегментов. Вязкость полимера увеличивается с увеличением молекулярной массы полимера, увеличивается также при этом и давление формования изделий.

В заключении отметим, что с увеличением температуры до некоторой величины, у полимерного материала начинается процесс *термодеструкции* – разложения материала.

Свойства полимеров, определяющие качество в процессе переработки:

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

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

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

Структуру изделия с кристаллическим полимером характеризует определенная степень кристалличности (от 60 до 95 %) и неравномерность кристаллических областей по сечению. Свойства таких изделий, полученных в

разных условиях переработки, несмотря на морфологическую схожесть структуры, различны.

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

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

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

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

Термостабильность полимеров

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

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

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

Классификация пластмасс

Признаками классификации пластмасс являются: назначение, вид наполнителя, эксплуатационные свойства и другие признаки.

Классификация пластмасс по эксплуатационному назначению:

- по применению;
- по совокупности параметров эксплуатационных свойств;

По применению пластмассы различают (достаточно условно):

- пластмассы для производства упаковки для пищевых продуктов;
- пластмассы для работы в соприкосновении с агрессивными средами;
- пластмассы для работы при действии кратковременной или длительной механической нагрузки;
- пластмассы для работы при низких температурах (до $-40\dots-60$ °С);
- пластмассы антифрикционного назначения;
- пластмассы электро- и радиотехнического назначения;
- пластмассы для получения прозрачных изделий;
- пластмассы тепло- и звукоизоляционного назначения, газонаполненные материалы;

По совокупности параметров *эксплуатационных свойств* пластмассы делятся на две большие группы: общетехнического назначения и инженерно-технического назначения.

Пластмассы общетехнического назначения имеют более низкие характеристики параметров эксплуатационных свойств, чем пластмассы инженерно-технического назначения. Пластмассы инженерно-технического назначения сохраняют высокие значения механических свойств не только при нормальной и повышенной температурах, но могут работать и при кратковременных нагрузках при повышенных температурах. Этого не обеспечивают пластмассы общетехнического назначения; они работают в ненагруженном или слабонагруженном состоянии при обычной и средних температурах (до 55 °С). Пластмассы инженерно-технического назначения делят на группы, обеспечивающие определенные свойства в некотором интервале; различают пять групп пластмасс по этому классификационному признаку.

По значению отдельных параметров эксплуатационных свойств составляют ряды пластмасс для различных параметров эксплуатационных свойств. Параметры классификации: механические свойства, свойства износа, линейного теплового расширения и другие.

В зависимости от применяемости наполнителя и степени его измельчения все материалы подразделяют на четыре группы:

- гранулированные;
- порошковые (пресспорошки);
- волокнистые;

– слоистые.

Технологические свойства

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

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

Усадка характеризует изменение размеров при формовании изделия и термообработке: $U = \frac{L_{\Phi} - L_{и}}{L_{\Phi}} \cdot 100 \%$; $U_{д} = \frac{L - L_{Т}}{L_{\Phi}} \cdot 100 \%$; где U – усадка после формования и охлаждения; $U_{д}$ – дополнительная усадка после термообработки; L_{Φ} , $L_{и}$ – размер формы и размер изделия после охлаждения; L , $L_{Т}$ – размер изделия до термообработки и после охлаждения.

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

увеличением влажности усадка увеличивается, а с увеличением времени предварительного нагрева – уменьшается.

Усадка изделий из термопластов после формования связана с уменьшением плотности при понижении температуры до температуры эксплуатации. Усадка полимера в различных направлениях по отношению к направлению течения для термо- и реактопластов различна, т. е. полимеры имеют анизотропию усадки. Усадка термопластов больше усадки реактопластов.

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

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

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

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

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

Марочный ассортимент полимеров

Марочный ассортимент полимеров создан с целью быстрого выбора вида и марки полимера для изготовления высококачественных изделий. Марочный ассортимент включает марки, различающиеся по вязкости и эксплуатационным свойствам.

Марочный ассортимент по вязкости разделяют на марки, предназначенные для переработки различными методами (литьем под давлением, прессованием и др.), с повышением номера марки увеличивается молекулярная масса и, как следствие, увеличивается вязкость. Это марки базового ассортимента. Марки по вязкости модифицируют для улучшения технологических свойств:

- для увеличения производительности создают быстrokристаллизирующиеся марки;
- для изделий сложной конфигурации – марки со смазками;
- термостабилизированные марки.

На основе базового ассортимента марок по технологическим свойствам создают путем химической или физической модификации марки с улучшенными свойствами. Эти марки разрабатывают с такими свойствами, чтобы при рекомендуемых режимах получать качественные изделия по всем параметрам (точности, прочности, внешнему виду и др.). В настоящее время полимерные материалы выпускают в ассортименте и поэтому для каждого изделия и способа формования можно подобрать соответствующую базовую марку полимера и, если необходимо, марку с улучшенными технологическими свойствами. Базовые марки с целью изготовления качественных изделий разделяют на группы:

- в зависимости от вязкости полимера и толщины S стенки изделия;
- в зависимости от относительной длины изделия L/S (L – длина);

Все множество марок пластмасс содержит около 10000 наименований.

Выбор пластмасс

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

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

Существует два метода выбора вида пластмасс:

- метод аналогий - качественный;
- количественный метод.

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

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

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

Лекция 2

Физико-химические основы переработки пластмасс

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

- нагревание, плавление, стеклование и охлаждение;
- изменение объема и размеров при воздействии температуры и давления;
- деформирование, сопровождающееся развитием пластической (необратимой) и высокоэластичной деформации и ориентацией макромолекулярных цепей;
- релаксационные процессы;
- формирование надмолекулярной структуры, кристаллизация полимеров (кристаллизующихся);
- деструкция полимеров.

Эти процессы могут проходить одновременно и взаимосвязано. Преобладающим будет только один процесс на определенной стадии.

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

При охлаждении большого количества полимеров протекает процесс кристаллизации.

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

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

Если кристаллизация протекает под высоким давлением (300...500 МПа) и при высокой температуре, то образуется кристаллическая структура из выпрямленных цепей; при быстром охлаждении того же расплава кристаллизация проходит с образованием сложных цепей, макромолекулы в этом случае в расплаве в виде доменов, а быстрое охлаждение не позволяет им перейти в новую конформацию, т. е. приобрести вытянутую форму. Установлено также, что с увеличением давления температура кристаллизации повышается. Практическое значение этого свойства: возможность перехода полимера непосредственно из расплава без охлаждения в квазикристаллическое состояние при повышении давления; при этом исключаются течение и затормаживаются релаксационные процессы. При повышении давления образуются более мелкие сферолиты и поэтому увеличивается механическая прочность изделий. Размеры кристаллов также зависят от скорости охлаждения и температуры в процессе формования изделия. При высокой скорости

охлаждения получают мелкокристаллическую структуру, так как времени на перегруппировку кристаллов недостаточно.

Более крупную структуру полимера можно получить при увеличении температуры, времени выдержки и медленном охлаждении или путем предварительного нагрева расплава до более высокой температуры перед кристаллизацией. Форма кристаллов может быть изменена. Так, используя центры кристаллизации и искусственные зародыши (1...2 % от массы), можно регулировать форму кристаллов. При использовании подложки-кристаллизатора у ее поверхности возникает большое количество центров кристаллизации и образуется плотно упакованный слой из перпендикулярно расположенных к поверхности кристаллов. Искусственные зародыши являются дополнительными центрами кристаллизации, форма кристалла при этом зависит от формы зародыша кристаллизации, на мелких кристаллах растут сферолитные структуры, на длинных игольчатых кристаллах – лентообразные структуры.

Структурообразователями (зародышами) в этом случае являются окислы алюминия и ванадия, кварц, двуокись титана и др. Структурообразователи обычно способствуют измельчению сферолитной структуры полимера.

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

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

Полнота протекания указанных процессов, кроме деструкции в значительной мере определяет качество готового изделия, а скорость протекания этих процессов определяет производительность способа переработки. На качество изделия в значительной степени влияет скорость протекания деструкции полимера, повышаемая термическим и механическим воздействием на материал со стороны рабочих органов инструментов при формировании. Форму изделия из термопласта получают в результате развития

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

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

При переработке полимеров (особенно термопластов) происходит ориентация макромолекул в направлении течения материала. Наряду с различием в ориентации на разных участках неоднородных по сечению и длине изделий возникает структурная неоднородность, и развиваются внутренние напряжения.

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

Неоднородность свойств материала (по указанным причинам) не всегда допустима и часто приводит к браку (по нестабильности физических свойств, размеров, короблению, растрескиванию). Снижение неоднородности молекулярной структуры и внутренних напряжений удается достигнуть термической обработкой готового изделия. Однако более эффективно использование методов направленного регулирования структур в процессах

переработки. Для этих целей в полимер вводят добавки, оказывающие влияние на процессы образования надмолекулярных структур и способствующие получению материалов с желаемой структурой.

Структура полимеров

Полимеры состоят из повторяющихся групп атомов – звеньев исходного вещества – мономера, образующих молекулы в тысячи раз превышающих длину неполимерных соединений, такие молекулы называют макромолекулами. Чем больше звеньев в макромолекуле полимера (больше степень полимеризации), тем более прочен материал и более стоек к действию нагрева и растворителей. Из-за невозможности эффективной переработки малоплавкого и труднорастворимого полимера в ряде случаев получают сначала полуфабрикаты – полимеры со сравнительно низкой молекулярной массой – олигомеры, легко доводимые до высоко молекулярного уровня при дополнительной тепловой обработке одновременно с изготовлением изделия.

В зависимости от состава различают группы полимерных соединений:

- *гомополимеры* – полимеры, состоящие из одинаковых звеньев мономеров;
- *сополимеры* – полимеры, состоящие из разных исходных звеньев мономеров;
- *элементоорганические* – соединения с введенными в главную цепь или боковые цепи атомами кремния (кремнийорганические соединения), бора алюминия и др. Эти соединения обладают повышенной теплостойкостью.

Форма молекул может быть:

- линейная неразветвленная, допускающая плотную упаковку;
- разветвленную, труднее упаковываемая и дающая рыхлую структуру;
- сшитая – лестничная;
- сетчатая;
- паркетная;
- сшитая трехмерно-объемная;
- с густой сеткой поперечных химических связей.

У органических полимерных материалов *макроструктура* образована либо свернутыми в клубки (*глобулы*) гибкими макромолекулами, либо пачками – *ламелями* более жестких макромолекул, параллельно уложенных в несколько рядов, так как в этом случае они имеют термодинамически более выгодную форму, при которой значительная часть боковой поверхности прилегает друг к

другу. На участках складывания образуются *домены*, а домены создают *фибриллы*, связанные проходными участками. Несколько доменов, соединяясь по плоскостям складывания, образуют первичные структурные элементы – *кристаллы*, из которых при охлаждении расплава возникают пластинчатые структуры – *ламели*. В процессе складывания ламелей концы молекул могут находиться в разных плоскостях; иногда эти концы молекул частично возвращаются в начальную плоскость – в этом случае они создают *петли*.

Особенности строения полимеров

Молекулярное строение, т. е. химический состав и способ соединения атомов в молекулу, однозначно не определяет поведение полимерного материала, построенного из макромолекул. Свойства полимеров, особенно в кристаллическом фазовом состоянии, зависят от их надмолекулярной структуры, т. е. способа упаковки макромолекул в пространственно выделенных элементах, размера и формы таких элементов и их взаимного расположения в пространстве. Другими словами, под надмолекулярной структурой понимают сложные агрегаты из большого числа макромолекул, образующиеся в результате действия межмолекулярных сил.

Для полимеров типичны твердое и жидкое агрегатные состояния, характеризующиеся колебательным и вращательным движением частиц и небольшими расстояниями между частицами. В газообразном состоянии полимеры не бывают, т. к. для того, чтобы раздвинуть макромолекулы на большие расстояния, необходимо преодолеть сильные межмолекулярные взаимодействия цепных макромолекул, требующие энергий, сравнимых с энергиями химических связей в полимерной цепи, т. е. произойдет деструкция полимера.

Фазовое состояние определяется порядком в расположении молекул. Различают два вида фазового состояния: аморфное и кристаллическое. Аморфное фазовое состояние характеризуется ближним порядком на расстояниях 10...15 Å. Термодинамически устойчивое состояние отличается изотропностью, хотя в аморфных полимерах возможны локальные упорядоченные образования флуктуационного характера. Одна из первых моделей структуры аморфного состояния полимеров – «пачечная» модель Каргина. Предполагалось, что для оптимальной упаковки длинных цепных молекул в аморфных полимерах существуют упорядоченные области в виде *межмолекулярных пачек* (ММП), образованных параллельно ориентированными соседними макромолекулами развернутой вытянутой

конформации. Следовательно, основным структурным элементом линейных гибкоцепных полимеров в аморфном состоянии является не собственно макромолекула, а ММП или другая надмолекулярная структура, в составе которой отдельные макромолекулы теряют свою индивидуальность.

Кристаллическое фазовое состояние характеризуется дальним трехмерным порядком на расстояниях 1000 \AA . Это состояние отличается анизотропией свойств, скачками свойств на границе раздела фаз. В кристаллических полимерах практически всегда имеется доля аморфной фазы, часто встречаются дефекты, дислокации. Трудности в получении кристаллов полимеров и особенности кристаллического состояния макромолекул связаны с разнообразием надмолекулярных структур, существующих еще в аморфном состоянии.

Кроме аморфного и кристаллического, известно также мезофазное промежуточное жидкокристаллическое состояние полимеров. Оно отличается постоянной устойчивой анизотропией некоторых физических свойств. В обычных изотропных жидкостях может возникать временная «наведенная» анизотропия под влиянием электрического поля, механических воздействий и т. д. В отличие от этого у полимеров вследствие малой подвижности макромолекул и больших времен релаксации «наведенная» анизотропия сохраняется бесконечно долго, т. е. является устойчивой.

Надмолекулярная структура аморфных полимеров

Наиболее полное представление о процессах образования надмолекулярных структур и их типичных форм можно получить в том случае, если проследить весь процесс структурообразования. Существуют два пути образования структур. Если макромолекулы достаточно гибкие, то они могут сворачивать сферические частицы (клубки), так называемые *глобулы*.

Взаимное расположение отдельных участков цепной макромолекулы внутри такой глобулы, как правило беспорядочно, и почти любой полимер, переведенный в форму глобул, находится в аморфном состоянии. Например, полиэтилен, полиамиды.



Рис. 1. Единичный кристалл вируса некрозы табака

В очень разбавленных растворах подавляющее большинство полимеров находится в виде таких клубков. Наиболее общим способом получения полимеров в глобулярном состоянии является испарение растворителей из растворов при возможно

низких температурах. В глобулярном состоянии находятся и макромолекулы ряда белков. Глобулярное строение выгодно только для переноса полимерного вещества в растворенном состоянии, это очень важно для биологических процессов. Для всех остальных случаев оно означает потерю основных свойств, связанных с линейным цепным строением макромолекулы.

Способность глобулярных полимеров к образованию более сложных структур весьма ограничена. Если полимер монодисперсен, т. е. все его макромолекулы одинаковы, то глобулы укладываются с образованием структуры с плотной упаковкой шаров. Так образуются одиночные кристаллы глобулярных белков. Например, вирус табачной мозаики (см. рис. 1).

Глобулы образуются в результате превышения силы внутримолекулярного взаимодействия над силами межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, для перехода от вытянутой формы к глобулярной, молекулярная цепь должна обладать достаточно высокой гибкостью для того, чтобы она могла свернуться.

Если полимер находится в высокоэластичном состоянии, то отдельные глобулярные частицы могут сливаться в одну частицу большего размера. Возникают глобулы, содержащие больше (десяти, сотни, тысячи) частиц. Этот процесс заканчивается или расслоением системы, или стабилизацией образовавшихся больших глобул, вследствие покрытия их поверхности примесями или перестройкой их в линейные структуры.



Рис. 2. Фибриллярная структура полиакрилата

Аналогичные процессы происходят и при полимеризации. В зависимости от условий проведения полимеризации могут быть термодинамически более выгодными те или иные конформации. Поэтому из одного и того же полимера можно получить множество различных по физическим структурам полимеров, крайними типами которых будут глобулярный и фибриллярный (см. рис. 2).

Известно, что существуют отдельные развернутые линейные цепи полимерных веществ. Развернутые макромолекулярные цепи образуют линейные агрегаты – пачки цепей. Типичной особенностью этих образований является то, что длины их значительно превосходят длину отдельных цепей. В каждую из таких пачек входят десятки, сотни отдельных макромолекул. Эти

пачки цепей являются независимыми структурными элементами, из которых строятся затем более сложные структуры.

Пачечную модель в последнее время подверглась критическому пересмотру. Вайнштейн, изучил дифракцию рентгеновских лучей на аморфном полимере, пришел к выводу, что структура такого полимера не может быть пачечной. Длина участков параллельности полимерных молекул, по его мнению, не велика и примерно равна их ширине. Эти участки постепенно переходят друг в друга, внутри них и в переходных зонах между ними образуются «косые» контакты молекул. Кроме того, пачечная модель находится в противоречии с основными положениями кинетической теории высокоэластичности, которая хорошо подтверждается экспериментом.

Йех предложил другую модель надмолекулярной организации аморфного полимера. Он предположил, что аморфное состояние полимеров характеризуется наличием упорядоченных областей – доменов («зерен»), образованных макромолекулами, имеющие складчатые конформации.

Домены соединяются между собой с помощью проходных цепей. Междоменные области состоят из звеньев неупорядоченно расположенных цепей, а также включают в себя проходные цепи и свободные концы цепей, не вошедшие в домены.

Различают три возможных вида доменов: складчатые (гофрированные), снопообразные (мицеллярные) и глобулярные. Последние два вида хорошо согласуются с пачечной и глобулярной теориями. В этом проявляется достоинство доменной теории, как более общей и объединяющей.

Существование доменов в расплавах полимеров носит флуктуационный характер. Домены, как совокупность межмолекулярных связей, возникают и разрушаются под действием теплового движения. Чем выше температура, тем короче время жизни домена и меньше его размеры.

С уменьшением гибкости цепей, их регулярности, тенденция к формированию доменов снижается.

В расплавах полимеров с жесткими нерегулярными цепями не всегда удается обнаружить домены. Считается, что в подобных условиях они не образуются, а цепи имеют форму статистических клубков – глобул. Клубки проникают друг в друга, образуя прямые контакты.

В отличие от Йеха, Арисаков, Бакеев и Кабанов, используя модели Йеха, считают, что аморфный полимер состоит из плотно упакованных фибрилл. Каждая фибрилла состоит из складчатых доменов, соединенных проходными

цепями. Но экспериментальные данные не позволяют рассматривать фибриллу, как основную форму надмолекулярной организации аморфного полимера.

Для объяснения надмолекулярной организации аморфных полимеров была предложена также кластерная модель. Кластеры – области, в которых имеет место более плотная упаковка молекул или частиц, а также более упорядоченное их расположение по сравнению с основной, более рыхлой и разупорядоченной массой вещества. Поэтому плотность кластера несколько превышает среднюю плотность полимера в целом. Но по сравнению с кристаллами, кластеры являются менее упорядоченными и менее плотно упакованными областями. В связи с этим выделяют два вида кластеров:

1. *кристаллические* – кластеры, в которых при определенных условиях может достигаться более упорядоченное расположение макромолекул. Они способны кристаллизоваться;
2. *антикристаллические* – кластеры, которые принципиально не кристаллизуются.

Аморфный полимер является совокупностью антикристаллических кластеров, окруженных менее упорядоченными и более рыхлыми областями. Следовательно, плотность аморфных полимеров прямо пропорциональна объемной доле кластеров. Это совпадает с таким опытным фактом, как увеличение плотности аморфных полимеров при их отжиге. Отжиг приводит к увеличению числа антикристаллических кластеров, росту средних размеров этих образований и более упорядоченному расположению полимерных цепей в них.

Отличительной чертой кластерной модели является то, что в ней отсутствует регламентированный характер расположения цепей внутри кластера (Он определяется химическим строением полимера, его молекулярной массой). Кластер может состоять как из макромолекул, имеющих складчатую конформацию, так и из развернутых элементов полимерных цепей, не образующих складок. Еще одна особенность – флуктуационный характер кластеров.

Описанные выше организации макромолекул в аморфных полимерах являются лишь простейшими представлениями форм упорядочивания макромолекул. Они важны тем, что являются первым этапом процессов организации макромолекул, без которых невозможны разнообразные надмолекулярные структуры кристаллических полимеров

Надмолекулярная структура кристаллических полимеров

Фазовое состояние полимеров или способности полимеров к кристаллизации зависит от множества условий: температуры и скорости кристаллизации, термической предыстории, присутствие посторонних веществ. В зависимости от условий кристаллизации может быть получено множество морфологических форм кристаллических структур даже для одного и того же полимера. Разнообразие надмолекулярных структур в кристаллических полимерах обусловлено гибкостью и длинно-цепочным строением полимеров.

Одной из особенностей кристаллического состояния полимеров является наличие в них значительной доли неупорядоченности – «доля аморфной фазы». Поэтому и уделяется особенное внимание процессам кристаллизации.

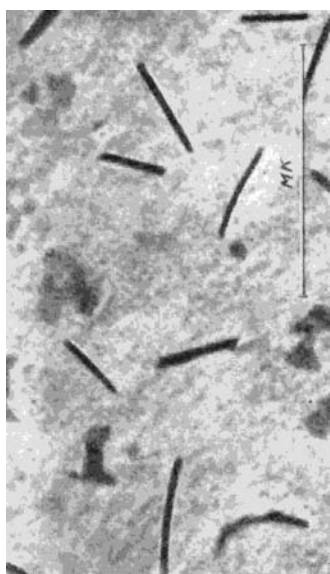


Рис. 3. Пачечная структура

При удалении растворителя из разбавленного раствора полимера в случае достаточно сильного межмолекулярного взаимодействия макромолекулы могут ассоциироваться в пачки (см. рис. 3). *Пачка* – первичная надмолекулярная структура. Если пачка образована регулярными гибкими макромолекулами, то при соответствующих термодинамических условиях в ней произойдет кристаллизация, т. е. макромолекулы расположатся так, чтобы образовать пространственную решётку. Закристаллизовавшаяся пачка обладает границей раздела и характерным для кристаллического

вещества поверхностным натяжением. Однако появление избыточной поверхностной энергии должно быть существенным в таких тонких и длинных образованиях.

В результате кристаллическая пачка приобретает способность складываться в ленты, обладающие меньшей плотностью поверхности. *Лента* – энергетически более выгодная форма. Складывание пачки в ленты происходит самопроизвольно в направлении уменьшения свободной энергии путем многократного поворота пачки на 180° . Лента – вторичная надмолекулярная структура при



Рис. 4. Монокристаллы полиэтилена

пластинчатом механизме кристаллизации. Существование складчатых структур было впервые обнаружено и детально исследовано Келлером на примере полиэтилена и полиамидов.

Образование вторичных структур в кристаллическом полимере не прекращается на образовании лент. Требование уменьшения поверхностного натяжения приводит к складыванию лент в плоские образования, т. е. в пластины – *ламели*. Такие пластины образуются путем примыкания отдельных лент своими плоскими сторонами, что приводит к дальнейшему уменьшению поверхности. Для линейных полимеров из сложных цепей типичны ламелярные кристаллы, которые получают достаточно совершенными при низких скоростях кристаллизации (монокристаллы полиэтилена рис. 4).

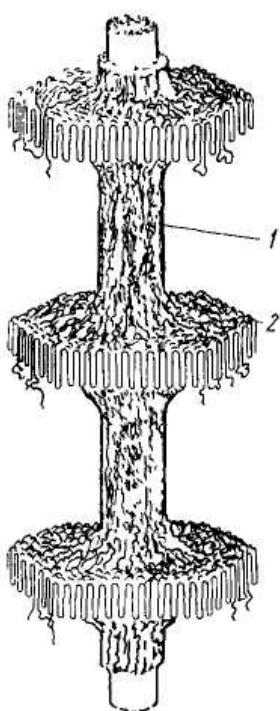


Рис. 5. Схема структуры шпик-кебаб

Кроме пластинчатого механизма образования единичных кристаллов существует другой тип структур, который характеризуется наличием фибриллярных элементов.

Наиболее важным практическим примером получения кристаллов, в которых цепи в значительной степени сохраняют выпрямленные конформации, является кристаллизация при охлаждении расплава с одновременным наложением больших напряжений. Возникающие при этом структурные формы (рис. 5), получившие название *шпик-кебаб*, характеризуются наличием длинного фибриллярного центрального ствола 1. На этом стержне растут в поперечном направлении ламели 2, в которых цепи находятся в складчатых конформациях.

Вместе с пластинчатым механизмом образования единичных кристаллов существует другой тип возникновения ряда высших надмолекулярных структур. Для пластинчатого

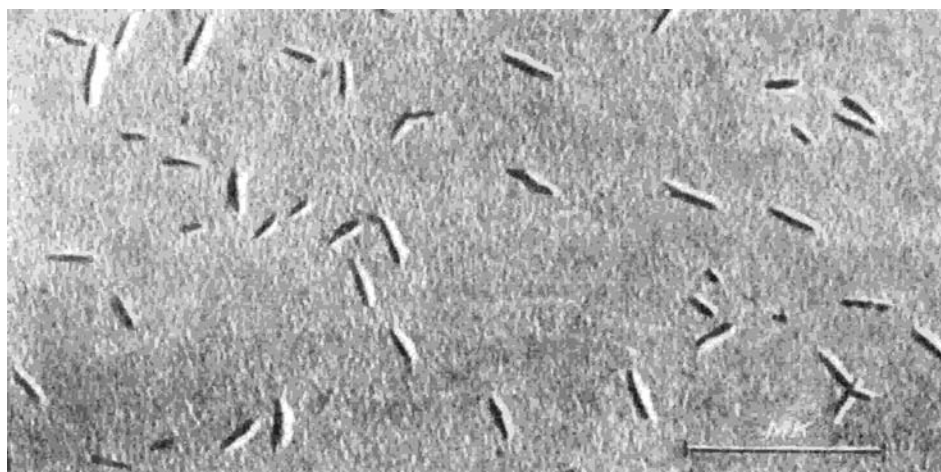


Рис. 6. Фибриллярные структуры

типа простейшим структурным элементом является пластина из лент, а для фибриллярного типа такая складчатость отсутствует и пачки расположены вдоль фибриллы. Один и тот же полимер может кристаллизоваться и по пластинчатому, и по фибриллярному типу.

Картина образования единичных кристаллов является предельной картиной процесса кристаллизации (рис. 6). Отсюда вытекают неограниченные возможности возникновения неравновесных состояний кристаллических полимеров. Когда кристаллизация задерживается на стадиях образования лент, пластин и фибрилл, это ведет к образованию сферолитных структур – наиболее распространенный элемент крупных структур.

Сферолиты – это агрегаты кристаллов, обладающие одним центром и радиальной ориентацией кристаллов относительно центра (рис. 7). Представляют собой типичные полукристаллические образования, получающиеся в реальных условиях формирования отливок, пленок и других полимерных изделий на основе кристаллизующихся высокомолекулярных соединений практически всех классов.

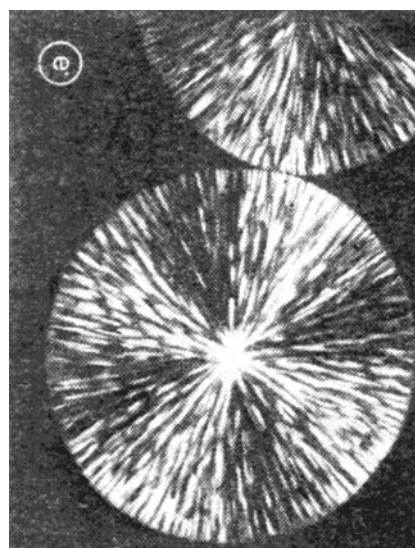


Рис. 7. Сферолиты изотактического полистирола

Сферолиты не являются выгодными с точки зрения термодинамики, но они кинетически предпочтительнее. Размеры сферолитов могут колебаться в широких пределах - от десятков микрон до нескольких миллиметров и более. Мелкие сферолиты обнаруживают способность к агрегации с образованием очень длинных *лентоподобных частиц* (рис. 8).

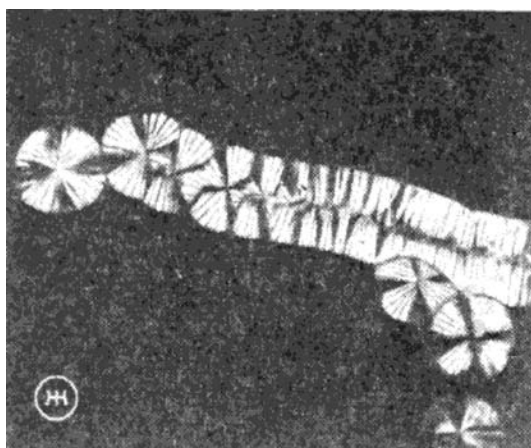


Рис. 8. Лента из сферолитов

Лентам из сферолитов присуща анизотропия оптических свойств из-за радиальной асимметрии их строения. Изменение ориентации происходит в каждом радиальном направлении, что проявляется возникновением картины чередующихся светлых и темных колец.

Кроме радиальных существуют также *кольцевые сферолиты*,

характеризующиеся тем, что на картину мальтийского креста накладывается ярко выраженная система чередующихся темных и светлых колец (рис. 9).

В процессе кристаллизации при последовательно понижающейся температуре можно получить различные промежуточные стадии от многогранных ламелей до сильно разветвленных дендритов.

Дендриты – разветвленные кристаллы, иногда похожие на дерево (от греческого «дерево»). Все ветви дендрита кристаллографически связаны друг с другом (рис. 10).

Надмолекулярные структуры в полимерах исследуются методами электронной микроскопии, нейтронографии, рентгеновской дифракции, светорассеяния, двойного лучепреломления и др. В частности, методом малолучевой дифракции нейтронов были определены радиусы инерции макромолекул, совпадающие с невозмущенными размерами гауссовых клубков, а невытянутых «пачек». В настоящее время известны альтернативные

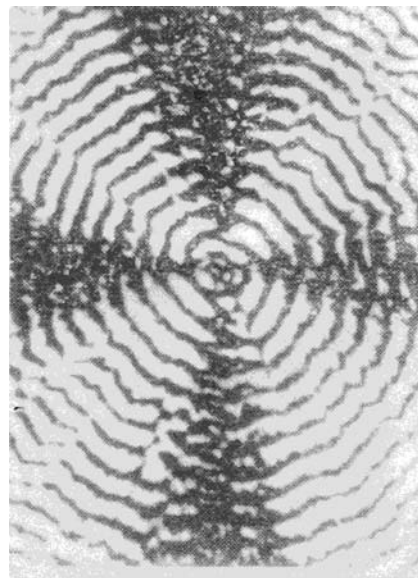


Рис. 9. Кольцевой сфероид

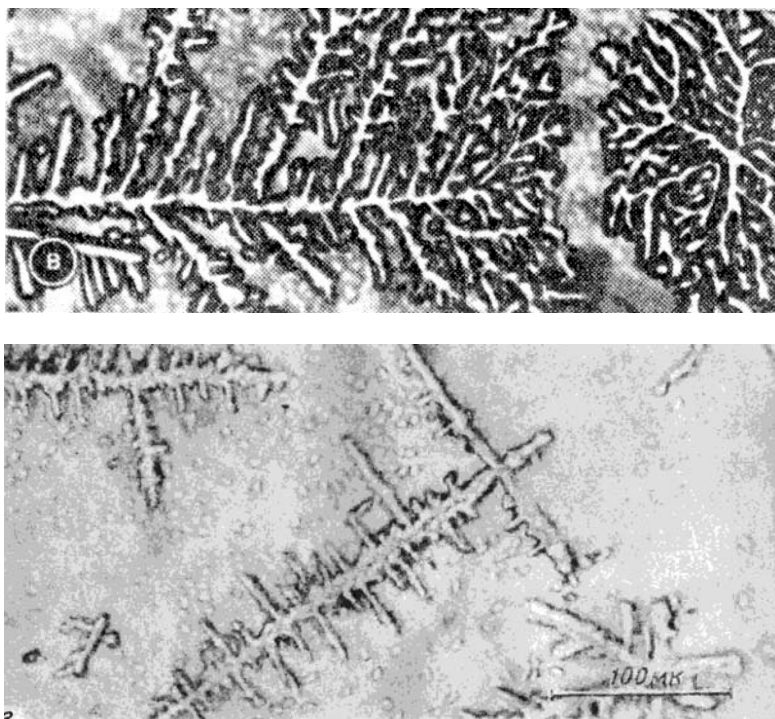


Рис. 10. Дендриты

структурные модели: *перекрывающиеся статистические клубки* (ПСК); статистически сложные макромолекулы (домены) и др. В частности,

предложенная Флори модель ПСК позволила теоретически обосновать концепцию зацеплений, стала основой для статистических теорий течений и термодинамических свойств концентрированных растворов полимеров. Результаты компьютерного моделирования конформаций методом Монте-Карло также подтверждали ПСК, которая характеризуется достаточно плотной упаковкой.

Методы исследования структуры полимеров можно разделить на две группы. К первой относятся *визуальные методы*: оптическая и электронная микроскопия, в которых используемая длина волны (источника света или пучка электронов) гораздо меньше размеров структурных элементов (макромолекул или их агрегатов).

Ко второй группе относятся *интерференционно-дифракционные методы*: дифракция рентгеновских лучей, дифракция электронов, нейтронов, светорассеяние. В этих методах используются электромагнитные колебания с длиной волны, сравнимой с размером исследуемых структурных элементов. Например, один из самых распространенных методов – рентгеноструктурный анализ – основан на явлении дифракции рентгеновских лучей с $\lambda=0,5\dots 2,5\text{Å}$. Если пучок рентгеновских лучей падает на кристаллы, линейные размеры которых сравнимы с длиной волны излучения, то можно оценить период идентичности, установить относительное расположение различных плоскостей кристаллической решетки, оценить степень кристалличности, размеры кристаллов, их ориентацию.

С помощью электронной микроскопии можно наблюдать отдельные макромолекулы и их агрегаты. Именно этим методом были получены представленные выше на рисунках основные типы надмолекулярных структур: фибриллярные кристаллы, монокристаллы и сферолиты. Тонкие детали строения сферолитов удастся исследовать только при помощи электронного микроскопа.

Присутствие сферолитов оказывает влияние на механические (прочность) и другие свойства полимеров. Например, непрозрачность полиэтилена, нейлона и других кристаллических полимеров объясняется наличием сферолитов. Разнообразие надмолекулярных структур – основная причина особенных свойств кристаллических полимеров.

Одна из основных причин интереса к физике макромолекул заключается в том, чтобы с ее помощью постичь тайны живой природы, понять молекулярные основы поведения биологических систем. Прогресс в понимании механизма жизненных процессов невозможен без применения физических и

химических идей и методов к изучению биологических процессов на молекулярном уровне.

Лекция 3

Основы реологии расплавов полимеров

Основные виды деформации

Все полимерные материалы в определенном температурном интервале способны к большим необратимым деформациям – пластическому течению. Для линейных аморфных полимеров этот температурный интервал – по существу вся область температур, лежащая выше температуры стеклования. Для кристаллических полимеров – это область выше температуры плавления. Разумеется, в обоих случаях сверху эта область ограничивается температурой разложения (для термопластичных материалов) и температурой структурирования для терморезистивных или вулканизирующихся материалов.

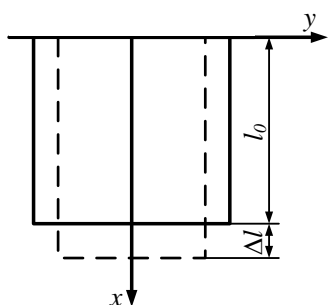


Рис. 11. Растяжение прямоугольной призмы

при неизменном объеме.

Взаимное соотношение этих двух видов деформации реальных материалов определяется физической константой материала, называемой коэффициентом Пуассона.

Рассмотрим призму длиной l_0 , к торцу которой приложено растягивающее напряжение σ_0 (рис. 11). Предположим, что материал призмы подчиняется закону Гука. В этом случае под действием напряжения σ_0 призма удлинится на величину Δl . Величина относительного удлинения $\varepsilon_{xx} = \Delta l / l_0$ определится при этом соотношением:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\sigma_0}{E}$$

где E – модуль упругости первого рода, или модуль Юнга, равный напряжению, при котором длина растягиваемого образца удваивается.

Одновременно уменьшится поперечное сечение призмы:

$$\varepsilon_{yy} = -\mu \cdot \frac{\sigma_0}{E}$$

где μ – коэффициент Пуассона.

Величина относительного изменения объема будет равна:

$$\frac{\Delta V}{V} = (1 - 2\mu) \cdot \frac{\sigma_0}{E}$$

Для всех полимерных систем при температурах выше температуры стеклования (или плавления) величина коэффициента Пуассона близка к 0,5. Поэтому во всех случаях деформация полимерных тел может быть сведена к изменению формы, т. е. к деформации сдвига.

Упругая и пластическая деформация

Деформацией называют относительное перемещение частиц тела при сохранении его непрерывности. Деформация материалов может быть упругой, высокоэластической и пластической. Жесткие материалы, например сталь, обладают упругой деформацией, подчиняющейся закону Гука.

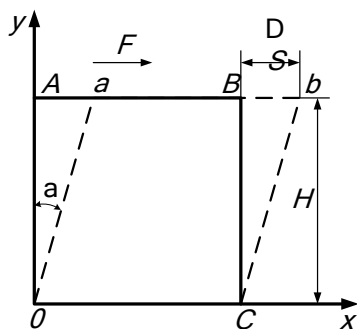


Рис. 13. Сдвиг прямоугольной призмы

Рассмотрим деформацию элементарной призмы, к верхней и нижней поверхностям которой приложена тангенциальная сила F (рис. 13).

Верхняя плоскость под действием силы F сместится на величину ΔS . Величина ΔS называется смещением. Опыт показывает, что чем больше F , чем меньше A (площадь грани AB) и чем больше высота призмы H , тем больше

величина смещения ΔS .

Для призмы из абсолютно упругого материала справедливо следующее соотношение:

$$\frac{\Delta S}{H} = \frac{F}{A} \cdot \frac{1}{G} \quad (1)$$

Величина $\frac{\Delta S}{H}$ служит мерой деформации

сдвига и равна $\text{tg}\alpha$, а при малых значениях угла α – самому углу. Угол α определяет уменьшение прямого угла между основанием и боковыми

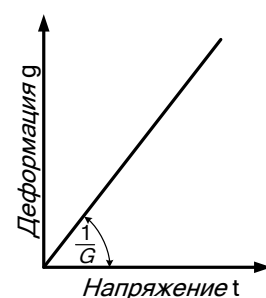


Рис. 14. Графическое представление закона Гука

гранями призмы. В дальнейшем деформация сдвига будет обозначаться буквой γ .

Величина $\frac{F}{A}$ – это тангенциальное напряжение или напряжение сдвига, которое обозначается в дальнейшем буквой τ .

И наконец, величина G – это мера упругости тела, так называемый модуль упругости при сдвиге или модуль сдвига. Таким образом, уравнение (1) можно записать в следующем виде:

$$\gamma = \frac{P}{G}. \quad (2)$$

Это уравнение известно как закон Гука, который гласит: «величина деформации упругого тела пропорциональна величине действующих напряжений и обратно пропорциональна модулю упругости тела». Графически закон Гука можно изобразить в виде линии, иллюстрирующей прямую пропорциональность между напряжением и деформацией (рис. 14).

Упругая деформация происходит почти мгновенно вслед за приложением силы и имеет незначительную величину, так как уже при небольшой деформации, порядка 1 %, образец разрушается.

Все виды упругой деформации характеризуются тем, что по снятии внешнего усилия деформация исчезает и тело возвращается к первоначальной форме за счет энергии, приданной телу при деформации

Эластичные тела, например резина, также обладают упругой деформацией, но соотношение между величинами усилия и деформации носит совершенно другой характер: небольшие усилия вызывают значительное удлинение образца. Модуль упругости для резины составляет около 20 кг/см².

Такая деформация называется высокоэластической.

При растягивании высокоэластичных материалов они значительно удлиняются, что связано с выпрямлением свернутых цепей. Высокоэластическая деформация обратима. После снятия нагрузки образец восстанавливает начальную длину, так как растянутые цепи снова свертываются.

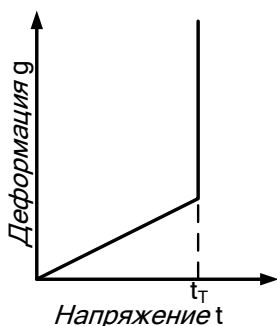


Рис. 15. График деформации пластичного материала

Если призма сделана из пластичного материала, ее поведение будет несколько иным. Вначале, пока напряжения очень малы, она будет вести себя подобно призме из упругого материала. Однако с того момента, когда напряжения достигнут определенного значения, называемого пределом текучести τ_T , дальнейшее увеличение деформации уже не будет требовать увеличения напряжений. Графическое выражение закона деформации пластичного материала приведено на рис. 15.

называется
деформация,
удаления
Пластическая
что под
усилий
расположение
изменения
Поэтому

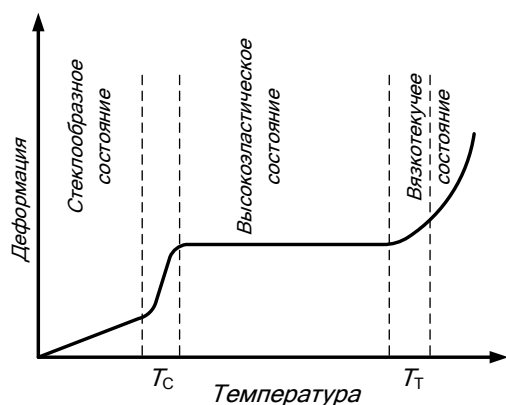


Рис. 16. Термомеханическая кривая аморфного полимера.

Пластической
необратимая
сохраняющаяся и после
внешних усилий.
деформация
характеризуется тем,
влиянием внешних
изменяется взаимное
частиц тела без
энергии системы.
новое расположение

частиц сохраняется после снятия напряжения.

Практически пластической деформации сопутствует высокоэластическая, которая медленно исчезает после снятия нагрузки, что создает видимость пластической деформации. Например, если растянуть полоску резины, то после удаления растягивающей силы полоска сократится, но не до прежней длины, т. е. наблюдается остаточная деформация. Однако если полоску нагреть, то она примет прежнюю длину — остаточное удлинение носило характер высокоэластической деформации, и повышение температуры сократило время релаксации. Это имеет большое практическое значение, так как сформованная деталь может значительно деформироваться при повышении температуры или же просто со временем. Поэтому важно уметь различать, какая часть наблюдаемой деформации является пластической, т. е. необратимой, а какая должна быть отнесена к высокоэластической. Наиболее точным (хотя и сложным) способом определения типа деформации является сравнение молекулярной структуры до и после деформации; если молекулярная структура не изменилась — деформация является пластической.

Из диаграммы для аморфного полимера (рис. 16) видно, что в низшем температурном интервале вещество находится в стеклообразном состоянии, т. е. деформация мала и увеличивается пропорционально температуре. Выше

температуры стеклования T_C вещество переходит в высокоэластическое состояние, характеризующееся резким увеличением деформации, а выше температуры текучести T_T вещество становится вязкотекучим или пластическим.

Термомеханические кривые для кристаллических полимеров имеют иной, чем для аморфных полимеров, вид – для сравнительно низкомолекулярных полимеров высокоэластическое состояние отсутствует, причем полимер переходит из кристаллического состояния непосредственно в вязкотекучее.

На рис. 17, показаны термомеханические кривые кристаллических полимеров. До температуры плавления деформации полимера малы. После достижения температуры плавления полимер переходит в высокоэластическое состояние (кривая 1 на рис. 17). Плавление кристаллических полимеров происходит в определенном температурном интервале, что объясняется наличием в полимере кристаллов различных размеров: маленькие кристаллы плавятся при более низких температурах, чем большие.

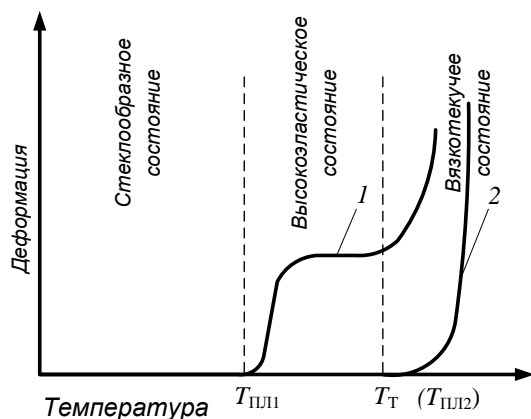


Рис. 17. Термомеханические кривые кристаллических полимеров

При дальнейшем нагревании полимер переходит в *вязкотекучее состояние*. Однако кристаллический полимер может сразу перейти в вязкотекучее состояние (кривая 2 на рис. 2.1). Температура плавления кристаллического полимера так же, как и низкомолекулярных веществ, зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия, возрастая с ее увеличением. Наличие в молекуле

двойных связей, ароматических колец, больших боковых групп затрудняет подвижность молекулы и вызывает повышение температуры плавления. Например, температура плавления полипропилена с неполярными CH_3 -группами равна $160...170\text{ }^\circ\text{C}$, для полиамидов с полярными $CONH$ -группами $220...250\text{ }^\circ\text{C}$, а полиэтилентерефталата – $255\text{ }^\circ\text{C}$.

Область высокоэластического состояния является очень важной для переработки термопластов в связи с возможностью получения больших деформаций при небольших напряжениях. Это позволяет использовать простые методы переработки, при которых развиваются небольшие усилия (вакуумное формование листов, раздувание цилиндрических заготовок при получении пленки или полых изделий). В то же время сопротивление деформации в

высокоэластическом состоянии достаточно высоко, материал хорошо сохраняет форму, поэтому при переработке не требуется применения внешних опор, за исключением тех мест, где деформация должна быть исключена с целью ограничения размеров изделия.

Не все линейные полимеры могут существовать во всех физических состояниях. Для сильнополярных макромолекул взаимодействие может быть так велико, что полимер при нагревании разлагается раньше перехода в высокоэластическое состояние (например, целлюлоза) или переходит в высокоэластическое состояние. В последнем случае полимер разлагается не переходя в вязкотекучее состояние.

Термомеханические кривые для структурирующихся полимеров имеют иной вид, чем для линейных несшивающихся полимеров. Появление сшивок переводит вязкотекучий полимер в высокоэластическое, а затем в стеклообразное состояние.

Температура, охлаждаясь до которой вещество теряет свойство эластичности и разрушается при быстрых нагрузках, называется температурой хрупкости. Для практического применения материалов в условиях быстропеременных нагрузок температура хрупкости является очень важным показателем.

Полная деформация полимера складывается, таким образом, из упругой, высокоэластической и пластической деформаций.

Вязкостные свойства расплава полимеров

Формование изделий из полимеров осуществляют в процессе их вязкого течения, сопровождающегося пластической деформацией. При этом тонкий слой материала, соприкасающийся с неподвижной стенкой инструмента, из-за прилипания к ней имеет нулевую скорость смещения (неподвижен), средний

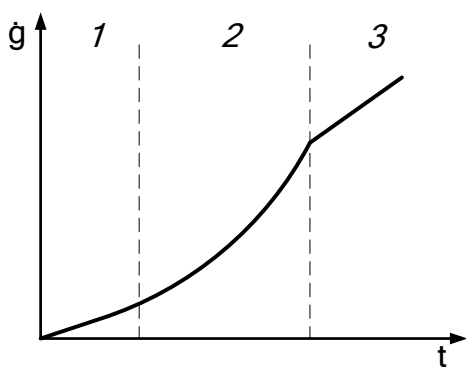


Рис. 18. Кривая течения полимера

слой – наибольшую скорость смещения; в режиме установившегося течения связь между напряжением сдвига τ и скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ линейная (закон Ньютона для вязких жидкостей):

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta}, \quad (3)$$

где η – коэффициент вязкости или вязкость. Характер зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига

представляют собой кривой течения (рис. 18), на которой выделяют участки: 1 – участок линейной зависимости, характерный только для низких напряжений сдвига; 2 – участок с нелинейной зависимостью, для которого характерно уменьшение вязкости при повышении напряжения сдвига; 3 – участок с высоким напряжением сдвига. Улучшению течения материала способствуют: увеличение температуры, увеличение напряжения сдвига, повышение количества влаги, снижение давления и уменьшение молекулярной массы расплава.

Вязкие жидкости

Вязкие жидкости по характеру течения, а точнее в зависимости от соотношения напряжения и скорости сдвига, подразделяются на четыре вида: ньютоновские, вязкопластичные, дилатантные и псевдопластичные.

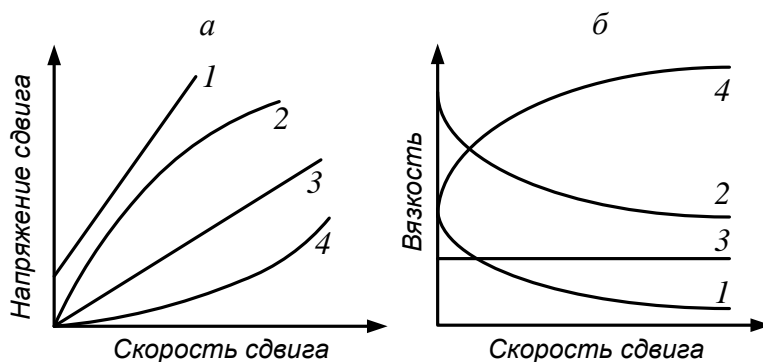


Рис. 19. Зависимость от скорости сдвига напряжения сдвига (кривые течения) (а) и вязкости (б) для различных жидкостей:

1 – вязкопластичная (тело Шведова-Бингама), 2 – псевдопластичная;

3 – ньютоновская; 4 – дилатантная.

Ньютоновские жидкости. Ньютоновские жидкости характеризуются прямопропорциональной зависимостью напряжения сдвига от скорости сдвига (прямая 3 на рис. 19, а). К ньютоновским жидкостям относятся низкомолекулярные жидкости, у которых диссипация энергии вязкого течения обусловлена столкновением небольших молекул и вязкость не зависит от скорости сдвига (градиента скорости). Вязкость ньютоновских жидкостей изменяется только от температуры или строения вещества. Изменение вязкости достаточно хорошо отображается графически: чем выше вязкость, тем больше угол наклона линейной зависимости.

Вязкопластичные жидкости (тело Шведова-Бингама). Для вязкопластичных жидкостей характерно наличие предельного напряжения сдвига при течении. Течение таких жидкостей происходит лишь в том случае, когда напряжение сдвига при приложении силы больше предельного напряжения текучести τ_T (прямая 1 на рис. 19, а). Такое поведение жидкостей,

вероятно, объясняется тем, что они способны к образованию пространственных структур, которые препятствуют сдвигу слоев, т. е. при определенных напряжениях такие жидкости проявляют свойства упругого тела. После того как под действием внешних сил эти структуры разрушатся, появляется течение. Данные структуры являются обратимыми и после снятия деформации в статическом состоянии через некоторое время восстанавливаются.

По характеру течения к вязкопластичным жидкостям относятся буровые растворы, шламы, масляные краски. Так, при нанесении краски под действием внешних сил (движение кисти) происходит ее течение и равномерное распределение по поверхности. Если краска нанесена тонким слоем и напряжения, возникающие под действием сил гравитации, меньше, чем напряжение текучести, краска со стены не стекает. При нанесении толстого слоя соотношение напряжений изменяется и вследствие течения краски образуются подтеки. При течении вязкопластичных жидкостей по трубам в центральных слоях, там где напряжения меньше предела текучести, сдвиг слоев жидкости отсутствует. Жидкость течет как бы имея центральное ядро, с прямоугольным профилем скорости.

Дилатантные жидкости. Течение дилатантных жидкостей характеризуется увеличением вязкости с ростом скорости сдвига. Это хорошо видно по увеличению угла наклона касательной к кривой на графической зависимости (кривая 4 на рис. 19, б). При увеличении скорости течения подобных жидкостей напряжение сдвига опережает рост скорости сдвига, т. е. отношение напряжения сдвига к скорости сдвига, численно характеризующее вязкость, непрерывно увеличивается. Такой тип течения был впервые обнаружен Рейнольдсом в суспензиях при большом содержании твердой фазы. Некоторые исследователи считают, что когда подобные материалы подвергаются сдвигу с небольшой скоростью деформации, вероятно, жидкость служит как бы смазкой, уменьшающей трение частиц, а при больших скоростях сдвига плотная упаковка частиц нарушается и материал несколько увеличивается в объеме. При новой структуре жидкости уже не достаточно для смазки трущихся друг о друга частиц, и напряжения сдвига увеличиваются значительно быстрее, чем градиент скорости, поэтому вязкость возрастает.

Псевдопластичные жидкости. Для псевдопластичных жидкостей характерно уменьшение вязкости с увеличением скорости сдвига (кривая 2 на рис. 19, б). В данном случае напряжение сдвига растет медленнее, чем скорость сдвига, и угол наклона касательной к кривой уменьшается. К псевдопластичным жидкостям относятся некоторые суспензии, содержащие

асимметричные частицы. Проявление аномалии вязкости, в данном случае уменьшение ее с ростом скорости сдвига, объясняется тем, что с увеличением скорости течения асимметричные частицы постепенно ориентируются. При этом вязкость убывает до тех пор, пока сохраняется возможность дальнейшего ориентирования частиц, а затем зависимость напряжения от градиента скорости становится линейной.

Свойствами псевдопластичных жидкостей обладают также растворы и расплавы большинства полимеров. Однако для них аномалия вязкости обусловлена строением макромолекул и характером надмолекулярных образований, возникающих в расплаве. Для расплавов полимеров характерно также изменение степени аномалии вязкости в зависимости от скорости сдвига, т. е. изменение вязкости при различных скоростях сдвига неодинаково. Заметить это в обычных координатах $\tau = f(\dot{\gamma})$ очень сложно, поэтому для анализа кривых течения применяют графическую зависимость в двойных логарифмических координатах. Как видно из рис. 20, для ньютоновской жидкости характерна линейная зависимость $\lg \tau$ от $\lg \dot{\gamma}$ с постоянным наклоном, которая при уменьшении вязкости сдвигается вправо.

Реологические кривые для псевдопластичных жидкостей располагаются под некоторым углом к линиям ньютоновских жидкостей (пунктирные линии). При этом чем большей аномалией вязкости обладает жидкость, тем сильнее это отклонение. Из сравнения кривых 2 и 4 на рис. 20 видно, что у первой жидкости вязкость уменьшается в зависимости от скорости сдвига значительно сильнее, чем у второй.

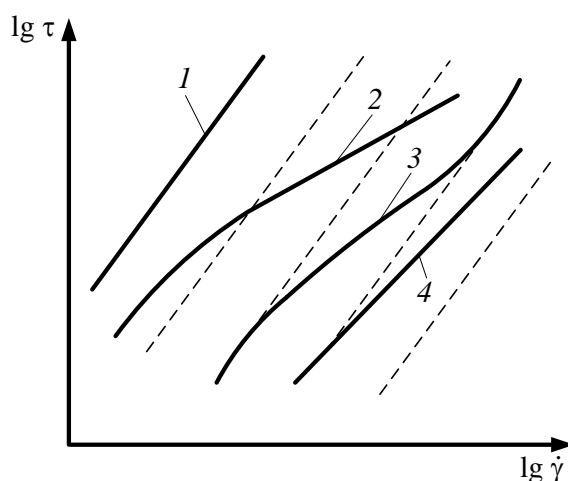


Рис. 20. Графическое изображение реологических зависимостей вязких жидкостей в логарифмических координатах:

1 – ньютоновская, 2 – псевдопластичная с одной ньютоновской областью течения, 3 – псевдопластичная с двумя ньютоновскими областями течения, 4 – псевдопластичная с малой вязкостью и постоянной степенью аномалии вязкости.

Степень изменения аномалии вязкости системы отражается отклонением графической зависимости от прямолинейной. Так, из рис. 20 видно, что такое изменение отсутствует для жидкости 4. Кривая 2 при малых скоростях сдвига идет параллельно прямой 1 для ньютоновской жидкости, а затем отклоняется. Это указывает на то, что для такой жидкости характерно наличие первой ньютоновской области, когда аномалия вязкости отсутствует, т. е. при малых градиентах вязкость постоянна и имеет максимальное значение. Такое значение называют наибольшей ньютоновской вязкостью и обозначают η_0 . Большинство растворов полимеров имеют две ньютоновские области (кривая 3), при этом вязкость для второй области обозначают η_∞ . Таким образом, анализ реологических зависимостей в логарифмических координатах дает достаточно подробную качественную характеристику течения и широко используется для оценки реологических свойств расплавов полимеров.

Лекция 4

Специфические особенности течения полимеров

Основная особенность, присущая течению полимеров, заключается в их способности к одновременному развитию трех видов деформации: упругой, высокоэластической и пластической. Первые два вида деформации носят обратимый характер, последняя является необратимой. Таким образом, для деформации сдвига элементарной призмы, вырезанной из расплава, будет справедливо следующее уравнение:

$$\gamma = \gamma_y + \gamma_B + \gamma_{\text{П}}$$

где γ_y – упругая деформация; γ_B – высокоэластическая деформация; $\gamma_{\text{П}}$ – пластическая деформация (вязкое течение).

Выше мы рассматривали молекулярный механизм развития упругой и высокоэластической деформации.

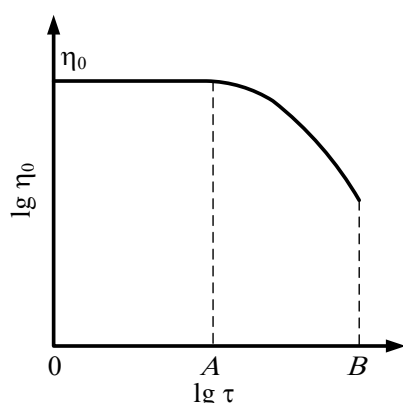


Рис. 21. Зависимость логарифма эффективной вязкости от напряжения сдвига для расплавов и растворов полимеров

Пластическая деформация представляет собой вязкое течение, связанное с необратимым перемещением молекул или их групп на расстояние, превышающее размеры самой молекулы. Скорость развития пластической деформации, так же как и высокоэластической, сильно зависит от температуры.

Одновременное развитие всех этих видов деформации приводит к тому, что полимеры обладают в условиях установившегося течения свойствами так называемых аномально-вязких или неньютоновских жидкостей. Это означает, что при весьма малых напряжениях сдвига реологические свойства расплава характеризуются постоянной ньютоновской вязкостью. В этой области скорость накопления высокоэластических деформаций оказывается меньше скорости их релаксации, быстро увеличивающейся с увеличением деформации. Поэтому величина накопленной обратимой деформации оказывается невелика, а материал течет с постоянной ньютоновской вязкостью η_0 (рис. 21, область OA). Дальнейшее увеличение напряжения (или скорости деформации) приводит к тому, что накапливаемая деформация уже не успевает релаксировать. Поэтому какая-то часть деформации носит высокоэластический характер. Внешне это проявляется в уменьшении сопротивления деформации или, иначе говоря, в уменьшении коэффициента вязкости системы (область AB на рис. 21).

Механические модели

Представления об упругости материала, полностью подчиняющегося закону Гука, и вязкой жидкости, удовлетворяющей закону Ньютона, оказываются двумя краеугольными камнями, опираясь на которые можно расшифровать поведение всех реальных материалов.

Для этого введем в рассмотрение простейшие механические модели, обладающие в отдельности свойствами упругого тела (рис. 22) и ньютоновской жидкости (рис. 23).



Рис. 22. Модель упругого тела (тела Гука)

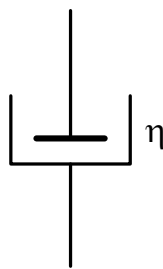


Рис. 23. Модель ньютоновской жидкости

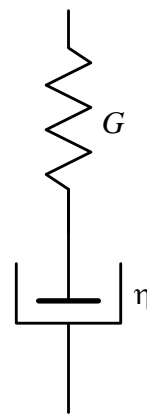


Рис. 24. Модель тела Максвелла

В качестве простейшей модели упругого тела воспользуемся обычной пружиной. Единственной характеристикой такой пружины является ее жесткость, которую мы положим равной модулю сдвига G . В том случае, если к

этой пружине приложено усилие, вызывающее напряжение τ , ее деформация будет описываться уравнением $\gamma = \frac{\tau}{G}$ (2).

В качестве простейшей механической модели ньютоновской жидкости воспользуемся цилиндрическим поршнем, передвигающимся в сосуде, заполненном вязкой ньютоновской жидкостью. Между силой, приложенной к поршню, и скоростью его смещения будет соблюдаться зависимость $\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta}$ (3).

Рассмотрим простейшую комбинацию, образованную из этих двух последовательно соединенных элементов (рис. 24). Такое модельное тело, обладающее одновременно упругостью и вязкостью, называется *телом Максвелла*.

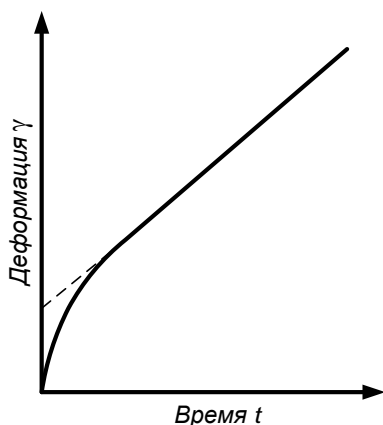
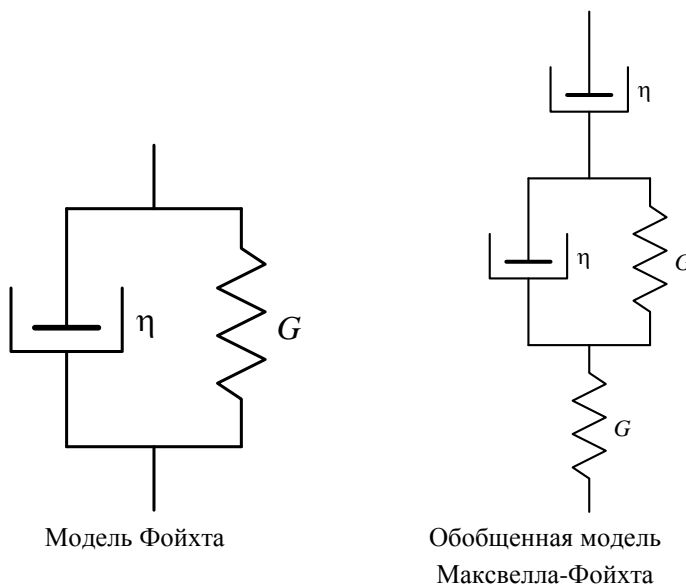


Рис. 25. Диаграмма процесса деформации тела Максвелла под действием постоянного усилия

Если подвергнуть тело Максвелла деформации, приложив к нему постоянное усилие, то можно ожидать, что вначале оно скачкообразно деформируется на величину, соответствующую сжатию упругого элемента, а затем будет деформироваться с постоянной скоростью, соответствующей величине приложенного усилия (рис. 25).

С другой стороны, если быстро сдеформировать тело Максвелла, а затем зафиксировать полученную деформацию и наблюдать за изменением силы (или напряжения) во времени, то можно ожидать, что начальное напряжение, соответствующее заданной величине деформации пружины, будет постоянно



уменьшаться за счет смещения поршня вязкого элемента. При этом величина напряжения будет изменяться во времени примерно так, как показано на рис. 26. Это явление постоянного уменьшения во времени существующих в сдеформированном образце полимерного материала напряжений хорошо известно и получило название релаксации напряжений.

Рис. 24 и 25 построены, исходя из чисто качественных соображений. Можно, однако, используя представления о законах деформации отдельных элементов модели Максвелла, вывести уравнение деформации модели. При этом будем исходить из двух очевидных условий: во-первых, полная деформация модели равна сумме деформации упругого и вязкого элементов

$$\gamma = \gamma_y + \gamma_{\Pi}, \quad (4)$$

во-вторых, величины напряжений, действующих в упругом и вязком элементах, одинаковы:

$$\tau_y = \tau_{\Pi} = \tau.$$

Дифференцируя уравнение (4) по времени, получим:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_y}{dt} + \frac{d\gamma_{\Pi}}{dt}. \quad (5)$$

Величина $\frac{d\gamma_y}{dt}$ может быть определена дифференцированием уравнения (2):

$$\frac{d\gamma_y}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt}.$$

Величина $\frac{d\gamma_{\Pi}}{dt}$ определяется непосредственно из уравнения (3).

Подставляя полученные результаты в уравнение (5), получим дифференциальное уравнение, описывающее поведение тела Максвелла:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta}. \quad (6)$$

Рассмотрим теперь более строго поведение тела Максвелла в условиях постоянной деформации. В этом случае уравнение (6) принимает вид:

$$\frac{d\tau}{dt} = -\frac{G}{\eta} \cdot \tau.$$

Интегрируя это уравнение и определяя постоянную интегрирования из условия $\tau = \tau_0$ при $t = 0$, получим следующую экспоненциальную зависимость:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\frac{G}{\eta} t}$$

Величина $\frac{\eta}{G}$ имеет размерность времени и называется *временем релаксации*, обычно ее обозначают через t_p :

$$\frac{\eta}{G} = t_p.$$

Физический смысл времени релаксации состоит в том, что по истечении промежутка времени $t = t_p$ величина первоначального напряжения уменьшится в e раз, т. е. составит около 37 % первоначального значения.

Аналогичные результаты получаются, если испытывать образцы полимеров в условиях постоянной деформации. Наблюдающееся при этом уменьшение напряжений называется *релаксацией напряжений*.

В том случае, если к телу Максвелла приложено постоянное усилие $\tau = \text{const}$, уравнение (6) превращается в известное нам уравнение (3), описывающее течение ньютоновской жидкости.

Вязкое течение расплавов полимеров

Графически зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для ньютоновских жидкостей изображается прямой. Это свидетельствует о том, что вязкость при любой скорости сдвига и любом напряжении сдвига остается постоянной. Та же зависимость для расплавов полимеров носит иной характер (рис. 19, а). Таким образом, вязкость расплава не является постоянной величиной. Она изменяется в зависимости от приложенного напряжения и, соответственно, скорости сдвига. Поэтому, когда приводятся значения вязкости расплавов полимеров, должны быть указаны соответствующие ей напряжение сдвига и скорость сдвига.

Вязкость расплавов полимеров называют эффективной вязкостью. Она зависит от температуры: уменьшается при повышении температуры. На ее величину влияет и давление, под которым находится расплав. Так, при увеличении давления от 14 до 180 МПа эффективная вязкость полиэтилена возрастает в 5 раз, а полистирола – в 135 раз.

Жидкости, не подчиняющиеся закону Ньютона, называются неньютоновскими. Математически зависимость между напряжением сдвига и скоростью сдвига для неньютоновских жидкостей выражается следующим степенным законом:

$$p = K \cdot \dot{\gamma}^n,$$

где K и n – константы течения (их называют реологическими константами).

Эффективная вязкость в этом случае будет равна $\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$.

Кривые зависимости между скоростью сдвига и напряжением сдвига обычно изображают в логарифмических координатах и тогда они имеют вид прямых (рис. 20).

Тангенс угла наклона прямой для неньютоновской жидкости является показателем степени n в уравнении степенного закона и характеризует степень отклонения вязкости этой жидкости от закона Ньютона. Коэффициент n называют *индексом течения*. Для ньютоновских жидкостей всегда $n = 1$, а для неньютоновских $n \neq 1$. Для разных полиэтиленов n находится в пределах 1,4...2,5.

Коэффициент K характеризует консистентность материала, т. е. свойство материала, связанное с его сопротивлением изменению формы, определяемое зависимостью скорости течения от силы.

Эффективная вязкость расплава определяет величину силы, которая должна вызвать течение. Ею же определяется и производительность процесса. Для расчетов пользуются значениями эффективной вязкости.

В качестве технической характеристики полимеров часто используют величину, обратную вязкости – текучесть.

В технике приняты методы определения текучести полимеров в условных единицах.

Течение полимеров сопровождается возникновением эластических деформаций в расплаве, поэтому в нем появляется весь комплекс механических релаксационных явлений. Релаксация влияет на качество изделий, особенно резко она сказывается, когда охлаждение изделий протекает медленно и без давления, что часто имеет место при получении изделий выдавливанием на червячных прессах. В этом случае может произойти следующее:

- изменятся размеры изделия по сравнению с формирующим инструментом (разбухание изделия);
- появится шероховатость и даже бугристость на поверхности изделий;
- исказится форма изделия.

Два последних явления известны под разными названиями – разрушение струи, нерегулярность струи и эластическая турбулентность.

Разбухание изделий происходит под действием нормальных напряжений – перпендикулярных направлению течения. Нормальные напряжения возникают вследствие стремления ориентированных молекул перейти в ненапряженное состояние (эффект Вайссенберга).

Дефекты поверхности и искажение формы изделия являются следствием релаксации неравномерных напряжений, возникающих при неустойчивом

течении. Неустойчивость течения не является следствием превращения потока из ламинарного в турбулентный. Даже в условиях, далеких от турбулентного течения, в потоке могут появиться неравномерные напряжения, как следствие деформаций, приводящих к появлению ускорений сдвига. Искажение формы изделия при значительных напряжениях сдвига происходит, по-видимому, когда поток расплава проскальзывает на отдельных участках формующего инструмента, при этом поток становится нерегулярным, что приводит к возникновению резко выраженных неоднородных напряжений. Напряжение и скорость сдвига, при которых появляются эти дефекты, называются критическими.

На образование названных дефектов оказывает значительное влияние угол, под которым расплав входит в формующую щель. При этом преобразуется форма струи, трансформируется профиль скоростей и одновременно повышаются напряжение сдвига и ориентация в направлении течения. С увеличением угла входа возрастает сопротивление потоку, его величина становится минимальной при угле, не превышающем 30°. Это обстоятельство должно быть учтено при проектировании головок.

Влияние пластических свойств расплава на качество изделий велико, поэтому оценка качества полимеров только по текучести совершенно недостаточна и одновременно должна быть дана оценка эластичности расплава. Эластические свойства расплавов подробно изучаются на ряде приборов, но методика, пригодная для повседневных заводских испытаний, еще не разработана. Трудности, связанные с разработкой такой методики, вызваны тем, что эти свойства полимера зависят не только от его строения, но и условий течения, поэтому один и тот же полимер в одном процессе дает положительные результаты, а в другом – отрицательные.

До разработки метода, позволяющего определить весь комплекс реологических свойств (текучести и эластичности) полимеров, для ряда процессов неизбежно испытание технологических свойств полимеров на модельных установках.

Влияние температура на реологию расплавов полимеров

Влияние температуры сводится к изменению величины максимального τ_m и критического τ_1 времен релаксации. С другой стороны, из дырочной теории вязкого течения следует, что для ньютоновской вязкости должно быть справедливо известное уравнение Аррениуса:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E}{RT}}, \quad (7)$$

где E – энергия активации вязкого течения; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; A – коэффициент, зависящий от молекулярной природы жидкости и имеющий размерность вязкости.

Физическим смыслом энергии активации вязкого течения объясняет современная теория течения жидкостей.

Согласно этой теории, течение низкомолекулярных жидкостей осуществляется за счет перебросов молекул под действием приложенной силы. Такие перебросы возможны и в спокойной жидкости за счет теплового движения молекул вследствие того, что молекулы упакованы неплотно и в жидкости имеется свободный объем, незанятый молекулами. При приложении к жидкости давления число перебросов в направлении действующей силы становится больше и начинается течение жидкости. Чем выше межмолекулярное взаимодействие в жидкостях, тем больше сближены молекулы и тем большую энергию должна иметь молекула, чтобы совершить переброс.

Избыточная энергия молекулы, необходимая для перевода ее в новое положение, называется *энергией активации вязкого течения*.

Перемещение больших молекул полимера происходит частями наподобие укладки тяжелой цепи в ящик, цепь затаскивают постепенно, звеньями. Сегменты полимерной молекулы, имеющие достаточную энергию активации, переходят в новое положение в направлении действия силы. Так, сегмент за сегментом молекула перемещается – расплав течет. Очевидно, что перемещение в расплаве происходит намного медленнее, чем в низкомолекулярной жидкости, вязкости расплавов полимеров на несколько порядков выше, чем низкомолекулярных жидкостей. Для расчета E запишем уравнение (7) для двух температур (T_1 и T_2) и прологарифмируем их:

$$\ln \eta_1 = \ln A + \frac{E}{R \cdot T_1}; \quad \ln \eta_2 = \ln A + \frac{E}{R \cdot T_2}.$$

При совместном решении этих уравнений получим

$$E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln(\eta_1/\eta_2)}{T_2 - T_1},$$

где $R = 8,314$ кДж/моль.

Для практического определения энергии активации вязкого течения необходимо измерить вязкость расплава при двух температурах T_1 и T_2 (обычно $T_2 = T_1 + 10$ °С) при постоянной скорости сдвига. Чем больше энергия активации вязкого течения расплава термопласта, тем чувствительнее его

вязкость к колебаниям температуры и тем более точным должно быть регулирование температуры в процессе переработки.

Энергии активации вязкого течения некоторых гермопластов приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Энергия активации вязкого течения термопластов.

Термопласт	Температурный интервал, °С	E , кДж/моль	Термопласт	Температурный интервал, °С	E , кДж/моль
Полиэтилен высокой плотности	190...220	52,5	Полистирол блочный	190...220	118
	220...250	59,6		220...250	118,5
Полиэтилен низкой плотности	190...220	35,4	Полистирол ударопрочный	190...220	100,5
	220...250	34,5		220...250	93,0
Полипропилен	190...220	73,0	Поликарбонат	250...300	101,5
	220...250	86,6	Полиамид 12	210...235	65,0
			Полиформальдегид	185...200	30,5

Накопленный к настоящему времени богатый материал реологических исследований расплавов полимеров позволяет сделать следующие выводы о влиянии температуры на вязкостные свойства.

Величина *критической скорости сдвига*, при которой начинают проявляться неньютоновские свойства расплавов, с повышением температуры повышается. Это наблюдение хорошо согласуется с рассмотренной выше зависимостью τ_m от температуры. Напомним, что, по определению, τ_m – это значение времени релаксации, соответствующее величине градиента скорости, при котором расплав начинает вести себя как ньютоновская жидкость.

Анализируя влияние температуры на величину эффективной вязкости, следует различать температурное изменение вязкости при постоянном напряжении сдвига и при постоянной скорости сдвига.

Зависимость вязкости от молекулярной массы

Вязкость расплавов полимеров быстро увеличивается с возрастанием молекулярной массы. Чем больше степень полимеризации, тем более затрудненным становится перемещение макромолекулы. Вязкость расплавов и молекулярная масса полимера связаны между собой математической зависимостью. Например, вязкость расплавов полиэфиров η связана со степенью полимеризации уравнением

$$\lg \eta = \frac{A}{R} + \frac{B}{R} \cdot \sqrt{n} + \frac{C}{R \cdot T},$$

где n – степень полимеризации; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная; A, B, C – постоянные для данного полимергомологического ряда.

Зависимость вязкости от давления

Зависимость вязкости от давления в ньютоновской области течения представляют через коэффициент давления при постоянной температуре:

$$\alpha_0 = \frac{1}{\eta} \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial p} \right)_T.$$

Для неньютоновских жидкостей следует различать изотермический коэффициент давления при постоянной скорости сдвига

$$\alpha_{\dot{\gamma}} = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\partial \tau}{\partial p} \right)_{\dot{\gamma}, T},$$

и изотермический коэффициент давления при постоянном напряжении сдвига

$$\alpha_{\tau} = \frac{1}{\dot{\gamma}} \cdot \left(\frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial p} \right)_{\tau, T}.$$

Для коэффициентов давления наблюдается следующая зависимость:

$$\frac{\alpha_{\tau}}{\alpha_{\dot{\gamma}}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \cdot \frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial \tau}.$$

Если коэффициент давления $\alpha_{\dot{\gamma}}$ при постоянной температуре зависит от скорости сдвига, то

$$\frac{\partial \alpha_{\dot{\gamma}}}{\partial \dot{\gamma}} < 0,$$

т. е. при высоких скоростях сдвига влияние гидростатического давления на вязкость меньше, чем при низких скоростях сдвига. Кроме того, с повышением температуры и давления влияние давления меньше. Следовательно

$$\frac{\partial \alpha_{\dot{\gamma}}}{\partial T} < 0; \quad \frac{\partial \alpha_{\dot{\gamma}}}{\partial p} < 0.$$

Лекция 5

Экструзия

Экструзия – метод формования в экструдере изделий или полуфабрикатов неограниченной длины продавливанием расплава полимера

через формующую головку с каналами необходимого профиля. Для этого используют шнековые, или червячные, экструдеры.

Производство различных видов изделий методом экструзии осуществляется путем подготовки расплава в экструдере и придания экструдату той или иной формы посредством продавливания его через формующие головки соответствующей конструкции с последующими охлаждением, калиброванием и т. д.

Устройство экструдера

По устройству и принципу работы основного узла, продавливающего расплав в головку, экструдеры подразделяются на шнековые, бесшнековые и комбинированные.

Основным оборудованием для переработки пластмасс методом экструзии служат шнековые машины, называемые также червячными прессами. В отдельных случаях переработки пластмасс применяются бесшнековые, или дисковые, экструдеры, в которых рабочим органом, продавливающим расплав в головку, является диск особой формы. Движущая сила, продавливающая расплав, создается в них за счет развития в расплаве нормальных напряжений, направленных перпендикулярно касательным (совпадающим с направлением вращения диска). Дисковые экструдеры применяются, когда необходимо получить улучшенное смешение компонентов смеси. Из-за невозможности развивать высокое давление формования такие экструдеры применяются для получения изделий с относительно невысокими механическими характеристиками и небольшой точностью геометрических размеров.

Комбинированные экструдеры имеют в качестве рабочего органа устройство, сочетающее шнековую и дисковую части, и называются червячно-

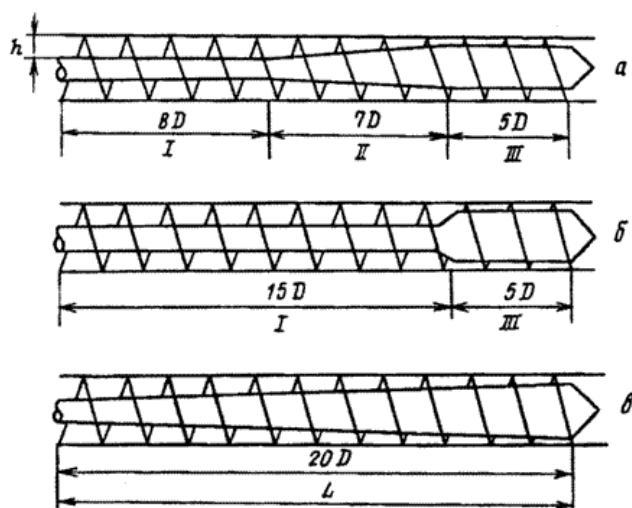


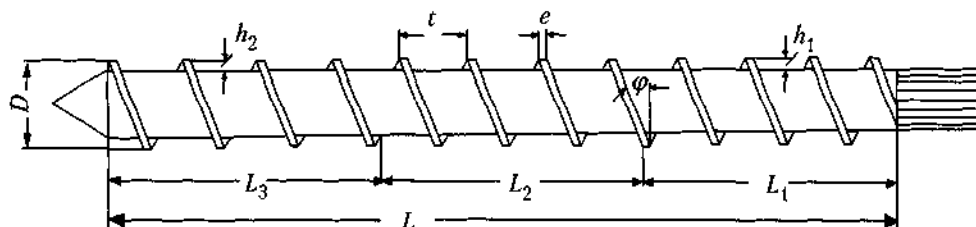
Рис. 27. Основные типы шнеков:

a – шнек общего назначения с тремя (*I*, *II*, *III*) геометрическими зонами; *b* – шнек для переработки высококристаллических полимеров; *v* – шнек для экструзии ПВХ; *D* – наружный диаметр; *L* – длина (технологическая) шнека; *h* – глубина нарезки шнека

дисковыми. Применяются для обеспечения хорошего смесительного эффекта, особенно при переработке композитов. На них перерабатываются расплавы пластмасс, имеющие низкую вязкость и достаточно высокую эластичность.

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

Наиболее простым является одношнековый экструдер без зоны дегазации (рис. 26). Основными элементами экструдера являются обогреваемый цилиндр, шнек (с охлаждением или без него), сетки, размещаемые на решетке, и формующая головка. В зависимости от природы полимера, технологических режимов переработки применяются шнеки различного профиля, в частности с различным характером изменения глубины h нарезки по длине шнека (рис. 27).



- длина (L) и диаметр (D), а также отношение длины к диаметру (L/D);
- глубина нарезки в начале и конце шнека (h_1 и h_2);
- длины отрезков с различной глубиной нарезки (L_1 , L_2 , L_3);
- ширина гребня (e);
- шаг витка (t);
- угол винтовой нарезки (φ); (рис. 27).

В зависимости от вида выпускаемого изделия применяют либо коротко-, либо длинношнековые машины, т. е. с малым или большим отношением длины L к диаметру D шнека (L/D) (рис. 27). Значения D и L/D являются основными характеристиками одношнекового экструдера. Параметрический ряд отечественных экструдеров построен по диаметрам шнека: $D = 20; 32; 45; 63; 90; 125; 160; 200; 250; 320$ мм. В наименовании типоразмера пресса указываются D и L/D . Например, ЧП-45х20 означает следующее: ЧП – червячный пресс, $D = 45$ мм, $L/D = 20$.

Процессы, происходящие при экструзии

Технологический процесс экструзии складывается из последовательного перемещения материала вращающимся шнеком в его зонах (см. рис. 19):

питания (I), пластикации (II), дозирования расплава (III), а затем продвижения расплава в каналах формующей головки.

Деление шнека на зоны I-III осуществляется по технологическому признаку и указывает на то, какую операцию в основном выполняет данный участок шнека. Разделение шнека на зоны условно, поскольку в зависимости от природы перерабатываемого полимера, температурно-скоростного режима процесса и других факторов начало и окончание определенных операций могут смещаться вдоль шнека, захватывая различные зоны или переходя из одного участка в другой. Цилиндр также имеет определенные длины зон обогрева. Длина этих зон определяется расположением нагревателей на его поверхности и их температурой. Границы зон шнека I-III и зон обогрева цилиндра могут не совпадать. Для обеспечения успешного перемещения материала большое значение имеют условия продвижения твердого материала из загрузочного бункера и заполнение межвиткового пространства, находящегося под воронкой бункера.

Рассмотрим поведение материала последовательно на каждом этапе экструзии.

Загрузка сырья. Исходное сырье для экструзии, подаваемое в бункер, может быть в виде порошка, гранул, лент. Последний вид сырья характерен для переработки отходов промышленного производства пленок и осуществляется на специальных экструдерах, снабженных принудительными питателями-дозаторами, устанавливаемыми в бункерах. Равномерное дозирование материала из бункера обеспечивает хорошее качество экструдата.

Переработка полимера в виде гранул – наилучший вариант питания экструдера. Это объясняется тем, что гранулы полимера меньше склонны к «зависанию», образованию пробок в бункере, чем порошок.

Порошкообразный материал может слёживаться в процессе хранения и транспортировки, в том числе и при прохождении через бункер. Гранулированный материал в отличие от порошка имеет постоянную насыпную массу. Загрузка межвиткового пространства под воронкой бункера происходит на отрезке длины шнека, равном $(1 \dots 1,5) \cdot D$.

При переработке многокомпонентных материалов для загрузки их в бункер применяются индивидуальные дозаторы: шнековые (объемные), вибрационные, весовые и т.п. Если при применении порошкообразных материалов последние имеют непостоянную сыпучесть, то в бункерах образуются «своды», зависающие на стенках бункера. Питание шнека

материалом прекращается. Для устранения этого необходимо в бункер помещать ворошители.

Сыпучесть материала зависит в большой степени от влажности: чем больше влажность, тем меньше сыпучесть. Поэтому материалы должны быть вначале подсушены.

Для увеличения производительности машины гранулы можно предварительно подогреть. Применяя приспособления для принудительной подачи материала из бункера на шнек, также удастся существенно повысить производительность машины (в 3...4 раза).

При уплотнении материала в межвитковом пространстве шнека вытесненный воздух выходит обратно через бункер. Если удаление воздуха будет неполным, то он останется в расплаве и после формования образует в изделии полости. Это является браком изделий.

Изменение уровня заполнения бункера материалом по высоте также влияет на полноту заполнения шнека. Поэтому бункер снабжен специальными автоматическими уровнемерами, по команде которых происходит загрузка бункера материалом до нужного уровня. Загрузка бункера экструдера осуществляется при помощи пневмотранспорта.

Питание шнека зависит от формы частиц сырья и их плотности. Гранулы, полученные резкой заготовки на горячей решетке гранулятора, не имеют острых углов и ребер, что способствует их лучшей сыпучести. Гранулы, полученные холодной рубкой прутка-заготовки, имеют острые углы, плоское сечение среза, что способствует их сцеплению и, как следствие, худшей сыпучести. При длительной работе экструдера возможен перегрев цилиндра под воронкой бункера и самого бункера. В этом случае гранулы начнут слипаться и прекратится их подача на шнек. Для предотвращения перегрева этой части цилиндра в нем делаются полости для циркуляции охлаждающей воды (см. рис. 26, поз. 4).

Зона питания. Поступающие из бункера гранулы заполняют межвитковое пространство шнека зоны I и уплотняются. Уплотнение и сжатие гранул в зоне I происходит, как правило, за счет уменьшения глубины нарезки h шнека. Продвижение гранул осуществляется вследствие разности значений силы трения полимера о внутреннюю поверхность корпуса цилиндра и о поверхность шнека. Поскольку поверхность контакта полимера с поверхностью шнека больше, чем с поверхностью цилиндра, необходимо уменьшить коэффициент трения полимера о шнек, так как в противном случае материал перестанет двигаться вдоль оси шнека, а начнет вращаться вместе с ним. Это достигается

повышением температуры стенки цилиндра (нагревом) и понижением температуры шнека (охлаждением водой в зоне I). В зоне I вследствие большого внешнего и внутреннего трения выделяется тепло, которое также расходуется на нагрев материала. В эту же зону подается тепло от нагревателей, расположенных по периметру цилиндра. Иногда количество выделяющегося при внутреннем трении тепла может быть достаточным для плавления полимера, и тогда нагреватели отключают. Этот режим называется адиабатическим. В подавляющем большинстве случаев процессы по этому принципу не строятся. Если температура цилиндра такова, что начинается преждевременное плавление полимера у его стенки, то материал будет проскальзывать по этой поверхности, т. е. вращаться вместе со шнеком. Поступательное движение материала прекращается. При оптимальной температуре полимер спрессован, уплотнен и образует в межвитковом пространстве твердую пробку. Лучше всего, если такая скользящая пробка образуется и сохраняется на границе зон I и II. Свойства пробки во многом определяют производительность машины, стабильность транспортировки полимера, величину максимального давления и т. д.

С увеличением частоты вращения шнека производительность экструдера должна возрастать в соответствии с уравнением:

$$Q = a \cdot r \cdot n \cdot N,$$

где Q – производительность машины; r – плотность полимера; n – объем нарезки одного витка шнека; N – частота вращения шнека; a – коэффициент заполнения шнека (0,15...0,50).

Однако точность расчета Q по данному уравнению определяется правильным выбором величины a , которая зависит от формы и размеров частиц исходного полимера (гранулы, порошок) и способа заполнения им межвиткового пространства.

Зона пластикации и плавления. В начале зоны II происходит подплавление полимера, примыкающего к поверхности цилиндра. Расплав постепенно накапливается и воздействует на убывающую по ширине пробку (рис. 28). Поскольку глубина нарезки шнека уменьшается по мере продвижения материала от зоны I к зоне III, то возникающее давление заставляет пробку плотно прижиматься к горячей стенке цилиндра, где и происходит плавление полимера.

В зоне пластикации пробка плавится также и под действием тепла, выделяющегося вследствие внутреннего, вязкого трения в материале в тонком слое расплава (поз. 3 на рис. 28), где происходят интенсивные сдвиговые

деформации, – материал пластицируется. Последнее обстоятельство приводит к выраженному смесительному эффекту. Расплав интенсивно гомогенизируется, а составляющие композиционного материала перемешиваются.

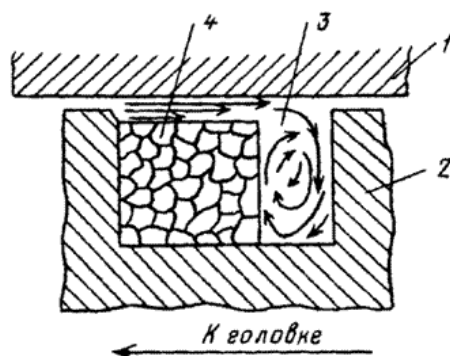


Рис. 28. Схема плавения пробки материала в зоне II в межвитковом сечении шнека: 1 – стенки цилиндра; 2 – гребень шнека; 3 – потоки расплава полимера; 4 – спрессованный твердый полимер (пробка) в экструдере.

Конец зоны II характеризуется распадом пробки на отдельные фрагменты. Далее расплав полимера с остатками твердых частиц попадает в зону дозирования. Уменьшающаяся глубина нарезки шнека создает давление, которое необходимо для продавливания расплава через фильтрующие сетки, подачи его в головку, уплотнения и в итоге – для выхода сформованного изделия.

Основной подъем давления P расплава происходит на границе зон I и II. На этой границе образующаяся пробка из спрессованного материала как бы скользит по шнеку: в зоне I это твердый материал, в зоне II – плавящийся. Наличие этой пробки и создает основной вклад в повышение давления расплава. Запасенное на выходе из цилиндра давление расходуется на преодоление сопротивления сеток, течения расплава в каналах головки и формования изделия.

Зона дозирования. Продвижение гетерогенного материала (расплав, частички твердого полимера) продолжает сопровождаться выделением внутреннего тепла, которое является результатом интенсивных сдвиговых деформаций в полимере. Расплавленная масса продолжает гомогенизироваться, что проявляется в окончательном плавлении остатков твердого полимера, усреднении вязкости и температуры расплавленной части. В межвитковом пространстве расплав имеет ряд потоков, основными из которых являются продольный и циркуляционный. Величина продольного (вдоль оси шнека) потока определяет производительность экструдера Q , а циркуляционного – качество гомогенности полимера или смешения компонентов. В свою очередь

продольный поток складывается из трех потоков расплава: прямого, обратного и потока утечек.

На рис. 29 показаны эпюры распределения скоростей прямого (a), обратного (b) и результирующего (c) потоков расплава в межвитковом пространстве шнека. Если бы не было сопротивлений потока (например, при отсутствии сеток и головки), то распределение скоростей V результирующего потока изобразилось бы рис. 29, а, у поверхности шнека $V = \max$, у неподвижной поверхности цилиндра $V = 0$. Это имело бы место в случае

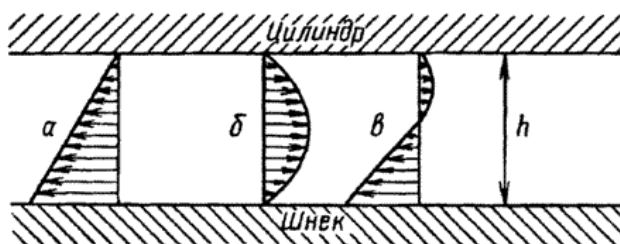


Рис. 29. Эпюры скоростей расплава:

a – прямой поток; b – обратный поток; c – результирующий поток; h – расстояние между движущейся (шнек) и неподвижной (цилиндр) поверхностями

отсутствия сопротивления течению расплава. При наличии сеток, оснастки, трения о поверхность цилиндра и шнека создается обратный поток, или противоток (рис. 29, b). Результирующий поток, изображенный на рис. 29, c , представляет собой сложение эпюр, приведенных на рис. 29, a и b . При отсутствии сопротивления расплава (сняты головка, сетки) давление P чуть больше атмосферного; при максимальном сопротивлении (заглушка вместо головки) P максимально, а величины прямого и обратного потоков равны. Часть материала перетекает в направлении противотока в зазор между гребнем шнека и поверхностью цилиндра.

Таким образом, производительность Q экструдера с учетом распределения скоростей различных потоков составляет

$$Q = Q_{\alpha} - Q_{\beta} - Q_{\gamma},$$

где Q_{α} , Q_{β} , Q_{γ} – производительности экструдера от прямого потока, противотока и утечек расплава соответственно. В свою очередь, Q_{α} , Q_{β} , Q_{γ} зависят от параметров технологии и экструдера:

$$Q = \alpha \cdot N - (\beta + \gamma) \cdot \frac{P}{\eta} \quad (8)$$

где N – частота вращения шнека; P – давление на выходе из шнека (в конце зоны III); η – средняя вязкость расплава; α , β , γ – постоянные коэффициенты, зависящие от геометрических параметров шнека (постоянные прямого и обратного потоков и потока утечек, см^3).

$$\alpha = \frac{\pi^2}{2} \cdot D^2 \cdot h \cdot \sin \varphi \cdot \cos \varphi;$$

$$\beta = \frac{\pi}{12 \cdot L} \cdot D \cdot h^3 \cdot \sin^2 \varphi;$$

$$\gamma = \frac{\pi^2}{10 \cdot L \cdot e} \cdot D^2 \cdot \delta^3 \cdot \operatorname{tg} \varphi.$$

здесь D – диаметр, L – длина, h – глубина нарезки; φ – угол подъема винтовой линии шнека; δ – зазор между гребнем и поверхностью цилиндра; e – ширина гребня шнека.

Графическое изображение аналитической зависимости (8) представлено на рис. 30 прямыми 1 и 2. Из рисунка следует, что при отсутствии сопротивлений течению расплава ($P = 0$) экструдер работает как винтовой насос с максимальной производительностью Q . Если на

выходе из экструдера стоит заглушка, т. е. $\alpha \cdot N = (\beta + \gamma) \cdot \frac{P}{\eta}$ то в нем развивается максимальное давление P , а $Q = 0$.

Анализируя уравнение (2) и значения коэффициентов α , β , γ можно проследить влияние геометрических параметров шнека и свойств расплава полимера на производительность Q и характер изменения Q от P , т. е. угол наклона прямых 1 и 2 на рис. 22. Последнее имеет важное практическое значение. При небольшом колебании ΔP (см. рис. 30), которое может возникнуть при практической работе, последнее сказывается на величине колебания ΔQ_1 или ΔQ_2 . Чем больше ΔQ , тем больше пульсация расплава, т. е. больше неравномерность во времени скорости и выхода расплава. Это сказывается в первую очередь на разнотолщинности получаемых изделий. Разнотолщинность тем больше, чем выше ΔQ . Из уравнения (2) легко показать, что при прочих равных, условиях у экструдеров с большим L/D колебания ΔQ , т. е. пульсация, меньше, чем у экструдеров с меньшим L/D . При равенстве D первый тип экструдера называется длинношнековым, второй – короткошнековым. Кроме того, увеличение L способствует получению расплава более однородного, так как время воздействия на него шнека больше,

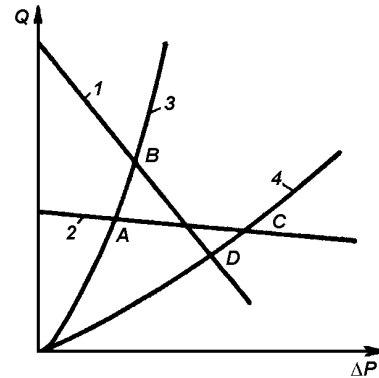


Рис. 30. Зависимость производительности Q от давления P расплава на выходе из экструдера: 1, 2 – характеристики шнека; 3 – характеристика головки; а и б – рабочие точки

чем в короткошнековых экструдерах. Изделия, получаемые из гомогенного расплава, обладают лучшими свойствами.

Короткошнековые экструдеры имеют $L/D = 12...18$, длинношнековые $L/D > 30$. Наиболее распространены экструдеры с $L/D = 20...25$.

Течение расплава через сетки и формующую оснастку. Расплав вращающимся шнеком продавливается через решетку, к которой прижаты металлические сетки. Сетки фильтруют, гомогенизируют и создают сопротивление движению расплава, на них теряется часть давления. Проходя через систему фильтрующих сеток, порции полимерного расплава с большей вязкостью задерживаются на сетках. Этого времени должно хватить для того, чтобы порция расплава достигла нужной температуры. Сверхвысокомолекулярные фракции полимера и различные примеси задерживаются сетками и через некоторое время они вместе с сеткой удаляются из цилиндра экструдера.

После прохождения сеток гомогенизированный расплав под остаточным давлением ($P = 5,0...35$ МПа) продавливается в формующую оснастку и, приобретая определенный профиль, выходит практически под очень небольшим избыточным давлением из фильерной части головки.

Кривая 3 на рис. 22 показывает зависимость Q от P . Количество расплава $Q_{\text{гол}}$, выходящего через головку, можно представить следующим соотношением:

$$Q_{\text{гол}} = K \cdot \frac{\Delta P}{\eta} \quad (9)$$

где $\Delta P = P - P_{\text{вых}}$ – перепад давления в головке (здесь P – давление на входе в головку – конец зоны III, $P_{\text{вых}}$ – давление на выходе из головки); η – вязкость расплава в головке; K – постоянная, характеризующая сопротивление течению расплава в каналах и формующей части головки.

Если в головке имеется только один цилиндрический канал, например для изготовления прутка, то $K = \pi \cdot \frac{R_{\text{н}}^4}{8 \cdot l_{\text{ф}}}$, а уравнение (9) преобразуется в

известное уравнение Пуазейля. Для головки с плоской формующей щелью

$$K = w \cdot \frac{\delta_{\text{щ}}}{12 \cdot l_{\text{ф}}},$$

с кольцевой

$$K = \pi \cdot (R_{\text{н}} + R_{\text{в}}) \cdot \frac{R_{\text{н}} - R_{\text{в}}}{12 \cdot l_{\text{ф}}},$$

где R_n – наружный радиус щели; R_b – внутренний радиус щели; w – ширина щели; $\delta_{щ}$ – толщина щели; l_{ϕ} – длина плоской формующей части щели;

Таким образом, из трех основных форм сечений головок можно рассчитать K головки, состоящей из их сочетаний.

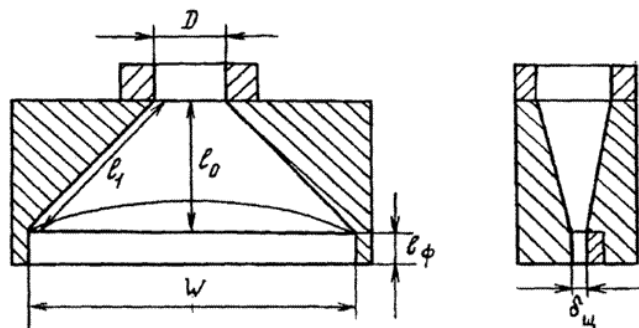


Рис. 31. Схема листовальной головки:

D – ширина (диаметр) подводящего канала от экструдера; w – ширина формующей щели; l_0, l_1 – длины пути расплава; l_{ϕ} – длина плоской формующей части щели; $\delta_{щ}$ – толщина формующей щели

Для получения качественных изделий необходимо, чтобы заключительный отрезок пути расплава перемещался некоторое время при постоянной длине l_{ϕ} и толщине $\delta_{щ}$ калибруемой формующей части листовальной головки (рис. 31). В этом случае происходит наиболее полное выравнивание скоростей движения расплава, проходят релаксационные процессы, ликвидируется пульсация и т. д. Чем длиннее l_{ϕ} (больше $l_{\phi}/\delta_{щ}$), тем меньше пульсация расплава. В зависимости от типа выпускаемого изделия и требований к точности его размеров значения $l_{\phi}/\delta_{щ}$ находятся в пределах 20...60.

Работа экструдера в сочетании с головкой. Поскольку экструдер работает вместе с головкой, то и производительность его находится путем совместного решения уравнений (8) и (9) или графически (рис. 30) как точка пересечения прямых 1 или 2 с прямой 3. Точки a и b пересечения называются рабочими точками.

Упрощенный аналитический расчет Q машины с одним шнеком, уменьшающейся глубиной нарезки канала шнека, с учетом сеток и головки можно производить по формуле

$$Q = \alpha \cdot \frac{K \cdot N}{\alpha + \beta + \gamma},$$

где Q – производительность, $\text{см}^3/\text{мин}$; α, β, γ – постоянные прямого и обратного потоков и потока утечек, см^3 ; K – постоянная головки, сеток, решетки, см^3 .

Для различных головок K различна и рассчитывается по соответствующим формулам общего вида:

$$K = \frac{1}{\sum \frac{1}{K_i}},$$

где K_i – коэффициент сопротивления каждого из элементов головки, сеток и решетки.

Реальные зависимости $Q - P$ (см. рис. 30) не являются прямолинейными. Зоны экструдера, формирующей оснастки имеют различный внешний обогрев, кроме того, в зависимости от интенсивности вращения шнека в расплаве выделяется разное количество тепла. Поэтому такие важнейшие характеристики, как вязкость и плотность расплава зависят от температуры и не являются строго постоянными. Эти и другие факторы ведут к отклонению зависимостей (8) и (9) от прямолинейности.

Основные параметры процесса экструзии. К технологическим параметрам относятся температура переработки полимера, давление расплава, температура зон головки и температурные режимы охлаждения сформованного экструдата.

Основными технологическими характеристиками экструдера являются L , D , L/D , скорость вращения шнека N , геометрический профиль шнека степень изменения объема канала шнека.

Основной характеристикой формирующей оснастки (вместе с фильтрующими сетками) является коэффициент сопротивления течению расплава K . Перепад давления на фильтрующих сетках служит показателем засорения, т. е. увеличения сопротивления сеток и, следовательно, сигналом к их замене.

Показателем работы экструдера является его эффективность – отношение производительности к потребляемой мощности.

Материалы и ассортимент изделий

Большинство термопластов и композиций на их основе могут перерабатываться экструзией. Для этого достаточно, чтобы время пребывания расплава в экструдере при данной температуре было меньше времени термостабильности полимера при той же температуре. Наиболее широко применяется экструзия крупнотоннажных полимеров следующих типов: ПЭ, ПП, ПС, ПК, ПА, ПВХ (пластифицированный и непластифицированный), ПЭТФ, а также смеси с неорганическими и полимерными наполнителями и более сложные композиции на их основе.

Технологичность полимера. Это свойство полимера определяет основные технологические параметры экструзии, а также вид получаемого изделия. Решающее значение при оценке технологичности имеет величина высокоэластической составляющей деформации расплава.

Из маловязких расплавов невозможно получить сплошную экструзионную заготовку в виде пленки, трубы, профиля. Для экструзии применяются материалы и режимы переработки, при которых ПТР может меняться в пределах 0,3...12 г/10 мин. Если же применяются литьевые марки полимера, то из них можно получить экструзией лишь отдельные типы изделий, так как ПТР у них находится в пределах 0,8...20 г/10 мин.

При слишком высокой вязкости расплава получать изделия методом экструзии трудно из-за большого сопротивления течению расплава, возникновения неустойчивого режима движения потока. Все это приводит к образованию дефектов изделий. Повышение температуры переработки может привести к термодеструкции расплава, а увеличение давления, мощности привода при более низких температурах – к механодеструкции, т. е. для экструзии расплавов должны применяться полимеры с довольно узким пределом колебания вязкости.

Выходящий из головки экструдат должен обладать формоустойчивостью. Требования к формоустойчивости зависят от последующих технологических операций: деформации расплава в свободном состоянии либо в калибрующем приспособлении. В свою очередь формоустойчивость зависит от температуры и молекулярной массы полимера. Поэтому для различных видов изделий рекомендуется перерабатывать расплав с различным ПТР.

Так, трубы, кабельные покрытия производят из расплава полимера с ПТР от 0,3 до 1 г/10 мин. Это связано с выбором полимера большой молекулярной массы. Последняя определяет эксплуатационные свойства изделий – повышенные физико-механические характеристики. Пленки, листы получают при экструзии расплава с ПТР в пределах 1...4 г/10 мин. Дискретные изделия, изготавливаемые экструзией расплава с последующим раздувом в форме, получают из расплава с ПТР = 1,5...7,0 г/10 мин. Ламинирование с помощью экструзии происходит при ПТР расплава в пределах 7...12 г/10 мин.

В табл. 2 представлен ряд полимеров, перерабатываемых в различные виды изделий методом экструзии. Наибольшая трудность встречается при экструзии расплава через кольцевую, трубчатую формующую часть головки. В этом случае полимерная расплавленная заготовка должна иметь наибольшую

формоустойчивость. Поэтому марочный состав полимеров для такого типа изделий ограничен.

Таблица 2.

Предпочтительные способы экструзии различных полимеров

<i>Полимер</i>	<i>Экструзия расплава через кольцевую, трубчатую головку</i>	<i>Экструзия расплава через профильную щель (плоскую, цилиндрическую, монолитную)</i>
Полиэтилен	++	++
Полипропилен	++	++
Ацетилцеллюлоза	++	+
Поливинилхлорид: пластифицированный	++	++
непластифицированный	+	+
Поливинилиденхлорид	++	++
Полистирол	+	++
Полиэтилентерефталат	+	++
Поликарбонат	+	++
Поликарбонат	+	++
Полиамид	+	++
Поливинилфторид	+	++

Успешно применяемый способ – ++; осваиваемый, возможный способ – +.

Фракции полимера с большой молекулярной массой труднее плавятся, что приводит к образованию мест оптической неоднородности («гелики», «глазки») и ухудшению свойств изделий.

Ассортимент изделий. Все изделия, получаемые на основе термопластов методом экструзии, могут иметь в принципе неограниченную длину. Поперечник изделий ограничивается главным образом диаметром шнека экструдера. Чем больше D , тем шире, толще могут получаться изделия.

Наиболее распространенными изделиями, получаемыми методом экструзии, являются пленки, листы, трубы, профили различного сечения и конфигурации, сетки.

Лекция 6

Изготовление рукавной пленки

Преимущества рукавного метода производства пленок состоят в универсальности и простоте регулирования как размеров, так и свойств, в отсутствии отходов, возможности выпуска пленок с термоусадочными свойствами и т. п.

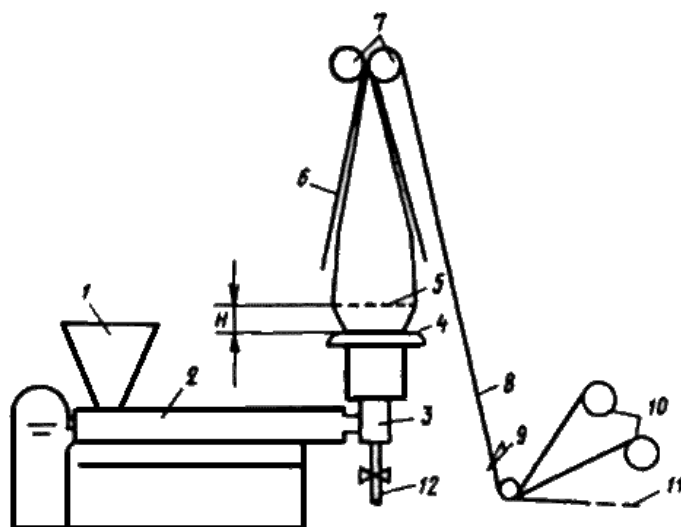


Рис. 32. Технологическая схема агрегата для получения рукавной пленки:
 1 – бункер; 2 – экструдер; 3 – кольцевая угловая головка; 4 – полое кольцо для воздушного охлаждения рукава пленки; 5 – линия кристаллизации высотой H ; 6 – складывающие щеки; 7 – прижимные тянущие валки; 8 – пленка; 9 – ножи для обрезки кромок; 10 – намоточное устройство; 11 – кромки, отрезанные от пленки; 12 – патрубок подачи сжатого воздуха для раздува рукава

Технологическая схема производства. Схема агрегата представлена на рис. 32. Подсушенные гранулы пневмотранспортом подаются в бункер 1 экструдера. Под действием силы тяжести гранулы продвигаются вниз и заполняют межвитковое пространство шнека в зоне I. Вращающийся шнек продвигает полимер вдоль цилиндра во II, III зоны и в формирующую кольцевую, угловую головку. В головке расплав рассекается дорном и, выходя, имеет форму цилиндра. Для придания ему формоустойчивости экструдат охлаждается снаружи воздухом, поступающим из щели полого кольца 4. Момент затвердевания расплава (а для кристаллизующегося полимера – кристаллизация) фиксируется появлением характерной границы помутнения рукава, так называемой линии кристаллизации 5. До этой линии экструдат – рукав – растягивается по длине тянущими валками 7 и раздувается воздухом, находящимся внутри рукава по диаметру. Для начала раздувания рукава в дорне головки имеется специальный канал для воздуха 12, который соединен с воздуходувкой. Внутри рукава воздух подается периодически по мере его диффузии через пленку и утечки через неплотности слоев пленки между тянущими валками. Вытянутая в двух либо в одном направлении, пленка после линии кристаллизации продолжает охлаждаться воздухом окружающей среды, а затем постепенно складываться расходящимися под некоторым углом складывающимися щеками 6. Движение пленки и ее вытяжка осуществляются обрешиненной, плотно прижатой к пленке парой валков 7. Далее рукав в сложенном виде может либо разрезаться по бокам ножами 9 и наматываться в

две бобины 10 одинарным слоем, либо не разрезаться и наматываться двойным слоем на одну бобину. Отрезанные две кромки 11 поступают на переработку в гранулятор и вновь добавляются в первичный полимерный материал.

На рис. 24 представлен один из вариантов получения рукавной пленки с отводом рукава вверх. Однако наряду с этой схемой существуют и другие: отвод рукава горизонтально и вниз (на воздухе или в воде). Все названные варианты имеют свои преимущества и недостатки.

1. Отвод рукава вверх экономит производственные площади; рукав равномерно охлаждается по всему периметру и высоте; пленки могут получаться большой толщины, так как рукав принимается (удерживается) тянущими валками. Поворот потока расплава на 90° в головке несколько удорожает стоимость изготовления оснастки.
2. Отвод рукава в горизонтальном положении значительно удешевляет стоимость формующей головки, потоки расплава более равномерно выходят из формующей части по всему периметру. Поскольку тепловые потоки движутся снизу вверх, то при остывании экструдата и его деформировании верхняя часть будет иметь более высокую температуру, что и приведет к большей вытяжке и раздуву этой части пленки. Рукав будет иметь большую разнотолщинность. При получении толстых пленок рукав прогибается под действием силы тяжести, что приводит либо к его обрыву, либо к большой разнотолщинности.
3. При отводе рукава вниз можно использовать ту же угловую головку, что и при схеме отвода вверх. При получении толстых пленок наблюдаются значительная самопроизвольная вытяжка экструдата или даже обрыв под действием силы тяжести пленочного рукава. Поэтому данный способ применим к получению тонких пленок. Особенно актуален данный способ для производства пленок из полипропилена, т.к. другие способы не приводят к приемлемым результатам. При приеме рукава в воду резко уменьшается время его охлаждения, процесс интенсифицируется. Кроме того, при резком охлаждении расплава происходит большая аморфизация кристаллизующихся полимеров. Применение охлаждающей циркуляционной воды и соответствующего оборудования удорожает установку.

Основное оборудование. При производстве пленок применяются экструзионные установки с длинными шнеками для устранения пульсации расплава. Применяются экструдеры с $L/D = 20...25$, с D от 20 до 90 мм (иногда

до 120 мм). Пленки получают после вытяжки и раздува толщиной от 10 до 300 мкм с колебанием толщины $\pm 10\%$.

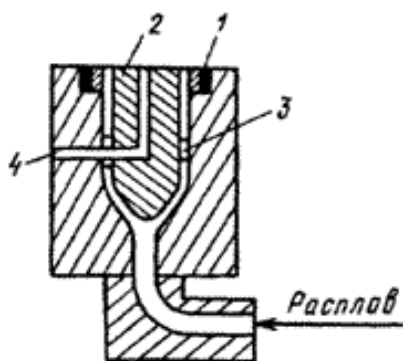


Рис. 33. Схема угловой кольцевой головки:

1 – регулируемые губки головки; 2 – дорн;
3 – дорнодержатель; 4 – канал для подачи воздуха на раздув рукава

Основным требованием к экструзионным головкам является постоянство сопротивления текущему расплаву в каналах формирующего инструмента и, как следствие этого, постоянство скорости выхода экструдата по всему периметру формирующей щели.

Точность регулирования зазора формирующей части головки определяет в дальнейшем величину разнотолщинности пленок. Схема

угловой головки показана на рис. 33.

Конструкция головки должна предусматривать полное выравнивание скорости течения расплава по периметру щели. Щелевой зазор регулируется при помощи микровинтов.

По мере забивания сеток (металлических или металлокерамических) посторонними включениями их сопротивление возрастает, что служит сигналом для их смены. Сетки могут меняться либо с остановкой машины и демонтажом, либо без остановки. Во втором случае фильтрующие ленточные сетки должны непрерывно двигаться, входя чистыми в экструдер и выходя из него загрязненными.

Современные установки оснащены аппаратурой, обеспечивающей:

- контроль и автоматическое регулирование температур по зонам;
- контроль давления расплава до и после сеток;
- контроль толщины экструдата, формирующего зазора, толщины пленки;
- бесступенчатое регулирование частоты вращения шнека;
- контроль за потребляемой мощностью экструдера;
- бесступенчатое, плавное изменение скорости приемно-тянущих валков;
- автоматическую подкачку воздуха внутрь рукава для постоянства его раздува.

Желательно иметь установку для обеспечения циркуляции воздуха, сам воздух должен быть осушен и охлажден. Экструзионные агрегаты должны быть оснащены контрольно-управляющими приборами для поддержания

постоянства диаметра раздуваемого рукава; устройствами для снятия статического электричества с разрезаемого и наматываемого пленочного полотна.

Для точного регулирования щелевого кольцевого зазора применяют микровинты, управляемые автоматизированными системами контроля толщины пленки. Для интенсификации процесса охлаждения пленки выше линии кристаллизации применяют дополнительные обдувочные кольца или ряд вентиляторов с индивидуально регулируемыми частотами вращения двигателя, а также складывающие пленку щеки с полостями для циркуляции охлаждающей воды.

Для получения пленок с постоянным диаметром рукава с целью интенсификации процесса производства используют охлаждаемые водой металлические насадки.

При контакте горячей пленки с холодной поверхностью насадки пленка быстро охлаждается, после чего она сразу складывается и наматывается.

Для разрезания рукава в продольном направлении при получении широкого однослойного полотна применяют нож, разрезающий рукав только с одной стороны (бескромочный способ). Специальное устройство разворачивает рукав и сматывает его в один рулон. В этом случае плоская пленка имеет двойную ширину.

Для дополнительной ориентации макромолекул на стадии получения экструдата применяют головку с вращающимся дорном, что создает потоки полимерного расплава на внутренней стороне рукава, имеющего благодаря этому ориентацию молекул в радиальном направлении (по спирали с учетом скорости выхода рукава из щели).

Режимы экструзии рукавных пленок. В табл. 3 представлены температурные режимы экструзии рукавной заготовки из ПО.

Таблица 3.

Температурные режимы экструзии рукавной заготовки из ПО

Тип полимера	Температура по зонам, °С					Температура плавления полимера, °С
	цилиндр			головка		
	I	II	III	IV	V	
ПЭНП	120...130	130...135	140...150	140...150	140...150	105...108
ПЭВП	130...140	150...170	170...180	180...190	180...190	125...130
ПП	180...190	190...220	240...240	240...250	245...255	165...170

Из табл. 3 видно, что температура зоны I выше температуры плавления, хотя полимер здесь не должен плавиться. Причина этого заключается в том, что

температурные диапазоны табл. 2 следуют из показаний термопар, расположенных в теле цилиндра близко к нагревательным элементам. Поэтому они не отражают истинной температуры полимера в этой зоне. Для машин с диаметром шнека более 60 мм предусмотрено охлаждение последнего водой, и, следовательно, температура гранул, примыкающих к его поверхности, ниже.

Температурные режимы, приведенные в табл. 3, зависят также от конструкции машин, типа нагревательной системы, месторасположения термодатчиков и т. п. и могут колебаться в широких пределах.

Большое значение имеют величины давления расплава до сеток и после них (в головке). При переработке ПЭНП давление до сеток может быть в пределах 15...25 МПа, после сеток 10...15 МПа; для ПЭВП – соответственно 18...28 и 13...18; для ПП – 20...30 и 15...20. Частота вращения шнека зависит от его геометрии, от L/D , от D , размеров пленки и т. д.

Раздув, вытяжка и охлаждение заготовки-рукава. Выходящая под небольшим давлением с определенной скоростью v_3 экструзионная трубчатая заготовка подвергается охлаждению воздухом через кольцо 4 (см. рис. 24) и в большинстве случаев вытягивается по длине – тянущими валками и раздувается по ширине воздухом, подаваемым внутрь рукава. Поэтому рукав должен обладать максимальной деформационной способностью, которая достигается за счет применения расплава с меньшим ПТР.

Процесс деформирования рукава происходит в интервале между головкой и линией затвердевания, а охлаждение продолжается вплоть до сжатия пленки тянущими валками. Таким образом, до линии кристаллизации происходит:

- разбухание (увеличение толщины) экструдата относительно размера кольцевого зазора головки;
- растяжение и/или раздув трубчатой заготовки;
- охлаждение расплава;
- кристаллизация (для кристаллизующихся полимеров).

Эластическое разбухание экструдата происходит в результате реализации накопленной высокоэластической деформации полимерного расплава. Высокоэластическая деформация расплава образуется при прохождении его в формирующих каналах головки, а ее величина тем больше, чем выше напряжение сдвига.

Вытяжка и раздув рукава приводят к утонению заготовки и к ориентации цепей макромолекул в пленке (упрочнению). Количественно вытяжка может быть оценена степенью вытяжки ε_B :

$$\varepsilon_B = \frac{v_{\text{ПЛ}}}{v_{\text{Э}}},$$

где $v_{\text{ПЛ}}$ – скорость движения пленки после тянущих валков, равная линейной скорости вращения тянущих валков; $v_{\text{Э}}$ – скорость выхода экструдата из головки. Соответственно, степень раздува ε_P определяется как

$$\varepsilon_P = \frac{D_P}{d_{\text{Э}}},$$

где D_P – диаметр раздутого рукава; $d_{\text{Э}}$ – диаметр рукава, выходящего из кольцевого зазора головки.

Толщина пленки $d_{\text{ПЛ}}$ может быть рассчитана как

$$\delta_{\text{ПЛ}} = \frac{\delta_{\text{Э}}}{\varepsilon_B \cdot \varepsilon_P},$$

здесь $\delta_{\text{Э}}$ – толщина экструдата (пренебрегая разбуханием расплава, можно считать $\delta_{\text{Э}} = \delta_{\text{Щ}}$, где $\delta_{\text{Щ}}$ – толщина кольцевого зазора щели головки).

Общая величина деформации экструзионной рукавной заготовки оценивается как

$$\varepsilon_{\text{ОБЩ}} = \frac{\delta_{\text{Э}}}{\delta_{\text{ПЛ}}} = \varepsilon_B \cdot \varepsilon_P.$$

Предварительно рассчитав производительность экструдера Q , например по уравнению (9), можно подсчитать скорость $v_{\text{Э}}$:

$$v_{\text{Э}} = \frac{Q}{\rho \cdot \delta_{\text{Э}} \cdot \delta_{\text{ПЛ}}},$$

где произведение $\delta_{\text{Э}} \cdot \delta_{\text{ПЛ}}$ – площадь поперечного сечения рукавной заготовки-расплава; ρ – плотность расплава.

Практически для получения рукавных пленок из полиэтиленов используются величины $\varepsilon_P \approx 2,5 \dots 3,5$ и $\varepsilon_B \approx 1,5 \dots 3,0$.

Большие значения ε_P и ε_B приводят к снижению стабильности размеров рукава, заметному проявлению недостатков конструкции оснастки и равномерности охлаждения. С увеличением ε_P и ε_B возрастает ориентация макромолекул, что ведет к увеличению механических характеристик изделия. Изменяя соотношение $\varepsilon_P/\varepsilon_B$, удается получать пленки, ориентированные, равнопрочные или с заданной прочностью в продольном и поперечном направлениях.

Охлаждение и кристаллизация полимерного рукава необходимы для регулирования скорости ориентации и кристаллизации до линии кристаллизации, а выше ее – для охлаждения твердой пленки до температур,

при которых полотно не будет повреждаться и слипаться, проходя между складывающимися щеками и далее в зазор между тянущими валками. Время охлаждения пленки лимитирует скорость ее отбора, т. е. производительность экструдера. Для увеличения интенсивности охлаждения при тех же габаритах установки и здания можно применять дополнительные вентиляторы, воздуходувки, охлажденный воздух и т. п.

Охлаждение рукава – обычный процесс передачи тепла от горячей поверхности к окружающей среде. Для расчета времени охлаждения используются обычные формулы, по которым можно определить высоту линии кристаллизации и уровень расположения тянущих валков. Последнее особенно важно, так как пленка, например из ПЭНП, не может иметь температуру выше 50...60 °С к моменту ее попадания в зазор между тянущими валками. С учетом силы сжатия рукава при более высоких температурах будет происходить слипание рукава. Большая часть вытяжки в продольном направлении реализуется ближе к формующей части головки, а раздува – ближе к линии кристаллизации (но не выше ее!). Изменяя скорость вытяжки, температуру и интенсивность охлаждения рукава, форму рукава, а следовательно и свойства пленки, можно получить рукав следующих форм (рис. 34). Форма *а* соответствует высокому расположению линии кристаллизации *H*, что приводит к недостаточному охлаждению деформируемого рукава. Пленка вначале растягивается в длину, а затем в ширину. Это сопровождается частичной переориентацией макромолекул. Форма *б* соответствует нормальной величине *H* при хорошей интенсивности охлаждения. Продольная и поперечная, ориентации при вытяжке и раздуве осуществляются почти одновременно. Пленка получается равнопрочной и равнотолщинной.

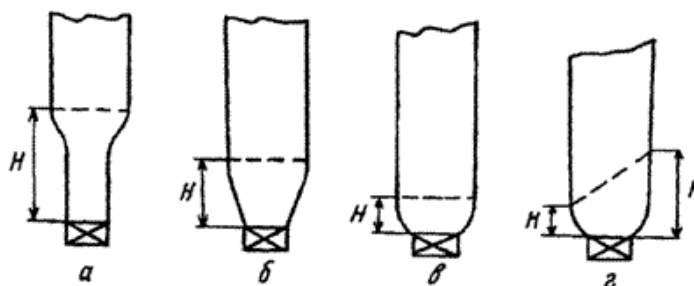


Рис. 34. Некоторые типичные формы рукавов пленки:
H – высота линии кристаллизации; *а-г* – формы рукавов

Форма *в* соответствует резкому интенсивному охлаждению рукава, линия *H* мала. Пленка имеет преимущественно поперечную ориентацию, а для некоторых видов полимеров происходит уменьшение степени кристалличности.

Форма z соответствует неравномерному обдуву пленки охлаждающим воздухом по периметру. Пленка разнотолщинна, рукав несимметричен. Для большинства пленок, отвечающих общим требованиям к свойствам, в зависимости от их толщины значение H колеблется в пределах 0,3...2 м. Чем толще пленка (и соответственно экструзионная заготовка), тем больше H , и наоборот.

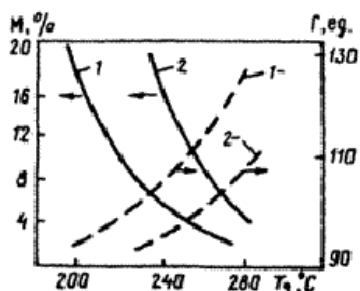


Рис. 35. Зависимость мутности (M), гляцевитости (Γ) рукавной ПП-пленки от средней температуры T_3 головки:
1, 1' – быстрое и 2, 2' – медленное охлаждение рукава

Влияние параметров переработки на свойства рукавных пленок. Как было изложено ранее, для экструзии полимерной пленки применяют материалы с весьма ограниченным диапазоном ПТР, ММР и т. п. Основные технологические параметры (T_c , H и др.) также меняются в узких пределах, чтобы обеспечить формоустойчивость рукава. При варьировании H , ϵ_p и ϵ_B происходят самые значительные изменения механических и других свойств готовых пленок.

пленок.

На рис. 35...37 показано влияние T_3 и N на некоторые характеристики пленки при условии постоянства других технологических параметров процесса. Увеличение глянца и уменьшение коэффициента трения пленок с ростом T_3 позволяют говорить о том, что при этом уменьшается эластическая турбулентность расплава, полнее

проходят релаксационные процессы. При увеличении T_3 уменьшаются макродефекты (продольные полосы, локальные утолщения, дефекты типа «рыбий глаз», «гелики» и т. д.), изменяется надмолекулярная структура, определяемая температурой и временем кристаллизации. Повышение T_3 , а также увеличение ПТР ведет к улучшению оптических свойств пленок. Поэтому для получения одновременно гладких и блестящих пленок рекомендуется повышать T_3



Рис. 37. Зависимость мутности M от числа оборотов N шнека при экструзии рукавной пленки из ПЭНП

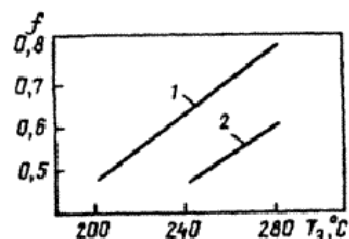


Рис. 36. Зависимость коэффициента трения f ПП-пленки от T_3 экструзии (в головке):
1 – быстрое и 2 – медленное охлаждение

или снижать значение N (см. рис. 37). Для этих целей лучше применять полимер с минимально допустимой молекулярной массой.

Изменение режимов охлаждения пленки существенно влияет на ее оптические свойства и отражается в такой комплексной характеристике, как высота линии кристаллизации H (рис. 38). Чем выше H , тем более длительное время расплав охлаждается. С учетом того, что в это же время происходит одно- или двухосная вытяжка пленки, структура изделия претерпевает значительные изменения.

Так, с увеличением H (см. рис. 38) за счет либо уменьшения интенсивности обдува заготовки, либо увеличения частоты вращения шнека N или T_3 растет мутность пленки из ПЭНП. Это связано с тем, что возрастает время кристаллизации полимера, происходит формирование более

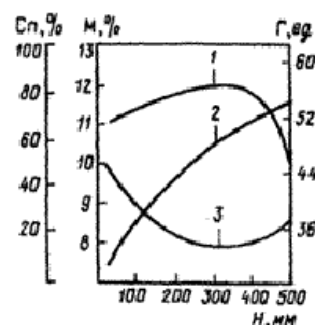


Рис. 38. Влияние высоты линии кристаллизации (H) на глянец Γ (1), мутность M (2), светопропускание Sp (3) рукавных пленок из ПЭНП

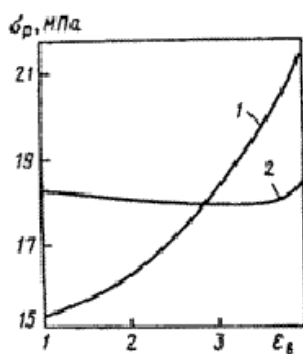


Рис. 39. Зависимость разрывной прочности σ_r от степени вытяжки ϵ_B рукавной пленки из ПЭНП: 1 – в продольном и 2 – в поперечном направлении вытяжки

крупных надмолекулярных образований, т. е. возрастают структурные неоднородности пленок. Начиная с $H = 200 \dots 300$ мм и выше глянец пленки также уменьшается.

При условии постоянства ϵ_r и ϵ_B с увеличением H прочность практически не меняется, но несколько возрастает модуль упругости, что свидетельствует о небольшом росте степени кристалличности.

Наиболее существенное влияние на прочностные свойства пленок оказывают

величины ϵ_r и ϵ_B (рис. 39). Действительно, с увеличением, например, ϵ_B благодаря возрастанию ориентации макромолекул существенно возрастает σ_r . При одновременном возрастании ϵ_r и ϵ_B прочность пленок увеличивается в обоих направлениях. С возрастанием σ_r разрывное удлинение образцов несколько уменьшается. Возрастание σ_r при раздуве или вытяжке у пленок относительно невелико, так как в расплавленном состоянии доля высокоэластической деформации мала из-за интенсивных процессов релаксации ориентируемых макромолекул.

Существенной характеристикой качества пленки является ее разнотолщинность. Универсальной зависимости влияния тех или иных параметров технологии на разнотолщинность нет, так как значительное влияние оказывает равномерность охлаждения, тип машин, качество выполнения щелевой кольцевой головки, точность регулирования зазора щели, гомогенность расплава и т. д. Однако опыт подсказывает некоторые общие закономерности.

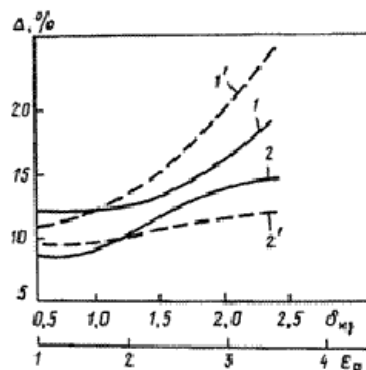


Рис. 40. Зависимость колебания средней толщины (разнотолщинности) Δ пленки из ПЭНП от толщины формующей щели $\delta_{щ}$ (1, 2) и степени раздува ϵ_r рукава (1', 2'): 1, 1' – в поперечном и 2, 2' – в продольном направлении длины

На рис. 40 показано, как меняется разнотолщинность Δ полиэтиленовых пленок в зависимости от ширины зазора в головке $\delta_{щ}$ и степени раздува рукава ϵ_r . Из этого рисунка следует:

- при очень малом или слишком большом зазоре $\delta_{щ}$ значение Δ больше, чем при оптимальном $\delta_{щ}$;
- с увеличением вытяжки пленок Δ возрастает.

Последнее связано с тем, что чем больше ϵ_r , ϵ_B расплава, тем в большей степени сказываются разнотолщинность экструдированного рукава, его температурная неоднородность: участки с меньшей толщиной или большей температурой утончаются в большей степени, чем соседние – толстые или менее нагретые.

Большое влияние на геометрическую стабильность при повышенных температурах оказывает ориентация пленок. Чем выше ориентация (и прочность), тем больше усадка пленок. Это свойство может быть полезным для специально получаемых усадочных пленок, применяемых для упаковки различных предметов.

Виды брака при производстве рукавной пленки. Как следует из предыдущего раздела, при изменении технологических параметров процесса свойства пленок могут даже выходить за рамки, оговоренные в технических условиях.

Так, причинами пониженной прочности пленок могут служить:

- недостаточно высокие значения ϵ_B и/или ϵ_r ;
- перегрев расплава полимера, приводящий к термодеструкции;

- некондиционное сырье (повышенная влажность, остатки летучих веществ и т. п.).

Повышенная разнотолщинность пленок может быть обусловлена:

- неравномерностью зазора $\delta_{\text{щ}}$ по периметру и как следствие этого – исходной разнотолщинностью рукавной заготовки; в этом случае говорят о продольной разнотолщинности;
- повышенным уровнем пульсации расплава (поперечная разнотолщинность) и/или колебаниями скорости вращения тянущих валков;
- при очень больших e_p и e_v (как следует из рис. 15) пленка может быть разнотолщинной в разной степени в зависимости от гомогенности расплава и его исходной разнотолщинности;
- нестабильностью геометрического положения раздуваемого рукава, его подвижностью относительно оси симметрии (помимо разнотолщинности образуются складки при намотке).

Оптические дефекты типа «гелики», «рыбий глаз» возникают по нескольким причинам:

- из-за попадания непроплавленных порций полимера в головку;
- из-за слишком большого количества фракций полимера с большой молекулярной массой;
- по причине значительного эластического разбухания расплава появляются искажения поверхности пленки в виде «дымчатости»;
- из-за плохой гомогенизации расплава во II и III зонах экструдера и на сетках. Грубые дефекты в виде пузырей или сплошных отверстий возникают в пленках из-за большого содержания влаги в исходном сырье.

Наиболее частым видом брака является образование искривленных складок рукава в поперечном направлении. Пленка, попадая в контакт с поверхностью складывающихся щек, должна иметь минимальное трение по их поверхности, и угол их расхождения должен быть таким, чтобы пути по боковым и центральным линиям были равны. Если трение велико и велика разность между длинами этих путей, то по мере складывания рукава на поверхности будут образовываться складки. Пленка не будет гладкой. Для устранения этого дефекта рекомендуется обеспечивать по возможности минимальный угол расхождения щек. Однако уменьшение угла неизбежно вызовет увеличение эффективной длины контакта поверхности щек с пленкой. С увеличением эффективной длины щек растет поверхность соприкосновения

их с пленкой, увеличивается сила трения, и посередине рукава также образуются складки. Для устранения этого необходимо либо уменьшить длину щек, либо применить специальную распорно-разглаживающую вилку, находящуюся внутри рукава на уровне складывания пленки.

Если в процессе пуска производства происходит «спайка» сложенного рукава и полотна плохо разделяются, то причина этого явления заключена в слишком высокой температуре пленки в момент ее попадания в зазор тянущих валков.

Изготовление плоских пленок и листов

Технология изготовления плоских пленок и листов из термопластов заключается в непрерывной экструзии расплава полимера через широкую плоскую щель формующей головки с последующим охлаждением плоского полотна либо на поверхности вращающихся валов, либо в охлаждающей ванне. Между пленками и листами четкой границы нет. Принято считать, что заготовка толщиной менее 0,5...1 мм – пленка, выше 0,5...1 мм – лист. Различия процессов получения, пленок и листов начинаются к моменту охлаждения получаемой экструзионной заготовки.

Технологическая схема производства. Получение плоских пленок осуществляют подачей расплава плоского экструдата либо на поверхность охлаждающего барабана либо в холодную проточную воду. Толстые пленки и листы производят в основном первым способом. Известно, что плоские листы и пленки могут быть получены и на каландрах. Однако экструзионный способ подготовки листового или пленочного расплава имеет ряд несомненных преимуществ:

- большую производительность;
- лучшее качество листа или пленки за счет меньшей термоокислительной деструкции;
- меньшую трудоемкость и большую безвредность процесса, и т. д.

Сочетание процесса подготовки экструдата – заготовки на экструдере с калибровкой и охлаждением его на каландре дает несомненное преимущество по всем перечисленным выше позициям перед чисто каландровым способом получения.

Для получения тонких аморфных пленок из кристаллизующихся полимеров применяют охлаждение экструдата в холодной воде различной температуры. Основной схемой является экструзионная машина, оснащенная плоскощелевой головкой. Продавливаемый расплав попадает в воду

охлаждающей ванны. Расстояние, которое проходит экструдат от головки до уровня воды, колеблется в пределах 5...15 мм. Далее охлаждаемая пленка проходит в воде и через направляющий валок тянущими роликами подается под боковые ножи для обрезки кромок; другой парой тянущих роликов пленка подается на намотку в рулон.

Листы получают (рис. 41) с помощью двух основных агрегатов: экструдера 1 с плоскощелевой головкой 2 и валкового агрегата 3, 4 типа

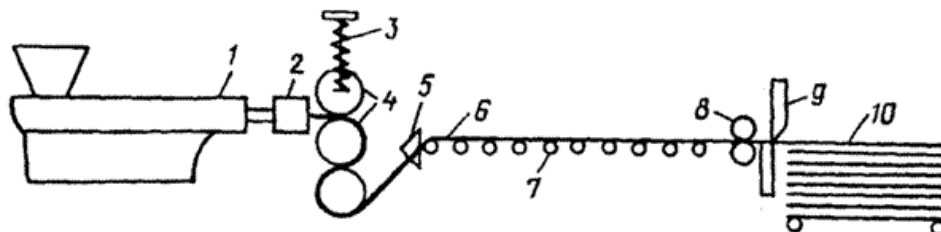


Рис. 41. Технологическая схема агрегата для получения листов:

- 1 – экструдер; 2 – листовальная головка; 3 – механизм для регулирования зазора между валками;
 4 – гладильно-калибровочные валки каландра; 5 – ножи для обрезки кромок; 6 – лист;
 7 – рольганг; 8 – тянущее устройство; 9 – гильотинный нож; 10 – штабель листов

каландра (трех- или четырехвалкового). Экструзионная заготовка – полуфабрикат, проходя через фиксированный зазор, калибруется по толщине и полируется по двум поверхностям валками каландра. В горячем состоянии у листа обрезаются кромки двумя ножами 5. Теплый лист 6 далее поступает на рольганг 7, где происходит его окончательное охлаждение. Движение листа после каландра осуществляется тянущим устройством 8, после которого он обрубается по ширине ножом типа гильотины 9. Листы нужной длины складываются на транспортную тележку 10.

Основное оборудование, применяемое для получения плоских пленок-экструдеры с типичным отношением $L/D = 25...35$, а листов – $10...25$. Причина применения длинношнековых экструдеров та же, что и для рукавных пленок: уменьшение пульсации расплава. Короткошнековые экструдеры более дешевы, и для получения листа-заготовки допускается определенное колебание ΔQ . Последнее незначительно влияет на качество готовых листов, так как после экструдера заготовка проходит окончательное калибрование по толщине в регулируемых зазорах между валками каландра.

Формующие головки, используемые для получения листов и пленок, имеют широкую щель ($w = 1600$ мм, иногда и больше). Различаются они по конструкции, связанной с выбором направления течения расплава. Используют Т-образные, аксиальные и прямоточные головки. Основным требованием к головкам является создание потоков растекающегося расплава с постоянной

объемной скоростью выхода из формующей щели головки. В таких головках не должно быть мертвых зон. Схема листовальной головки типа «рыбий хвост» показана ранее на рис. 31. Из этого рисунка видно, что цилиндрический поток расплава размером D должен принять форму листа сечением прямоугольника размерами w и $d_{щ}$, где $w \gg \delta_{щ}$. Путь $l_1 > l_0$, что может вызвать большие потери давления расплава на пути l_1 , чем на пути l_0 . Поэтому скорость выхода экструдата по линии l_1 может быть меньше, чем по линии l_0 (особенно для широких листов, пленок при большой w).

Для выравнивания этих скоростей применяют различные механические и редко- технологические способы. Первый способ – уменьшить сечение каналов центральной (по l_0) части головки регулировочными болтами; применить накопители расплава в полостях головки, буферные каналы и т. п. Второй способ – несколько уменьшить температуру поверхности центральной части головки, особенно вблизи формования листа (по l_0). Предпочтение отдается первому способу.

Для получения экструдата с большей устойчивостью, постоянством скорости выхода из щели, релаксации напряжений расплава необходимо применять длинноканальные головки, т. е. с отношением $l_{ф}/d_{щ} > 30...50$. При этом пульсация расплава сводится до минимума. Это особенно важно для получения равнотолщинных заготовок – экструдатов.

Поверхность приемных устройств должна быть отполирована до зеркального блеска. Если необходимо получать изделия с рифленой или матированной поверхностью, то поверхность приемного устройства также должна иметь соответствующий профиль. Приемные охлаждаемые валки должны иметь равномерные температурные поля по всей поверхности. При медленном охлаждении на воздухе путь пленки или листа должен соответствовать условиям теплоотдачи и скорости их движения. Каландр – трех- или четырехвалковый с индивидуальным приводом каждого валка, желателен с Z-образным расположением валков. Рольганг – агрегат с многими валками, вращающимися свободно, или с индивидуальным приводом.

Технологические режимы получения листов и плоских пленок. Основные технологические режимы экструзии плоских пленок те же, что и для рукавных. Специфика процесса состоит в последующих стадиях – охлаждение и образование соответствующей надмолекулярной структуры.

При получении пленок с аморфизированной структурой применяется охлаждение расплава в ледяной воде или на поверхности холодного барабана. При получении толстых пленок поверхность барабана может иметь большую

температуру либо даже дополнительный прогрев. Это необходимо для снижения остаточных напряжений, возникающих при резком охлаждении расплава. Окончательное охлаждение толстых пленок происходит на воздухе на пути их следования от приемного валкового оборудования до намоточного устройства.

Расстояние между поверхностью головки и поверхностью приемного барабана или зеркала воды должно быть минимальным для предотвращения самопроизвольного растяжения пленок и сужения расплавленной ленты.

Толщину Пленок можно менять изменением $\delta_{\text{шц}}$ при соответствующем изменении частоты вращения шнека либо увеличением скорости вращения приемного барабана. В последнем случае пленка или лист утоняется. Для пленок из ПЭ температура воды в охлаждающей ванне составляет 50...80 °С. Такова же и температура поверхности валков при получении другим способом.

Специфика получения толстых пленок и листов по схеме рис. 41 состоит в следующем.

- Для предотвращения провисания листа-экструдата между головкой и приемными валками каландра необходимо иметь расплав большей вязкости, чем это нужно для пленок. Увеличение вязкости достигается либо выбором полимера с меньшим ПТР, либо снижением на 2...5 °С температуры формующей части головки по сравнению с температурой при получении пленок.
- Линейные скорости листа на всем протяжении движения экструдата до резки должны быть синхронизированы. Это связано с тем, что при калибровке происходит утонение листа и некоторое увеличение длины его, а при охлаждении на рольганге – значительное уменьшение длины. С учетом усадки 3...4 % скорость тянущих устройств должна быть меньше скорости выхода листа с последнего валка каландра.
- Лимитирующей стадией процесса являются время и режим охлаждения листа на рольганге.
- При производстве толстых пленок и листов нельзя пренебрегать величиной разбухания расплава при выходе из головки. Величина разбухания расплава (около 10...12 %) тем выше, чем больше его вязкость, чем толще заготовка, и зависит от конструкции головки.

Режимы калибровки и полировки. Верхний и (под ним) нижний валок каландра являются калибрующими, т. е. разнотолщинная эструзионная листовая заготовка, проходя в строго фиксированный зазор между валками, выходит из него, имея одинаковую толщину. Температура поверхности

верхнего валка при переработке ПЭНП 60...65 °С, ПЭВП 80...90 °С. Средний валок имеет соответственно температуры 80...85 и 80...100 °С, а нижний – 60...65 и 80...90 °С. Средний и нижний валки полируют поверхность листа. Для дополнительной полировки может применяться специальное устройство. Для усиления эффекта полирования нижний валок имеет несколько большую (на 10...15 %) скорость вращения, чем средний.

Окончательное охлаждение листа происходит на рольганге. В зависимости от толщины листа длина рольганга колеблется от 3 до 15 м. На рольганге наряду с охлаждением происходит и усадка листа по длине. Для листов и пленок этот эффект нежелателен, так как затрудняет дальнейшую их переработку в изделие, например методом вакуумного формования.

Скорость движения листа, определяющая производительность агрегата, зависит от скорости охлаждения первого, т. е. в основном от его толщины. Так, для пленки толщиной 0,3...0,7 мм скорость выхода 15 м/мин, для листа толщиной 2...3 мм скорость выхода 1,8...1,5 м/мин.

Влияние режимов переработки на свойства плоских пленок и листов. С увеличением интенсивности охлаждения пленки приобретают

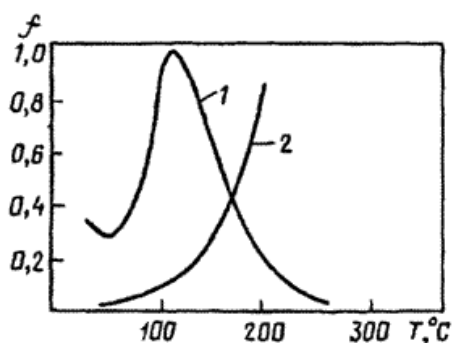


Рис. 42. Зависимость коэффициента трения f пластмасса-сталь от температуры: 1 – полиэтилен; 2 – поливинилхлорид

мелкокристаллическую структуру, прозрачность их увеличивается, и наоборот – с ухудшением охлаждения повышается мутность, светорассеяние пленок ПЭ составляет 35...40 %, снижается их относительное удлинение при разрыве, увеличивается модуль упругости.

Гладкость, шероховатость поверхности листов в большой мере зависят от прилипания полуфабриката к поверхности, т. е. от коэффициента трения валков по листу. На рис. 42 показано, как влияет температура валков на коэффициент трения листов. При температурах, близких к $T_{\text{пл}}$, отдельные участки поверхности листа начинают прилипать к вращающейся поверхности валков, и некоторые из них вырываются из массы. Поверхность таких участков становится шероховатой.

С другой стороны, при резком охлаждении листа, например между нижним и средним валками, ухудшается полировка (глянец поверхности), так как имеющиеся небольшие выступы поверхности не могут быть разглажены.

При неравномерном по ширине охлаждении из-за релаксации остаточных напряжений может происходить искривление листа: его края заворачиваются внутрь. Это происходит из-за более быстрого охлаждения краев, чем середины листа.

С увеличением степени вытяжки листа при калибровке происходит нежелательное увеличение ориентации цепей в продольном направлении. При этом прочность возрастает в пределах 10...20 %, но и усадка в продольном направлении увеличивается в 2...4 раза и может достигать 6...10 %.

Виды брака при производстве плоских пленок и листов. Главные виды брака при производстве пленок и листов могут обуславливаться грубым нарушением технологического регламента процесса и чисто механическими неисправностями оборудования.

- Глубокие продольные полосы, грубая поверхность пленок и листов могут быть обусловлены:
 - повреждениями поверхности формирующей щели;
 - образованиями большого количества подгоревшего материала на щели;
 - повреждениями поверхности валков каландра, охлаждающего барабана.
- Поры раковины, выпуклости образуются вследствие:
 - повышенного содержания влаги;
 - избытка легколетучих примесей.
- Большая усадка, анизотропия механических свойств обусловлены:
 - повышенной фильерной вытяжкой, вытяжкой на каландре;
 - слишком быстрым охлаждением на рольганге и вследствие этого фиксацией остаточных напряжений.
- Разнотолщинность пленок и листов образуется из-за:
 - существенной пульсации расплава;
 - большой разнотолщинности экструдированной заготовки.

Повышенная хрупкость толстых пленок из кристаллизующихся полимеров может возникать по следующей причине: на стороне пленки, которая примыкает к поверхности барабана, фиксируется аморфная структура полимера. Внешняя сторона охлаждается наружным воздухом значительно большее время до той же температуры и полимер кристаллизуется в различной степени. Пленка приобретает структурную неоднородность по толщине, из-за чего дальнейшая переработка такой пленки затрудняется.

Лекция 7

Изготовление труб, шлангов, профилей

Технологическая схема производства. Процесс получения гладких, перфорированных, армированных, гофрированных труб, шлангов, изоляции кабелей и профилей имеет множество общих стадий технологической схемы. Основными и общими элементами схемы являются:

- формование исходной заготовки методом экструзии расплава через головку соответствующего профиля;
- калибровка (для изделия с большой размерной точностью);
- одно- и двухстадийное охлаждение готового изделия;
- соответствующее профилю тянущее устройство.

Наиболее ответственным видом изделий такого рода являются трубы так как они предназначены для работы под давлением, под осевым нагруженным; кроме того, геометрические размеры труб должны довольно точно соответствовать техническим требованиям.

Трубы по большей части изготавливают из ПЭ (70 %) и из ПВХ (30 %) как жесткого, так и пластифицированного. Наиболее простая схема получения гладких труб среднего диаметра показана на рис. 43. Гранулы полимера пневмозагрузчиком направляются в бункер и далее в экструдер 7. Расплав продавливается в прямоточную кольцевую головку 2, к которой примыкает теплоизолирующая кольцевая втулка 3. К головке через втулку соосно с дорном головки крепится калибрующее устройство 4, где и происходит деформирование экструзионной заготовки до необходимых размеров либо по внутреннему, либо по внешнему диаметру. Здесь же труба частично охлаждается и приобретает достаточную формоустойчивость и прочность. Частично охлажденная и калиброванная труба далее поступает в ванну 5, где окончательно охлаждается проточной водой, после чего проходит счетно-маркирующее устройство. Все движение экструдата и трубы после головки осуществляется тянущим устройством 6, захватывающие элементы которого соответствуют профилю гладкой или гофрированной трубы. После тянущего устройства трубы большого диаметра и толстые профили режутся циркулярной пилой 7 или рубятся, а трубы диаметра меньшего, чем 50 мм, и шланги наматываются на барабан. Готовые изделия складывают на тележку 8 или заполненный барабан и транспортируют на склад.

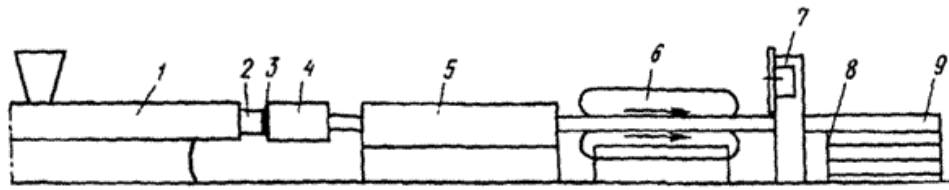


Рис. 43. Технологическая схема агрегата для получения труб:
 1 – экструдер; 2 – прямоточная кольцевая (трубная) головка; 3 – термоизоляционное кольцо;
 4 – калибрующе-охлаждающее устройство; 5 – ванна с водой; 6 – тянущее устройство; 7 – нож
 (либо барабан для намотки); 8 – приемное устройство; 9 – труба

Выбранная схема производства труб рентабельна для получения изделий наружным диаметром D_H не выше 400 мм и толщиной стенки не более 30 мм. Такое ограничение связано с ассортиментом выпускаемых экструдеров. Чем больше диаметр шнека, тем больше возможность выпуска труб большого диаметра. Трубы большого диаметра изготавливают иными способами: методами центробежного литья, намоткой лент из полимера на дорн с последующей сваркой или склейкой слоев, спеканием порошка и др.

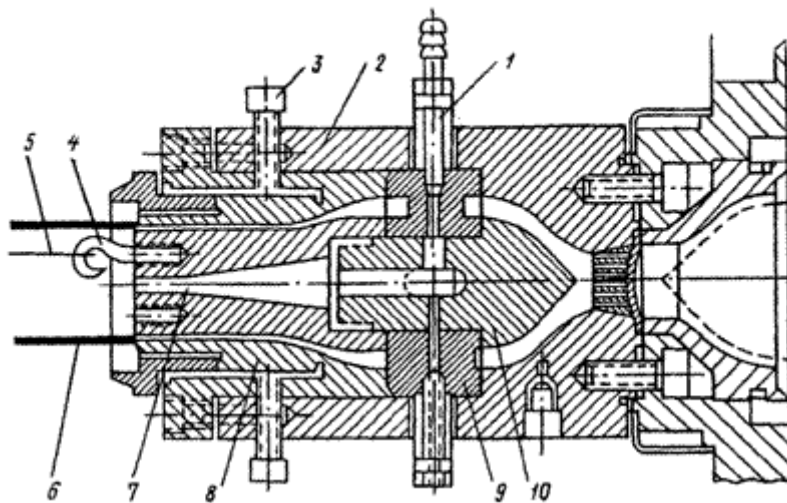


Рис. 44. Прямоточная кольцевая головка для изготовления труб и шлангов:
 1 – штуцер для подвода сжатого воздуха; 2 – корпус; 3 – регулировочные винты; 4 – крепежное устройство; 5 – трос для удержания скользящих пробок в трубе (в калибрующем устройстве); 6 – трубная заготовка; 7 – канал для поступления в трубу сжатого воздуха; 8 – матрица; 9 – дорнодержатель; 10 – дорн

Основное оборудование. Для изделий, которые получают с использованием в схеме калибрующих устройств, применяют экструзионные установки с $L/D = 20...25$, т. е. короткошнековые агрегаты. Это связано с тем, что некоторая доля пульсации расплава не будет влиять на ухудшение качества изделий, так как калибровка полуфабриката устранит этот дефект.

Формующие головки. Для формования труб, шлангов, профилей используют формующие головки различных конструкций. Для производства

труб (гладких, гофрированных, перфорированных) и шлангов применяют кольцевую прямоточную головку (рис. 44). Толщину стенки экструзионной трубчатой заготовки регулируют вращением нескольких регулировочных винтов 3. Прямоточная часть головки довольно протяженная и соответствует $l_{\text{ф}}/\delta_{\text{ш}} = 5 \dots 20$. Если калибрующую насадку не применяют, то это отношение увеличивается до 20-40 для получения экструдата с большей точностью размеров. Давление расплава в головке находится в пределах 15-20 МПа (реже 30 МПа), к дорну 10 крепится трос 5 или цепь, которая удерживает уплотнительные пробки, скользящие по внутренней поверхности трубы. В свою очередь пробки нужны для создания внутреннего давления в трубной заготовке для ее калибровки по наружному диаметру. При калибровке по внутреннему диаметру пробки не применяют.

Основная специфика экструзионных установок для кабельной изоляции и покрытий проводов связана с особенностью конструкции формующих головок (рис. 45). Обязательной деталью такой головки является вкладыш 2, направляющий движение кабеля или провода. Основные схемы кабельных головок напорного и трубного типов представлены на рис. 45. В головке напорного типа основная функция направляющего вкладыша – предотвращение противотока расплава.

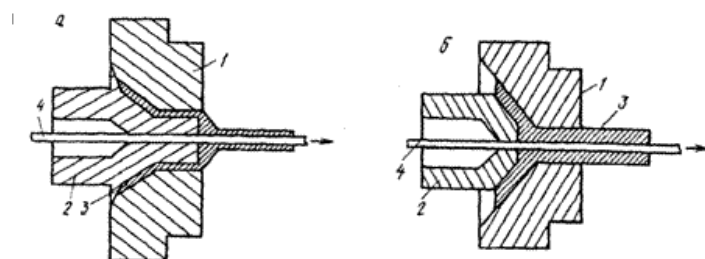


Рис. 45. Кабельная головка напорного (а) и трубного (б) типов:

1 – корпус головки; 2 – вкладыш; 3 – расплав полимера;
4 – жила, кабеля

Вкладыш 2 мало влияет на центровку провода 4 в наносимой полимерной оболочке. В головке трубного типа вкладыш приближен к выходному отверстию головки. Он хорошо центрирует провод, но плохо использует давление расплава для опрессовки экструдата.

Для получения изделий сложного профиля применяют головки, имеющие большое сопротивление движению расплава полимера. Производительность таких установок вследствие этого невелика. Основная трудность процесса – выравнивание объемной скорости различных потоков расплава в головке по всему сечению профиля. Для этого применяют специальные насадки: дроссельные или перфорированные шайбы и т.п. Схема распределения скоростей в потоке расплава при прохождении перфорированной шайбы 2 показана на рис. 46. Расплав, проходя перфорированную шайбу, вначале по

краям движется быстрее, чем в середине (а). Затем по мере продвижения в ней формируется фронт течения, при котором скорость в середине потока может даже превышать скорость по периферии экструдата (б). Однако это

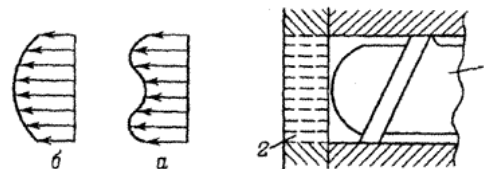


Рис. 46. Распределение скоростей в потоке расплава при прохождении перфорированной шайбы: 1 – конец шнека; 2 – перфорированная шайба; а, б – эпюры скоростей расплава

небольшое различие в скоростях значительно меньше, чем при использовании, например, дросселя или других выравнивающих потоки приспособлений.

Перфорированные шайбы необходимо использовать при производстве изделий большого, сложного сечения, а при экструзии изделий с малым сечением простой геометрии их можно и не применять.

При получении изделий несимметричного сечения необходимо стремиться к тому, чтобы центр тяжести площади профиля несильно отличался от оси шнека экструдера.

Калибрующее устройство. При производстве труб и шлангов применяют два вида калибровки: по наружному и по внутреннему диаметру трубы или шланга. Для калибровки профилей используют вакуумные насадки или охлаждаемые водой профильные насадки.

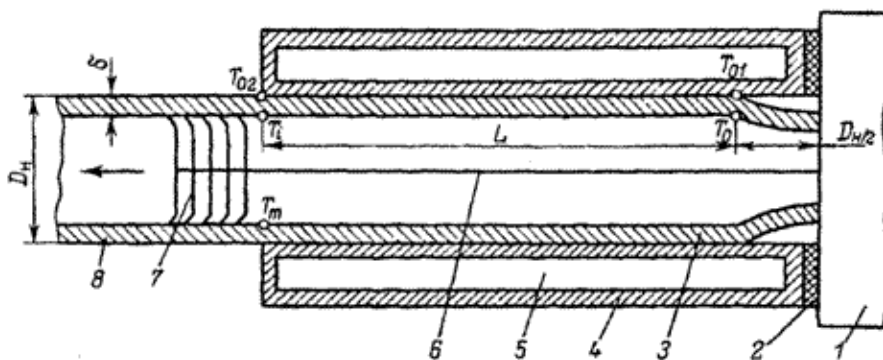


Рис. 47. Схема калибрующего устройства с применением внутреннего давления (калибровка трубы по наружному диаметру):

1 – трубная головка экструдера; 2 – термоизоляционное кольцо; 3 – экструзионная трубная заготовка; 4 – калибрующая пустотелая труба; 5 – водяная рубашка; 6 – трос; 7 – скользящие пробки; 8 – калиброванная труба.

D_H – наружный диаметр трубы; δ – толщина стенки трубы; L – длина охлаждающей зоны; T_0 и T_i – температуры на входе в насадку и на внутренней поверхности трубы; T_m – средняя температура стенки трубы на выходе из насадки; T_{01} и T_{02} – температуры внутренней поверхности насадки в начале и конце контакта с трубой

На рис. 47 показана схема калибровки наружного диаметра трубы. Это трубная рубашка (4, 5), в которую через штуцер подается холодная вода. Внутренняя поверхность насадки хромированная и полированная. Эта насадка прикрепляется к головке через термоизоляционное кольцо 2. В трубу

нагнетается сжатый воздух через каналы в дорне головки (1, 7 на рис. 44). Чтобы поддерживать высокое давление воздуха внутри трубы-заготовки, в ней помещают несколько скользящих пробок (7 на рис. 47) с резиновыми манжетами. Пробки крепятся тросом б к дорну головки.

Для калибровки трубы по внутреннему диаметру применяют перфорированную насадку, охлаждаемую водой и соединенную с линией разреженного воздуха. Насадка, помещенная внутрь трубы, разделена на три зоны. В первую подается охлаждающая вода, во вторую подводится вакуум, где и происходит калибровка. В этой зоне калибровочная насадка перфорирована. В третьей зоне происходит охлаждение калиброванной трубы. Передняя часть насадки расточена на конус. Насадка находится внутри трубной заготовки, которая обтекает ее, надеваясь как чулок. Внутренней калибровкой можно получать трубы квадратного, треугольного, овального и других сечений.

Охлаждающее устройство. Калиброванные изделия охлаждают в ванне с водой или оросителями. Для увеличения интенсивности охлаждения могут применяться оросители воды внутри трубы, но это значительно усложняет установку. По торцам ванны имеются отверстия для входа и выхода трубы. Эти отверстия имеют резиновые манжеты, плотно прилегающие к скользящей поверхности движущейся трубы. Манжеты не пропускают воду наружу из ванны. Внутри ванны помещаются ролики, которые поддерживают трубу.

Тянущее устройство. В соответствии с профилем изделия применяют роликовые, гусеничные, комбинированные устройства с механическим, гидравлическим и пневматическим зажимом изделия, элементы тянущего устройства обрешены для лучшего сцепления с поверхностью изделия. Для намотки тонких труб, кабелей используют тяговые барабаны диаметром 400...2500 мм. Чем тоньше кабель, тем меньшего диаметра применяется барабан.

Разрезающее устройство. Для разрезания труб, профилей используют дисковую пилу маятникового типа. Пила в процессе резания перемещается вместе с трубой и после ее разрезания возвращается в исходное положение. Технологический режим процесса. При выборе технологии производства труб необходимо знать наружный D_H , внутренний D_B , диаметры и толщину трубы δ , для профилей – ширину, высоту; а для кабелей – D_H и δ или толщину слоя изоляции. Технологические параметры экструзии труб существенно не отличаются от параметров при производстве листов, пленок. Основное отличие в том, что материал для изготовления труб имеет большую молекулярную

массу (меньший ПТР). Это связано с более жесткими эксплуатационными условиями для труб, работающих под давлением.

Температура по зонам цилиндра (для ПЭНП/для ПЭВП) от I к IV: 115/140; 120/160; 130/170; (135...140)/190°С; по трем зонам головки: (130...140)/210; (130...140)/220; (130...150)/220° С.

Избыточное давление калибрующего воздуха (МПа) – (0,08...0,1)/(0,1...0,12). Давление расплава в головке до 30 МПа.

С учетом разбухания расплава площадь поперечного сечения трубы S должна быть на 10...15 % больше площади формующего зазора головки. После калибровки диаметр трубы, равный диаметру насадки ($D_{\text{НАС}}$), увеличивается на 10...25 %; при этом толщина стенки уменьшается, т. е. $D_{\text{НАС}} > D_{\text{М}}$ мундштука или наружного диаметра кольцевого зазора формующей части головки.

После выхода из насадки номинальный наружный диаметр трубы $D_{\text{НОМ}}$ будет несколько меньше внутреннего диаметра насадки ($D_{\text{НАС}}$) из-за небольшой термической усадки (v_p):

$$D_{\text{НАС}} > \frac{D_{\text{НОМ}}}{1 - v_p}.$$

После окончательного охлаждения в ванне ином трубы уменьшается еще на 3...5 %.

Длина охлаждающей части насадки (L на рис. 47) имеет очень важное значение для всего процесса по нескольким причинам:

- следует избегать быстрого охлаждения трубы-экструдата, чтобы свести к минимуму неравномерность усадки и предупредить образование пустот и дефектов в стенке трубы, а также уменьшить уровень остаточных напряжений;
- длина насадки зависит от размеров, свойств полимера, температуры расплава на выходе из головки и скорости выхода экструдата;
- длина насадки должна быть достаточна (при всех прочих условиях экструзии и т. п.) для охлаждения трубы к моменту фиксации ее геометрических размеров и иметь достаточную формоустойчивость при попадании в агрегаты окончательного охлаждения;
- повышенная длина насадки ведет к увеличению силы трения между ее поверхностью и неподвижной поверхностью насадки, т. е. к увеличению усилия отвода трубы, а в крайнем случае - к необратимому деформированию трубы в насадке.

Наибольшее влияние на свойства труб, профилей, шлангов оказывает такая стадия технологической схемы производства, как калибрование с одновременным частичным охлаждением.

Выходящий из формующей щели экструдат при калибровании деформируется, и одновременно происходит фиксация структуры полимера, примыкающего к холодной поверхности калибрующего устройства. Наиболее ответственным видом изделия являются трубы, на примере которых и рассматриваются основные свойства, определяемые изменением параметров калибровки.

Степень деформации экструдата при калибровке. При калибровке труб по внешнему или внутреннему диаметру заготовка деформируется при радиальном растяжении. В зависимости от увеличения диаметра заготовки замораживаются остаточные напряжения ориентированных цепей либо на внешней, либо на внутренней поверхности.

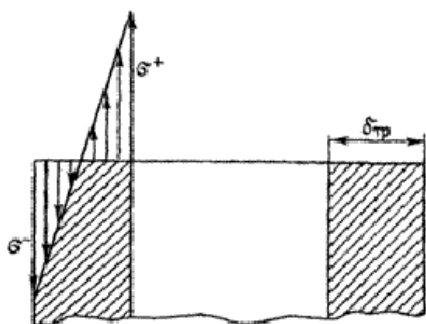


Рис. 48. Эпюры распределения остаточных напряжений σ по толщине $\delta_{тр}$ трубы, полученной при калибровке по внешнему диаметру; σ^+ – растягивающие, σ^- – сжимающие напряжения

зависит от качества заготовки: чем больше разнотолщинность, колебания внешнего или внутреннего диаметра, тем в большей степени необходимо деформировать заготовку при калибровке. Оптимальная степень относительной

Если раздув велик, то замороженная ориентация цепей проявится при эксплуатации труб при повышенных температурах: труба необратимо деформируется. То же самое, но в продольном направлении происходит при значительной вытяжке расплава тянущим устройством. Таким образом, при калибровке необходимо стремиться как можно меньше деформировать заготовку в радиальном и осевом направлениях. Последнее деформации в радиальном направлении для труб- 10...20 %.

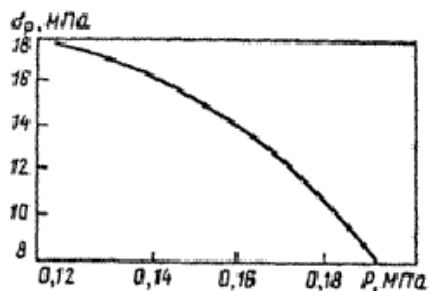


Рис. 49. Зависимость разрушающего напряжения $\sigma_{р}$ от избыточного давления воздуха P при калибровании трубы по схеме, приведенной на рис. 47

Скорость охлаждения заготовки при калибровке. Быстрое охлаждение трубы приводит к созданию значительных напряжений сжатия. На рис. 48 показаны эпюры распределения напряжений по

толщине трубы, калиброванной по внешнему диаметру. Как видно из рисунка, наружные слои сжаты, а внутренние растянуты. Эти так называемые остаточные, замороженные напряжения отрицательно проявляются иногда при кратковременных испытаниях, но чаще – в эксплуатации: изделия с большими остаточными напряжениями имеют значительно меньшую долговечность. На рис. 49 представлено изменение σ_r от давления деформирующего воздуха P при калибровке трубы. При увеличении P расстояние $D_H/2$ (см. рис. 47) уменьшается, скорость деформирования экструдата увеличивается и, следовательно, увеличивается интенсивность охлаждения поверхности полуфабриката, т. е. величина P косвенно указывает на возрастание остаточных напряжений. Чем они выше, тем меньше σ_r (см. рис. 49). Уровень напряжений оказывает существенное влияние на показатели условных испытаний: герметичность, прочность при внутреннем гидростатическом нагружении, тепловую усадку, допустимое напряжение при длительном нагружении, а также на долговечность при различных температурах испытаний. С повышением остаточных напряжений долговечность изделий резко снижается.

Параметры экструзии изделий. С увеличением температуры экструдата условия для релаксации напряжений улучшаются, однако перепад температур между поверхностью трубы и калибровочного устройства также растет. Чем выше перепад температур, тем больше вероятность создания остаточных напряжений. Если при этом увеличить и температуру поверхности калибрующей насадки, то произойдет наиболее полная релаксация внутренних напряжений. Долговечность изделий увеличивается. Однако в этом случае необходимо увеличить длину калибрующей насадки. Виды брака при производстве труб. Шероховатая наружная или внутренняя поверхность труб получается:

- при наличии в материале повышенного содержания влаги;
- при загрязнении поверхности формующей части головки;
- в случае низкой температуры расплава.

Последнее происходит из-за неустойчивого течения расплава (эластическая турбулентность). Поскольку температура мала, то при калибровании крупные выступы на поверхности трубной заготовки не смогут полностью деформироваться (разгладиться). Поверхность трубы, которая не калибруется, сохранит или даже усилит тот уровень шероховатости, который получился при экструзии заготовки.

Несоответствие геометрических размеров изделия чертежам на него может происходить из-за неполадок в оборудовании:

- разнотолщинность – из-за неотрегулированного формующего зазора щели;
- овальность – из-за смещения дорна относительно оси симметрии дорн-мундштук или из-за овальности калибрующей насадки, и т. п.

Продольные трещины, как непосредственно видимые после изготовления, так и возникающие при специальных контрольных испытаниях труб, образуются из-за плохой свариваемости потоков расплава полимера при его рассечении дорнодержателем. Свариваемость улучшается, если увеличить взаимодиффузию сегментов поверхности отдельных потоков расплава. Последнее достигается увеличением температуры расплава, а также повышением давления.

Концентрические складки, кольца по длине трубы образуются:

- из-за большой пульсации расплава полимера при экструзии;
- из-за неравномерного по времени охлаждения;
- из-за неравномерной скорости отвода трубы тянущим устройством.

Низкий уровень механических свойств, долговечности при эксплуатации обусловлен наличием высоких остаточных напряжений. Необходимо изменить температуру, скорость выхода экструдата и температурно-временные условия предварительного охлаждения трубной заготовки так, чтобы произошла максимальная релаксация напряжений.

Повышенная усадка при тепловых испытаниях изделий связана с большим уровнем ориентации цепей полимера либо в осевом, либо в радиальном направлении. Это негативное явление устраняется за счет уменьшения степени радиальной и осевой вытяжки труб на стадии калибрования, а также наиболее полной релаксации напряжений.

Изготовление других видов изделий

Многослойные пленки и листы. Под этим названием получают композиты, состоящие из двух или более слоев пленок из разнородных полимеров, причем эти слои образуют практически неразделимый материал. В таких пленках сочетаются свойства различных составляющих полимеров: сочетание высоких механических свойств одного слоя с повышенной эластичностью другого, повышенной химической стойкостью третьего и т. д.

Имеются три основных способа производства многослойных пленок: соединение слоев перед экструзионной головкой, в самой головке, после выхода из головки. Наиболее распространены последние два способа. Эти способы носят название соэкструзии.

Принцип соэкструзии основан на том, что каждый полимерный расплав подготавливается на своем экструдере, а далее они соединяются в общей головке, где и формируется изделие, состоящее из слоев разных полимеров. Такой способ называется «два (или несколько) экструдера – одна головка».

Другой способ, «два (или более) экструдера – две (более) головки», предусматривает соединение слоев после выхода заготовок из головок на валковом оборудовании. Так, полимер № 1, выходя из своей головки, принимается на горячий валок, передается на последующие и на последнем на него наносится экструзионная заготовка полимера № 2. Поскольку оба полимерных слоя горячие, то происходит прочное соединение по границе раздела слоев.

При получении многослойных изделий необходимо стремиться к тому, чтобы вязкость расплавов была одинакова или несильно различалась. Температура расплава любого составляющего не должна превышать температуру деструкции любого из остальных.

Формующие головки для производства многослойных изделий методом соэкструзии должны изготавливаться с очень большой точностью. Дублированные и комбинированные изделия. Если в состав многослойного пленочного изделия помимо полимеров входят и другие материалы (металлическая фольга, ткань, бумага и т. п.), то такие изделия называют комбинированными; если они состоят из двух слоев, то называются дублированными. Такие изделия получают следующим образом.

Экструдированный расплав полимера наносится в виде пленки на движущуюся подложку, например на ленты бумаги, ткани, алюминиевой фольги или готовую пленку из другого полимера. Для обеспечения хорошего контакта слоев в момент нанесения полимера на подложку вновь сформированный комбинированный ленточный материал пропускается между дублирующими валками, например, каландра и далее постепенно охлаждается. Хорошая адгезия слоев достигается при большой эффективной поверхности контакта.

Особым вариантом дублирования является металлизирование поверхности полимерных изделий.

Пористые (газонаполненные) изделия получают экструзией газонаполненных материалов. В зависимости от природы, количества парообразователя и технологических режимов экструзии изделия могут получаться с различным количеством открытых, сообщающихся и закрытых пор, иметь различную плотность. Сырьем служат полимерные гранулы с

газообразующими веществами, которые при температуре плавления полимера разлагаются с выделением газа. Режимы экструзии нужно подбирать так, чтобы вначале плавился полимер, а после этого уже происходило разложение газообразователя. Давление газа должно быть меньше давления расплава перед входом его в формующую головку. В полимерную композицию входят также вещества, активирующие процесс разложения газообразователя (стеараты свинца, цинка); ПАВ, способствующие хорошему диспергированию компонентов; зародыши газообразования (тальк), обеспечивающие получение мелкоячеистой структуры; различные пигменты и красители.

Существует также другой способ получения газонаполненных экструзионных изделий. Это способ насыщения расплава полимера (ПС) инертным газом, подаваемым под высоким давлением (20...40 МПа) через каналы цилиндра. Вспенивание полимерного расплава происходит сразу после выхода его из формующей головки.

Рукавная сетка с различными углами переплетения формируется при применении оснастки типа угловой кольцевой головки для получения рукавных пленок. Конструктивная особенность головки состоит в том, что между дорном и матрицей нет щелевого зазора, а на поверхности дорна и матрицы имеются углубления по периметру в виде каналов. Если дорн и матрица не вращаются, то через каналы их при работе экструдера выходят параллельные прутки, не соединенные между собой. При встречном вращении дорна и матрицы прутки начинают пересекаться, спаиваться и образуют переплетение. Возникает цилиндрическая сетка, узлы которой формируются в местах контакта струй, выходящих из вращающихся элементов оснастки.

Армированные шланги получают на специальных трубных головках экструдера. Головка имеет узел укладки входящих в нее волокон на расплавленный экструдат. Вращаясь с определенной скоростью в различных направлениях, армирующие волокна образуют определенный рисунок переплетения с регулируемым углом наклона волокна к оси шланга. В качестве армирующих материалов используют текстильные и стеклянные волокна, термостойкие ориентированные полимерные волокна и др.

Изготовление изделий с использованием многошнековых экструдеров

Экструзионные машины с числом шнеков более одного подразделяются на два типа: с последовательным или параллельным расположением шнеков. Последние могут быть с незацепляющимися или зацепляющимися шнеками,

одинаковой или различной длины. Для машин с незацепляющимися шнеками последние могут иметь также и различные диаметры; цилиндры и шнеки изготавливаются как с равными по длине диаметрами, так и конусными.

В зависимости от требований к качеству смешения компонентов и их природы винтовая нарезка шнеков может прерываться и в этих местах иметь на валу специальные насадки либо отрезки с обратной нарезкой винта. В этом случае создаются интенсивные противотоки расплава полимеров. Выпускаются машины, в которых цилиндр имеет специальные каналы (как у мясорубки).

Конструктивно экструдеры выполняются с горизонтальным или вертикальным расположением шнеков. Все перечисленные модификации машин применяются для переработки, смешения гранулированных и порошкообразных компонентов пластмассы, а также для получения изделий и полимеров с недостаточной термостабильностью, например из ПВХ. Так, для получения изделий из ПВХ применяют экструдеры с зацепляющимися шнеками, так как в этом случае при экструзии не происходит застоя материала, шнеки самоочищаются, обеспечивают постоянство объемной и весовой производительности.

Процесс экструзии на машинах с последовательным расположением шнеков иллюстрирует схему каскадной технологии переработки пластмасс. В этих машинах каждая часть звена выполняет свою функцию автономно для зон *I*, *II* и *III* одношнекового экструдера. В этом случае возможно менять длину отрезков шнека, выполняющих функции *I...III* технологических зон, подбором типа соответствующего звена каскада. Имея довольно небольшой набор по длине и конструкции шнеков с цилиндрами, можно составлять агрегаты необходимой длины, диаметра и других геометрических размеров шнеков и цилиндров. Наибольшее распространение получили двухшнековые экструдеры. Процесс экструзии материала на них имеет существенные отличия от процесса экструзии на одношнековой машине.

В машинах с незацепляющимися шнеками значительно усилен эффект смешения компонентов, гомогенизации расплава. Такие экструдеры используют также как непрерывные смесители для получения многокомпонентного полимерного материала.

В машинах с зацепляющимися шнеками смесительный эффект минимален, но исключительно точны дозировка и подача расплава. Такие машины не имеют застойных зон расплава, их применяют для экструзии порошкообразных, нетермостойких пластмасс (ПВХ и др.).

Рассмотрим процессы, происходящие при переработке на двухшнековом экструдере с зацепляющимися шнеками.

Большое значение для питания машин порошкообразным сырьем имеет направление вращения шнеков. При однонаправленном вращении шнеков с одинаковыми углами нарезки питающим является лишь один из шнеков. Второй шнек своим вращением способствует лучшему заполнению нарезки первого. Не исключено, что некоторая часть материала, проходя в зазор между нарезкой и гребнем шнеков, увлекается вторым шнеком.

При встречном вращении шнеков условия захвата порошкового материала наиболее благоприятны. Материал захватывается шнеками, уплотняется валками и подается вперед в уплотненном виде. Материал не прилипает к шнекам, так как не может вращаться на них. При таком движении шнеков возникают значительные распорные усилия, прижимающие шнеки к стенкам цилиндра. Способ применяют при переработке «мягких» порошков и других сыпучих веществ.

При противоположном вращении шнеков условия захвата порошка резко меняются, так как шнеками захватывается та часть материала, которая заполняет углубления нарезки, примыкающие к стенкам цилиндра. Для рыхлого, плохосыпучего материала при таком вращении шнеков снижается производительность машин, так как условия захвата для каждого шнека такие же, как и для одношнековой машины. При противоположном вращении шнеки должны быть один с лево-, другой с правосторонней нарезкой винтовой части.

Условия продвижения материала по длине шнеков. Движение материала в экструдере с зацепляющимися шнеками характеризуется отсутствием перетекания расплава из кольцевого пространства одного шнека в пространство другого. Материал движется отдельными дозированными порциями, равными объему межвиткового пространства. Поэтому в двухшнековых экструдерах с зацепляющимися шнеками смесительный эффект минимален, но максимальна объемная точность поступления расплава в формующую головку. Часть материала, проникающая в зазор между впадиной и гребнем другого шнека, интенсивно перетирается, происходит локальный разогрев его. По мере продвижения материала к головке шнек начинает работать как винтовой дозирующий насос. Продвижение расплава за один оборот шнеков приблизительно равно шагу шнека. Из-за этого нет смысла иметь конструкции машин с большой величиной L/D . Большинство двухшнековых машин имеет $L/D = 12...15$.

Двухшнековые экструдеры применяют для производства труб, профилей из ПВХ и других полимеров. В этих машинах шнеки вращаются в противоположные стороны. В четырехшнековых экструдерах шнеки вращаются попарно в противоположные стороны. Эти машины обладают большой емкостью материального цилиндра, обеспечивают хорошее перемешивание и гомогенизацию композиций. Двухкаскадные, последовательно расположенные двухшнековые экструдеры позволяют отделить стадии смешения и пластикации от дозирования расплава и управлять этими стадиями, что позволяет расширить возможности варьирования технологических параметров каждой технологической стадии. На подобных машинах производят трубы из непластифицированного ПВХ диаметром до 400 мм и толщиной стенки до 30 мм.

Лекция 8

Литье под давлением

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

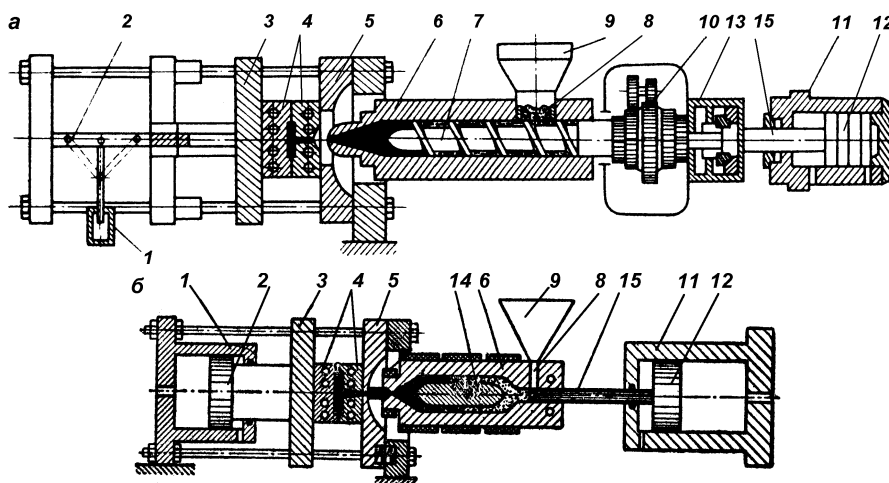


Рис. 50. Схема литьевой машины со шнековой (а) и плунжерной (б) пластикацией расплава:

- 1 – гидроцилиндр механизма смыкания; 2 – поршень гидроцилиндра механизма смыкания; 3 – подвижная плита; 4 – полуформы; 5 – неподвижная плита; 6 – пластикационный цилиндр; 7 – шнек; 8 – загрузочное окно цилиндра пластикации; 9 – бункер; 10 – привод шнека; 11 – корпус гидроцилиндра механизма впрыска; 12 – поршень гидроцилиндра впрыска; 13 – гидроцилиндр шнека; 14 – торпеда – рассекатель потока расплава; 15 – плунжер

состояния и передавливании его в закрытую литьевую форму, где материал приобретает конфигурацию внутренней полости формы и затвердевает. Этим методом получают изделия массой от нескольких граммов до нескольких

килограммов с толщиной стенок 1...20 мм (чаще 3...6 мм). Для осуществления литья под давлением применяют плунжерные или шнековые литьевые машины (рис. 50), на которых устанавливаются литьевые формы различной конструкции (рис. 51).

Основными технологическими параметрами процессов литья под давлением являются температура расплава T_p , температура формы T_f , давление литья P_L , давление в форме P_f , время выдержки под давлением $t_{впд}$, время охлаждения $t_{охл}$ или время отверждения в форме $t_{отв}$ для терморезактивных материалов. Литьем под давлением перерабатываются как термопластичные, так и терморезактивные материалы, но при этом тип материала определяет специфику физико-химических процессов, сопровождающих нагревание и перевод в твердое состояние этих видов пластмасс. Технологическая схема процесса приведена на рис. 52. Анализ процесса литья под давлением может быть проведен по следующим составляющим:

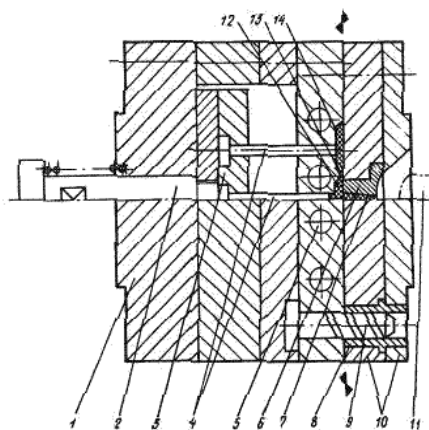


Рис. 51. Литьевая форма:

1 – подвижная полуформа; 2 – толкатель; 3 – выталкивающая плита, 4 – выталкиватели;
5 – каналы системы термостатирования формы; 6 – литниковая втулка; 7 – центральный литник;
8 – центрирующая втулка; 9 – центрирующая колонка; 10 – неподвижная полуформа; 11 – сопло литьевой машины; 12 – разводящий литник; 13 – впускной литник; 14 – формообразующая полость

- перевод материала в вязкопластичное состояние;
- подача его в зону дозирования;
- накопление расплава;
- течение расплава в системе «сопло – форма»;
- течение расплава в каналах формы и формирующей полости;

- формирование структуры изделия.

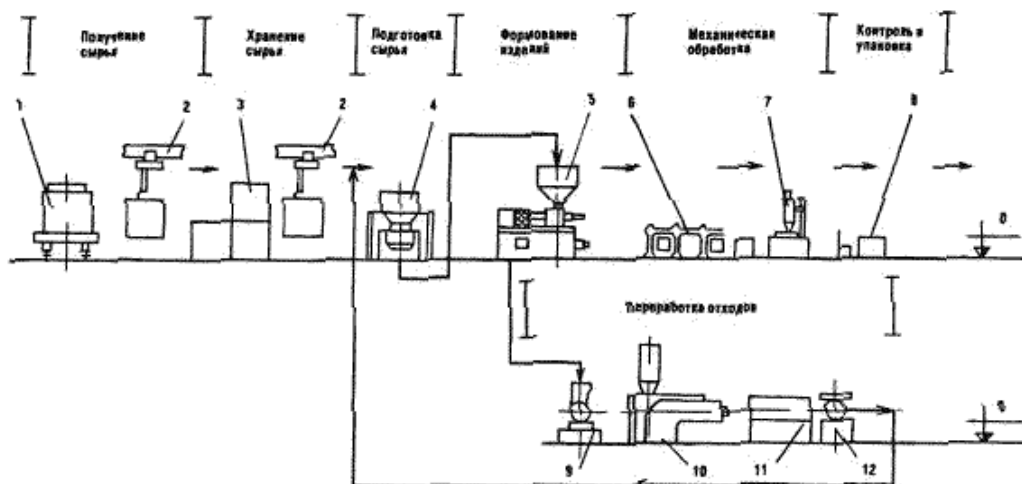


Рис. 52. Технологическая схема литья под давлением:

1 – вагон (полувагон, цистерна); 2 – подвесная кран-балка; 3 – склад материала; 4 – вакуумная сушилка; 5 – литьевая машина; 6 – транспортер; 7 – станок механической обработки; 8 – стол упаковки; 9 – дробилка; 10 – экструдер; 11 – охлаждающая ванна; 12 – гранулятор

Литье под давлением термопластов

Литье осуществляется или в режиме интрузии, или в инъекционном режиме. При интрузионном режиме расплав постепенно подается в форму вращающимся шнеком до заполнения ее на 70...80 %, а затем оставшаяся часть дозы впрыскивается в форму за счет поступательного движения шнека. При инъекционном режиме вращение шнека ведется только в период набора дозы материала и его пластикации в инъекционном цилиндре литьевой машины, а подача расплава в форму осуществляется только за счет поступательного движения шнека. Режим интрузии используется при изготовлении крупногабаритных толстостенных изделий, а инъекционный процесс получил более широкое распространение. Для литья под давлением используются в основном гранулированные термопласты (реже – порошкообразные) с показателем текучести расплава от 2 до 30 г/10 мин. Перед литьем под давлением необходимо удалить из материала избыток влаги и летучих, так как их присутствие в расплаве приводит к образованию пор в готовом изделии и трещин на его поверхности. При переработке полимеров, имеющих склонности к гидролитической деструкции (полиамиды, полиэфиры), даже следы влаги приводят к снижению молекулярной массы, а следовательно и эксплуатационных показателей изделий.

Основные стадии процесса

Процесс литья под давлением является циклическим. Цикл состоит из следующих стадий:

- загрузка сырья в пластикационный цилиндр литьевой машины и подготовка расплава (пластикация);
- смыкание формы;
- заполнение формы расплавом, выдержка под давлением в форме, выдержка без давления в форме;
- раскрытие формы и извлечение изделия.

Загрузка сырья проводится через загрузочный бункер и окно в цилиндре литьевой машины (рис. 50). В пластикационном цилиндре проводятся нагрев материала до перехода в вязкотекучее состояние, уплотнение и гомогенизация расплава. Под гомогенизацией понимается перемешивание, приводящее к равномерному распределению температуры по массе, что обеспечивает равномерную плотность и вязкость расплава. Условия пластикации не должны приводить к заметной деструкции материала.

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

между температурой деструкции и предельной температурой расплава, так как процесс пластикации вызывает дополнительный прогрев.

Примерные данные о температурных интервалах литья под давлением термопластов приведены в табл. 4. Разница между температурой нагревателей по зонам пластикационного цилиндра обычно

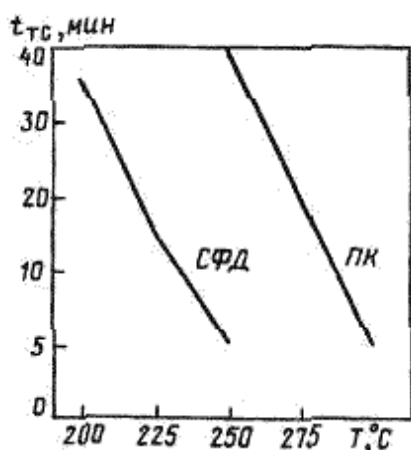


Рис. 53. Влияние температуры на термостабильность расплава ПК и СФД

составляет 10...20 °С увеличиваясь от зоны загрузки к соплу. Для низковязких материалов температура сопла устанавливается ниже, чем в зоне дозирования, чтобы предотвратить вытекание расплава. Поскольку с ростом температуры снижается термостабильность расплава (рис. 53), то необходимо учитывать, что продолжительность пребывания материала в пластикационном цилиндре не должна быть больше времени термостабильности расплава при данной температуре.

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

Таблица 4.

Температурные интервалы литья под давлением термопластов (в °С)

Полимер	Температура стеклования или плавления	Термостойкость	Теоретический интервал переработки	Температура разложения при литье	Практический интервал переработки
ПС	100	310	100...310	280	170...250
ПВХ	87	170	87...170	–	170...190
ПММА	105	280	105...280	280	180...240
ПК	150	380	150...380	343	270...320
ПЭВП	136	320	136...320	296	220...280
ПП	176	300	176...300	278	200...300
ПА-6	255	360	225...360	303	230...290
ПА-6,6	255	360	255...360	315	260...280
ПЭТФ	255	380	255...380	300	260...280

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

Заполнение формы расплавом (впрыск) начинается после подготовки необходимой дозы расплава и смыкания формы. Под действием усилия, развивающегося в гидроцилиндре узла впрыска, шнек движется вперед и через сопло и литниковую систему подает расплав в формующую полость.

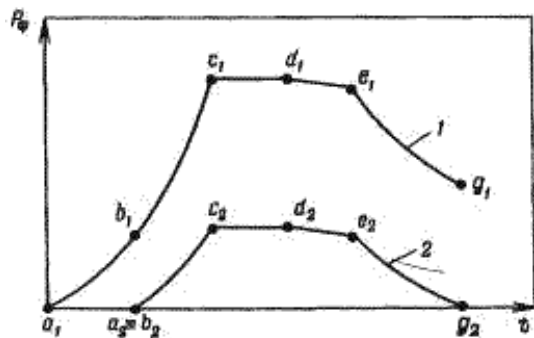


Рис. 54. Изменение давления на входе в формующую полость (1) и у ее дальней стенки (2) в течение цикла литья под давлением термопласта

($T_{СПЛ}$) из-за диссипации энергии вязкого течения. Степень перегрева пропорциональна сумме перепадов давлений в каналах сопла и литниковой системы, обратно пропорциональна теплоемкости (c_p) и плотности расплава (ρ_p):

$$T_{РВСПЛ} = T + \frac{\sum \Delta P_{СПЛ} + \sum \Delta P_{Л}}{c_p \cdot \rho_p}.$$

В формующей полости давление снижается по мере удаления от места впуска расплава. На рис. 54 показано изменение давления на входе в формующую полость и в точке, максимально удаленной от впуска, в течение цикла литья. Обе кривые имеют одинаковый характер, однако давление в конце формующей полости создается только после ее заполнения, поэтому на кривой 2 т. a_2 совпадает с т. b_2 . Давление, возникающее при течении полимера в полости формы, расходуется лишь на преодоление сопротивления при его течении. Разность между давлением в начале формы P_1 и в конце формующей полости определяет величину потерь давления в форме при ее заполнении.

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

Создаваемое наконечником шнека давление затрачивается на вязкое течение расплава и входные эффекты, обусловленные вязкоупругими свойствами расплавов полимеров. Поэтому давление в форме существенно ниже, чем давление, развиваемое шнеком.

Температура расплава, поступающего в форму при впрыске ($T_{РВ}$), выше, чем температура в сопле

Заполнение формы может характеризоваться двумя режимами:

- режим постоянной скорости течения и увеличивающегося давления на входе в сопло;
- режим убывающей скорости течения.

На рис. 55 приведена зависимость давления на входе в сопло $P_{СПЛ}$

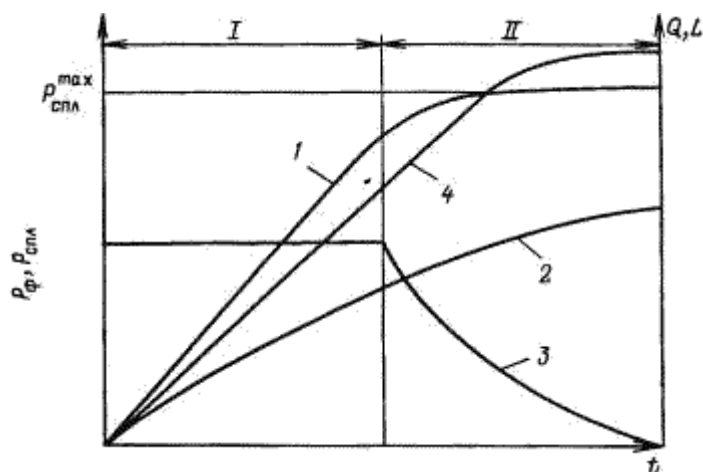


Рис. 55. Зависимость давления на входе в сопло $P_{СПЛ}$ (1), давления на входе в форму $P_{Ф}$ (2), объемной скорости течения Q (3) и длины затекания расплава в форму L (4) от времени:

I – режим постоянной объемной скорости течения; II – режим постоянного давления на входе в сопло

(кривая 1), давления на входе в форму $P_{Ф}$ (кривая 2) и объемной скорости течения Q (кривая 3) от времени. Первоначально расплав течет с постоянной объемной скоростью (кривая 3), при этом давление на входе в сопло и в форму растет, что соответствует первому режиму (участок I). По достижении в сопле максимального давления $P_{СПЛ}^{max}$, определяемого величиной $P_{Л}$, объемная скорость течения начинает уменьшаться, так как увеличивается длина течения при постоянном перепаде давлений, наступает второй режим — режим постоянного давления на входе в сопло и убывающей скорости течения (участок II). В этом режиме давление на входе в форму постоянно растет за счет снижения потерь давления в сопле и в литниковой системе, так как скорость течения в них уменьшается. В режиме $Q = const$ заполнение формы идет за счет перепада давлений по длине формы. Расплав заполняет свободную часть формы.

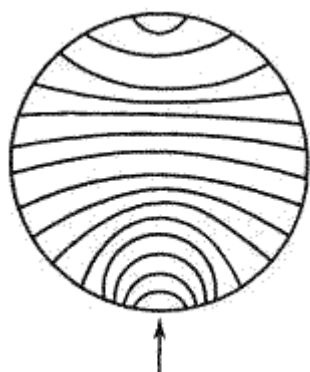
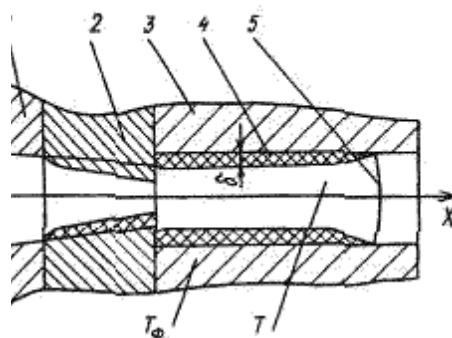


Рис. 57. Схема перемещения фронта потока при заполнении формы типа «диск»



пристенного слоя при заполнении формы расплавом:
– форма; 4 – пристенный слой полимера; 5 – фронт течения расплава

Движение расплава термопласта в полости формы сопровождается охлаждением расплава при соприкосновении со стенкой, так как температура его выше, чем температура формы. На стенках формы образуется канал с толщиной стенок из высоковязкого неподвижного материала (рис. 56). Внутри этого канала течет расплав. По мере заполнения толщина пристенного слоя в ранее заполненной части формы постоянно возрастает. В режиме $P = \text{const}$ неподвижный слой имеет большую толщину, чем при заполнении в режиме $Q = \text{const}$, но в обоих случаях вблизи литника толщина пристенного слоя мало меняется по мере поступления расплава, так как температура расплава на входе в форму высокая. Характер движения расплава по формующей полости связан с конструкцией формы. При литье плоских изделий с постоянной толщиной через литник, лежащий в плоскости формы, заполнение идет последовательным движением расплава по уровням, равноудаленным от литника (рис. 57). Искажение концентрической формы окружностей на противоположном от впуска конце формующей полости связано с влиянием стенок на распределение скоростей в потоке. При заполнении формы поток перемещается последовательным растягиванием фронтальной пленки (рис. 58) и продвижением новых порций вдоль неподвижных слоев уже застывшего полимера на стенке формы. Скорость частиц в центре (точка K) потока полимера выше, чем скорость его фронта. Частицы полимера входят в форму с большей скоростью, чем движется фронт потока. При приближении к фронту потока скорость частиц, движущихся параллельно общему направлению течения, постепенно снижается, а при достижении фронта становится равной его скорости. Частица смещается по линии фронта к стенке формы; соприкасаясь с ней, затормаживается и некоторое время скользит вдоль стенки, увлекаемая движением вышележащих слоев. По-видимому, этот эффект и

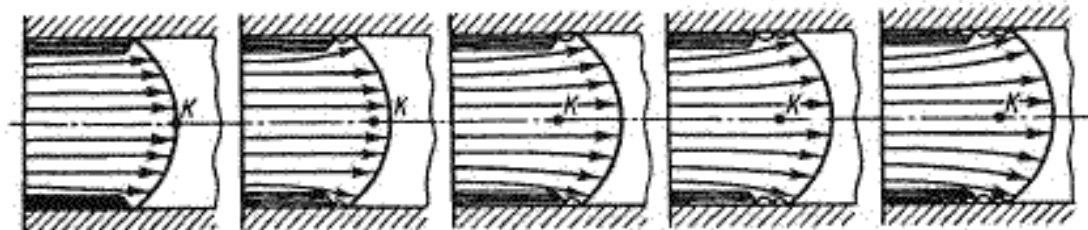


Рис. 58. Схема движения полимера при заполнении формы во фронтальном режиме

приводит к ориентации пристенного слоя в направлении заполнения формы расплавом. Продвижение фронта потока по форме сопровождается нарастанием давления на тех участках формы, которые поток прошел, что приводит к разглаживанию волн, образовавшихся на поверхности. Если скорость заполнения формы мала, то поверхностные слои могут охладиться до того, как волны разгладятся, и на поверхности изделия останутся их следы.

Если толщина впуска литникового канала намного меньше толщины изделия (точечные впуски), то процесс заполнения идет с высокой скоростью, и расплав полимера поступает в полость формы в виде отдельной непрерывной струи, которая, хаотически пульсируя, продвигается вперед (рис. 59). Поверхность струи похожа на поверхность экструдата, выдавливаемого из капиллярного вискозиметра при высоких скоростях сдвига. Струйное заполнение формы отражается на качестве поверхности изделия и на его

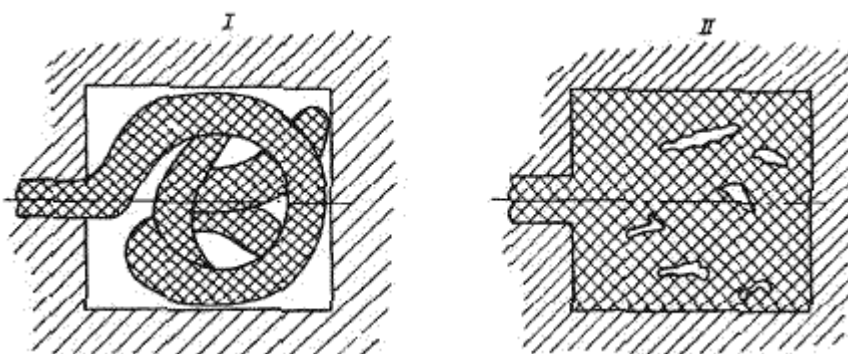


Рис. 59. Стадии заполнения формы при струйном режиме:

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

свойствах: плохая свариваемость струи с последующим потоком расплава приводит к образованию поверхностных дефектов и непрочных мест в изделии. Струйный эффект снижается при увеличении температуры расплава или формы.

Если на пути потока расплава встречается препятствие в виде вставки в форму, выступа и т. д., то поток расчлняется на отдельные потоки (рис. 60). При слиянии образовавшихся потоков возникают стыковые швы, прочность которых ниже, чем в монолитном изделии. В процессе заполнения формы температура расплава меняется как по сечению канала, так и по его длине. Процесс имеет неизотермический характер. Это отражается на длине затекания расплава в формующую полость как в режиме постоянного давления на входе в сопло, так и в режиме постоянной скорости течения, если она невелика. Предельная длина течения расплава в форме при постоянном давлении на входе в сопло составляет

$$L = \frac{2 \cdot \omega_0 \cdot \theta}{B \cdot H_0 \cdot (n + 3) \cdot (n + 4)},$$

где ω_0 – объемная скорость заполнения в начальный момент времени, м/с; B – ширина канала формы, м; H_0 – высота канала формы, м; n – показатель степени

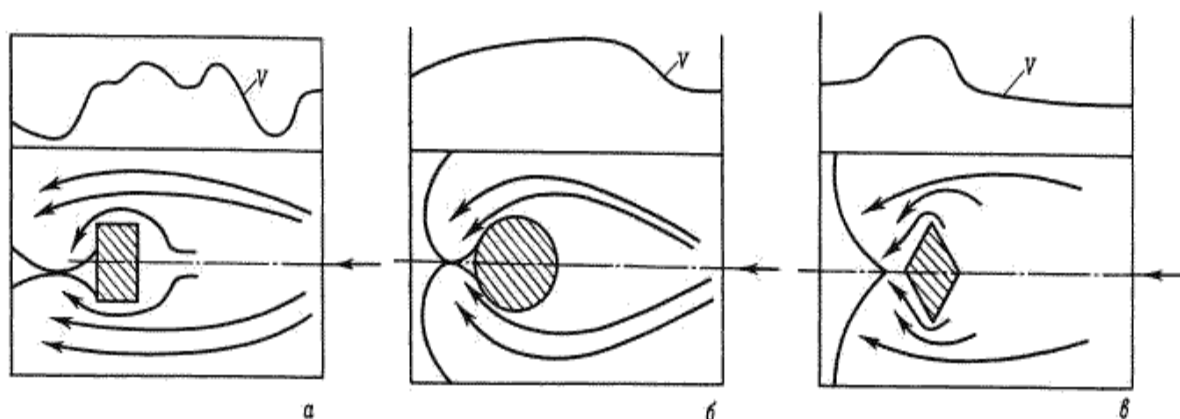


Рис. 60. Изменение скорости течения расплава в форме при обтекании препятствий прямоугольной (а), цилиндрической (б) и ромбовидной (в) формы

в реологическом уравнении для формуемого материала; θ – определенное время течения расплава, с.

Значение θ определяют по формуле

$$\theta = \frac{H^2}{8 \cdot a} \cdot \left(\frac{T_0 - T_T}{T_{\Phi} - T_P} + \frac{q}{c_T \cdot (T_{\Phi} - T)} + 0,5 \right),$$

где T_0 , T_{Φ} и T_T – температуры расплава, формы и текучести материала соответственно, °С; q – теплота плавления материала, кДж/кг; c_T – удельная теплоемкость материала, кДж/(кг·град); a – коэффициент температуропроводности материала, м²/с.

Масса материала, поступившая в формующую полость формы с начала цикла до завершения выдержки под давлением, не меняется после

затвердевания литника. Поэтому плотность и объем готового изделия определяются средней температурой и давлением в полости формы к моменту завершения выдержки под давлением. Соотношение между плотностью (удельная объемом), температурой и давлением для расплава полимера описывается уравнением состояния расплава Спенсера-Джилмора, являющегося видоизмененным уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$(v - \omega) \cdot (P + \pi) = \frac{R \cdot T}{M} \quad (4)$$

где n – удельный объем полимера при T и P м³/кг; P – давление, МПа; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная [$R = 8,314$ кДж/(моль·К)], M – молекулярная масса структурного звена полимера, кг/моль; ω – объем, занимаемый собственно молекулами полимера, м³/кг, π – внутреннее давление, МПа.

Экспериментально определенные значения констант π и ω полимеров в расплаве приведены в табл. 5. Уравнение состояния позволяет рассчитать среднюю температуру расплава в формирующей полости в зависимости от давления в ней в период выдержки под давлением и с учетом этого – время выдержки под давлением, необходимое для застывания литника. Температура расплава в форме $T_{рф}$ составит

$$T_{рф} = \frac{1}{\beta \cdot c_p} \cdot \left(\frac{R \cdot T_2}{M \cdot \pi} + \omega \right) \cdot (1 - e^{-\beta \cdot P_{ф}}) + \frac{T_2 + T_1}{2} - \frac{R \cdot T_2}{M \cdot c_p} \cdot \ln \left(\frac{P + \pi}{\pi} \right),$$

где β – коэффициент сжимаемости расплава, МПа⁻¹; c_p – удельная теплоемкость расплава, кДж/(кг·град); T_1 и T_2 – температура расплава перед входом в сопло и в формирующей полости после впрыска, К; $P_{ф}$ – среднее давление в полости формы на стадии подпитки, МПа; R , ω , π , M – константы материала.

Таблица 5.

Значения постоянных в уравнении состояния (4)

Термопласт	π , МПа	$\omega \cdot 10^3$, м ³ /кг	$(R/M) \cdot 10^2$, Дж/(кг·К)
ПС	180	0,822	7,98
ПК	67	0,61	3,27
ПММА	210	0,734	8,3
ПЭВП	677	1,11	29,7
ПЭНП	320	0,875	29,7
ПП	160	0,620	19,7
ПА-12	71,7	0,78	4,21
ПА-6	150	0,722	7,33
Сополимер формальдегида	566	0,599	29,7

Выдержка под давлением. Время выдержки под давлением (включающее в себя и время заполнения формы) для цилиндрического впускного литника можно рассчитать по формуле

$$t_B = \frac{K_L \cdot r^2}{5,76 \cdot a} \cdot \ln \frac{1,6 \cdot (T_{PФ} - T_{Ф})}{T_{TФ} - T},$$

для прямоугольного впускного литника – по формуле

$$t_B = \frac{K_L \cdot S^2 \cdot h^2}{\pi^2 \cdot a \cdot (S^2 + h^2)} \cdot \ln \frac{16 \cdot (T_{PФ} - T_{Ф})}{\pi^2 \cdot (T_{TФ} - T)}$$

и для центрального впускного литника с радиусом большим, чем половина толщины изделия, – по формуле

$$t_B = \frac{\delta^2}{\pi^2 \cdot a} \cdot \ln \frac{4 \cdot (T_{PФ} - T_{Ф})}{\pi \cdot (T_{TФ} - T)},$$

где r , δ , a , S – размеры впускных литников, м (m^2); T_T – температура текучести (или плавления). К; $T_{Ф}$ – температура формы. К; K_L – коэффициент,

учитывающий течение расплава во время подпитки: $K_L = \xi \cdot \frac{\Delta V}{V_L}$ [здесь ΔV –

объем расплава, нагнетаемый в форму при выдержке под давлением, m^3 ; V_L – объем впускного литника, m^3 ; ξ – коэффициент формы для литника (для цилиндрического $\xi = 2$, для щелевого и кольцевого $\xi = 1,5$)].

Охлаждение без давления завершает процесс формирования структуры изделия в форме (см. рис. 54, участок *eg*). На этой стадии скорость охлаждения выше, чем в период выдержки под давлением. Причем чем длительнее выдержка под давлением, тем меньше разница в скорости охлаждения на последней стадии. Давление в форме на участке *eg* также падает более интенсивно, так как процесс тепловой усадки уже не компенсируется новыми порциями расплава, но к моменту раскрытия формы и извлечения охлажденного изделия в форме сохраняется сравнительно большое остаточное давление.

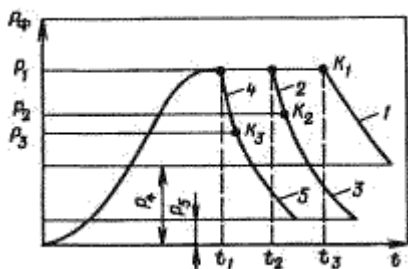


Рис. 61. Диаграмма «давление $P_{Ф}$ – время t » при разной продолжительности выдержки полимера в форме под давлением

Если продолжительность выдержки под давлением сократить до времени t_2 меньшего, чем время затвердевания литника t_3 (рис. 61, кривая 2), то произойдет вытекание расплава из формирующей полости через незатвердевший литник. Давление резко снижается до такого значения P_2 при котором

прекращается истечение полимера из формы (т. K_3). Значение P_Φ зависит от средней температуры в объеме полимера, достигнутой к моменту отвода сопла от литника. Дальнейшее охлаждение происходит без изменения массы изделия, и давление изменяется только за счет понижения температуры (кривая 3). При этом в форме к моменту раскрытия сохраняется меньшее остаточное давление P_5 , чем при длительной выдержке под давлением (t_3 и P_4 соответственно). Если продолжительность выдержки составит $t_1 < t_2 < t_3$, то спад давления до прекращения истечения расплава из формы составит $P_3 < P_2$, так как среднеобъемная температура полимера к моменту t_1 выше. Снижение давления без изменения массы изделия идет по кривой 5 до значения P_5 . В этом случае после извлечения изделие может покоробиться.

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

Полная продолжительность охлаждения изделия в форме $t_{охл}$ представляет собой сумму времени охлаждения под давлением (т. е. времени выдержки под давлением t_b) и охлаждения без давления и может быть рассчитана с учетом ряда допущений по формуле

$$t_{охл} = \ln \left(A \cdot \frac{T_{0\Phi} - T}{T_{и} \epsilon T_\Phi} \right) \cdot \frac{\delta^2}{K},$$

где T_0 , T_Φ , $T_{и}$ – температуры расплава, формы и изделия соответственно в момент съема, K, δ – толщина охлаждаемого изделия, м (для плоского изделия $\delta = h$, для цилиндрического $\delta = r$), A и C – коэффициенты, определяемые формой изделия (для плоского изделия $A = 1,27$ и $C = \pi^2$, для цилиндра $A = 1,6$ и $C = 5,76$).

Время охлаждения может быть определено и графоаналитическим методом по значению критерия Фурье и средней относительной температуре θ .

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

Лекция 9

Расчет процесса литья под давлением термопластов

Расчет проводят, задавая температуру расплава материала T_p , температуру формы T_f и объемную скорость впрыска Q (или время заполнения). При этом исходят из требований, предъявляемых к качеству изделий по показателям размерной точности, прочностным свойствам и внешнему виду. Ориентировочные режимы литья под давлением некоторых термопластов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Ориентировочные режимы переработки термопластов литьем под давлением

Термопласт	Температура, °C		Удельное давление литья, МПа	Разность температур цилиндра между соседними зонами, °C
	расплава	формы		
ПС	170-250	40-70	80-120	20-30
ПК	250-290	70-120	90-170	10-15
ПММА	185-230	40-80	100-160	5-10
АБС-пластик	180-280	70-90	90-170	10-20
ПЭВП	180-280	30-80	70-120	15-20
ПЭНП	160-260	20-60	60-120	10-20
ПП	190-220	40-90	100-120	15-20
ПА-12	220-280	30-100	80-140	10-20
ПА-610	230-270	50-90	80-140	10-15
ПА-16	230-290	60-110	80-150	15-20
СФД	175-220	60-110	80-160	15-20
ПФ	200-220	60-120	80-160	10-15
ПЭТФ	260-280	140-160	70-150	5-10
ПБТФ	235-270	60-110	80-140	5-10

Температура изделия в момент извлечения из формы должна быть не выше температуры стеклования ($T_{и} \leq T_c$) для аморфных полимеров и теплостойкости по Мартенсу ($T_{и} \leq T_M$) для кристаллических полимеров, чтобы обеспечивалась достаточная жесткость изделий при раскрытии формы.

Температура формы в соотношении с температурой расплава ($T_p - T_f$) влияет на скорость охлаждения расплава, поступающего в форму. Это сказывается как на ориентации полимеров в поверхностном слое при заполнении формы, так и на условиях кристаллизации при литье кристаллизующихся полимеров.

Расчет давления литья P_L , необходимого для заполнения формы и формования в ней изделия с требуемой плотностью, проводится исходя из значения давления в форме P_f и суммы потерь давления ΔP_M – в цилиндре

литьевой машины, $\Delta P_{\text{СПЛ}}$ – при течении полимера через сопло, $\Delta P_{\text{Л.С}}$ – при течении полимера по литниковым каналам и $P_{\text{Ф}}$ – при заполнении формы полимером:

$$P_{\text{Л}} = \sum \Delta P + P_{\text{Ф}} \quad (10)$$

Давление в форме, необходимое для формования изделия с заданной плотностью, может быть найдено путем совместного решения уравнений состояния для термопласта, находящегося при комнатной температуре и при температуре расплава [см. формулу (4)].

Потери давления $\Delta P_{\text{М}}$ в цилиндре литьевой машины определяются коэффициентом потерь $K_{\text{П}} = 1,00 \dots 1,12$; потери давления в сопле $\Delta P_{\text{СПЛ}}$, литниковых каналах и при заполнении формы могут быть рассчитаны для цилиндрического канала по формуле

$$\Delta P = 2 \cdot \tau \cdot \frac{l + m \cdot R}{R} \quad (11)$$

для прямоугольного – по формуле

$$\Delta P = 2 \cdot \tau \cdot \frac{(l + m \cdot h) \cdot (b + h)}{h \cdot b} \quad (12)$$

где l – длина канала, м, h и b – глубина и высота прямоугольного канала, м; m – входовой поправочный коэффициент, τ – напряжение сдвига при $T_{\text{р}}$ и скорости сдвига, реализуемой в канале, МПа.

Скорость сдвига может быть рассчитана для цилиндрического канала по формулам (17) и (18), для прямоугольного – по формулам

$$\gamma = \frac{3 \cdot n + 1}{n} \cdot \frac{Q}{\pi \cdot R^3 \cdot c} \quad (13)$$

$$\gamma = \frac{2 \cdot (2 \cdot n + 1)}{n} \cdot \frac{Q}{(h + b) \cdot h^2 \cdot c} \quad (14)$$

где Q – объемный расход расплава через канал, м³/с; n – показатель степени в уравнении течения расплава; c – число параллельных каналов на расчетном участке.

В том случае, если рассчитанное давление литья $P_{\text{Л}}$ превышает номинальное для используемой машины не более чем на 30 %, проводится корректировка температуры материала и объемной скорости впрыска. Если расчетное давление литья превышает номинальное больше, чем на 30 %, выбирают марку материала с меньшей вязкостью.

Расчет усадки литевых изделий проводится исходя из размеров оформляющей полости ($l_{\text{Ф}}$) и соответствующих размеров изделия ($l_{\text{И}}$). Абсолютная усадка $U_{\text{А}}$ равна

$$Y_A = l_\Phi - l_{II}, \quad (15)$$

а относительная усадка Y_O равна

$$Y_O = \frac{l_\Phi - l_{II}}{l_\Phi}. \quad (16)$$

Предварительный расчет усадки может быть проведен с использованием уравнения состояния (4). Объемная усадка материала в изделии Y_V составит

$$Y_V = \frac{v_{PK} - v}{v_{P\Phi max}} = \frac{R \cdot T_{P\Phi} \cdot (P_{\Phi max} + \pi) - R \cdot T_{II} \cdot (P_{ATM} + \pi)}{M \cdot \omega + R \cdot T_{P\Phi} \cdot (P_{\Phi max} + \pi)} \quad (17)$$

где v_P – удельный объем расплава материала в момент окончания заполнения формы и сжатия до P_Φ максимального; v_K – удельный объем материала в изделии при комнатной температуре $T_K = 298$ К; T_{P_Φ} – температура расплава в форме к моменту достижения P_Φ максимального, К; π , M , ω – константы материала.

Время выдержки под давлением рассчитывается по уравнениям (6) – (8) с учетом формы литниковых каналов.

Время охлаждения изделия в форме рассчитывается по уравнению (9).

Особенности литья под давлением аморфных термопластов

При литье под давлением аморфных термопластов их переход в твердое состояние происходит без изменения фазового состояния. Основным параметром изменения надмолекулярной структуры при формовании таких материалов является степень ориентации. Ориентация полимеров происходит в процессе течения при заполнении формы и обусловлена высокоэластической деформацией участков макромолекул $\gamma'_{в.э}$ под действием сдвиговых напряжений τ . Степень ориентации зависит как от высокоэластических свойств полимера, так и от параметров формования: скорости сдвига, температуры материала, давления литья.

Высокоэластическая деформация носит обратимый характер, но релаксационные процессы идут интенсивно лишь при $T_M > T_C$. Поэтому в полимере сохраняется остаточная деформация $\gamma'_{э.о}$, связанная с «замораживанием» частично ориентированных полимерных цепей в неравновесном состоянии.

Скорость охлаждения полимера при заполнении формы неодинакова по сечению образца: быстрее охлаждаются пристенные слои, примыкающие к ним слои формируются при течении по охлажденной оболочке, что вызывает развитие в них наибольшей ориентации. Затем ориентация уменьшается, но в

центральной части образца, заполняющейся при подпитке, ориентация вновь возрастает (рис. 13).

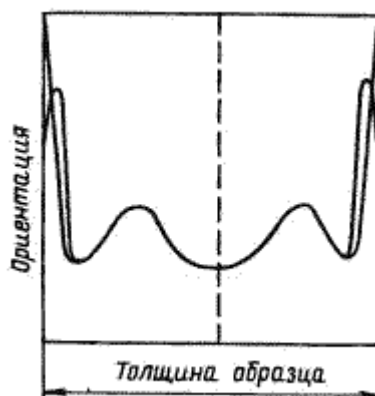


Рис. 13. Изменение ориентации полимера по толщине литевых изделий в поперечном сечении

Неравномерное распределение ориентации материала наблюдается и по длине образца (в направлении заполнения формы). Около литника степень ориентации ниже, так как поток расплава расширяется на выходе из литника. Снижение ориентации по длине образца связано с уменьшением давления в форме. Ориентация имеет двойственное влияние на эксплуатационные свойства изделий из аморфных полимеров. В направлении ориентации прочность повышается, а в перпендикулярном направлении снижается. Кроме того, образующиеся при ориентации неравномерно распределенные внутренние напряжения приводят к растрескиванию изделий под действием тепла, растворителей, появлению «серебрения», микротрещин, снижению стабильности размеров, короблению изделий.

За меру средней ориентации полимера в изделии принимают изменение его размеров при прогреве выше T_C , т. е. тепловую усадку. Тепловая усадка Δ характеризуется соотношением

$$\Delta = \frac{l - l_H}{l} \quad (18)$$

где l и l_H — длина детали до и после нагревания

Влияние технологических параметров процесса литья под давлением на степень ориентации в изделии определяется их связью с величиной $\gamma'_{в.э}$, накапливаемой при течении, и характерными временами их релаксации θ . На рис. 14 приведена зависимость характерных времен релаксации, высокоэластической деформации и усадки образцов из ПК от скорости сдвига. Чем выше скорость релаксации (или меньше γ'), тем быстрее уменьшается высокоэластическая деформация и ниже уровень остаточной

ориентации. В области скоростей сдвига до 10 с^{-1} наблюдается накопление высокоэластической деформации при незначительном уменьшении характерных времен релаксации. Поэтому остаточная ориентация возрастает. В диапазоне $\dot{\gamma}=10 \dots 10^2 \text{ с}^{-1}$ уменьшается ее влияние на накопление $\gamma'_{\text{э.о}}$, а времена релаксации продолжают уменьшаться, что приводит к снижению влияния $\dot{\gamma}$ на изменение остаточной ориентации. При более высоких скоростях сдвига уменьшение времени релаксации преобладает над ростом высокоэластической деформации $\gamma'_{\text{в.э}}$, что приводит к резкому снижению остаточной ориентации. А так как при литье под давлением впрыск осуществляется при скорости сдвига $10^2 \text{—} 10^5 \text{ с}^{-1}$, с уменьшением времени впрыска наблюдается меньшая тепловая

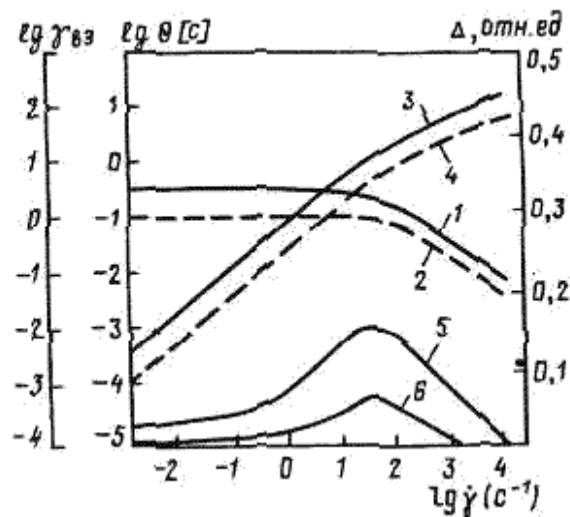


Рис. 14. Зависимость характерных времен релаксации θ (1, 2), высокоэластической деформации $\gamma'_{\text{в.э}}$ (3, 4) и тепловой усадки Δ образцов ПК (5, 6) от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при 250 (-) и 280°C (---)

усадка образцов (рис. 15).

С ростом температуры расплава в процессе течения накапливается меньшая деформация и снижается время релаксации. Кроме того, продолжительность охлаждения материала растет (при постоянной $T_{\text{ф}}$), что

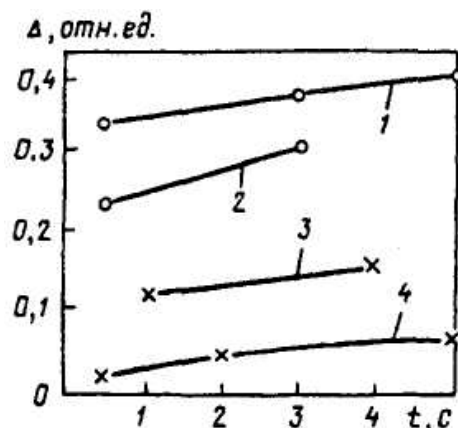


Рис. 15. Зависимость тепловой усадки ПС (1, 2) и ПК (3, 4) от времени заполнения формы: 1, 3, 4 – образец №1: $l \times b \times h = 80 \times 5,3 \times 3,4 \text{ мм}$ и $\text{П/С} = 970 \text{ м}^{-1}$; 2 – образец №2, $l \times b \times h = 150 \times 10 \times 3,9 \text{ мм}$ и $\text{П/С} = 1000 \text{ м}^{-1}$, $T = T_{\text{р}} - T_{\text{ф}}$: 1, 2 – 190°C , 3 – 180°C , 4 – 170°C

приводит к увеличению продолжительности релаксации накопленной деформации. Остаточная ориентация уменьшается, это проявляется в снижении тепловой усадки с ростом температуры расплава (рис. 16). Аналогично влияют на тепловую усадку понижение скорости охлаждения (меньшая разница между T_p и T_ϕ) и рост толщины образца. С ростом давления литья замедляется процесс релаксации, увеличивается продолжительность подпитки, что приводит к росту

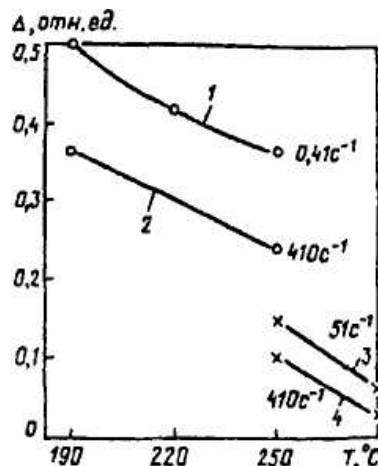


Рис. 16. Зависимость тепловой усадки (Δ) ПС (1, 2) и ПК (3, 4), от температуры материала T и скорости сдвига γ' (числа у кривых) при заполнении формы.

Характеристики образцов те же, что на рис. 15.

1, 3, 4 – образец №1; 2 – образец № 2

деформации сдвига в процессе охлаждения, и, следовательно, увеличивается остаточная деформация (рис. 17). Ориентация однозначно определяет прочностные свойства литевых изделий из аморфных полимеров. Так, зависимость разрушающего напряжения при растяжении σ_p от величины тепловой усадки Δ описывается уравнением

$$\sigma_p = \sigma_{p_0} + D_1 \cdot \Delta^{D_2} . \quad (19)$$

Для ПС: $\sigma_{p_0} = 35$ МПа, $D_1 = 2,92$, $D_2 = 1$; для ПК: $\sigma_{p_0} = 36$ МПа, $D_1 = 0,995$,

$D_2 = 0,61$.

Изделия общего назначения подвергаются при эксплуатации нагрузкам, действующим в различных направлениях. Ориентация в продольном

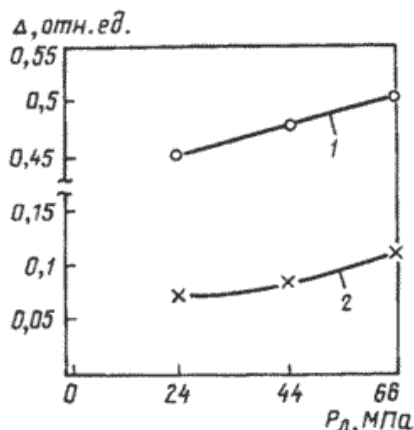


Рис. 17. Зависимость тепловой усадки (Δ) ПС (1) и ПК (2) от давления литья $P_{л}$

направлении не должна превышать для изделий из ПС и ПММА 15—20%, а для изделий из ПК, ПСФ и ПАР 5—7%.

Изменением конструкции изделия и формы (размещения литников, соотношения периметра и площади сечения изделия) можно обеспечить создание повышенной ориентации в направлении действия нагрузки, повышая тем самым прочностные показатели изделия. Однако в агрессивных средах такие изделия проявляют склонность к растрескиванию.

Усадка литевых изделий из аморфных термопластов определяется временем выдержки под давлением и коэффициентом объемного термического расширения. При малых временах выдержки усадка существенно зависит от толщины изделия. Для аморфных термопластов наблюдается снижение усадки с уменьшением температуры формы, ростом давления литья.

Особенности литья под давлением кристаллизующихся полимеров

При литье под давлением расплав кристаллизующегося полимера охлаждается в результате теплопередачи к более холодным стенкам литевой формы. В различных слоях по поперечному сечению детали эффективная скорость охлаждения расплава от температуры расплава T_p до температуры кристаллизации $T_{кр}$ различна. Скорость охлаждения уменьшается от стенок формы к центру детали.

Скорость охлаждения при кристаллизации оказывает существенное

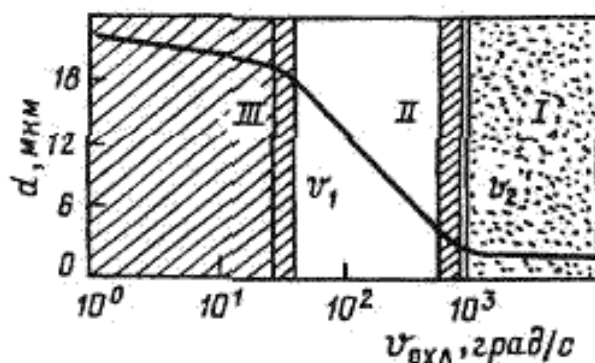


Рис. 18. Влияние скорости охлаждения $v_{охл}$ на форму и размеры структурных образований d :

I – ламелярные кристаллиты, *II* – деформированные (неразвитые) сферолиты, *III* – сферолиты.

влияние на структурообразование полимеров. При высоких скоростях охлаждения ($v_{охл}$) – больших, чем критическая скорость v_2 (рис. 18, участок *I*), – кристаллизация идет с образованием только зачатков кристаллических форм (кристаллиты и ламелярные образования). В этом случае оптические методы

анализа не показывают наличия в твердом материале признаков структурных образований. При охлаждении со скоростью меньшей, чем v_1 (участок III на рис. 18), в полимере образуются развитые сферолиты. Охлаждение со скоростью, лежащей в интервале $v_1 \dots v_2$, приводит к формированию сферолитов, размеры которых пропорциональны скорости охлаждения. Для некоторых полимеров предельные скорости кристаллизации приведены в табл. 4.

Охлаждение расплава в форме сопровождается наличием сдвигового течения, интенсивность которого характеризуется напряжением сдвига, оказывающем влияние на формирование структуры полимера (рис. 19).

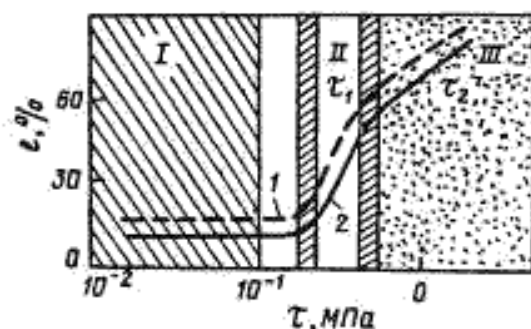


Рис. 19. Влияние напряжения сдвига τ на ориентацию l' :

I – изотропные сферолиты; *II* – деформированные (неразвитые) сферолиты, *III* – сноповидные образования. Скорость охлаждения $v_{\text{охл}}$, град/с: 100...150 (*I*) и 20...50 (*II*)

Охлаждение при низких напряжениях сдвига, меньших чем τ_1 , не вызывает деформации образующихся сферолитов. В сформованном изделии сохраняются симметричные сферолитные структуры. Если охлаждение сопровождается действием высоких напряжений сдвига – больших, чем τ_1 , – происходит сильная ориентация кристаллизующегося полимера, формируются вытянутые в направлении течения потока сноповидные или стержневые образования, а сферолиты не формируются. При промежуточных напряжениях сдвига (см. табл. 4) образующиеся сферолиты деформированы. Степень ориентации зависит от прилагаемого сдвигового напряжения.

В результате сочетания различных скоростей охлаждения и сдвиговых напряжений на каждой из стадий процесса формования изделия образуется неоднородная структура изделия. Можно выделить три характерные структурные области, формирующиеся в каждом из периодов процесса литья под давлением.

Таблица 18 4. Параметры кристаллизации некоторых термопластов

Термопласт	Предельные скорости охлаждения при	Предельные напряжения	Удельная теплота кристаллизации,	Температура кристаллизации, °С

	кристаллизации, град/с		сдвига, МПа		кДж/кг			
	v_1	v_2	τ_1	τ_2	min	max	начало	конец
ПЭВП	0,1-0,3	60-80	0,005-0,008	0,002-0,003	-	242	140	115
ПП	4-4,5	2100-2300	0,07-0,09	0,28-0,31	-	108	150	129
ПА-12	0,6-0,9	220-280	0,18-0,2	0,4-0,5	54	67	157	133
ПА-6	2-4	190-210	0,25-0,28	0,68-0,72	75	100	186	145
ПА-610	3,8-4,2	180-190	0,1-0,12	0,34-0,36	49	59	195	161
СФД	50-56	940-1000	0,09-0,11	0,35-0,4	-	161	148	130

Первая структурная область – поверхностная оболочка δ (рис. 20) образуется в период заполнения формы. Ее толщина равна толщине охлажденного (неподвижного) слоя, формирующегося в течение периода заполнения формы. Вторая область – средний слой (β), который формируется в период нарастания давления (уплотнение и выдержка под давлением). Толщина этого слоя соответствует глубине продвижения фронта затвердевания в течение выдержки материала под давлением. Третья область – центральный слой (ϕ). Он образуется в течение периода спада давления после затвердевания литника.

Эти зоны в сечении изделий из кристаллизующихся полимеров различаются по морфологии. Поверхностные слои характеризуются неразвитыми ориентированными кристаллическими образованиями. Средние

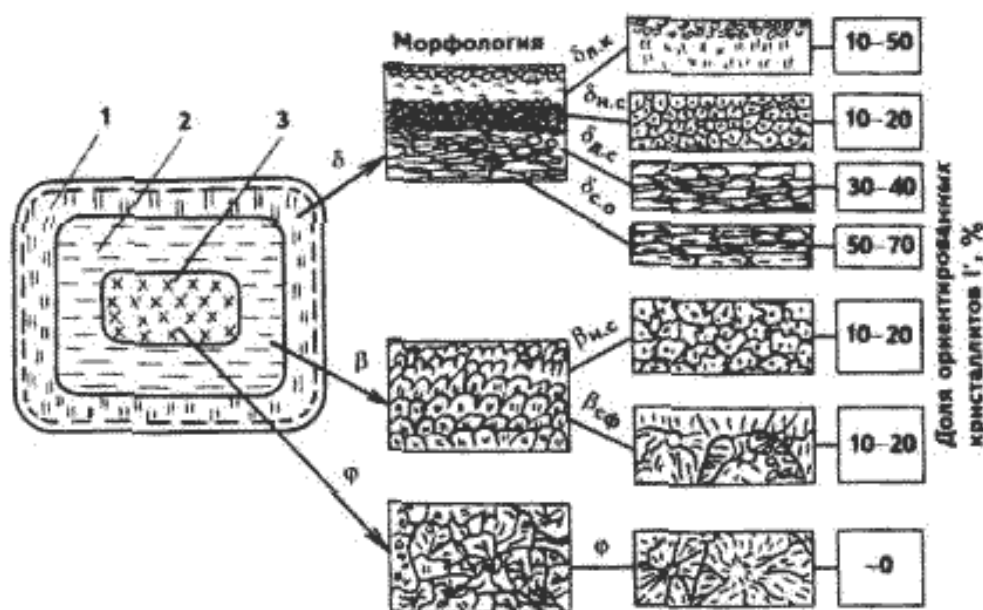


Рис. 20. Структурные слои в поперечное сечении литьевых изделий:
1 – поверхностная оболочка (заполнение); 2 – средний слой (выдержка под давлением);
3 – центр (охлаждение без давления)

слои формируются при более низких скоростях течения расплава и охлаждения. Поэтому они содержат малодеформированные симметричные сферолиты, размер которых увеличивается в направлении центра детали (там ниже напряжения сдвига и скорость охлаждения). Центр литевых изделий формируется практически без сдвиговых напряжений с еще меньшими скоростями охлаждения. В этом слое сферолиты не деформированы, большого размера, практически одинакового по всему слою. Каждый из этих слоев, в зависимости от условий формования, может состоять из нескольких зон, различающихся степенью ориентации, деформирования сферолитов или их размерами.

Поверхностная оболочка может включать в себя зону ламелярных кристаллитов — образований, ориентированных в направлении течения расплава ($\delta_{л.к}$), зону неразвитых сферолитов ($\delta_{н.с}$), зону деформированных сферолитов ($\delta_{д.с}$) и зону сноповидных образований ($\delta_{с.о}$). Доля каждой зоны определяется скоростью охлаждения и уровнем напряжений сдвига, развивающихся при заполнении формы.

Механические свойства изделий из кристаллических полимеров связаны со слоевой структурой, образующейся при их формовании. В качестве критерия, характеризующего эксплуатационные свойства изделий из кристаллических полимеров, принимаются отношения площади отдельных структурных слоев и зон к площади поперечного сечения детали. В соответствии с таким подходом можно выделить три группы изделий, различающихся отношением площади поперечного сечения центрального слоя к площади сечения изделия ($S_{ф}/S$), а внутри каждой группы — по три подгруппы изделий, характеризующихся разной величиной отношения площади поперечного сечения зоны сноповидных образований к площади сечения изделия ($S_{с.о}/S$). Такое подразделение дает возможность прогнозировать работоспособность изделий на основе анализа их диаграмм «напряжение – деформация».

При нагружении образец или изделие проходит три стадии (рис. 21):

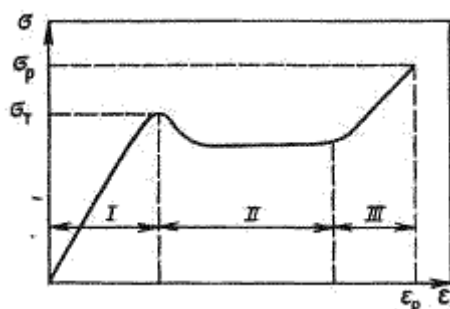


Рис. 21. Диаграмма «напряжение – деформация» для полимерного материала.

упругая деформация и начало развития шейки, затем переход образца в шейку и на последней стадии – удлинение и ориентирование шейки до разрушения материала.

Чем выше напряжение при пределе текучести σ_T и относительное удлинение при разрыве ϵ_R , тем надежнее изделие в условиях эксплуатации. Поэтому при направленном создании структуры изделий из полимерных материалов следует стремиться к тому, чтобы предел текучести при растяжении и относительное удлинение при разрыве были наибольшими.

Разрушение изделий с большой долей центрального слоя ($S_{\Phi}/S > 0,35$) независимо от размеров поверхностного и среднего слоев начинается с развития дефектов в этом слое. После разрушения центрального слоя нагрузка ударно переходит на поверхностный слой, и изделие разрушается (рис. 22 а). Момент разрушения соответствует второму участку диаграммы «напряжение – деформация».

Для изделий с малой долей центрального слоя ($S_{\Phi}/S < 0,25$) характер разрушения и уровень механических свойств определяются структурой и размерами поверхностного слоя. Чем больше доля зоны с ориентированными сноподобными образованиями, тем выше предел текучести при растяжении и разрушающее напряжение при растяжении. Если $S_{C\sigma}/S < 0,25$, то основная нагрузка при деформировании воспринимается поверхностным слоем. В результате его разрушения образуются концентраторы напряжения, приводящие к разрушению всего изделия. Но для эластичных материалов, например ПО, при разрушении оболочки изделие продолжает деформироваться вплоть до третьего участка кривой «напряжение – деформация» (рис. 22 б).

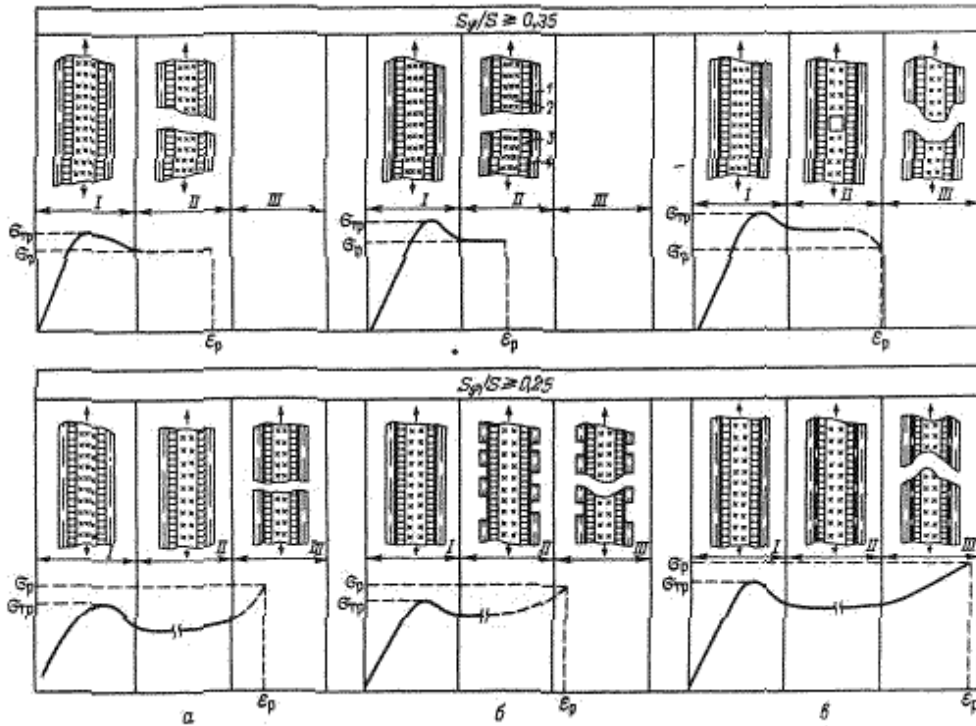


Рис. 22. Диаграммы растяжения и механика разрушения литьевых изделий
(--- — области разрушения изделий):

I — поверхностная оболочка; *2* — центр; *3* — средний слой; *4* — зона сноповидных образований;
I, II, III — стадии деформирования;
a — $S_{c.o.}/S = 0$; *б* — $0 < S_{c.o.}/S < 0,25$; *в* — $S_{c.o.}/S \geq 52,0$

При условии $S_{\phi}/S < 0,25$, а $S_{c.o.}/S > 0,28 \div 0,3$ полимер имеет высокий предел текучести при растяжении, а напряжение при разрыве увеличивается по сравнению с паспортным более чем в 1,5...2 раза.

Если $S_{c.o.}/S \approx (0,9 \div 1,0)$, то изделия характеризуются высокими



Рис. 23. Диаграмма «напряжение — деформация» полимерных образцов с высокоразвитой ориентированной структурой

напряжениями при пределе текучести, при разрыве и высокой ударной

прочностью. В этом случае на кривой «напряжение—деформация» практически отсутствует второй участок. Такая структура образуется при формовании тонкостенных изделий с высокими скоростями впрыска и при больших скоростях охлаждения (рис. 23).

Влияние технологических параметров литья под давлением на слоевую

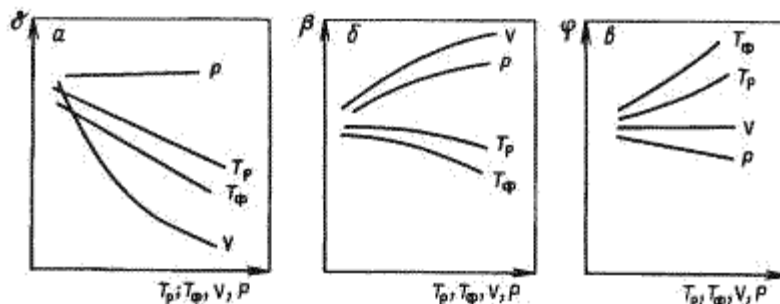


Рис. 24. Влияние температур расплава T_p и формы T_f , скорости течения расплава v и давления P на толщину поверхностного слоя d (а), среднего слоя b (б) и центрального слоя j (в)

структуру изделий проявляется в изменении характера структурных образований, размеров слоев и зон, а в результате – и во влиянии на свойства изделий. Толщина поверхностного слоя δ уменьшается с ростом температуры расплава и температуры формы; увеличение времени заполнения формы приводит к ее росту (рис. 4 а) Толщина среднего слоя β уменьшается с повышением температуры расплава, температуры формы и времени ее заполнения. Повышение давления и времени выдержки под давлением приводит к увеличению толщины среднего слоя (рис. 24, б).

Центральный слой ϕ увеличивается с ростом температуры материала и

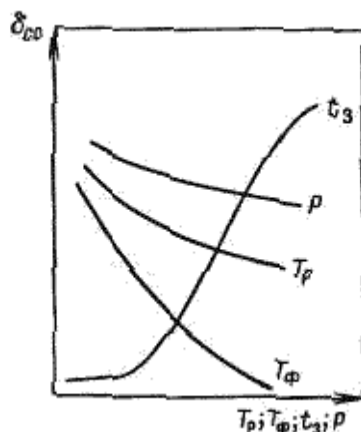


Рис. 25. Влияние температур материала T_p и формы T_f , времени заполнения формы t_z и давления P на толщину зоны сноподвидных образований $\delta_{св}$

формы, практически не зависит от времени заполнения формы (рис. 18.24, в). Давление почти не влияет на толщину этого слоя.

Размеры зон поверхностного слоя также связаны с технологическими параметрами. Толщина зоны ламелярных кристаллитов $\delta_{л.к}$ уменьшается с повышением температуры расплава и формы, но практически не зависит от других параметров (рис. 25 а) Размер зоны сноповидных образований $\delta_{с.о}$ уменьшается при увеличении температуры расплава и температуры формы, растет с увеличением времени впрыска и слабо зависит от давления (рис. 25 б). В табл. 5 приведены рекомендации по изменению технологических параметров литья под давлением в целях регулирования свойств изделий. Эти рекомендации разработаны на основе анализа влияния технологии литья под давлением на свойства таких аморфных полимеров, как ПС, ПК, ПММА, ПСФ, а также кристаллических – ПЭНП, ПЭВП, ПП, ПА-6, ПА-12, ПА-610, сополимер формальдегида, ПЭТФ, ПБТ.

Таблица 5. Влияние технологических параметров литья под давлением на эксплуатационные свойства термопластов в изделиях

Термопласт	I группа свойств																			
	Технологическая усадка					Тепловая усадка (ориентация)					Размерная стабильность					Стабильность формы изделий				
	T_p	T_f	t_3	P	$t_{впд}$	T_p	T_f	t_3	P	$t_{впд}$	T_p	T_f	t_3	P	$t_{впд}$	T_p	T_f	t_3	P	$t_{впд}$
Аморфный	У	П	Н	У	У	У	У	П	П	П	П	П	У	У	У	П	П	П	У	У
Кристаллический	У	П	Н	У	У	У	У	П	П	П	П	П	У	У	У	П	П	П	У	У
Термопласт	II группа свойств																			
	σ_T					σ_p					Ударная вязкость					ϵ_p				
	T_p	T_f	t_3	P	$t_{впд}$	T_p	T_f	t_3	P	$t_{впд}$	T_p	T_f	t_3	P	$t_{впд}$	T_p	T_f	t_3	P	$t_{впд}$
Аморфный	П	П	Н	Н	Н	У	У	П	П	П	У	У	П	П	П	У	У	П	П	П
Кристаллический	П	П	У	Н	Н															
при $S_{с.о}/S = 0$						У	У	П	П	П	У	У	П	П	П	У	У	П	П	П
при $S_{с.о}/S > 0$	У	У	П	П	П															
Термопласт	III группа свойств																			
	Стойкость к растрескиванию					Теплостойкость					Морозостойкость									
	T_p	T_f	t_3	P	$t_{впд}$	T_p	T_f	t_3	P	$t_{впд}$	T_p	T_f	t_3	P	$t_{впд}$	T_p	T_f	t_3	P	$t_{впд}$
Аморфный	П	П	У	У	У	П	П	У	У	У	У	У	П	Н	Н					
Кристаллический	П	П	Н	У	У	П	П	У	У	У	У	У	П	Н	Н					

Обозначения: П – повышение показателя с увеличением параметров (T_p , T_f , t_3 , P , $t_{впд}$); У – уменьшение показателя с увеличением данных параметров; Н – незначительное влияние.

Лекция 10

Литье под давлением реактопластов

Литье под давлением реактопластов является более прогрессивным методом переработки по сравнению с компрессионным и литьевым

прессованием, однако требует наличия материалов, обладающих необходимыми технологическими свойствами, в частности меньшей вязкостью и более длительным временем вязко-текучего состояния.

Основные стадии процесса

Технологическая схема процесса аналогична переработке литьем под давлением термопластов, как и основные стадии процесса формования. Специфика переработки реактопластов связана с протеканием в период формования изделия не только процессов массопереноса и теплообмена, но и химических взаимодействий, в результате которых происходит образование трехмерной сетчатой структуры термореактивных связующих. Этот фактор предъявляет более жесткие требования к выполнению технологических условий переработки, в первую очередь температурно-временных параметров процесса, а также исключению возможности образования застойных зон в материальном цилиндре литьевой машины.

При литье реактопластов применяют как плунжерные, так и червячные литьевые машины. Формование может осуществляться в инжекционном или интрузионном режиме в зависимости от габаритных размеров формуемого изделия.

Контроль качества сырья. Литьем под давлением перерабатывают фенопласты с различными наполнителями, аминопласты, композиции на основе полиэфирных, эпоксидных и других смол. Наиболее предпочтительны для переработки гранулированные материалы. При дозировании порошков и кусочков волокнистых композиций (премиксов) возможно наличие неравномерной подачи материала из-за его зависания в бункере.

Оптимальным для обеспечения сыпучести литьевых реактопластов и исключения попадания частиц материала в зазор между гребнем шнека и цилиндром, что приводит к перегреву материала и износу оборудования, является размер гранул 0,16...1,0 мм. При размере >1 мм повышается анизотропия свойств; литьевых изделий.

Содержание влаги и летучих в литьевых реактопластах должно составлять 2...4%. При меньшем содержании влаги ухудшается текучесть материала, а при избытке ее снижаются диэлектрические, физико-механические показатели, возрастает пористость изделий, усадка, коробление.

К технологическим свойствам литьевых реактопластов относятся время вязкопластического состояния, время отверждения и вязкость материала на стадии вязкопластического состояния. Эти показатели определяются на

пластометре Канавца при стандартных условиях. Определение вязкости и времени вязкопластического состояния проводят при 120 °С и скорости сдвига 15 с⁻¹, времени отверждения – при той же скорости сдвига, но температуре 170 °С для фенопластов и 150 °С для аминопластов. По технологическим свойствам условно фенопласты и аминопласты могут быть разделены на три группы:

Группа	Вязкость в вязкопластическом состоянии, Па·с	Время вязкопластического состояния, с
I	2·10 ⁴ ...6·10 ⁴	20...140
II	2·10 ³ ...2·10 ⁴	40...140
III	2·10 ³ ...10 ⁴	60...140

Материалы *I группы* целесообразно перерабатывать на плунжерных литьевых машинах, материалы *II группы* успешно перерабатываются на литьевых машинах с червячной пластикацией, с незапирающимся соплом и объемом пластикационного цилиндра до 250 см³, а для материалов *III группы* рекомендуется использовать реактопластавтоматы с объемом пластикации свыше 250 см³, снабженные устройствами, предотвращающими утечку материала при впрыске.

Формование. Литье под давлением реактопластов, как и другие методы формования изделий из них, основывается на использовании способности этих материалов при нагревании переходить в вязкопластическое состояние. Одновременно с переходом в вязкопластическое состояние интенсифицируются процессы химического взаимодействия, что ведет к быстрому нарастанию вязкости материала и потере им текучести, т. е. формуемости. Таким образом, процесс нагрева материала, транспортировка его к формующей полости и заполнение формующей полости должны быть осуществлены в течение времени вязкопластического состояния перерабатываемого реактопласта.

Пластикация материала в цилиндре литьевой машины осуществляется непосредственно после его загрузки. В машинах плунжерного типа пластикация обеспечивается в результате сжатия реактопласта в камере материального цилиндра плунжером, развивающим давление до 140...160 МПа. Нагрев материала при пластикации в плунжерной машине происходит как за счет внешнего обогрева от стенок цилиндра, так и за счет диссипации энергии трения частиц материала при их деформации плунжером.

При использовании литьевых машин со шнековой пластикацией нагревание, уплотнение и гомогенизация материала обеспечиваются при транспортировке его шнеком в переднюю часть цилиндра. При этом до 75 % тепла, подводимого к материалу, образуется в результате диссипативного тепловыделения при сдвиговом деформировании материала в канале шнека.

В результате нагрева до температуры размягчения реактопласт переходит в вязкопластическое состояние и постепенно перемещается по каналам шнека в зону дозирования. Накапливающийся в зоне дозирования материал уплотняется, и в результате возникающего давления шнек отходит назад. Скорость отхода шнека регулируется величиной противодействия, создаваемого в гидроцилиндре литьевой машины. При пластикации реактопластов создание противодействия необходимо не только для регулирования плотности материала, но и для предотвращения выделения в самостоятельную фазу летучих продуктов, образующихся в результате химической реакции, протекающей в связующем параллельно с пластикацией.

Большую роль в качественной подготовке материала к впрыску в формующую полость играют на стадии пластикации температура, до которой нагревается материал, и продолжительность пластикации. Чем выше температура пластикации, тем ниже вязкость материала и лучше его формуемость. Однако с ростом температуры уменьшается время вязкопластического состояния, что может привести к преждевременному отверждению материала как в цилиндре, так и в сопле или неполному оформлению изделия.

На уровень температуры материала в рабочем цилиндре существенное влияние оказывают скорость вращения шнека и величина противодействия, так как основной нагрев осуществляется за счет диссипативных потерь в деформируемом материале.

Фактическая температура материала, подготовленного к впрыску в

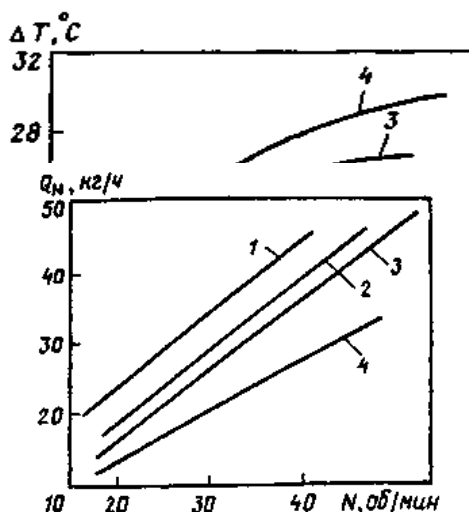


Рис. 63. Зависимость пластикационной производительности литьевой машины (Q_M от частоты вращения шнека N ; давление подпора P (МПа):

1 – 3,5; 2 – 5,4; 3 – 8,6; 4 – 12

Технологические параметры на стадии пластикации устанавливаются таким образом, чтобы на выходе из цилиндра температура материала не превышала 80...100 °С.

Для исключения отверждения материала в цилиндре набираемая доза материала должна соответствовать объему впрыска. Дозирование обеспечивается осевым перемещением шнека, составляющим при литье реактопластов не более двух-трех диаметров шнека. Кроме того, пластикация материала должна проводиться таким образом, чтобы ее завершение совпадало с моментом впрыска материала в форму.

Впрыск подготовленной дозы в форму проводится так же, как и при литье термопластов, но возникающий при впрыске перепад давлений в системе «сопло-форма» существенно выше из-за большей вязкости реактопластов. Это приводит к тому, что поступающий в полость формы материал имеет температуру на 15...20 С выше, чем в зоне дозирования. Если впрыск ведется при высокой температуре и давлении литья, то температура материала к концу стадии впрыска может стать выше температуры формы. Аналогичное явление наблюдается при литье тонкостенных изделий.

Время заполнения формы определяется средней скоростью впрыска, которая снижается с уменьшением давления литья, увеличением вязкости материала (т.е. уменьшением T_M и t_3) и ростом суммарного сопротивления перемещению шнека (рис. 64).

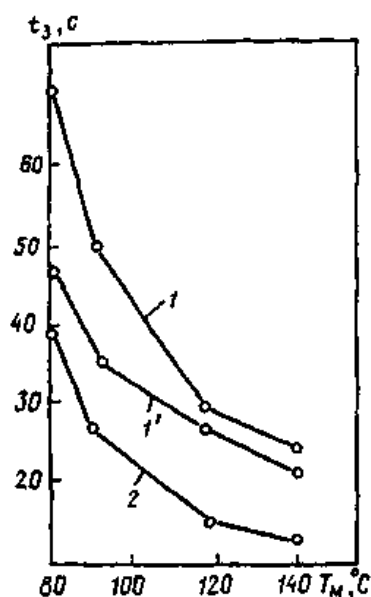


Рис. 64. Зависимость времени заполнения формы t_3 от температуры расплава на входе в форму T_M при температуре формы t_3 , равной 145 (1' и 2) и 165 °С (1), и давлении литья $P_{л}$, равном 43 (1 и 1') и 56 МПа (2)

Сопротивление возрастает в основном из-за роста давления в форме при ее заполнении, которое передается через литниковую систему и сопло в цилиндр. Характер изменения давления в форме в течение цикла литья под давлением реактопласта приведен на рис. 65.

Характер заполнения формы может быть струйным или фронтальным, в зависимости от соотношения площадей поперечных сечений впускного литника и формующей полости, аналогично наблюдаемым при литье термопластов. Заполнению формы и уплотнению расплава соответствует участок 1–3 на рис. 65.

Выдержка под давлением проводится после заполнения оформляющей полости материала. В этот период цикла литья через систему «сопло-литниковая система формы» шнек продолжает нагнетать материал в оформляющую полость, что приводит к росту давления в форме.

В процессе выдержки под давлением происходит выравнивание давления

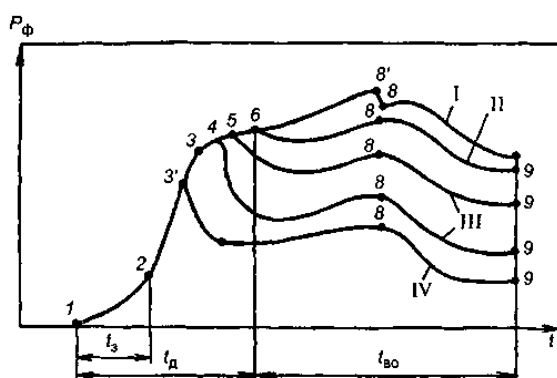


Рис. 65. Изменение давления в форме P_{Φ} при литье реактопласта:

I – ход кривой при недостаточном усилии смыкания на стадии выдержки на отверждение; *II* – при нормальном проведении процесса литья; *III* – при малой длительности выдержки под давлением; *IV* – при недостаточном усилии смыкания на стадии уплотнения расплава в форме при выдержке под давлением

между формующей полостью и материальным цилиндром, высокий уровень давления в форме препятствует выделению адсорбированных и растворенных в материале летучих продуктов в самостоятельную фазу, благодаря чему снижается пористость готового изделия. Кроме того, выравнивание давления по длине формы обеспечивает снижение внутренних напряжений в отливке.

Во время выдержки под давлением ($t_{\text{д}}$) течение материала через сопло, литники и по оформляющей полости не прекращается, но скорость его намного ниже, чем на стадии впрыска. Это приводит к снижению сопротивления перемещению шнека в цилиндре и потерь давления в литниковых каналах формы. Поэтому на стадии выдержки под давлением целесообразно регулировать давление на материал, находящийся в зоне дозирования материального цилиндра (давление подпитки), что предусматривается конструкцией современных реактопластавтоматов. Использование повышенных давлений на этой стадии при литье реактопластов приводит к деформированию пристенных слоев изделия, в которых уже частично

произошло отверждение при контакте с горячей стенкой формы, к образованию морщин, складок на поверхности изделия, его короблению.

Кроме того, высокое давление подпитки может приводить к частичному размыканию полуформ и истечению материала из полости формы (образованию облоя). Давление в форме при этом резко падает (см. рис. 65, участок 3' – 7) вплоть до момента доотверждения материала.

Продолжительность выдержки под давлением связана со временем отверждения материала в литнике. Если формируется толстостенное изделие, то отверждение материала в литнике завершается гораздо раньше, чем в оформляющей полости, так как время прогрева до температуры отверждения в

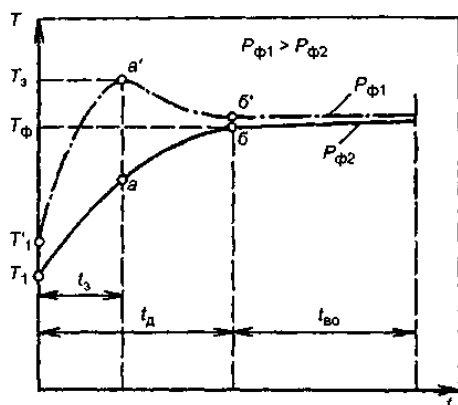


Рис. 66. Изменение температуры реактопласта в литевой форме в течение цикла литья под давлением:

1 – литье при повышенных $P_{л}$ и $T_{р}$, 2 – литье при низких $P_{л}$ и $T_{р}$

литнике намного меньше. При формировании тонкостенных изделий потеря текучести материала в изделии может наступить одновременно с литником, а иногда и раньше. В этом случае продолжительность выдержки под давлением определяется временем, в течение которого материал практически теряет текучесть в полости формы. При малой продолжительности выдержки под давлением после отвода сопла происходит истечение материала из полости формы через литниковую систему (точки 4, 5 на рис. 65), что приводит к образованию пористости изделия у впускного литника, а для толстостенных изделий – к образованию в этом месте пустот. При завышенной продолжительности выдержки под давлением, особенно если литье ведется при высоком давлении подпитки, а литники имеют малую длину и большой диаметр, материал продолжает поступать в полость даже при частичном отверждении. Это приводит к появлению дефектов поверхности в виде складок, морщин.

После отверждения материала в литниковой системе и прекращения течения сопло отводится от формы, и выдержка под давлением завершается (рис. 65, точка б на кривых I и II).

Изменение температуры реактопласта, находящегося в форме, в течение цикла показано на рис. 66.

Приведенная зависимость отражает нагрев материала за счет:

- 1) теплопроводности от стенок горячей формы;
- 2) диссипативных потерь в результате вязкого течения;
- 3) теплового эффекта реакции отверждения.

Выдержка на отверждение в форме проходит при постоянной массе изделия. Основное назначение этой стадии цикла литья — обеспечить необходимую и одинаковую по всему объему изделия степень отверждения. Выдержка на отверждение завершается при достижении материалом определенной степени отверждения, при которой обеспечиваются эксплуатационные

требования, предъявляемые к изделию. Для изделий общетехнического назначения, изготавливаемых из фенопластов, рекомендуется вести процесс отверждения в течение времени, обеспечивающего прочность при сдвиге 6 МПа, из аминопластов – 4 МПа. Для изделий электротехнического назначения рекомендуется более продолжительная выдержка на отверждение.

Чем больше толщина изделия, тем сложнее обеспечить одинаковую степень отверждения по его объему, так как в первую очередь прогреваются до температуры формы пристенные слои и отверждение в них начинается быстрее. Поэтому увеличение длительности выдержки на отверждение с целью обеспечения полноты отверждения внутренних слоев может привести к «переотверждению» внешних слоев, что приводит к снижению усталостной выносливости изделия, маслостойкости и других показателей.

В процессе выдержки на отверждение продолжается прогрев материала от стенок формы и в результате теплового расширения материала повышается давление в форме. С другой стороны, в результате протекания реакции отверждения наблюдается объемная усадка материала, несколько запаздывающая по времени относительно прогрева. На начальной стадии процесса выдержки на отверждение преобладает расширение материала, сопровождающееся ростом давления (участок 6 – 8 на кривых рис. 65), а преобладание второго процесса (усадки) приводит к медленному снижению давления в форме (участок 8 – 9 на рис. 65).

Максимальное давление P_{max} , развивающееся в оформляющей полости, определяет минимальное усилие, необходимое для запирания формы. Если давление в форме на стадии отверждения превышает усилие запирания, то форма частично раскрывается, и давление в полости формы падает (участок

8 - 8' на кривой 1 рис. 65). Это приводит к снижению стабильности размеров изделий.

Чем выше температура материала, впрыскиваемого в форму, тем меньше тепловое расширение при нагреве до температуры формы, а, следовательно, уменьшается максимальное давление в форме.

К концу выдержки на отверждение в форме действует давление P_K , влияющее на размерную точность изделий и их склонность к короблению. При раскрытии формы в момент окончания выдержки на отверждение давление снижается от P_K до атмосферного P_A .

Расчет процесса литья под давлением реактопластов

Расчет технологических параметров процесса литья под давлением реактопластов проводится с учетом реологических, теплофизических и кинетических закономерностей, проявляющихся при переработке материала.

Температура материала на выходе из шнека T_1 может быть приближенно оценена по следующему эмпирическому уравнению:

$$T_{1Ц} = aTN + b \cdot P + \dots,$$

где $T_{1Ц}$ – температура цилиндра, °С; N – частота вращения шнека, об/мин; P – давление пластикации, МПа; a, b – константы.

Константы a, b могут быть рассчитаны по формулам:

$$a = \left(0,224 - 9,16 \cdot 10^{-4} \cdot T_{1Ц}\right) \cdot \frac{\pi \cdot R_{cp}}{30 \cdot h} \cdot 1,75;$$

$$b = 4,7 \cdot 10^{-3} - 2,28 \cdot 10^{-5} \cdot T_{1Ц},$$

где R_{cp} и h — средний радиус и глубина канала шнека соответственно, мм.

Давление в гидроцилиндре литьевой машины на стадии впрыска $P_{уд}$ должно обеспечивать компенсацию сопротивления течению материала в каналах сопла и литников и давление, необходимое для уплотнения материала в форме ($P_K \sim 50$ МПа):

$$P_{уд} = \sum \Delta P_C + \sum \Delta P_L + P_K$$

Температура материала после заполнения формы T_3 :

$$T_3 = T_1 + \frac{\sum \Delta P_C + \sum \Delta P_L}{c_p \cdot \rho}$$

где T_1 – температура материала в зоне дозирования цилиндра, К; ΔP_C и ΔP_L – потери давления в каналах сопла и в литниках, МПа; c_p и ρ – удельная теплоемкость и плотность материала при T_1 .

Длительность выдержки под давлением $t_{\text{д}}$ зависит от температуры реактопласта и формы:

$$t_{\text{д}} = K'_{\text{в}} \cdot (t_{\text{вп}} - t_{\text{нп}}) \cdot e^{\beta(T_{\text{п}} - T_3)},$$

где $t_{\text{вп}}$ – время отверждения материала при стандартных условиях, определяемое на пластометре Канавца, с; $t_{\text{нп}}$ – время нагревания материала в пластометре Канавца до температуры отверждения $T_{\text{п}}$, с; β – температурный коэффициент для перерабатываемого материала, учитывающий влияние температуры на длительность отверждения, $^{\circ}\text{C}^{-1}$; $T_{\text{п}}$ – температура измерительной камеры пластометра, $^{\circ}\text{C}$; $K'_{\text{в}}$ – коэффициент, учитывающий степень отверждения материала в литнике, ориентировочно равный 0,5...0,6.

Длительность выдержки на отверждение $t_{\text{в.о}}$ рассчитывается по формуле (1), если температура материала, поступающего в форму, близка к температуре формы, или по формуле (2), если необходим нагрев материала после впрыска до $T_{\text{ф}}$.

$$t_{\text{в.о}} = (t_{\text{вп}} - t_{\text{нп}}) \cdot e^{\beta(T_{\text{м}} - T_{\text{ф}})} - t_{\text{д}}; \quad (1)$$

$$t_{\text{в.о}} = \frac{1}{K_{2\text{ф}}} \cdot \frac{\delta^2}{4 \cdot a} \cdot \ln \left(K_1 \cdot \frac{T_{\text{ф}} - T_0}{T - T} \right) + (t_{\text{вп}} - t_{\text{нп}}) \cdot e^{\beta(T_{\text{м}} - T_{\text{ф}})}. \quad (2)$$

где K_1 и K_2 – постоянные, учитывающие форму изделия; δ – толщина стенки формуемого изделия, м; a – коэффициент температуропроводности материала при $T = \frac{T_{0\text{ф}} + T}{2}$, $\text{м}^2/\text{с}$; $T_{\text{ф}}$, T_0 , $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{и}}$ – температуры формы, материала на входе в форму, камеры пластометра при стандартных испытаниях и в центре изделия к моменту начала отверждения соответственно, $^{\circ}\text{C}$; рекомендуется $T_{\text{и}} = T_{\text{ф}} - 20$.

Усилие смыкания формы $F_{\text{см}}$, при котором исключается раскрытие формы в момент впрыска и во время выдержки под давлением:

$$F_{\text{см}} = P_{\text{ф}} \cdot (S_{\text{изд}} \cdot n + S_{\text{л}}),$$

где $P_{\text{ф}}$ – давление в форме, МПа; n – число гнезд в форме; $S_{\text{изд}}$ и $S_{\text{л}}$ – площади проекции изделия и литников, м.

Полное время цикла литья под давлением:

$$t_{\text{цикла}} = t_{\text{выд}} + t_{\text{маш}} + t_{\text{паузы}},$$

где $t_{\text{выд}}$ – время выдержки изделия в форме, представляющее собой сумму времени выдержки под давлением и выдержки на отверждение, с; $t_{\text{маш}}$ – время смыкания и размыкания формы, с; $t_{\text{паузы}}$ – время паузы, в течение которого извлекается изделие из формы (определяется конструкцией формы), с.

Качество литевых изделий из реактопластов

Качество литевых изделий из реактопластов определяется в основном следующими факторами: достижение максимально возможной монолитности материала в изделии, максимально однородной изотропной структуры материала и обеспечение требуемой и максимально однородной по объему изделия степени отверждения. Первые два фактора зависят от условий заполнения формы, а последний определяется температурой литья и в том случае, когда заполнение формы идет с высокой скоростью, от условий при выдержке под давлением и на отверждение.

Количественной мерой достижения максимально возможной монолитности изделия служит плотность. Чем ниже плотность изделий, тем ниже их ударная прочность и прочность при растяжении.

Влияние давления в форме на плотность образцов представлено на

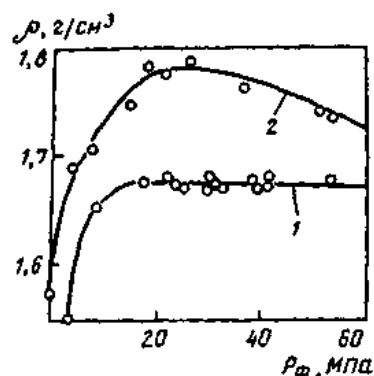


Рис. 67. Зависимость плотности материала в изделии ρ от давления в форме P_ϕ :
1 – для ФКП М-15Т; 2 – для АГ-4В

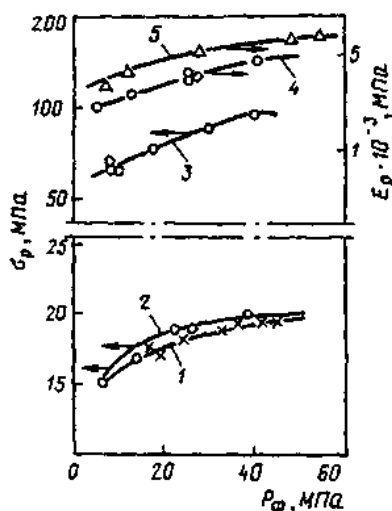


Рис. 68. Влияние давления в форме P_ϕ на механические свойства литевых образцов из реактопластов:

1 – ФКПМ-15Т, длина литника 1 мм, диаметр 2 мм; 2 – ФКПМ-15Т, длина литника 15 мм, диаметр 5 мм; 3 – АГ-4В, длина литника 15 мм, диаметр 3...5 мм; 4 – 03-010-02, длина литника 15 мм, диаметр 5 мм; 5 – 03-010-02, длина литника 15 мм, диаметр 2...3 мм

рис. 67. При сравнительно небольших давлениях преобладает монолитизация материала, приводящая к росту плотности. Однако при повышении давления в форме температура материала повышается быстрее (при $T_\phi = \text{const}$) за счет его

сжатия, и процесс отверждения протекает быстрее. В результате быстрого нарастания вязкости при отверждении уплотнение материала уменьшается.

Аналогичное влияние оказывает давление в форме на прочность при растяжении и модуль упругости реактопластов (рис. 68).

Изменение степени отверждения, оцениваемого по количеству нерастворимых продуктов, и прочностных показателей от времени отверждения для фенопласта показано на рис. 69. Экстремальный характер приведенных зависимостей связан с тем, что при повышенных температурах литья проявляются процессы деструкции. Это подтверждается смещением максимума в область больших времен выдержки на отверждение при низкой температуре литья.

Давление пластикации не превышает 30 МПа. Частота вращения шнека 50 об/мин, длительность пребывания материала в инжекционном цилиндре 4...20 с, продолжительность впрыска 2...7 с.

Анизотропия литьевых изделий из реактопластов связана с ориентацией волокнообразных частиц наполнителя при заполнении формы. При струйном режиме заполнения формы анизотропия практически отсутствует.

Ориентировочные режимы литья под давлением для ряда реактопластов приведены в табл. 6.

Таблица 6. Условия переработки реактопластов литьем под давлением на червячных машинах

Реактопласт	Температура, °С				Давление впрыска, МПа	Температура формы, °С
	Цилиндра			расплава из сопла		
	на входе		на выходе			
Фенолоформальдегидное связующее с наполнителем:						
древесная мука	60...70	85...100	85...100	110...120	60...120	160...180
асбест	60...70	95	105	110...115	120...150	170...185
каучук	60...70	95	105	120	60...120	160...180

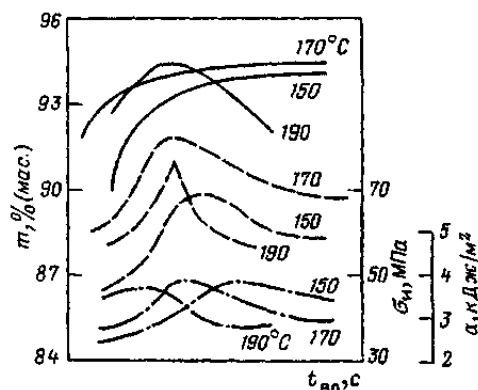


Рис. 69. Зависимость содержания нерастворимых продуктов m (%), разрушающего напряжения при изгибе $\sigma_{из}$ (МПа) и ударной вязкости α (кДж/м²) материала 03-010-02 от продолжительности отверждения при различных температурах (числа у кривых)

Мочевиноформальдегидное связующее, наполнитель – древесная мука	55...65	85...100	100...110	115...120	70...130	150...165
Меламиноформальдегидное связующее с наполнителем: древесная мука	55...65	90...100	100...110	115...120	70...120	150...165
асбест	50...60	80...90	90...100	100...115	100...160	160...170
Полиэфирное связующее, наполненное стекловолокном или асбестом	60...80	60...80	60...80	70...90	90...120	170...190

Лекция 11

Прессование изделий из реактопластов

Прессование – важнейший метод формования изделий из термореактивных материалов. Иногда он применяется и для изготовления изделий из термопластов.

Сущность метода состоит в переводе твердого в исходных условиях пресс-материала в вязкотекучее состояние и дальнейшем формовании изделия из расплава под действием тепла и давления. При этом в результате химической реакции отверждения, протекающей при повышенной температуре, происходит образование изделия, которое, как правило, обладает устойчивостью формы при температуре прессования и не требует охлаждения перед извлечением из оснастки.

Под прессованием обычно подразумевается прямое (или компрессионное) прессование, когда загрузка материала, его формование в изделие и отверждение осуществляется непосредственно в оформляющей полости пресс-формы (рис. 11.1, а). Кроме того, широко применяется также литьевое (или трансферное) прессование (рис. 11.1, б). В этом случае пресс-материал загружается в загрузочную камеру формы, где расплавляется, а затем расплав движением пуансона инжектируется через литниковую систему в формующую матрицу.

Прессование осуществляется на специальных прессах – главным образом гидравлических или реже пневматических – в обогреваемых пресс-формах.

Технологический процесс прессования складывается из следующих основных операций: подготовка и дозировка пресс-материала; предварительный подогрев; загрузка в форму и прессование; извлечение готового изделия и его

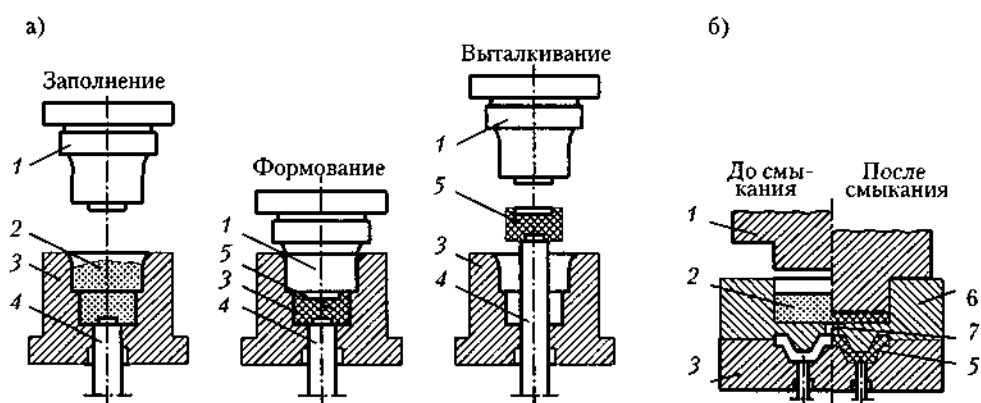


Рис. 11.1. Схемы: а – прямого (компрессионного) и б – литьевого (трансферного) прессования:

1 – пуансон; 2 – пресс-материал; 3 – матрица; 4 – выталкиватель; 5 – изделие; 6 – загрузочная камера; 7 – литниковая система

механическая обработка.

Основной морфологической разновидностью сырья являются пресс-материалы, которые в зависимости от метода приготовления могут поставляться как в виде порошков различной зернистости, так и в гранулированном виде с размером гранул 3...5 мм. Порошки обладают хорошей сыпучестью, легко поддаются холодному таблетированию.

Кроме перечисленных материалов широко применяются волокниты, в которых в качестве наполнителя используются различные волокна как органического (хлопчатобумажные, рами, сизаль, синтетические и др.), так и минерального (стеклянное, базальтовое, асбестовое и т. п.) происхождения. Волокниты выпускаются в виде крупно-комковатой с трудом поддающейся размельчению массы (АГ-4В), склонной к слеживанию; перед переработкой их могут жгутировать.

К прессовочным изделиям относятся: листовые гетинакс, текстолит, стеклотекстолит и другие материалы, в которых наполнителем являются различного рода бумаги, маты, ткани, пленки и т. п.

Широкий ассортимент связующих и наполнителей привел к созданию большого числа пресс-материалов, из которых можно получать изделия с самыми различными свойствами.

Подготовка пресс-материала к переработке состоит в определении его технологических характеристик и доведении их при необходимости до требуемых значений путем сушки, измельчения и других операций.

Во избежание снижения текучести сушку пресс-порошков (для удаления избыточной влаги и летучих) целесообразно проводить при умеренных температурах под вакуумом, используя для этого полочные или барабанные вакуум-сушилки.

Дозировка. Существует несколько способов дозирования пресс-порошков: объемный, массовый и штучный. В первом случае необходимое для запрессовки количество материала отбирается с помощью сосуда или бункера известного объема, во втором случае навеска материала взвешивается, в третьем – берется определенное число таблеток известной массы. Наиболее точным является второй метод, наиболее простым и удобным – третий. Первый метод сохраняет свое значение лишь при использовании многогнездовых форм, где его применение в некоторых случаях более удобно.

Важный недостаток объемной дозировки – низкая точность, связанная с различием объемной плотности разных партий материала. Это вызывает необходимость изменения мерного объема, что на практике достаточно сложно.

Недостаток массовой дозировки состоит в ее трудоемкости и длительности, однако разработка простых и надежных электронных весовых дозаторов позволяет в значительной степени преодолеть этот изъян. С другой стороны, такая дозировка позволяет свести к минимуму потери пресс-материала, а в ряде случаев, особенно при использовании пресс-форм закрытого типа, точная дозировка служит важнейшим условием получения качественных изделий.

Штучная дозировка очень проста и удобна, она значительно улучшает условия работы (резко снижает запыленность), повышает производительность, позволяет уменьшить объем загрузочной камеры, а следовательно, и размеры пресс-форм, и существенно ускорить разогрев уплотненного пресс-материала в форме. Важнейшим преимуществом штучной дозировки является возможность использования высокочастотного подогрева пресс-материала.

Пожалуй, единственным, но весьма существенным ее недостатком является необходимость включения в процесс производства таблетмашин, и связанное с этим увеличение капитальных затрат.

В некоторых конструкциях прессов предусмотрено таблетирование материала при обратном ходе верхнего пуансона, однако такие конструкции еще недостаточно совершенны.

Таблетирование. В переработке пластмасс под таблетированием понимается процесс холодного уплотнения пресс-материала перед его последующим горячим прессованием. Желательно, чтобы таблетка была по

форме и массе близка получаемому изделию, что существенно повышает его качество. Поэтому форма таблетки может быть практически любой. Например, в производстве тормозных колодок волокнит предварительно обрабатывают, получая таблетки сложной геометрической формы в виде кольцевого сектора прямоугольного сечения с установленными в нем армирующими вставками. Такой прием используют при прессовании деталей ответственного назначения.

В обычной практике получают таблетки цилиндрической формы диаметром от 10 до 200 мм. В настоящее время существует несколько типов таблеточных машин – гидравлические и механические роторные. Производительность таблеточных машин составляет от 60 до 700 кг/ч, усилие таблетирования – от 65 до 500 кН. Роторные машины применяют главным образом для прессования мелких таблеток (до 50 г), тогда как на гидравлических машинах можно изготавливать и таблетки крупных размеров

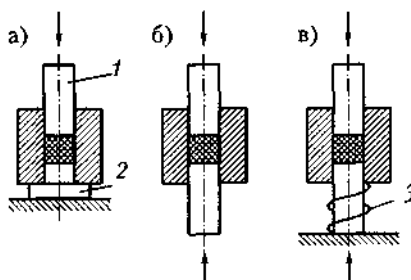


Рис 11.2 Схемы таблетирования:

а – одностороннее; *б* – двухстороннее; *в* – с «плавающей» матрицей;

1 – верхний пуансон; *2* – нижний пуансон; *3* – пружина

(табл. 11.1).

Таблетирование – процесс холодного прессования, при котором пресс-материал (пресс-порошок) загружается в матрицу и сдавливается пуансонами, один из которых может быть неподвижным (рис. 11.2, а).

Возможность регулировки хода пуансона позволяет изменять при необходимости массу таблеток и степень уплотнения пресс-порошка. На практике особенно удобны таблетки одного диаметра с различной высотой.

В процессе уплотнения в результате внутреннего трения в пресс-порошке происходит существенное уменьшение давления по высоте таблетки и, как следствие, степень уплотнения таблетки по высоте оказывается различной. Это является причиной неравноплотности таблетки, затрудняет ее высокочастотный прогрев и ухудшает растекание пресс-материала в форме. Лучшими свойствами обладают таблетки, полученные на роторных таблеточных машинах, где в прессовании участвуют два пуансона – верхний и нижний (рис. 11.2, б).

Для облегчения процесса таблетирования в пресс-порошки вводят небольшие количества смазок (стеараты).

Трудно таблетироваться материалы с волокнистыми наполнителями, иногда с этой целью применяют гидравлические прессы, на которых материал уплотняется жгутированием, однако такой прием мало производителен.

Для таблетирования применяются роторные машины серии МТ и гидравлические горизонтальные машины серии 2700 (табл. 11.1).

Таблица 11.1

Технические характеристики отечественных роторных и гидравлических таблеточных машин

Показатели	Роторные машины			Гидравлические машины			
	МТ-3А	МТР-10	МТР-6.5А	2705*	2709	2711	2713
Диаметр таблеток, мм	30	25	16 и 20	75	75	ПО	170
Усилие таблетирования, кН	90	100	65	320	320	630	1600
Производительность, шт./ч тыс.	5,1...10	3,84...15	45	1,21	1,3	0,75	0,6
Потребляемая мощность, кВт	7,0	8,5	3,25	-	-	-	-
Габаритные размеры, мм							
длина	1883	1418	1055	1300	1580	1660	2870
ширина	1450	1218	1000	1100	900	900	1250
высота	1810	1845	1780	1800	1530	1590	6260
Масса, кг	3675	3000	1780	2800	2200	2530	–

* Масса в многопуансонном исполнении.

Считается, что гидравлические таблетмашины перспективнее ротационных, поскольку позволяют перерабатывать практически любые пресс-материалы, в них используются только возвратно-поступательные движения небольшого числа подвижных деталей, что способствует долговечности машин, а давление таблетирования может достигать 100 МПа, то есть примерно вдвое выше, чем у таблетмашин механического действия.

Предварительный нагрев позволяет сократить время нахождения материала в пресс-форме и соответственно сокращает длительность цикла прессования.

Предварительный подогрев должен осуществляться достаточно быстро, чтобы процесс отверждения не успевал пройти за это время слишком глубоко. С другой стороны, из тех же соображений материал необходимо прогреть во всем объеме и, по возможности, равномерно, не перегревая его поверхностных

слоев. Для предварительного подогрева используют термостаты, нагревательные шкафы с циркуляцией влажного воздуха, инфракрасные нагреватели, высокочастотные нагревательные установки.

Из известных способов этим требованиям наиболее полно удовлетворяет высокочастотный подогрев, который основан на превращении энергии электрического поля высокой частоты в тепловую в результате диссипации энергии при колебательном движении полярных групп. Материал помещается между пластинами, например, высокочастотного генератора (ГТВЧ), где и происходит его равномерный по объему таблеток разогрев.

Темп нагрева в поле ТВЧ зависит от диэлектрических характеристик пресс-материала и, прежде всего, от значения тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\varphi$ и, в меньшей степени, от его диэлектрической проницаемости ϵ' . Длительность предварительного ТВЧ-нагрева $\tau_{\text{ПМ}}$ пресс-материала можно определить по сравнению с известными из соотношения:

$$\tau_{\text{ПМ}} = \tau_{\text{ПМ}}^* \cdot \frac{\operatorname{tg}\delta^* \cdot \epsilon'^*}{\operatorname{tg}\delta \cdot \epsilon'} \quad (11.1)$$

где символом * обозначены значения параметров для известного материала, длительность предварительного нагрева которого $\tau_{\text{ПМ}}$ установлена; символы, не имеющие этого значка, – параметры оцениваемого пресс-материала.

Целый ряд материалов, особенно на основе кремнеорганических связующих, отличающихся высокими диэлектрическими свойствами, а также полиолефины, фторопласты и другие не удается нагревать токами высокой частоты.

Из пресс-материалов наиболее эффективен нагрев новолачных пресс-материалов и аминопластов, менее эффективен нагрев резольных материалов.

Практически, для нагрева материалов на предприятиях применяются генераторы типа ВЧ, работающие на частотах 40...80 кГц и с мощностью ТВЧ 3,7...12 кВт.

Температура предварительного нагрева, которая определяется временем выдержки таблеток, зависит от размеров и конструкции изделия, температуры формы, текучести материала и других факторов (табл. 11.2).

Таблица 11.2

Режим нагрева таблетированных реактопластов и генераторов ТВЧ

Марка пресс-материала	Масса навески, г	Число слоев таблеток	Зазор между верхним электродом и таблетками, мм	Продолжительность нагрева, мин	Температура, °С
03-010-02 (К-18-2)	50...200	–	8...12	1,00...1,50	–

Вх1-090-34(К-18-36)	100	–	6...12	0,50...2,25	–
У1-301-07 (волокнит)	10...40	1	20...25	0,50...1,50	60...80
Сп-1-342-02 (К-214~2)	2...50	1...2	9...15	0,50...1,00	100...120
Аминопласт	15...80	1	7...15	0,65...1,00	80...90

Как уже отмечалось выше, наиболее рационально перед загрузкой предварительно нагревать пресс-материал до температуры 90...110 °С. Изделия технического назначения, как правило, производятся с металлической арматурой, которая служит для местного упрочнения изделий, упрощения сборки, для более надежного скрепления изделий, а также является проводником электрического тока. Арматура удерживается в изделии за счет значительной усадки пресс-материала, путем придания ей определенной конфигурации и снабжения арматуры кольцевыми выточками, сверлениями и т. д.

Как правило, арматура устанавливается в пресс-форме до загрузки пресс-материала, и лишь в редких случаях впрессовывается в уже оформленное изделие сразу после прессования или в не полностью отвержденное изделие.

Для фиксации арматуры в пресс-форме могут быть предусмотрены оформляющие знаки, специальные отверстия с фиксаторами или резьбовые шпильки. Арматура крупных размеров перед установкой на форму подогревается.

С момента окончания загрузки материала в форму начинается цикл прессования.

Прессование – это процесс, в котором материал, находящийся под давлением в нагретой форме, расплавляется, заполняет все формующее пространство и выдерживается до полного отверждения.

Выдержка начинается с момента создания давления прессования в сомкнутой форме и заканчивается в момент подъема пуансона и размыкания формы для удаления полученного изделия.

Выдержка зависит от скорости отверждения пресс-материала, температуры формы и температуры предварительного подогрева материала, а также от вида изделия и его толщины.

Поскольку различные свойства материала достигают своих максимальных значений при разных величинах времени отверждения, то их выбор в известной степени определяется назначением прессуемых изделий. С другой стороны, увеличение продолжительности выдержки не всегда ведет к дальнейшему улучшению свойств, а иногда дает и противоположный результат. Кроме того, это наиболее продолжительная операция цикла прессования, и

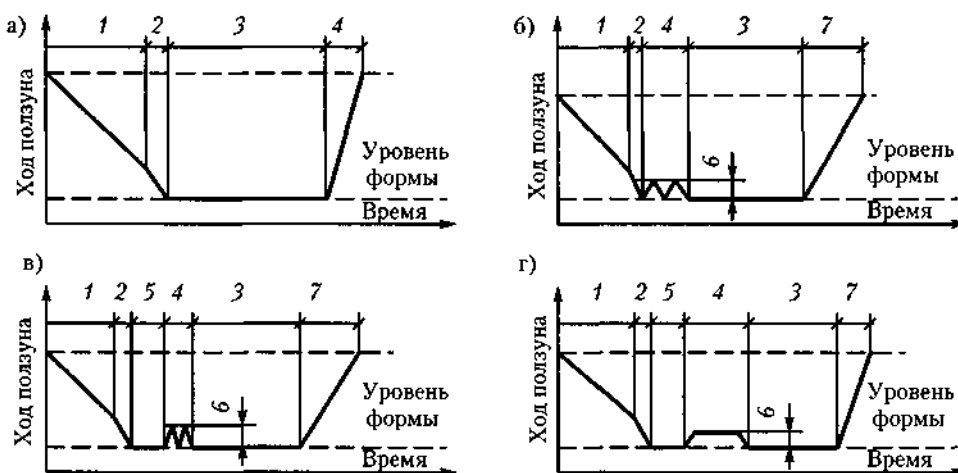
потому снижение выдержки имеет большое значение для повышения производительности процесса.

При прессовании изделий, которые необходимо охлаждать под давлением (такие, как изделия из слоистых пластиков), выдержка при охлаждении учитывается отдельно, ее время может быть очень значительным из-за низкой теплопроводности и быстро возрастает с ростом толщины прессуемых изделий.

Режимы прессования изделий из пресс-материалов приведены в табл. 11.3.

Подпрессовки. Формообразование изделий из пресс-материалов происходит в результате реакции поликонденсации, происходящей в связующем и сопровождающейся выделением поликонденсационной воды. При температуре прессования (160...180 °С) такая влага находится в газообразном состоянии. Одновременно из связующего могут выделяться и остатки непрореагировавших мономеров (фенол, формальдегид, резол). Если толщина стенки изделия более 1...2 мм, а масса изделия существенна, то образовавшиеся в этом случае летучие значительны по количеству, и их необходимо удалять, поскольку в противном случае они, образуя в изделии микропустоты, будут ухудшать его свойства. Для удаления летучих при прессовании выполняют так называемые подпрессовки, то есть периодическое кратковременное размыкание-смыкание пресс-формы. Подпрессовки могут быть высокими и низкими, ранними или поздними—в зависимости от массы изделия, химических особенностей процесса отверждения, количества летучих и пр.

Диаграммы примерных режимов прямого прессования реактопластов приведены на рис. 11.3.



У
Г
Е
Д
Х
Й
Й
Х
Э
О
Е

Рис. 11.3. Диаграмма различных режимов прямого прессования реактопластов:
а – без подпрессовок; б – подпрессовка «без паузы»; в – подпрессовка «после паузы»;
г – подпрессовка «с паузой»;

1 – ход на низком давлении; 2 – ход на высоком давлении; 3 – выдержка под давлением;
4 – подпрессовка; 5 – пауза перед подпрессовками; 6 – высота подпрессовок; 7 – подъем пресса

Нормализация состоит в плавном медленном охлаждении изделий после непродолжительной выдержки при повышенной температуре и способствует более полной релаксации напряжений в материале, вызванных неравномерностью нагрева и неодинаковой скоростью отверждения пресс-материала.

Механическая обработка изделий состоит в придании им свойств, предусмотренных их конструкцией и потребительскими требованиями. Эта обработка состоит в раскрытии непропрессованных отверстий, удалении острых кромок, зубрин, грата, зачистки литниковых выступов, шлифовании и полировании поверхностей. Все перечисленные действия осуществляются механическим способом с помощью галтовочных барабанов, сверлильных и шлифовальных станков, резбонарезных приспособлений. Большинство операций выполняется вручную или с применением простейших механизмов, поэтому они крайне непопулярны у работников и вследствие этого неоправданно дороги. Для механической обработки изделий массовых тиражей, типа детали электрических патронов, используют автоматические линии, каждая из которых специализирована на одну разновидность изделий.

Таблица 11.3

Режимы прессования изделий из пресс-материалов

Марка пресс-материала	Прямое прессование			Литьевое (трансферное) прессование		Выдержка давлением на 1 мм толщины изделия, мин		Термообработка изделий	
	Температура, °С		Удельное дав. МПа	Температура,	Удельное дав. МПа	При предварительном подогреве	Без предварительного подогрева	Температура,	Выдержка, ч
	При предварительном подогреве	Без предварительного подогрева							
Фенопласты									
03-010-02	160...190	150...180	24...34	160...190	49...78	0,25...0,5	0,3...0,7	120...150	2...4
04-010-12	170...190	—	24...34	—	—	0,7...0,8	—	120...140	4
Сп1-342-02	160...190	150...180	29...39	160...190	49...88	0,5...0,8	0,7...1,0	120...150	2...4
Сп3-342-02	160...190	150...180	29...39	160...190	49...88	0,5...0,8	0,7...1,0	120...150	2...4
Э1-340-02	160...190	150...180	29...39	160...190	49...88	0,5...0,8	0,7...1,0	120...150	2...4
Э2-330-02	160...190	150...180	24...39	160...190	49...78	0,5...0,8	0,7...1,0	120...150	2...4
Э3-340-65	170...200	170...190	39...59	170...200	59...98	0,7...1,2	1,0...1,5	120...150	2...4
Э6-014-30	170...200	170...190	39...59	170...200	59...98	0,7...1,2	1,0...1,5	180...250	4
ЭЮ-342-63	170...190	...	24...44	150...170	49...78	0,5...0,8	...	—	—
Вх1-090-34	160...180	150...170	29...49	160...180	49...78	0,3...0,7	0,5...0,8	—	—
Вх4-080-34	170...180	150...170	39...59	160...180	59...98	1,0...1,5	1,0...1,5	—	—

Вх5-010-73	160...170	150...170	24...34	–	–	1,0...2,5	–	–	–
У1-301-07	160...180	150...180	24...84	–	–	1,0...1,5	–	–	–
К-114-35	160...170	150...160	30...40	160...170	60...80	0,8...1,0	1,0...1,5	–	–
К-81-39С	–	–	–	140...160	50...100	–	1,5...2,5	150	3
КФ-3	175...185	165...175	40...50	175...185	75...100	0,8...1,0	1,0...1,5	–	–
АГ-4В	160...180	150...180	29...59	160...180	69...118	0,5...0,8	0,7...1,0	140...150	2...3
АГ-4С	150...180	140...170	29...59	150...180	69...118	0,5...0,8	0,7...1,0	140...150	2...3
ДСВ-2-Р-2М	150...180	140...170	29...59	150...180	69...118	0,5...0,8	0,7...1,0	150	2...3
ВПМ	180...190	170...180	40...50	180...190	75...80	1,5...2,0	2,0...2,5	–	–
ВЭП-1	195...205	–	39	–	–	–	1,0...5,0	195...205	4
КФ-9	140...160	–	30	170...180	50...70	–	1,0...1,5	195...205	5
КФ-10	160...175	–	30	175...185	49...69	2,0...4,5	–	195...205	12
27-63С	175	–	10...15	–	–	1,5...3,0	–	160	6
П-3-1	125	–	25...35	–	–	1,5...3,0	–	125	10
СНК-2-27	140...150	39...39	–	140...150	69...147	–	1,0...3,0	–	–
Аминопласты									
Группа А1	140...150	135...145	24...39	130...145	49...98	0,8...1,0	1,0...1,5	70...80	10...12
Группа А2	135...160	130...155	29...39	135...160	49...98	0,5...0,8	0,7...1,0	70...80	10...12
Группа В1	150...180	140...170	29...39	160...170	49...98	0,7...1,0	0,8...1,2	–	–
Группа Е1	160...170	–	24...34	160...170	49...78	0,4...0,6	–	–	–
Арилокси									
100, 100К	280...290	–	15...20	–	–	–	–	160...170	3

Влияние основных технологических параметров на процесс прямого прессования и качество изделий

Процесс прессования характеризуется тремя основными показателями – давлением, температурой и временем выдержки. Изменение этих технологических параметров сказывается не только на длительности технологического цикла прессования, но и на качестве готовых изделий. Поэтому мы остановимся на важнейших направлениях воздействия каждого из них на свойства готовых изделий.

Температура прессования. Как правило, повышение температуры прессования позволяет снизить продолжительность цикла прессования и способствует повышению физико-механических и электрических свойств изделий, однако повышение температуры выше определенного предела ведет к преждевременному отверждению, деструкции материала (полимера и других ингредиентов композиции), повышенному выделению газообразных продуктов. Поэтому выбор температуры прессования изделия (в пределах рекомендованного для каждого типа пресс-материала диапазона температур переработки) зависит от скорости отверждения материала, содержания влаги и летучих, текучести, а также от конфигурации изделия, конструктивных особенностей пресс-формы и выбранной технологии прессования.

Материалы с высокой скоростью отверждения и низкой текучестью прессуют при пониженных температурах. Аналогично, температуру прессования необходимо снижать, если процесс формования изделия длится долго. При пониженной температуре проводят прессование нетаблетированных порошков, так как перегрев поверхности формы может привести к преждевременному отверждению наружного слоя материала и окрашенных пресс-материалов, особенно светлых тонов.

Применение предварительного подогрева, подпрессовки, а также использование таблеток позволяет поднять температуру прессования, особенно если конфигурация прессуемых изделий несложна. С ее повышением уменьшается время выдержки изделия в прессе и снижается удельное давление прессования, однако при этом быстро снижается текучесть пресс-материала, что налагает известные температурные ограничения, особенно при изготовлении тонкостенных изделий. Прессование при повышенной температуре способствует улучшению внешнего вида пресс-изделий – поверхность становится блестящей и глянцевой, но дальнейший ее рост приводит к ухудшению внешнего вида – на поверхности будут возникать вздутия, трещины.

Другим неприятным следствием повышения температуры прессования является увеличение усадки. Следует также иметь в виду, что процесс отверждения, протекающий как экзотермическая реакция, сопровождается выделением довольно значительного количества тепла. Его влияние становится особенно заметным с ростом габаритов изделия (в первую очередь толщины) и увеличением содержания связующего. Выделение этого тепла способствует повышению температуры в материале, которая при достаточной толщине может заметно превысить температуру формы. Этот момент также необходимо учитывать при выборе температуры прессования.

Давление. С момента соприкосновения опускающегося плунжера с поверхностью материала в форме возникает давление, оно заставляет вязкопластичный материал растекаться, заполняя полость формы, и достигает наибольшего значения в момент окончательной остановки пуансона после смыкания формы.

Усилие, развиваемое прессом, расходуется на трение материала при течении в форме, на преодоление внутреннего давления газообразных продуктов отверждения и летучих. Обычно для характеристики режима процесса используют удельное давление прессования, то есть усилие,

приходящееся на единицу площади прессования. Под площадью прессования понимают площадь проекции изделия на плоскость разъема пресс-формы.

Большое влияние на величину удельного давления имеет текучесть пресс-материала. Волокнистые и слоистые пресс-материалы, отличающиеся особенно низкой текучестью, требуют наибольшего удельного давления при прессовании; с ростом текучести удельное давление снижается.

Повышенное удельное давление необходимо и при прессовании материалов с высокой скоростью отверждения, так как в этом случае вязкость нарастает в процессе формования очень быстро, и изделие может не успеть оформиться полностью.

Повышение температуры, применение предварительного подогрева позволяет значительно снизить удельное давление прессования (до 40-70%).

Важнейшее значение при выборе давления прессования имеет форма изделия, его размеры и конструкция.

С ростом высоты изделия удельное давление увеличивают, особенно если изделие имеет тонкие стенки, перегородки и т. д. При этом наличие конусности облегчает прессование: при увеличении высоты цилиндрического стакана из аминопласта в 3 раза давление необходимо увеличить в 6 раз, а для конического стакана – только в 3. Удельное давление возрастает при увеличении габаритов изделия и уменьшении толщины стенок.

Большое влияние на величину удельного давления оказывает тип пресс-формы и ее конструкция – величина зазоров, количество гнезд, а также степень ее износа.

Прессование при недостаточном давлении ведет к появлению недопрессовок, увеличению фата, ухудшению внешнего вида и другим видам брака.

Лекция 12

Особенности литьевого прессования

Этот способ прессования реактопластов называют также пресс-литьем или трансферным прессованием.

Как отмечалось выше, принципиальное отличие литьевого прессования от прямого (компрессионного) состоит в том, что стадии расплавления материала и формования изделий разделены. Соответственно, здесь материал загружается не в оформляющую полость пресс-формы, а в загрузочную камеру, в которой он переводится в вязко-текучее состояние, а затем по литьевым каналам впрыскивается в оформляющую полость литьевой формы. При этом изделие

оформляется в сомкнутой форме, а необходимое давление создается в загрузочной камере и передается через материал, поэтому давление в оформляющей полости зависит от вязкости расплава и практически исчезает после его гелеобразования.

Литьевым прессованием удается получать изделия, отличающиеся сложным профилем (мелкомодульные зубчатые колеса), с большой разнотолщинностью в различных сечениях, с тонкой арматурой, сложными тонкими вставками, резьбовыми знаками и т. п. Кроме того, изготовленные по подобной технологии изделия отличаются повышенной точностью размеров с малыми допусками и с минимальными отклонениями конфигурации, что в ряде случаев может иметь решающее значение.

При течении через узкие литьевые каналы расплавленный пресс-материал интенсивно перемешивается и дополнительно нагревается за счет трения – приращение температуры может при этом достигать 50...80 °С. Благодаря этому отверждение материала происходит глубже и равномернее независимо от толщины стенки. Достигается высокая равномерность свойств, в первую очередь прочностных и электрических, а также улучшается равномерность окраски при переработке окрашенных композиций.

Для литьевого прессования наиболее целесообразно использование прессы с двумя рабочими цилиндрами или специальных угловых прессов, хотя благодаря разработке пресс-форм соответствующей конструкции широкое применение находят и обычные гидравлические прессы.

Формы для литьевого прессования отличаются рядом конструктивных особенностей. Площадь загрузочной камеры должна быть больше площади оформляющей полости, чтобы предотвратить размыкание формы при заполнении ее материалом. Количество литьевых каналов и их размеры зависят от свойств перерабатываемого материала, его текучести, вида наполнителя и т. д., а расположение определяется размером и формой изделия.

Как правило, для уменьшения сопротивления каналы делают минимальной длины и цилиндрического сечения, однако иногда, исходя из удобства последующей механической обработки, им придают форму плоских щелей небольшой высоты. Узкие каналы сокращают время отверждения, так как материал в них разогревается более интенсивно, но при этом заметно возрастает необходимое давление. В отличие от обычных пресс-форм, литьевые формы должны иметь вентиляционные каналы для удаления воздуха при впрыске материала – так называемые воздушники. Такие каналы располагаются в самых отдаленных от мест впрыска частях формы и имеют вид цилиндрических проточек или плоских щелей.

Усилие запираания при литьевом прессовании должно быть выше усилия формования, так как в противном случае форма может раскрыться или материал может затечь в зазоры. Поэтому на литьевых прессах с двумя плунжерами верхний – главный цилиндр – является запирающим, нижний цилиндр выполняет роль формующего, а усилие главного плунжера должно в 1,5...2 раза превышать усилие прессования, развиваемое вспомогательным плунжером.

В соответствии с этим при прессовании на литьевом прессе загрузочная камера располагается обычно снизу, а при пресс-литье на обычном гидравлическом прессе – сверху. В некоторых случаях производства крупных изделий используется формование двумя пуансонами.

Пресс-материал, предназначенный для переработки методом пресс-литья, должен иметь высокую текучесть и быстро отверждаться при температуре прессования.

Прессовое оборудование

Прессы – основное технологическое оборудование для изготовления штучных изделий из реак-топластов. Главные классификационные признаки и соответствующие разновидности прессов приведены ниже.

Признак	Разновидность
Направление прилагаемого усилия	Вертикальные, горизонтальные, угловые
Число рабочих цилиндров	Один, два, более двух
Положение рабочих цилиндров (вертикальных прессов)	Верхнее, нижнее, цилиндры обратного действия
Тип привода	Индивидуальный, групповой
Способ управления	Ручной, полуавтоматический, автоматический
Форма станины	Колонный, рамный
Способ обогрева пресс-форм	Электрический, индукционный, паровой
Мощность рабочего усилия, в тс (по ГОСТу 8200)	25, 40, 63, 100, 160, 250, 400, 630, 1000, 2000
Особенности конструкции	Универсальный, специальный (этажный, карусельный, вулканизационный)

Наибольшее распространение получили прессы гидравлические с верхним давлением, простым или дифференциальным плунжером, вертикальные, рамные и колонные.

Параметры отечественных прессов определены ГОСТом 8200, основным из них является усилие прессования. Марка прессы расшифровывается следующим образом. Д – пресс гидравлический для неметаллических

материалов; Б и В – обозначение поколения машин; две первые цифры – серия; две последующих цифры – условное обозначение основного параметра, то есть усилия прессования в тонно-силах, например, 25 означает усилие 25 тс, число 26 – усилие 40 тс, 28 – усилие 63 тс, 30 – усилие 100 тс.

Типовой рамный пресс устроен и действует следующим образом (рис. 11.4). На жесткой сварной раме 11 установлены все основные агрегаты пресса,

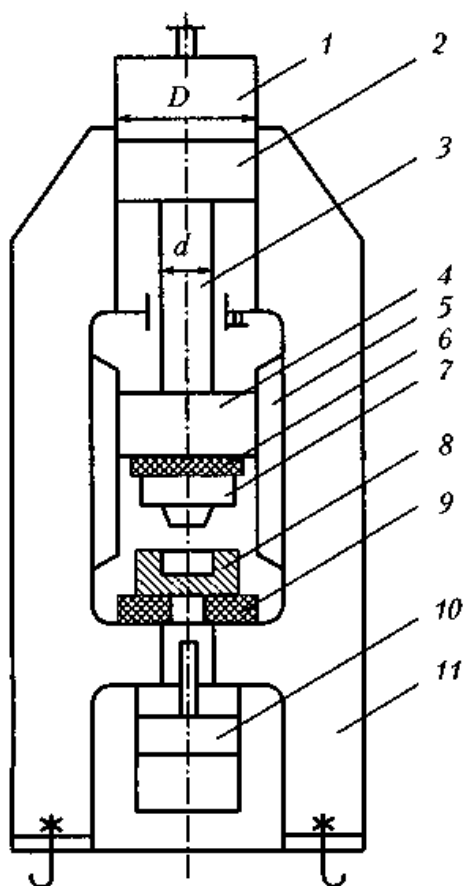


Рис. 11.4. Схема устройства рамного гидравлического пресса с дифференциальным плунжером (пояснения в тексте)

а именно главный гидроцилиндр 1 с дифференциальным плунжером, состоящим из собственно плунжера 2 со штоком 3, ползуна 4, жестко соединенного со штоком, направляющих 5, выталкивателя 10 и управляющих устройств, расположенных в корпусе. На столе пресса располагается матричная часть пресс-формы 5 с нагревателем 9, к ползуну крепится пуансон пресс-формы 7 также имеющий нагреватель 6. При подаче энергоносителя (как правило, это минеральное масло) в плунжерную зону цилиндра ползун смещается до замыкания формы, в которой и создается требуемое по технологии процесса давление прессования. Для размыкания пресс-формы давление создается в штоковой зоне гидроцилиндра, в результате чего

дифференциальный плунжер и ползун поднимаются. После этого срабатывает выталкиватель 10, и изделие удаляется из формы.

Гидроагрегат пресса в составе маслосборник, насосы высокого и низкого давления, фланцевый электродвигатель, на схеме не представлены. Управление пресса осуществляется в полуавтоматическом режиме.

Таким образом, в данном типе пресса все движения ползуна происходят с помощью одного главного узла – дифференциального плунжера, что существенно упрощает конструкцию пресса. Недостатком такого типа гидропривода является то, что плунжер постоянно соприкасается со стенками гидроцилиндра – это, с одной стороны, усложняет его конструкцию (требуются манжетные уплотнители), а с другой – увеличивает потери на трение, которые могут достигать 15 %. И все же конструктивные достоинства рамных прессов с дифференциальным плунжером существенно значимее отмеченных недостатков.

Технические характеристики отечественных гидропрессов с дифференциальным плунжером приведены в табл. 11.4.

Таблица 11.4 Технические характеристики отечественных полуавтоматических гидропрессов

Параметры	Тип пресса							
	ДБ2424	ДБ2426	ДБ2428	ДБ2430	ДБ2432	ДБ2434	ДБ2436	ДА2228
Усилие, кН:								
номинальное	250	400	630	1000	1600	2500	4000	6300
возврата	67	105	170	250	350	640	960	-
выталкивателя	52	60	89	125	200	315	500	800
Ход подвижной плиты, м	0,25	0,32	0,32	0,40	0,50	0,50	0,63	0,63
Скорость подвижной плиты, мм/с:								
при холостом ходе	105	83	115	70	70	62	60	50
ползуна								
при рабочем ходе ползуна	2,5	2	2,5	2	2,7	2,2	2	2
при подъеме ползуна (размыкание)	118	77	115	70	70	55	58	40
Ход выталкивателя, м	0,125	0,160	0,160	0,200	0,250	0,250	0,320	0,320
Скорость выталкивателя, мм/с:								
при подъеме	14	13	35	23	20	19	22	75
при опускании	22	21	45	46	65	106	65	130
Максимальное расстояние между плитами, м	0,500	0,500	0,800	0,800	0,800	0,900	0,125	0,126
Размеры стола, м	0,4x0,4	0,5x0,5	0,5x0,5	0,63x0,63	0,8x0,8	1,0x1,0	1,25x1,25	1,4x1,4
Высота стола над уровнем пола, м	0,730	0,730	0,785	0,800	0,850	0,850	0,850	0,850
Мощность электродвигателя, кВт	2,8	2,8	2,8	2,8	4,5	4,5	10	20
Габаритные размеры								
пресса, м	1,5x0,4	1,7x0,4	1x1,1	1,8x0,7	1,2x1,9	2,3x1	2,7x1,3	2,7x2,3
Масса пресса, кг	x2	x2,2	x2,3	x2,6	x3	x3,3	x3,9	x5,3
	680	1200	1600	1500	3700	6300	10300	30000

Колонные конструкции прессов с верхним давлением применяются в настоящее время значительно меньше рамных. Их используют главным образом в лабораторной практике и в малотоннажном производстве. Остов

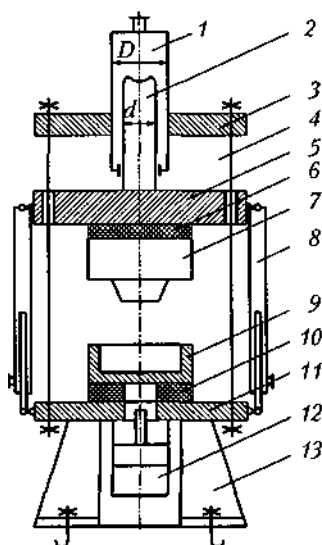


Рис. 11.5. Схема устройства колонного гидравлического пресса с простым плунжером (пояснения в тексте)

такого пресса (рис. 11.5) состоит из стола *11*, архитрава *3* и четырех колонн *4*, объединенных в одно целое резьбовым соединением и установленных на опорных стойках *13*. На архитраве находится главный гидроцилиндр *1* с простым плунжером *2*, который может перемещаться под действием давления энергоносителя лишь в одном (вниз) направлении. Поэтому для подъема ползуна *5* используются два ретурных возвратных цилиндра с поршнями *8*. Как и в предыдущем случае, пу-ансонная часть *7* пресс-формы с нагревателем *6* закреплена на ползуне пресса, а матрица *9* со своим нагревателем *10* установлена на столе пресса. Для съема изделий служит выталкиватель *12*.

По сравнению с рамной колонная конструкция значительно уступает в жесткости. Применение простого плунжера вызывает необходимость дополнения конструкции пресса ретурными цилиндрами. Систему управления работой колонного пресса располагают в отдельном блоке, называемом шкафом управления. У колонных прессов по сути только два достоинства. Первое – отсутствие сопряжения плунжера со стенками гидроцилиндра существенно увеличивает ресурс этого узла; второе – рабочее пространство пресс-формы более доступно для обслуживания и лучше вентилируется.

Этажные прессы с нижним расположением главного гидроцилиндра (рис. 11.6) в основном применяются для прессования листовых изделий из текстолитов, гетинаксов, стеклопластиков. В исходном состоянии простой плунжер находится в нижнем положении, обогреваемые плиты-ползуны опираются на рейки и подготовлены к загрузке на них пакетов с прессуемым

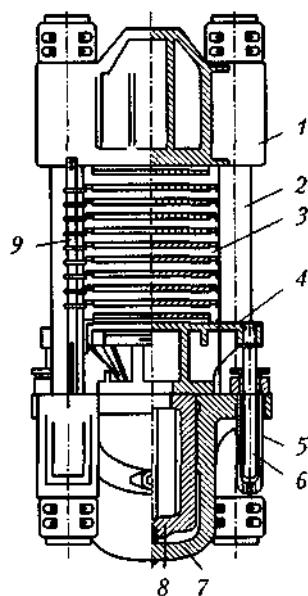


Рис. 11.6. Этажный гидравлический пресс:

1 – архитрав; 2 – колонна; 3 – плита; 4 – подвижный стол; 5 – вспомогательный цилиндр;
6 – вспомогательный плунжер; 7 – рабочий цилиндр; 8 – рабочий плунжер; 9 – рейка

материалом. После размещения пакетов на плитах в гидроцилиндре создается давление, плунжер, а за ним и плиты-ползуны, поднимаются, сдавливаются между архитравом и подвижным столом, в результате чего создается требуемое давление прессования. При разгрузке пресса плунжер под действием силы веса плит опускается в нижнее положение, плиты опираются на выступы реек, а отпрессованные пакеты листов выталкиваются, освобождая место для последующей загрузки.

У современных роботизированных этажных прессов число этажей может достигать 23.

Для производства крупнотиражных изделий применяют многопозиционные роторные прессы с вращающимся столом и роторные линии. Это прессовочное оборудование является сугубо специализированным и в данной книге не рассматривается.

Пресс-формы

Пресс-форма – основной рабочий инструмент технологического процесса производства штучных изделий из реактопластов. Они изготавливаются для каждого вида изделия, в связи с чем их конструкции, устройства, особенности

использования чрезвычайно разнообразны. По некоторым основным признакам пресс-формы могут быть классифицированы на группы, приведенные в табл. 11.5. Кроме отмеченных признаков, пресс-формы могут различаться по устройству выталкивателей (нижний, боковой) и загрузочной камеры (общая или индивидуальная для каждого гнезда).

Таблица 11.5

Классификация пресс-форм

Классификационный признак	Характеристика пресс-формы	Характеристика прессуемых изделий
Способ крепления к прессу	Съемные пресс-формы, периодически снимающиеся для извлечения изделия и загрузки материала	Изделие различной конфигурации с пониженными требованиями к точности
	Стационарные пресс-формы, постоянно закрепленные на оборудовании, действующем автоматически или полувременно	Изделия различной конфигурации и размеров с повышенными требованиями к точности
Метод изготовления изделий	Пресс-формы для прямого прессования	Изделия плоскостные, монолитные, без арматуры, равностенные, точность
	Пресс-формы для литьевого прессования	Изделия сложной конфигурации, сильно армированные, разностенные, точность изготовления сравнительно высока
Конструктивные признаки	Пресс-формы открытого типа для прямого прессования без загрузочной камеры	Изделия небольшой толщины, малых размеров, простой конфигурации, требования к точности невысоки
	Пресс-формы полузакрытого типа для прямого прессования с загрузочной камерой и опорной поверхностью между пуансоном и матрицей	Изделия из порошкообразных и волокнистых пластмасс различной конфигурации, с повышенными требованиями к точности
	Пресс-формы полузакрытого обратного типа для прямого прессования, прессующие изделия в перевернутом состоянии	Изделия полые с небольшой конусностью внутренних поверхностей или с арматурой, устанавливаемой в матрице, с повышенными требованиями к точности
	Пресс-формы закрытого типа для прямого прессования с загрузочной камерой, являющейся продолжением формующей полости	Изделия из любых пресс-материалов (в том числе волокнистых) малой текучести, точность изготовления невысокая
	Пресс-формы закрытого типа для прямого прессования с встречными пуансонами	Изделия сложной конфигурации из слоистых и волокнистых материалов малой текучести, точность изготовления высокая
	Пресс-формы для прямого и литьевого прессования и прессования на угловых гидропрессах	Изделие с поднутрениями по наружной поверхности
	Пресс-формы для литьевого прессования с загрузочной камерой, расположенной в ее нижней части	Изделия с двухсторонней арматурой, равностенные и т. д.
Число оформляющих гнезд	Одногнездные Многогнездные (два и более)	Изделия, изготавливаемые в массовом и крупносерийном производствах
Характер разъема	С одной горизонтальной плоскостью разъема, параллельной направлению усилия смыкания пресс-формы	Различные изделия из пластмасс, точность размеров, пересекающих плоскости разъемов, невысока
	То же с двумя горизонтальными плоскостями разъема	

	С одной, двумя или несколькими вертикальными плоскостями, перпендикулярными направлению усилия смятия пресс-формы	
	С комбинированным (горизонтальным и вертикальным) разъемом. Пластинчатые (гадетные)	

На рис. 11.7 представлены три основных разновидности пресс-форм для прямого прессования. В пресс-форме открытого типа при замыкании пресс-формы матрица и пуансон не соприкасаются. Они разделены зазором, заполненным расплавом, благодаря чему на него, расплав, и передается усилие прессования. Такие пресс-формы просты по устройству и из-за отсутствия сопряжений матрицы с пуансоном долговечны, кроме того, они обеспечивают точное соблюдение размеров изделия по высоте (избыток расплавленного пресс-материала вытекает в зазор). Перечисленные свойства являются причиной их широкого распространения. Недостатков у них два. Первый – при

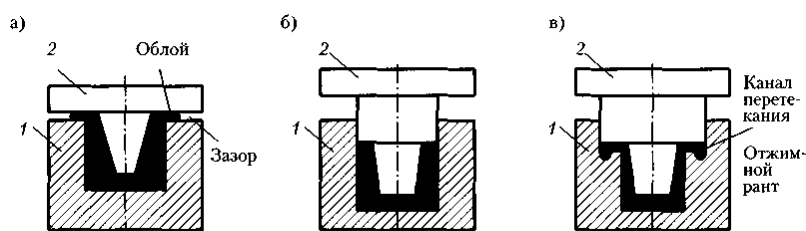


Рис. 11.7. Типы пресс-форм для прямого (компрессионного) прессования:

а – открытая; б – закрытая; в – с перетеканием;

1 – матрица; 2 – пуансон

прессовании обязательно образуется облой, который необходимо удалять механической обработкой, и второй – технология прессования требует тщательного соблюдения условий точного согласования момента создания давления прессования в форме с процессом гелеобразования расплава термореактивного связующего. При раннем создании давления прессования, когда расплав еще легко текуч, зазор может оказаться слишком тонким или будет отсутствовать вовсе, пуансон просто «сядет» на матрицу и усилие прессования не будет передаваться на расплав.

Закрытые поршневые пресс-формы (рис. 11.7, б) требуют точной дозировки пресс-материала. Кроме того, наличие сопряжения пуансон-матрица и возможность заполнения его зазора отверждающимся связующим вызывают ускоренный износ этой оснастки.

Пресс-формы полузакрытого типа, с перетеканием (рис.11.7, в), характеризуются лучшими свойствами описанных выше конструкций. Избыток расплава перетекает в кольцевой рант, который легко отделяется от изделий.

Это позволяет не только соблюдать точность по высоте, но и использовать многогнездные формы. Определенный недостаток полузакрытых пресс-форм состоит в некотором возрастании площади прессования, что, в свою очередь, требует увеличения усилия прессования, создаваемого прессом.

Детали, из которых состоят пресс-формы, делятся на технологические и

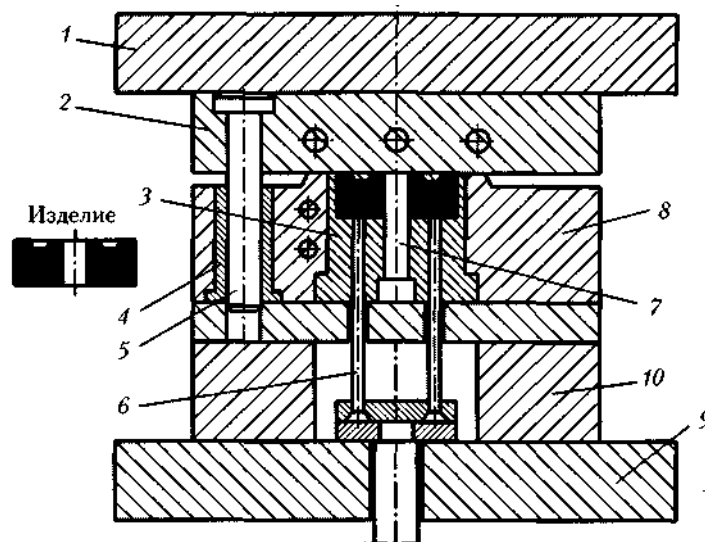


Рис. 11.8. Схема пресс-формы для прямого прессования (пояснения в тексте)

конструктивные. К технологическим относятся формообразующие детали, которые обеспечивают требуемую форму и устройство получаемых изделий. Это матрица, пуансон, знаки, вставки. Детали конструктивного назначения – выталкиватели, втулки, крепежные детали. В примере, приведенном на рис. 11.8, к технологическим деталям пресс-формы открытого типа для прямого прессования относятся: матрица 3, пуансон 2, вставка 7, а к деталям конструктивного назначения – обогреваемая плита 8, направляющая колонка 5, втулка 4, выталкиватели 6, основание 10. Позициями 1 и 9 на схеме отмечены, соответственно, ползун и стол пресса.

При литьевом прессовании пуансон не участвует в формообразовании изделия. Поэтому в галетной форме, представленной на рисунке 11.9, технологическими деталями являются: матрица 5, литьевая шайба 3 и вставки 4, а конструктивными – плунжер 1, загрузочная камера 2 и основание 6.

Коническая форма плунжера и ответного участка загрузочной камеры обеспечивает появление осевой составляющей усилия, возникающего от давления в камере, приложенного к камере и обеспечивающего нераскрытие деталей формы (поз. 2, 3, 4, 6) в период действия в ней давления впрыска расплава и прессования изделия.

Пресс-формы – весьма сложный и ответственный технологический инструмент. Формообразующие детали испытывают комплексное воздействие:

нагрева до 180...200 °С, химических веществ, выделяющихся в процессе отверждения, механического напряжения от усилия прессования, и, наконец, истирающего воздействия на поверхность от перемещения пресс-материала. В связи с этим для изготовления деталей формующего инструмента применяются легированные стали, используется термохимическая обработка (закалка, азотирование, отпуск и др.). Оформляющие поверхности форм тщательно обрабатываются (шлифовка, полировка), хромируются или покрываются химическим никелем с последующей полировкой. Марки сталей, рекомендуемые для изготовления различных деталей пресс-форм, приведены в табл. 11.6.

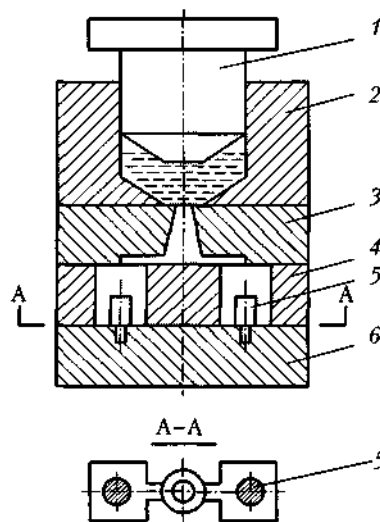


Рис. 11.9. Схема галетной формы для литейного прессования (пояснения в тексте)

Таблица 11.6 Стали, рекомендуемые для основных деталей форм

Деталь	Марка стали		Твердость, НКС
	основной	заменяющей	
Матрицы и пуансоны:			
простого профиля	4X13, У8А	3X13, У8, У10	50-56
сложного профиля			
с тонкими пазами и выступами	ХВГ	9ХВГ, Х12Н, 5ХНМ, 5ХНВ	50-58
без выступов и пазов	4X13, 20Х, 12ХН3А	3X13, 18Х, 15Х	48-50
с тонкими выступами и пазами и испытывающими высокие давления	38ХВФЮА, 12ХН3А	35ХЮА	50-58
изготавливаемые холодным выдавливанием	10, 12ХН3	20	50-58
Гладкие резьбовые стержни	У8А, У10А	У10.ХВГ	50-55
Загрузочные камеры и поршни	У8А	У8	55-58

Терморегулирование пресс-форм обычно осуществляется с помощью электронагрева (омический, индукционный) и, реже, перегретым паром.

Лекция 13

Выбор прессов и параметров процесса

Технологические расчеты

Выбор пресса выполняется по величине номинального усилия $T_{НОМ}$ эффективного усилия $T_{ЭФ}$ и усилия прессования $T_{П}$.

Усилие прессования рассчитывается по уравнению:

$$T_{\text{П}} = p_{\text{ОА}} \cdot s \cdot z \quad (11.2)$$

где $p_{\text{УД}}$ – удельное давление прессования; выбирается из таблиц по виду перерабатываемого материала (табл. 11.7); s – площадь прессования изделия, м^2 ; z – число гнезд в пресс-форме. В соответствии с ГОСТ 8200 серийно выпускаемые гидропрессы имеют номинальное усилие ($T_{НОМ}$) 100, 160, 250, 400, 630, 1000, 1600, 2500, 4000 и 6300 кН, но в силу наличия трения в уплотнительных и направляющих деталях пресса и необходимости преодоления противодействия в штоковой области рабочего цилиндра или в возвратных (ретурных) цилиндрах прессы его не развивают. Усилие, уменьшенное на суммарную величину (трение в гидроцилиндре, в уплотнителях; направляющие), носит название эффективного.

При выполнении приближенных проверочных расчетов $T_{ЭФ}$ (кН) может быть рассчитано по уравнению:

$$T_{\text{ЭФ}} = T_{\text{П}} \cdot \eta \quad (11.3)$$

где η – КПД прессы, равный 0,85...0,90.

При необходимости более точного расчета $T_{ЭФ}$ используют следующее уравнение:

$$T_{\text{ЭФ}} = T_{\text{П}} - \sum T_{\text{ОД}} - T_{\text{Ф}} + \sum g \cdot M_{\text{П}} \quad (11.4)$$

где $\sum T_{\text{ТР}}$ – суммарные потери усилия на трение, кН; $T_{\text{Ш}}$ – потери усилия на преодоление противодействия в штоковой области рабочего цилиндра или в возвратных цилиндрах, кН; g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$; $\sum M_{\text{П}}$ – масса подвижных частей прессы (рабочего цилиндра, ползуна, пуансона пресс-формы и т. п.), кг.

Суммарные потери усилия на трение (кН) рассчитывают по уравнению:

$$\sum T_{\text{ОД}} = T_{\text{ОД}_1} + T_{\text{ОД}_2} + T_{\text{ОД}_3} \quad (11.5)$$

где $T_{\text{од}_1}$ – потери на трение уплотнительных поршневых колец в рабочем цилиндре, кН; $T_{\text{од}_2}$ – потери на трение в манжетном уплотнении плунжера или штока рабочего цилиндра, кН; $T_{\text{од}_3}$ – потери на трение в направляющих узлах пресса, кН.

Потери на трение поршневых колец (кН) могут быть определены из уравнения:

$$T_{\text{од}_1} = 10^3 \cdot \pi \cdot D_{\text{п}} \cdot h \cdot f \cdot (p + 5 \dots 10) \quad (11.6)$$

где $D_{\text{п}}$ – диаметр поршня рабочего цилиндра, м; h – суммарная высота поршневых колец, м; f – коэффициент трения уплотнения (0,08...0,12); p – давление в рабочем гидроцилиндре, МПа.

Потери усилия на трение в манжетном уплотнении рабочего плунжера или его штока (у дифференциального рабочего плунжера) рассчитываются из уравнений (11.7) и (11.8).

В случае елочных и кожаных или резиновых манжет:

$$T_{\text{од}_2} = 10^3 \cdot \pi \cdot D \cdot h_1 \cdot f \cdot p \quad (11.7)$$

где D – диаметр рабочего плунжера (штока), м; h_1 – высота соприкосновения манжет с плунжером (штоком), м; f – коэффициент трения материала манжет и плунжера (0,006...0,008 для кожи и 0,01...0,02 для резины).

В случае U-образных манжет из пластика:

$$T_{\text{од}_2} = 10^3 \cdot \pi \cdot D_{\text{п}} \cdot h_1 \cdot f \cdot (p + q)^{0,6} \quad (11.8)$$

где f – коэффициент трения, равный 0,35...0,45; q – контактное давление от предварительного натяга манжет (1...2 МПа).

Потери усилия пресса на преодоление противодействия рабочей жидкости в возвратных полостях (возвратных цилиндрах или штоковой области рабочего цилиндра) рассчитываются по уравнению:

$$T_{\text{о}} \approx 0,05 \cdot T_{\text{п}} \quad (11.9)$$

Величина усилия возврата подвижной плиты в исходное положение (кН) может быть принята:

$$T_{\text{в}} \approx 0,25 \cdot T_{\text{п}} \quad (11.10)$$

Таблица 11.7 Технологические свойства реактопластов

Типы пресс-материалов	Усадка, %	Удельное давление, МПа		Способность к таблетированию и шнековой пластикации	Температура прессования, °С	Выдержка при прессовании и пресс-литье, мин/мм	
		прямого прессования	литьевого прессования			без предварительного подогрева	с предварительным подогревом
<i>Фенопласты</i>							
Общего назначения	0,4-0,8	15-40	15-80	Очень хорошая	160-210	0,2-0,7	0,06-0,4
Электроизоляционные	0,3-0,8	14,5-40	40-90	Хорошая	160-210	0,3-0,9	0,1-0,5

Влагохимстойкие	0,3-0,9	24-40	60-100	Средняя	160-190	0,7-1,5	0,4-1,0
Ударопрочные	0,2-0,8	25-50	-	Средняя	150-180	0,6-1,0	0,3-0,7
Жаростойкие	0,2-0,7	25-35	40-90	Хорошая	150-190	0,4-2,1	0,2-1,0
<i>Аминопласты</i>							
КФА	0,5-1,2	25-35	45-70	Хорошая	135-145	0,3-0,7	0,2-0,4
МФБ	0,5-1,3	25-40	40-80	Средняя	155-160	0,5-0,9	0,3-0,7
МФВ	0,4-0,6	25-40	40-70	Средняя	155-170	0,8-1,2	0,4-0,8
МФД	0,8-0,2	25-40	-	Плохая	150-170	0,9-1,2	0,6-0,8
МФЕ	1,0-1,2	25-40	-	Плохая	140-170	0,9-1,3	0,6-0,8
<i>Стеклопластики</i>							
АГ-4С	0,3	25-35	60-80	Плохая	145-165	1,5-2,5	0,8-1,2
АГ-4В	0,4	25-35	60-80	Плохая	145-170	1,5-2,5	0,8-1,2
ДЕВ	0,2	25-35	60-130	Средняя	135-180	1,0-2,5	0,6-1,0
ГСП	0,2	30-40	40-90	Средняя	140-180	1,0-2,0	0,8-1,3
СГ	0,3	20-35	40-70	Средняя	155-165	0,3-0,5	-
СНК-2-27	0,4	20-35	70-120	Плохая	140-160	1,0-2,0	0,8-1,2

Величины $T_{\text{ВОЗ}}$ и $T_{\text{ВЫГ}}$, как и $T_{\text{НОМ}}$, указываются в технической характеристике прессов. Потери усилия на трение в направляющих узлах пресса определяют из уравнения:

$$T_{\text{ОДЗ}} \approx 0,5 \cdot T_{\text{ИИ}} \quad (11.11)$$

Для обеспечения возможности получения изделий на прессе необходимо выполнение следующего условия:

$$T_{\text{УО}} \geq T_{\text{И}} \quad (11.12)$$

или с учетом уравнения (11.13)

$$T_{\text{ИИ.Д}} = \frac{T_{\text{И}}}{\eta} \quad (11.13)$$

По расчетному значению $T_{\text{НОМ.Р}}$ выбирают пресс по ГОСТ 8200 с ближайшим большим значением $T_{\text{НОМ}}$.

Производительность пресса рассчитывается при выпуске того или иного изделия по следующим уравнениям.

Штучная производительность (шт./ч):

$$G_{\text{Ш}} = \frac{3600 \cdot z}{\tau_{\text{Ц}}} \quad (11.14)$$

где z – гнездность формы; $\tau_{\text{Ц}}$ – длительность цикла прессования, с.

Массовую производительность пресса $G_{\text{М}}$ (кг/ч) определяют по уравнению:

$$G_{\text{М}} = \frac{3,6 \cdot z \cdot M_{\text{Изд}}}{\tau_{\text{Ц}}} \quad (11.15)$$

где $M_{\text{Изд}}$ – масса готового (обработанного) изделия, г.

Длительность цикла прессования рассчитывается по уравнению:

$$\tau_{\text{О}} = \tau_{\text{С\AA\AA\text{D}}} + \tau_{\text{С\AA\text{I}}} + \tau_{\text{I\text{D}}} + \tau_{\text{\AA\text{I}\text{I}}} + \tau_{\text{D\AA\text{I}}} + \tau_{\text{D\AA\text{C\AA\text{D}}}} \quad (11.16)$$

где $\tau_{\text{ЗАГР}}$ и $\tau_{\text{РАЗГР}}$ – время загрузки и разгрузки пресс-форм соответственно, с; $\tau_{\text{ЗАМ}}$ и $\tau_{\text{РАЗМ}}$ – время замыкания и размыкания пресс-форм соответственно, с; $\tau_{\text{ПР}}$ – время выдержки пресс-материала под давлением, с; $\tau_{\text{ДОП}}$ – время на дополнительные операции (подпрессовки), с. Время замыкания пресс-формы $\tau_{\text{ЗАМ}}$ рассчитывается по формуле:

$$\tau_{\text{С\AA\text{I}}} = \frac{S_{\text{\AA\text{I}\text{E}}} + S_{\text{D\AA\AA}}}{V_{\text{\AA\text{I}\text{E}}} + V_{\text{D\AA\AA}}}, \quad (11.17)$$

где $S_{\text{ХОЛ}}$ – холостой ход замыкания (опускание подвижной плиты до соприкосновения пуансонов с пресс-материалом), м; $S_{\text{РАБ}}$ – рабочий ход замыкания (прессование), м; $V_{\text{ХОЛ}}$ и $V_{\text{РАБ}}$ – скорости холостого и рабочего хода подвижной плиты (ползуна) соответственно, м/с. Время размыкания пресс-формы рассчитывается из уравнения:

$$\tau_{\text{D\AA\text{I}}} = \frac{S_{\text{\AA\text{I}\text{E}}} + S_{\text{D\AA\AA}}}{V_{\text{\AA\text{I}\text{C\AA\text{D}}}}}, \quad (11.18)$$

где $V_{\text{ВОЗВР}}$ – скорость хода размыкания, м/с.

Время прессования $\tau_{\text{П}}$ определяется по наибольшей толщине стенки изделия δ по элементарному уравнению:

$$\tau_{\text{I}} = \delta \cdot \tau_{\text{\AA\text{U}\text{\AA}}} \quad (11.19)$$

Продолжительность выдержки $\tau_{\text{ВЫД}}$ определяется в основном скоростью отверждения связующего при температуре прессования. На нее влияют содержание влаги, форма и толщина изделия, конструкция пресс-формы, а также применение предварительного прогрева и подпрессовок. Новолачные пресс-материалы обладают максимальной скоростью отверждения при температуре прессования. Для них минимальная продолжительность выдержки при условии применения предварительного обогрева и подпрессовок снижается до 5...20 с на 1 мм толщины изделия. Продолжительность выдержки обычно определяется экспериментальной запрессовкой с испытанием полученного образца на растворимость в ацетоне, так как отвержденная смола в нем нерастворима. Увеличение выдержки не повышает механической прочности изделия, а диэлектрические свойства могут ухудшиться; кроме того, при этом снижается производительность пресса. Поэтому нецелесообразно применять выдержку выше минимально необходимой.

Время, затрачиваемое на остальные операции, берется из производственных регламентов.

Основным технико-экономическим показателем использования прессов является съем продукции с одного пресса в кг/ч или кг/год на 1 кН номинального усилия, то есть:

$$\dot{I}_{\times} = \frac{G_M}{T_{\dot{I}\dot{I}\dot{I}}} \quad (11.20)$$

или

$$\dot{I}_{\dot{A}\dot{I}\dot{A}} = \frac{G_M \cdot \tilde{N}_{\dot{Y}\dot{O}}}{T_{\dot{I}\dot{I}\dot{I}}}, \quad (11.21)$$

где G_M – производительность пресса по массе, кг/ч; $C_{\text{ЭФ}}$ – годовой эффективный фонд рабочего времени, ч.

Требуемое количество прессов для выполнения годовой программы рассчитывают по формуле:

$$n = \frac{A}{G_{\text{шт}} \cdot \tilde{N}_{\dot{Y}\dot{O}}}, \quad (11.22)$$

где A – годовая программа выпуска изделия, шт.; $G_{\text{шт}}$ – штучная производительность пресса, шт./ч; $C_{\text{ЭФ}}$ – годовой эффективный фонд рабочего времени пресса, ч, или

$$n = \frac{\dot{I}}{G_{\dot{I}} \cdot \tilde{N}_{\dot{Y}\dot{O}}}, \quad (11.23)$$

где M – годовая программа выпуска изделия, кг; G_M – производительность пресса по массе, кг/ч.

Тепловые расчеты

Тепловыми расчетами определяется мощность электронагревателей пресс-формы, необходимая для обеспечения теплового режима прессования. Тепловой расчет пресс-форм проводится в установившемся режиме ее работы. Уравнение теплового баланса пресс-формы можно представить в виде:

$$Q_{\dot{Y}\dot{E}} + Q_{\dot{Y}\dot{E}\dot{C}} = Q_{\dot{I}\dot{I}\dot{E}} + Q_{\dot{I}\dot{N}} + Q_{\dot{I}\dot{E}} + Q_{\dot{A}\dot{N}} + Q_{\dot{I}\dot{D}} \quad (11.24)$$

где $Q_{\text{ЭЛ}}$ – тепло, подводимое к пресс-форме от электронагревателя, Вт; $Q_{\text{ЭКЗ}}$ – тепло, выделяющееся за счет экзотермичности процесса отверждения пресс-материала, Вт; $Q_{\text{ПОЛ}}$ – полезное тепло, расходуемое на нагрев пресс-материала, Вт; $Q_{\text{ОС}}$ – потери тепла в окружающую среду (воздух), Вт; $Q_{\text{ПЛ}}$ – потери тепла в плиты пресса, Вт; $Q_{\text{БС}}$ – потери тепла через болтовые соединения пресс-формы, Вт; $Q_{\text{ПР}}$ – прочие потери тепла (при обдувке пресс-формы сжатым воздухом, при вынужденных перерывах в работе и др.), Вт.

Решая уравнение (11.24) относительно $Q_{\text{ЭЛ}}$, получаем:

$$Q_{\dot{Y}\dot{E}} = Q_{\dot{I}\dot{I}\dot{E}} + Q_{\dot{I}\dot{N}} + Q_{\dot{I}\dot{E}} + Q_{\dot{A}\dot{N}} + Q_{\dot{I}\dot{D}} - Q_{\dot{Y}\dot{E}\dot{C}} \quad (11.25)$$

Величина $Q_{\text{ПОЛ}}$ определяется по формуле:

$$Q_{\text{ПОЛ}} = \frac{G_M}{3600} \cdot c \cdot (t_2 - t_1) \quad (11.26)$$

где G_M – производительность прессы по массе, кг/ч; c – удельная теплоемкость прессуемого материала, Дж/(кг·К); t_1 – начальная температура материала, загружаемого в пресс-форму, °С; t_2 – температура, до которой материал нагревается в форме, °С.

С использованием предварительного нагрева материала (например в генераторах ТВЧ) в формулу (11.26) подставляется значение t_1 , соответствующее температуре, до которой материал нагревается вне формы. При прессовании без предварительного нагрева значение t_1 принимается равным температуре воздуха в цехе.

Значение t_2 обычно ниже температуры прессования, материал нагревается за счет экзотермичности процесса отверждения реактопластов. Потери тепла в окружающую среду $Q_{\text{ОС}}$ определяются из уравнения:

$$Q_{\text{ОС}} = Q_{\text{Б}} + Q_{\text{Г}} = \alpha_{\text{Б}} \cdot F_{\text{Б}} \cdot (t_3 - t_4) + \varepsilon \cdot \alpha_{\text{Б}} \cdot F_{\text{Б}} \cdot (t_5 - t_4) + \varepsilon \cdot \alpha_{\text{Г}} \cdot F_{\text{Г}} \cdot (t_5 - t_4) + \varepsilon \cdot \alpha_{\text{П}} \cdot F_{\text{П}} \cdot (t_5 - t_4) \quad (11.27)$$

где $Q_{\text{Б}}$ и $Q_{\text{Г}}$ – потери тепла боковой и горизонтальной поверхностью пресс-формы, Вт; $\alpha_{\text{Б}}$ – коэффициент теплоотдачи боковой поверхности пресс-формы в воздух конвекцией и лучеиспусканием, Вт/(м·К); $F_{\text{Б}}$ – боковая поверхность пресс-формы, м²; t_3 – температура наружной стенки пресс-формы, К (на 10...20 К ниже температуры прессования); t_4 – температура воздуха в цехе, К (298 К); t_5 – температура мест разъема пресс-формы, К (принимается равной температуре прессования); ε – коэффициент, равный отношению времени нахождения пресс-формы в раскрытом состоянии за цикл прессования ко времени цикла; $F_{\text{РМО}}$ – поверхность мест разъема оформляющей части матрицы, м ; $\alpha_{\text{РМО}}$ – коэффициент теплоотдачи мест разъема оформляющей части матрицы, Вт/(м·К); $F_{\text{РМГ}}$ – горизонтальная поверхность разъема матрицы, м ; $\alpha_{\text{РМГ}}$ – коэффициент теплоотдачи горизонтальной поверхности разъема матрицы, Вт/(м·К); $F_{\text{РП}}$ – суммарная поверхность пуансона, м ; $\alpha_{\text{РП}}$ – коэффициент теплоотдачи пуансона, Вт/(м·К).

Коэффициент теплоотдачи боковой поверхности матрицы $\alpha_{\text{Б}}$ может быть найден по формуле:

$$\alpha_{\text{Б}} = \frac{0,62 \cdot \lambda}{h} \cdot (\text{Gr} \cdot \text{Pr})^{0,286} \quad (11.28)$$

где λ – коэффициент теплопроводности воздуха, Вт/(м·К); h – высота гнезда матрицы, м; Gr – критерий Грасгофа $\text{Gr} = \frac{g \cdot h^3}{\nu^2} \cdot \beta \cdot \Delta t$; β – коэффициент объемного

расширения воздуха, $1/\text{K}$; g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$; ν – коэффициент кинематической вязкости воздуха, $\text{м}^2/\text{с}$; Pr – критерий Прандтля ($\text{Pr} \approx 0,7$).

Для мест разъема оформляющей части матрицы:

$$\alpha_{\text{вд } \bar{1}} = 1,1 \cdot \frac{\lambda}{h} \cdot (\text{Gr} \cdot \text{Pr})^{0,02} \quad (11.29)$$

где обозначения те же, что в формуле (11.28).

В уравнениях (11.28) и (11.29) все параметры, зависящие от температуры, подсчитываются при определяющей температуре, которая находится как средняя между температурой стенки и окружающего воздуха:

$$t_{\text{ср}} = \frac{t_{\text{ст}} + t_{\text{в}}}{2} \quad (11.30)$$

Для горизонтальной поверхности разъема матрицы:

$$\alpha_{\text{вд } \bar{A}} = 4,88 \cdot (t_5 - t_4)^{0,19} \quad (11.31)$$

Как для горизонтальных, так и для вертикальных поверхностей пуансона значения коэффициентов теплоотдачи могут быть приняты равными $11,6 \dots 14 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

Потери тепла в плиты пресса $Q_{\text{пл}}$ при установке между ними и обоями матриц и пуансонов однородной теплоизоляционной прокладки рассчитываются по формуле:

$$Q_{\text{пл}} = 2 \cdot F \cdot \frac{\lambda_{\text{пр}} \cdot (t_3 - t_6)}{\delta_{\text{пр}}} \quad (11.32)$$

где F – площадь соприкосновения пресс-формы с плитой пресса, м^2 ; $\lambda_{\text{пр}}$ – коэффициент теплопроводности материала прокладки, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; $\delta_{\text{пр}}$ – толщина прокладки, м ; t_6 – температура плит пресса, К ($\approx 303 \text{ К}$).

Величины потерь болтовыми соединениями $Q_{\text{бс}}$ и прочих потерь $Q_{\text{пр}}$ также могут быть определены расчетным путем, однако вследствие невысокой точности этих расчетов сумма $Q_{\text{бс}} + Q_{\text{пр}}$ может быть принята без расчета равной $3 \dots 6 \%$ общих потерь тепла.

Величина $Q_{\text{экз}}$ (Вт) может быть рассчитана по уравнению:

$$Q_{\text{экс}} = \frac{G_{\text{м}}}{3600} \cdot c \cdot (t_7 - t_2) \quad (11.33)$$

где $G_{\text{м}}$ – производительность пресса по массе, $\text{кг}/\text{ч}$; c – теплоемкость прессуемого материала, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; t_7 – температура прессования материала, К ; t_2 – температура, до которой материал нагревается в пресс-форме, К .

Электрическая мощность нагревателей W (Вт) определяется по формуле:

$$W = \frac{Q_{\text{ЭЭ}} \cdot \varphi}{\eta}, \quad (11.34)$$

где φ – поправочный коэффициент, учитывающий непредвиденные затраты тепла (1,15...1,20); η – КПД электрообогрева ($\approx 0,9$).

Когда расчеты носят проверочный характер, найденная величина W сравнивается с фактической мощностью электрообогревателей, установленных на пресс-форме.

Механические расчеты

Механические расчеты выполняются в качестве проверочных для реальных условий работы пресса. Наиболее нагруженными частями пресса являются колонны (для колонных прессов), рама (для рамных), ползун и стол, а также гидроцилиндры и их детали.

Колонны пресса испытывают растягивающие напряжения, наибольшая величина которых возникает в резьбовой части (a_0 , МПа) и рассчитывается по формуле:

$$\sigma_{\text{Д}} = \frac{4 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\text{ННН}} \cdot K_{\text{К}}}{n_{\text{К}} \cdot \pi \cdot d_{\text{В}}^2} \leq [\sigma]_{\text{Д}} \quad (11.35)$$

где $T_{\text{НОМ}}$ – номинальное усилие пресса, кН; $K_{\text{К}}$ – коэффициент, учитывающий предварительную затяжку колонн ($K_{\text{К}} = 1,15...1,25$; меньшие значения $K_{\text{К}}$ следует брать для тихоходных прессов с большим усилием, большие – для быстроходных прессов с малым усилием); $n_{\text{К}}$ – количество колонн; $d_{\text{В}}$ – внутренний диаметр резьбы колонн, м.

Значение допускаемого напряжения $[\sigma]_{\text{Р}}$ для материала колонн, обычно изготавливаемых из стали Ст 5, составляет 100 МПа. Резьба колонн и гаек проверяется на срез и смятие. Напряжение на срез $\tau_{\text{СР}}$ (МПа) рассчитывается по формуле:

$$\tau_{\text{НД}} = \frac{10^{-3} \cdot T_{\text{ННН}}}{n_{\text{Г}} \cdot \pi \cdot d_{\text{А}} \cdot h_{\text{А}}} \leq [\tau]_{\text{НД}} \quad (11.36)$$

где $h_{\text{Г}}$ – высота гайки, м.

Значение допускаемого напряжения на срез $[\tau]_{\text{СР}}$ определяют по уравнению:

$$[\tau]_{\text{НД}} = 0,6 \cdot [\sigma]_{\text{Д}}. \quad (11.37)$$

Напряжение на смятие $\sigma_{\text{СМ}}$ (МПа) находят по формуле:

$$\sigma_{\text{НН}} = \frac{4 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\text{ННН}}}{n_{\text{Э}} \cdot \pi \cdot (d_{\text{Н}}^2 - d_{\text{А}}^2) \cdot z} \leq [\sigma]_{\text{НН}}, \quad (11.38)$$

где d_H – наружный диаметр резьбы колонн, м; z – число витков резьбы гайки ($\approx 10\dots 12$).

Рассчитанные по формулам (11.36) и (11.37) величины напряжений не должны превышать допускаемых значений, которые для стали Ст 5 составляют 80...85 и 120...130 МПа на срез и смятие соответственно.

Проверочный расчет рабочего гидроцилиндра заключается в определении создающегося в его стенках максимального растягивающего напряжения с последующим его сравнением с величиной допускаемого значения для материала, из которого изготовлен гидроцилиндр (обычно сталь Ст 5).

Гидроцилиндр представляет собой толстостенный сосуд и рассчитывается по IV теории прочности.

Величина создающегося в его стенках напряжения σ_p (МПа) определяется по формуле:

$$\sigma_D = p \cdot \frac{1,73 \cdot D^2}{D^2 - d^2} \leq [\sigma]_p, \quad (11.39)$$

где p – давление рабочей жидкости, МПа; D и d – наружный и внутренний диаметры гидроцилиндра, м.

Проверочный расчет рамы пресса является достаточно сложной специальной задачей. Методика расчета рам приведена в специализированной литературе.

Брак и его предупреждение

Основные виды брака при прессовании следующие.

1. *Недопрессовка* – рыхлость изделия общая или частичная (местная недопрессовка). Основная причина недопрессовки – нехватка пресс-материала, которая возникает из-за неправильной дозировки, а также чрезмерного вытекания пресс-материала при его повышенной текучести или наличии больших зазоров между пуансоном и матрицей. Кроме того, к недопрессовке могут приводить низкая текучесть материала, низкое удельное давление и отклонения от оптимальной температуры прессования.

Слишком высокая температура вызывает преждевременное отверждение и снижение текучести (ведет к понижению текучести и недостаточно высокая температура). Снизить текучесть пресс-материала сверх нормы может перегрев материала в стадии предварительного прогрева. К недопрессовке приводит и недостаточная посадка пуансона вследствие засорения направляющих втулок.

2. *Матовость изделия* возникает из-за того, что связующее не выступает на поверхность пресс-изделия и не обеспечивает внешность глянца. Причиной

матовости может быть слишком высокая или слишком низкая температура прессования, а также недостаточная полировка пресс-формы или загрязнение ее поверхности маслом при продувке воздухом.

3. *Вздутия* на поверхности изделия бывают в основном из-за чрезмерно высокой температуры прессования и повышенного содержания летучих. Повышенное давление паров и газов приводит к вздутиям недостаточно отвержденной поверхности. Неполное отверждение может быть также при пониженной температуре прессования и недостаточной выдержке.

4. *Трещины* часто появляются совместно с вздутиями вследствие выхода летучих через поверхность изделия. К появлению трещин приводят внутренние напряжения из-за неравномерной усадки, неправильного расположения арматуры и нерациональной конструкции пресс-формы. Трещины также образуются при неисправностях выталкивающей системы.

5. *Неровность и волнистость* изделия наблюдается при повышенной влажности и текучести.

6. *Прилипание* изделий к пресс-форме происходит из-за недостатка смазки, загрязненной поверхности пресс-формы, неполном отверждении пресс-материала и при малой конусности оформляющих частей пресс-формы.

7. *Коробление* появляется при неравномерной усадке изделия.

8. *Складки (швы)* получаются при высоких подпрессовках, сделанных замедленно или поздно и при задержке замыкания пресс-формы.

9. *Широкая фаска* возникает из-за толстого грата, наблюдаемого при низкой текучести пресс-материала и неудачной конструкции пресс-формы.

10. *Изменение цвета* происходит вследствие разложения красителя (неудачный выбор) и перегреве пресс-материала.

11. *Механические повреждения* – в виде отрывов, сколов, трещин и т. д. – могут появиться при неудачной конструкции выталкивающей системы, прилипанию, неаккуратном сбрасывании пресс-изделий в тару и неполадках при внешней отделке изделий.

Следовательно, основными мерами предотвращения брака являются тщательное соблюдение технологического режима прессования, исправность оборудования и соответствие пресс-материала техническим требованиям.

Использование отходов. Отходами прессового производства являются забракованные изделия, грат, канты и отходы механической обработки деталей, то есть отвержденные термореактивные материалы, утратившие способность к расплавлению, размягчению и растворению. Повторное использование таких материалов в привычной технологии прессования практически исключено.

Между тем резко возросшие экологические требования запрещают «утилизацию» отходов прессовых производств захоронением или сжиганием. В таких условиях наиболее распространенный способ использования отходов реактопластов – их измельчение и добавление к различным материалам.

На заводе им. «Комсомольской правды» (Санкт-Петербург) в течение ряда лет успешно использовалась разработанная и изготовленная здесь же автоматизированная установка ступенчатого дробления отходов, получаемых из прессовочного цеха. В состав установки входили щековая дробилка для первичного дробления, зубчатая дробилка для окончательного измельчения и блок разделения продуктов дробления по их крупности с возвратом на повторную обработку. Фракция с размером частиц до 0,2 мм использовалась в виде добавок к свежему пресс-порошку в количестве 5...8 %, оставшаяся фракция направлялась в производство битумного асфальта.

При измельчении отходов реактопластов в их связующем образуются долгоживущие радикалы, что является причиной некоторой химической активности подобных продуктов, положительно влияющей на их технологические возможности. Активность измельченных отходов повышается с ростом дисперсности. Фракция тонкого измельчения при добавлении к свежему пресс-порошку способствует сокращению длительности прессования.

Лекция 14

Каландрование

Общие сведения и основные закономерности процесса

Каландрованием называют непрерывный процесс, при котором размягченный термопластичный полимерный материал, будучи однократно пропущенным через зазор между валками, образует бесконечную ленту. При необходимости неоднократного воздействия на материал ленту пропускают между несколькими валками одной валковой машины – каландра. В зависимости от величины зазора между валками получают пленочные и листовые изделия.

В основном каландрованием перерабатывают ПВХ жесткий и пластифицированный, сополимеры винилхлорида и винилацетата, а также ПЭ, ПП, эфиры целлюлозы, ПЭТФ, ПК. Этот процесс широко используется для получения однослойных, многослойных, дублированных на различные подложки рулонных материалов. Скорость процесса может достигать 250 м/мин, а минимальная толщина пленки составлять 10 мкм, ширина

рулонных изделий, полученных каландрованием, обычно не превышает 2500 мм.

Покрyтия для полов (линолеумы) получают на 2-4-валковых каландрах; дублировочные, тиснильные и листовальные операции выполняют на

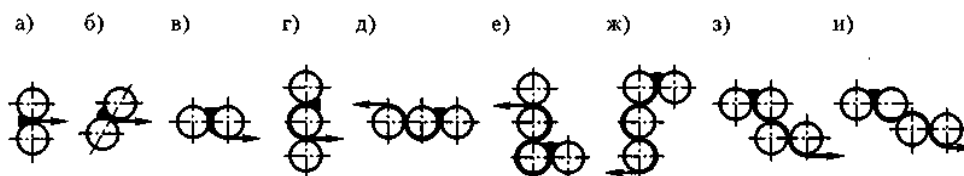


Рис. 14.1. Схема расположения валков каландра (пояснения в тексте)

3-4-валковых машинах, профилированные и тонкопленочные изделия из жестких пластиков получают на четырехвалковых каландрах (рис. 14.1). Каландры, построенные по схемам а-г, применяют в комбинированных

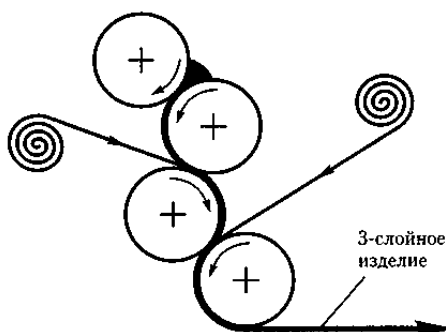


Рис. 14.2. Схема получения многослойных дублированных пленок

экструзионно-каландровых технологиях. Валковые L-образные (е), Г-образные (ж), Z-образные (з) и S-образные (и) машины используют наиболее часто, поскольку они делают возможным визуальный контроль за процессом и обеспечивают большую длительность соприкосновения материала с горячими валками, чем достигается лучший его прогрев, способствующий повышению качества изделий. Четырехвалковые каландры позволяют получать многослойные декоративные пленки (рис. 14.2).

Самозатягивание полимера является условием непрерывного и равномерного его поступления в рабочий зазор между валками (рис. 14.3). Считаем, что клиновидный зазор между валками I и II заполнен полимером. По мере затягивания в сужающемся зазоре проявляется упругое противодействие материала, выражающееся в появлении усилия θ , приложенного к валку и действующего по радиусу к центру вращения. Поскольку полимер в большей или меньшей степени скользит по поверхности валка, то это движение сопровождается силой трения F , приложенной к валку и направленной противоположно вектору угловой скорости. Так как в режиме установившегося

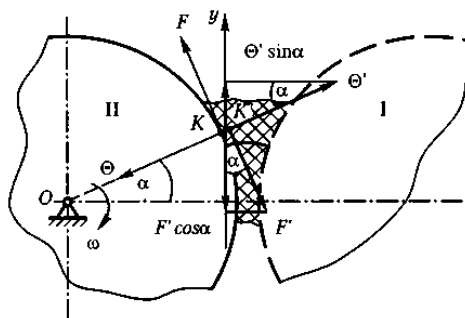


Рис. 14.3. Схема сил, действующих на полимер в рабочем зазоре между валками;
 $\omega = \text{const}$; режим – установившийся

движения скорость затягивания полимера постоянна, то это означает, что статически он уравновешен и сумма всех приложенных к нему сил равна нулю. Сжимаемый объем полимерного материала нагружен реактивными усилиями $Q = Q'$ и $F = F'$ что делает правомерным запись состояния полимера в виде суммы проекций сил Q' и F' на ось, совпадающую с направлением движения, то есть на ось «у»:

$$Q' \cdot \sin \alpha - F' \cdot \cos \alpha = 0 \quad (14.1)$$

или

$$Q' \cdot \sin \alpha = F' \cdot \cos \alpha \quad (14.2)$$

Поскольку

$$F = Q \cdot \mu_{\text{ТР}} \quad (14.3)$$

то

$$Q' \cdot \sin \alpha = Q \cdot \mu_{\text{ТР}} \cdot \cos \alpha \quad (14.4)$$

откуда

$$\mu_{\text{ТР}} = \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} \quad (14.5)$$

Так как

$$\mu_{\text{ТР}} = \text{tg} \rho \quad (14.6)$$

где ρ – угол трения, то окончательно получаем условие равнодействия сил, приложенных к затягиваемому в рабочий зазор полимерному материалу в виде:

$$\text{tg} \alpha = \text{tg} \rho \text{ или } \alpha = \rho. \quad (14.7)$$

Это соотношение является концептуальным и означает следующее:

1. В рабочий зазор самозатягивается только та часть полимерного объема, которая ограничена углом α , называемого *углом захвата*.
2. Величина угла захвата определяется только *углом трения* ρ , то есть значением коэффициента трения полимерного материала о поверхность валка. Отсюда – из двух материалов на одинаковом полимерном связующем активнее (с большей производительностью) будет

перерабатываться тот, который наполнен более фрикционным наполнителем (например техническим углеродом, сажей по сравнению с графитом).

3. Объем материала, ограниченного углом захвата, возрастает с увеличением диаметра валка D .

Более или менее эффективным приемом, повышающим производительность валковых машин, является применение клиньев, позволяющих увеличить угол захвата.

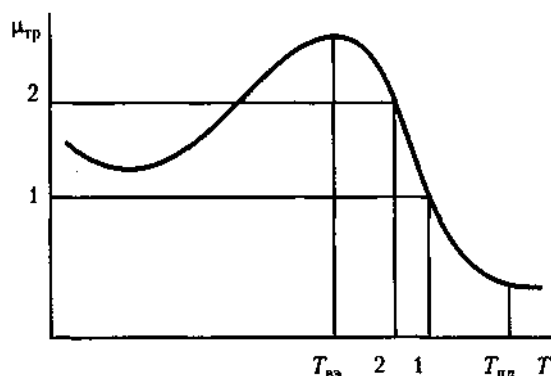


Рис. 14.4. Схема влияния температуры на коэффициент трения аморфного полимера (пояснения в тексте)

Перевод полимерного материала с одного валка на другой осуществляется регулированием температуры валков, от которой зависит и значение коэффициента трения μ полимера. Сложная зависимость $\mu_{тр} = \varphi(T)$, показанная на рисунке 14.4, позволяет заставить размягченный или расплавленный, но сжатый в рабочем зазоре до упруго-вязкого состояния полимер переместиться с валка с большей температурой T_1 , на валок с несколько меньшей температурой T_2 , если при этом $\mu_2 > \mu_1$. Неотмеченный эффект влечет за собой необходимость точного регулирования температуры валков и знания триботехнических характеристик перерабатываемых пластмасс.

Процессы в рабочем зазоре

Нормальная работа каландра зависит от равномерности поступления полимерного материала в рабочий зазор и непрерывного схода листа или пленки с предыдущего валка I на приемный (последующий) валок II. Толщина ленты на входе в зазор δ_1 больше, чем на выходе из него δ_{II} . Изменение геометрического сечения рабочего зазора и уменьшение толщины ленты приводит к тому, что в зазоре (на входе материала) образуется так называемый запас в виде наплыва, общая толщина которого вместе с поступающей лентой обозначена на рис. 12.5 индексом H . Наплыв образуется вследствие того, что

угол захвата α оказывается меньше угла, условно называемого углом запаса α_3 . Внутри «запаса» полимер совершает циркуляционные движения (рис. 14.5, а).

В сечении $k-k$ потока частицы полимера, контактирующие с поверхностью валков, движутся с их окружной скоростью $V = 0,5 \cdot \omega \cdot D$ в то время как частицы, оказавшиеся в области циркуляции, могут смещаться в обратном направлении даже с несколько большей относительной скоростью. В связи с изложенным

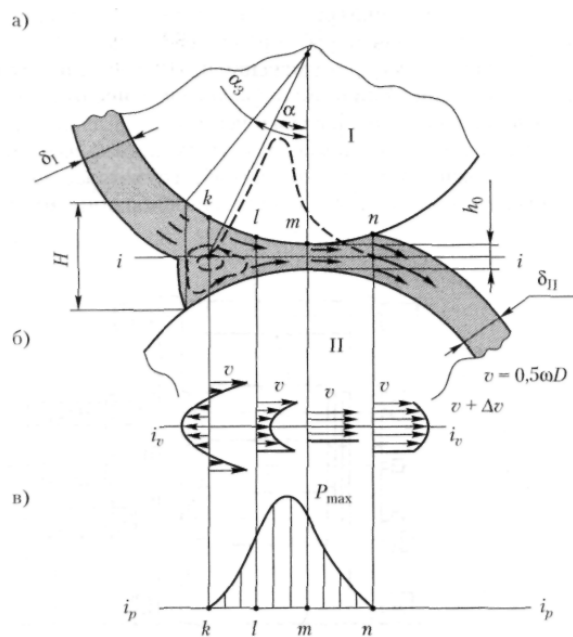


Рис. 14.5. Схема движения расплава (а), распределения скоростей (б) и усилий (в) в рабочем зазоре валков

эпюра скоростей потока в сечении $k-k$ представляется в виде, показанном на рисунке 14.5 (б, сеч. $k-k$). По мере приближения потока к зоне зазора с толщиной h_0 циркуляция исчезает, и скорость в различных точках потока по его толщине выравнивается (рис. 14.5, б, сеч. $l-l$). В сечении зазора с минимальной толщиной h_0 скорость потока можно считать одинаковой по его толщине (рис. 14.5, б, сеч. $m-m$). Следует заметить, что на участке $l-m-n$ значение усилия сжимающего поток (активное), одновременно распирающего валки (реактивное) и поэтому называемого распорным, достигает максимума (P_{max} , рис. 14.5, в). На участке $m-n$ распорное усилие резко снижается до нулевого значения. На поток это оказывает своеобразное воздействие. Его периферийные участки продолжают двигаться с окружной скоростью валков, а центральная часть (по линии $i-i$) перемещается с большей скоростью, выдавливаясь из рабочего зазора с приращением dV . Такая ситуация приводит к появлению значительных сдвиговых напряжений и к ориентационным перестроениям макромолекул термопласта в продольном движении ленты направления. Практически это выражается в разнопрочности получаемых пленки или листа в продольном и поперечном направлениях, то есть в так называемом каландровом эффекте.

После выхода из рабочего зазора толщина ленты увеличивается за счет восстановления упругой составляющей высокоэластической деформации. Толщина изделия обычно принимается равной $(1,22 \dots 1,30)h_0$.

Оборудование

Основным оборудованием каландровой технологии является, естественно, каландр, то есть машина (рис. 14.6), состоящая из массивного корпуса, в котором вращаются валки – главный рабочий элемент.

Валки приводятся в движение индивидуальным приводом (рис. 14.6, поз. 2 и 5) или групповым, если они получают вращение от одного, общего,

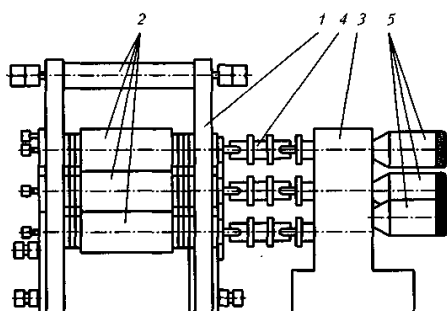


Рис. 14.6. Схема 3-валкового L-образного вертикального каландра с индивидуальным приводом:
1 – станина; 2 – валки; 3 – универсальный редуктор; 4 – универсальная шарнирная муфта; 5 – электродвигатели

электродвигателя. Вращение передается на валки через универсальный редуктор и шарнирные муфты, допускающие смещение валков (регулировка зазоров, перекося). Станина каландров – сложное техническое устройство, которое должно обеспечивать предельную жесткость конструкции, отсутствие вибрации, минимум тепловых деформаций,

размещение и успешное функционирование всех вспомогательных механизмов (регулировки зазоров, перекося валков, теплорегулирования, загрузки, отвода готового изделия и пр.). Стоимость станины составляет до 50 % общей стоимости машины.

Особые требования предъявляются к рабочим валкам – максимальная прочность и жесткость, обеспечивающие минимальный прогиб, вызываемый действием распорного усилия $P_{\text{тах}}$ (рис. 14.5, в), отсутствие эксцентриситета бочки (наружной, рабочей поверхности валка) относительно ее оси вращения; термохимическая стойкость бочки и сохранение ею исходного класса чистоты поверхности (хромирование, полировка и др.), минимальная инерционность при терморегулировании. В настоящее время чаще других используется теплорегулирование жидким теплоносителем (вода, острый пар, динил), которое позволяет активно влиять как на нагрев валка, так и на его охлаждение. В этом случае последнее требование реализуется максимальным приближением каналов

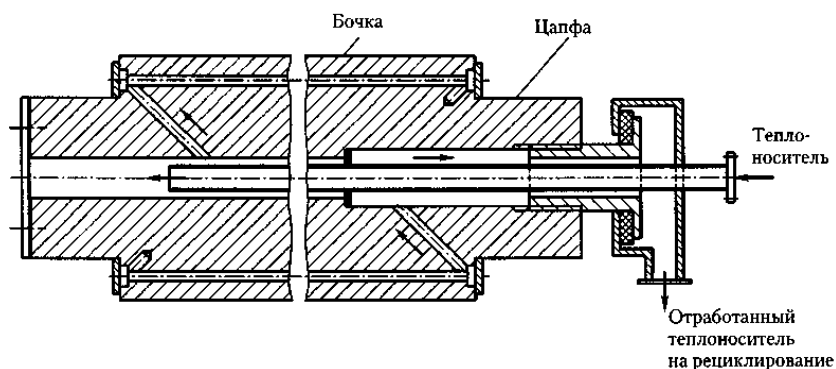


Рис. 14.7. Устройство вала с жидкостным терморегулированием

с теплоносителем к рабочей поверхности (бочке) вала. Одна из таких конструкций представлена на рис. 14.7.

Основные технические характеристики каландров включают число валков, их диаметр и длину и предельное распорное усилие, которое могут выдержать подшипниковые узлы валков (табл. 14.1).

Таблица 14.1

Наименование каландра	Диаметр валков, м	Рабочая длина вала, м	Рабочая скорость, об/мин	Фрикция (сверху вниз)	Мощность привода, кВт	Габаритные размеры, мм	Масса, кг	Максимальная температура валков, К	Распорная сила на единицу длины вала, кг/м
Двухвалковый вертикальный КП2 710x1800	710	1800	3-30	От 1:1 до 1:1,5	75	7000x1800x3700	45800	453	6000
Трехвалковый треугольный: КП3 500x1250А	500	1250	4-40	От 1:1 до 1:1,5	80	5000x3000x2600	30000	453	6000
КП3 710x1800А	710	1800	4-40	От 1:1 до 1:1,5	125	8000x4000x3500	85000	453	6000
Четырехвалковый: Z-образный: КПД 225x450Z	225	450	2.5-20	От 1:1 до 1:1,5	16	4000x1500x1800	8200	473-573	3000
КП4 500x1250Z	500	1250	6-60	От 1:1 до 1:1,5	125	7500x2700x3500	60000	463	6000
L-образный КП4 500x1250L	500	1250	3-30	От 1:1 до 1:1,5	168	7070x3820x3455	5400	493	12000
Г-образный КП4 710x1800Г	710	180	3-30	1:1	300	9490x4400x4696	115532	463	6000
S-образный КП4 710x1800S	710	1800	6-60	1:1	350	10000x4500x5700	17000	463	7000
КП4 950x2800S	950	2800	4-40	1:1	500	9200x10500x7400	306950	463	7000

Лекция 15

Инженерная оценка

Параметрами инженерно-технической оценки, выполняемой обычно при переходе с одного вида продукции на другой, являются распорное усилие и производительность. В отдельных случаях рассчитывают прогиб валков под действием распорного усилия, который сравнивают с паспортными возможностями узла регулировки прогиба используемого каландра.

Распорное усилие P в первом приближении допускается определять по Э. Бернхардту на основе общих уравнений гидродинамики по выражению:

$$P = \eta \cdot V \cdot D \cdot l \cdot \left(\frac{1}{h_0} - \frac{1}{H} \right), \quad (14.8)$$

где η – вязкость полимерного потока; l – расстояние между подшипниками валка, принимаемыми за его опоры; V – окружная скорость валка; H , h_0 , D – геометрические величины из рисунков 14.5 и 14.8.

Определение вязкости полимерного потока существенно затрудняет использование внешне простого уравнения (14.8). Дело в том, что вязкость полимера в рабочем зазоре является функцией нескольких аргументов, среди которых температура, скорость сдвига и напряжение, зависящее в том числе и

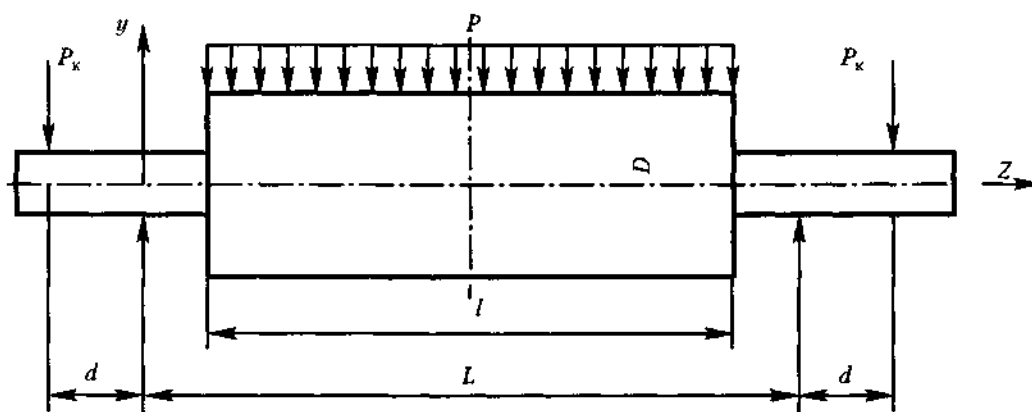


Рис. 14.8. Схема расположения координатных осей и нагрузок при расчете прогиба валков

от самого распорного усилия. Наиболее целесообразным является метод определения энергосиловых параметров каландра, разработанный В. Н. Красовским и опирающийся на богатый практический опыт. Данный метод реализуется в уравнениях, решаемых с помощью номограмм.

Производительность каландров как машины непрерывного действия может быть определена по уравнению

$$m_K = V \cdot F \cdot \rho \cdot \mu, \quad (14.9)$$

где m_k – массовая производительность; V – скорость выхода изделия; F – площадь поперечного сечения; ρ – плотность материала; μ – коэффициент использования машинного времени изделия.

Прогиб валков происходит под действием распорного усилия, распределенного по длине бочки (рис. 14.8). Его величину Δh_{\max} можно оценить по уравнению:

$$\Delta h_{\max} = \frac{P \cdot l \cdot (8L^3 - l \cdot L^2 + l^3)}{384E \cdot J_x}, \quad (14.10)$$

где P – удельная распорная сила, действующая на единицу длины валка диаметром D ; l – длина рабочего участка валка; L – расстояние между подшипниками валков; E – модуль упругости материала валка; J_x – момент инерции относительно оси x .

Получение пленки из пластифицированного ПВХ экструзионно-каландровым методом

Предварительное смешение компонентов композиции (рис. 14.9) осуществляется в червячном смесителе 1. Полученная масса поступает на вальцы 2, которые служат для дальнейшей гомогенизации композиции, а также являются как бы промежуточным накопителем материала, расходуемого в течение времени цикла смешения.

Материал в виде «куклы» с вальцев 2 поступает в экструдер-пластикатор 3, в котором пластицируется, разогревается и выдавливается через плоско-щелевую головку в виде плоской ленты. Разогретая масса подхватывается транспортером и подается на загрузку четырехвалкового Г-образного каландра 4.

В ряде случаев вальцы и экструдер заменяются мощным двухшнековым смесителем-пластикатором, который непосредственно подает материал к каландру.

Каландрование пленки из пластифицированного ПВХ производится с высокой скоростью, которая может достигать 60...100 м/мин и более в зависимости от толщины пленки.

Температура валков поддерживается 140...150 °С, причем наибольшую температуру имеет 4-й валок, 1-й и 2-й – наиболее «холодные», а температура третьего занимает промежуточное положение.

Готовая пленка принимается приемными роликками 5, откуда через систему натяжных валков поступает в охлаждающее устройство. Оно представляет собой 4 валка большого диаметра 6, температура которых последовательно уменьшается.

Охлажденная пленка проходит через устройство для контроля толщины и после обрезки кромок попадает в узел намотки 7.

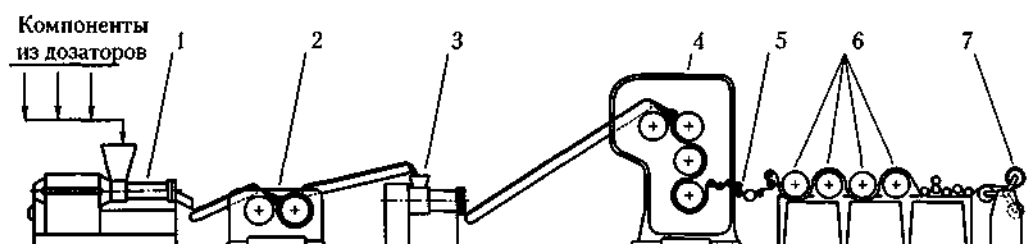


Рис. 14.9. Схема производства пленки из пластифицированного ПВХ экструзионно-каландровым методом (пояснения в тексте)

С помощью каландра можно получать пленку из пластифицированного ПВХ толщиной от 0,05 до 1 мм с достаточно высоким допуском по толщине ($\pm 0,003$).

Получение пленки из жесткого ПВХ вальцево-каландровым методом

Поливинилхлорид и компоненты композиции – стабилизатор, смазка, краситель и наполнители – смешиваются в смесителе типа Вернер-Пфляйдерер либо в смесителе другой конструкции (роторном, червячном). Готовый материал в виде порошка поступает на вальцевание, осуществляемое на двух вальцах – завальцовочном и довальцовочном. Процесс вальцевания порошка на первых вальцах с фрикцией 1,2...1,4 длится 15...20 минут при температуре 160...170 °С и минимальном зазоре; масса подрезается несколько раз и в виде рулона вновь возвращается в зазор. По истечении указанного времени масса в виде рулона передается на вторые вальцы, температура которых та же, а зазор несколько больше ($\gg 1$ мм). После вальцевания в течение 6...7 минут материал сворачивается в рулон (куклу) и быстро передается на каландр; при этом для достижения нужной производительности линия состоит из трех завальцовочных, одних довальцовочных вальцов и каландра.

Трехвалковый каландр с валками длиной 1500 мм и диаметром 550 мм имеет температуру 160, 170, 180 °С и в зависимости от толщины пленки винипласта работает со скоростью 4...12 м/мин, что соответствует производительности 160...260 кг/ч. Готовый лист (пленка) остывает на рольганге, валики которого охлаждаются проточной водой, и поступает на приемный стол, где происходит резка листов гильотинным ножом и укладка в пачки.

Готовые изделия применяются для изготовления гофрированных и перфорированных сепараторов аккумуляторных батарей для производства листового винипласта различных толщин путем дальнейшего прессования на этажных прессах.

Этот метод в настоящее время вытесняется более производительным экструзионно-каландровым процессом (см. получение листов методом экструзии).

Лекция 16

Формование на внутренней поверхности формы может осуществляться несколькими способами [1]: штамповкой, вакуум- и пневмовакуумным формованием листовой или пленочной заготовки; ротационным формованием порошко- или пастообразного полимера; выдувным формованием предварительно экструдированной рукавной заготовки расплава термопласта; виброформованием гетерогенных композиционных материалов.

Пневмовакуум-формование

Пневмовакуум-формование – это процесс формования изделий из заготовок в виде пленки или листа, нагретых до температур, при которых осуществляется высокоэластическая деформация полимера.

Формование из листов термопластов – один из самых старых методов изготовления изделий из пластмасс, он относится к концу прошлого столетия. Игрушки из целлулоида были получены методом выдувания заготовки. С применением вакуум-формования, появлением новых типов термопластов этот метод довольно широко распространился в промышленности. В настоящее время известны четыре основных метода формования изделий из листов и более двух десятков их разновидностей.

В процессе формования нагретая заготовка прижимается к поверхности формы под действием разрежения (вакуума) и/или избыточного внешнего давления. Толстые заготовки для облегчения формования могут дополнительно прижиматься к поверхности формы с помощью механического давления пуансона. Тонкие, легко деформируемые заготовки формируются либо с применением только вакуума (*вакуум-формование*), либо только давлением воздуха (*пневмоформование*) [1, 2, 3].

Принципиальная схема метода показана на рис. 22.1. Лист или пленка 3 раскраивается по размерам и закрепляется в рамке 4 (рис. 22.1, а). На закрепление листа расходуется время τ_3 . Далее подводится нагреватель 5, и заготовка нагревается в течение определенного времени τ_H до заданной температуры, после чего он отодвигается и подвигается стол 6 или 9. Стол плотно прижат к прокладкам-уплотнениям 4 или 8. Либо подается давление

(рис. 22.1, б), либо создается вакуум (рис. 22.1, в), посредством которых лист деформируется и плотно прижимается к поверхности формы.

Воздух, находящийся в полости формы (б), при формовании выходит через каналы 1. Эта же форма может быть использована и для схемы (в). Время, затрачиваемое на формование, равно $\tau_{\text{ф}}$. После этого внешним потоком холодного воздуха вновь отформованные изделия обдуваются в формах, охлаждаются и приобретают формоустойчивость. Время охлаждения – $\tau_{\text{охл}}$. Рамка снимается, а изделие вместе с остатками заготовки по периметру выталкивается избыточным давлением воздуха, подаваемым через каналы 1, либо удаляется ручным способом. На это тратится время разгрузки $\tau_{\text{р}}$.

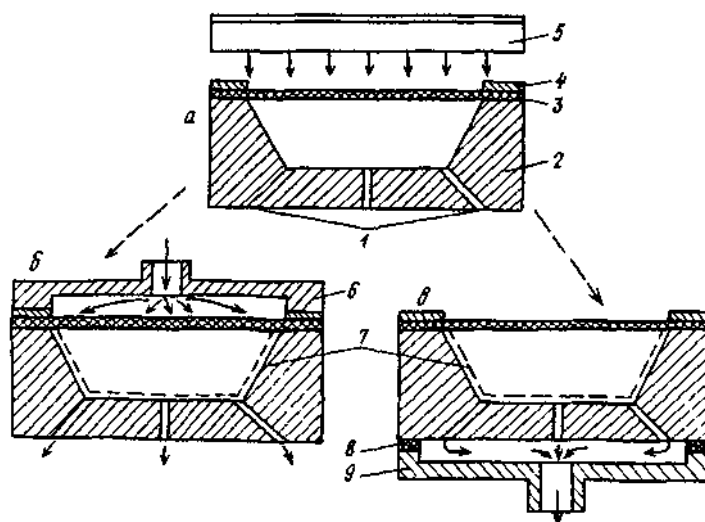


Рис. 22.1. Схема негативного пневмо- и вакуумного формования изделий из листов термопластов: а – подогрев листа; б – пневмоформование; в – вакуумное формование; 1 – каналы для воздуха; 2 – форма; 3 – лист полимера; 4 – прижимная рамка; 5 – ИК-нагреватель; 6 – пневмостол; 7 – изделие; 8 – прокладка; 9 – вакуумный стол

Общий цикл изготовления изделия равен:

$$\tau_{\text{ц}} = \tau_{\text{з}} + \tau_{\text{н}} + \tau_{\text{ф}} + \tau_{\text{охл}} + \tau_{\text{р}}. \quad (22.1)$$

Вырубка изделия из заготовки и ее обработка проводятся на других агрегатах.

Преимущество пневмоформования перед вакуум-формованием заключается в возможности использовать высокое давление формования (0,15...2,5 МПа), что позволяет получать изделия с более толстыми стенками, крупногабаритные детали. Изделия получают с небольшой разнотолщинностью, имеют четкий контур, точные размеры.

При вакуумном формовании давление составляет 0,06...0,085 МПа, такого разрежения достаточно для хорошего оформления изделия толщиной до 5 мм.

Для изготовления глубоких изделий сложной формы используют комбинированное пневмовакuum-формование, в том числе одновременно с

механической вытяжкой заготовки. Формование может быть *негативным* (см. рис. 22.1) и *позитивным*. В последнем случае заготовка предварительно раздувается в виде сферы и внутрь сферы подается форма, на которой и формируется деформированный лист.

Материалы, ассортимент изделий. Лист, пленка из термопластов, применяемые для получения изделий методом пневмовакуум-формования, должны иметь достаточную прочность и вязкость в широком интервале температур, не деформироваться под действием собственного веса. Они должны обладать высокой термостойкостью, стойкостью к погодным условиям, действию воды, щелочей, масел, кислот. Лист должен иметь такое сопротивление деформированию, чтобы при прогреве в формовочной машине он не провисал, имел блестящую поверхность, не отличался анизотропией свойств.

Наибольшее распространение получили листы крупнотоннажных полимеров: стирольных пластиков (УПС, сополимеры акрилонитрила и бутадиена со стиролом, ППС); ПММА; ПВХ и его сополимеров; ПО, ПА, ПК, ПЭТФ и ПБТ [3-5].

Методом пневмовакуум-формования листов получают различные объемные изделия: коробки, посуду, емкости и т. п. В частности, из УПС получают детали для холодильников, мебели, облицовки, поделок; из сополимеров стирола, имеющих высокую ударную вязкость, изготавливают дверцы, панели для самолетов; из двухосноориентированной ПС-пленки изготавливают неглубокие прозрачные пакеты, из вспененной пленки – посуду для холодных напитков, мороженого, бутербродов; из ПММА – сигнальные фонари реклам, арматуру для ламп; из ориентированных листов – остекление для самолетов и вертолетов; из ПВХ изготавливают неглубокие изделия – рельефные карты, скатерти, маленькие пакеты и др.; из ПО производят посуду, игрушки, упаковку для пищи; из АЦ делают прозрачные пакеты, стаканчики и т. д.; из ПА – материал для упаковки жирных пищевых продуктов.

Основное оборудование и оснастка. Основным оборудованием является пневмовакуум-формовочная машина.

В зависимости от того, ведутся ли все операции на одной позиции или заготовка перемещается с одной позиции на другую, различают одно-, двух- и многопозиционные машины.

Многопозиционные машины делятся на ленточные, барабанные, карусельные.

Перемещение заготовки с одной позиции на другую может происходить периодически (конвейерные, карусельные) или непрерывно (барабанные).

Машины бывают с ручным, полуавтоматическим и автоматическим управлением.

Большая часть машин предназначена для изготовления штучных изделий в периодическом режиме. Для получения изделий неограниченной длины (тисненные пленки) используются барабанные машины непрерывного действия.

Нагревание заготовок осуществляется в основном путем вторичного прогрева в самой машине. Нагреватели ИК-излучения бывают двух типов: ленточные и стержневые.

Закрепление листа осуществляется прижимной рамой по периметру. Рама имеет универсальную конструкцию: она регулируется в зависимости от толщины листа, равномерно распределяет нагрузку по всей длине прижима.

Вакуумные системы. Разреженный воздух, создаваемый вакуум-насосом, должен обеспечивать достаточную силу, заставляющую размягченную заготовку l деформироваться. При деформации нагревательные элементы удаляются от заготовки и последняя начинает остывать. Поэтому желательно, чтобы скорость формования была большой. Вакуумные системы компонуются по следующей схеме (рис. 22.2). Для осуществления первого требования берется мощный вакуум-насос, для второго – ресивер большого объема.

Если в исходном положении, до формования, начальное давление в полости 2 формы равно атмосферному – P_1 , а объем ее V_Φ , то после соединения с вакуум-ресивером это давление изменится. В том же исходном положении насос 5 соединен клапаном 6 с вакуум-ресивером и откачивает из него воздух. К моменту формования имеем V_P – объем ресивера с остаточным давлением P_0 (объем полости насоса не учитываем, так как он существенно меньше V_P).

Открывая клапан 4, соединяем V_Φ с V_P , в результате чего устанавливается общее давление $P_1 > P_2$, т. е.

$$(V_\Phi + V_P) \cdot (P_1 - P_2) = V_P \cdot (P_2 - P_0), \quad (22.2)$$

ИЛИ

$$P_1 - P_2 = \frac{V_P}{V_\Phi + V_P} \cdot (P_2 - P_0), \quad (22.3)$$

где $(P_1 - P_2)$ – движущая сила системы, которая деформирует лист.

Чем больше V_P и P_0 , тем больше запас движущей силы, тем быстрее заканчивается формование и больше возможность получения объемных (с большим V_Φ) изделий.

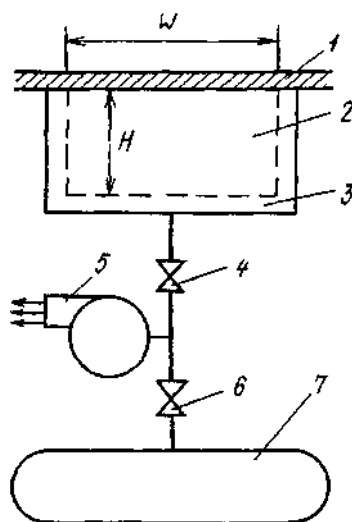


Рис. 22.2. Схема компоновки вакуумной системы:

1 – формуемый лист; 2 – полость формы; 3 – отформованное изделие; 4,6 – клапаны; 5 – вакуум-насос; 7 – ресивер; H – глубина, W – ширина изделия

Когда формуемый лист близко подходит к стенкам формы, клапан 6 закрывается, и окончательное удаление воздуха производится только вакуум-насосом под большим разрежением за короткое время, поскольку объем удаляемого воздуха мал. Затем клапан 4 закрывается, 6 открывается и начинается откачка воздуха из ресивера 7. Цикл повторяется.

При формовании методом натяга на пуансон или предварительного раздува листа применяется воздушный компрессор. При этом достаточно давления 0,5...0,7 МПа. Сжатый воздух необходим также для обдува и извлечения изделий.

Формы. Для получения малосерийных изделий применяют формы из дерева и гипса, рассчитанные на короткие сроки службы (до 50 тыс. изделий). Для изделий, выпускаемых в больших количествах, формы изготавливаются из ФС или ЭС, армированных стекловолокном. Формы для длительной непрерывной работы изготавливают из металла (алюминиевые, магниевые сплавы). Они способны выдержать до 500 тыс. циклов формования.

Наиболее важные характеристики формы – глубина и степень вытяжки, которые обеспечивает конструкция формы. Практически этими параметрами являются высота изделия H и отношение H/W , где W – ширина изделия 3 (см. рис. 22.2). В зависимости от величины H/W применяется тот или иной способ формования.

При конструировании форм следует избегать прямых углов, рекомендуется скруглять углы конструкции до радиуса кривизны более, чем толщина листа. Горизонтальные стенки форм должны иметь углы более $0,5^\circ$ для негативных и $2...3^\circ$ для позитивных форм.

Диаметры каналов для отвода воздуха должны быть в пределах 0,25...0,6 мм (реже 1 мм). Каналы с меньшими диаметрами замедляют скорость формования, а с большими – оставляют отпечаток на поверхности изделия.

Физико-химические основы процесса

При формовании изделий из плоской заготовки могут происходить следующие виды деформаций: двухосное растяжение в плоскости, вызывающее натяжение материала вокруг пуансона; изгиб материала; анизотропное растяжение и т. д. Каждый полимер имеет свою величину предельной деформационной способности, которая зависит от температурных условий формования.

При температурах ниже температуры стеклования (T_C) деформируемый термопласт образует "шейку", и изделие получается с очень большой разнотолщинностью. Поэтому формование необходимо вести при температурах выше T_C .

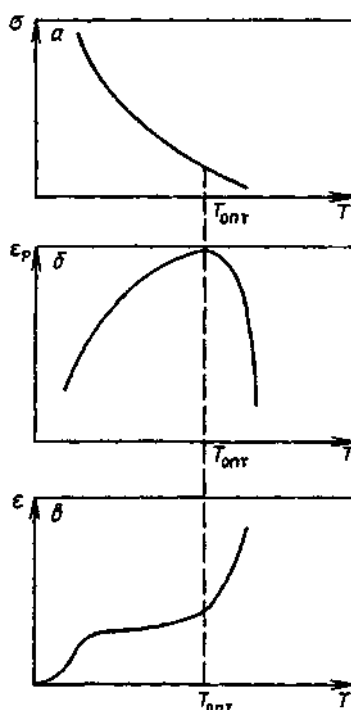


Рис. 22.3. Зависимость напряжения вытяжки σ (а), предельной разрывной деформации δ_p (б) и деформации ϵ (термомеханическая кривая, в) от температуры для аморфного термопластичного листа ($T_{опт}$ оптимальная температура)

На рис. 22.3 сопоставлены зависимости σ , δ_p и ϵ от температуры для одного и того же листового материала.

Как видно из рис. 22.3, σ резко уменьшается с ростом T . Это хорошо, так как для формования нужно затрачивать меньшие усилия [см. уравнение (22.3)]. Однако при очень высоких температурах материал начинает течь, и

лист рвется. На рис. 22.3, б показано, что существует максимум δ_p при определенной температуре, когда полимерный лист имеет максимальную способность к деформации без разрушения.

Ориентировочно оптимальную температуру можно определить, сопоставляя рис. 22.3, б с термомеханической кривой на рис. 22.3, в при условии, что $T_{\text{ОПТ}} < T_{\text{ТЕК}}$.

Лекция 17

Технологические режимы формования

Основными технологическими параметрами процесса являются температура формования $T_{\text{Ф}}$, время $\tau_{\text{Ф}}$ и время нагревания, а также разность давлений ($P_1 - P_2$).

Оптимальная температура формования $T_{\text{Ф}}$ находится исходя из сопоставления данных рис. 22.3 для условия обеспечения необходимой степени вытяжки листа. Оценка возможности машины создать необходимую силу ($P_1 - P_2$) делается на основании тех же данных рис. 22.3 для $T = T_{\text{ОПТ}}$.

Время вытяжки при формовании изделия определяется исходя из уравнения

$$\tau_{\text{Ф}} = \frac{H}{v_{\text{Ф}}}, \quad (22.4)$$

где $v_{\text{Ф}}$ – скорость деформирования листа, зависящая от σ , т. е. от T (см. рис. 22.3).

Чем больше T , тем быстрее формуется лист. Значение $\tau_{\text{Ф}}$, зависит также от способов формования (см. ниже).

Время нагревания листа $t_{\text{Н}}$ составляет 50...80 % от времени цикла, т. е. в основном определяет производительность установок. Чем больше толщина листа, выше теплоемкость полимера, тем больше требуется времени для разогрева его до нужной температуры.

Схема расчета $\tau_{\text{Н}}$. Вначале определяется безразмерная температура θ :

$$\theta = (T_{\text{Н}} - T_{\text{Ф}}) \cdot (T_{\text{Н}} - T_0), \quad (22.5)$$

где $T_{\text{Н}}$ – температура нагревательного элемента; $T_{\text{Ф}}$ – температура формования; T_0 – исходная температура листа.

Далее по величине θ находят F_0 – критерий Фурье, используя соответствующие табличные данные.

Величина $\tau_{\text{Н}}$ определяется как

$$\tau_H = \frac{\delta^2 \cdot F_0}{4 \cdot a}, \quad (22.6)$$

где a – коэффициент температуропроводности; δ – толщина листа.

При расчетах следует учитывать, что самое большое влияние на τ_H оказывает толщина листа. При одностороннем способе прогрева температура на тыльной стороне листа значительно меньше, чем на обогреваемой стороне (рис. 22.4).

Чтобы выравнять температуры и снизить время нагрева, применяют многосекционные машины: в одной секции греется лист с одной стороны определенное время, а потом он переворачивается другой стороной и

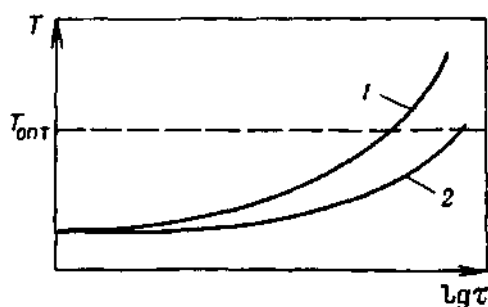


Рис. 22.4. Распределение температур при нагревании листов из УПС толщиной 2 мм И К-нагревателями (рабочая T нагревателя 370 °С, расстояние до листа 90 мм):
1 – обогреваемая, 2 – тыльная стороны листа

продолжает греться в другой секции, где и происходит формование.

Очень толстые листы прогреваются отдельно в термошкафу и в горячем состоянии переносятся в рамку машины. За время зажатия в рамке температура листов понижается незначительно.

Температура формы в процессе работы постепенно повышается, поэтому необходимо периодически охлаждать форму струей холодного воздуха. Она должна быть по крайней мере ниже, чем T_c аморфного полимера, и ниже $T_{пл}$ кристаллического термопласта. Эти данные представлены в табл. 22.1.

В зависимости от конфигурации изделия, отношения H/W , сложности рельефа и т. д. применяются различные разновидности методов формования [5]:

пневмоформование (непосредственно сжатым воздухом, свободным выдуванием, с применением пуансона, формование с креплением заготовки по контуру);

вакуум-формование – негативное (в матрице, на пуансоне; свободное; с обжатием и охлаждением на пуансоне); позитивное (с предварительной механической вытяжкой; с применением толкателя; с

предварительной вытяжкой сжатым воздухом; на воздушной подушке); комбинированное пневмо- и вакуум-формование (использование гидропресса с одновременным применением вакуума и сжатого воздуха).

Таблица 22.1. Рекомендуемые температуры заготовки-листа и формы для формования различных термопластов

Термопласт	Температура, °С	
	заготовки-листа	Формы (максимальная)
ПЭВП	120...135	50...70
ПЭНП	90...135	50...70
УПС	115...150	50...65
ПП	150...190	50...80
ПММА	120...200	40...60
Винипласт	90...160	30...50

Все перечисленные выше разновидности методов формования можно систематизировать по принципу возрастания степени вытяжки листа, т. е. по величине H/W .

1. Для изделий с отношением $H/W = 1:3$ и простейшей формы применяется простое формование в матрице (см. рис. 22.1) или на пуансоне. Для более глубоких изделий со сложным профилем этот метод неприменим, так как получаемые изделия будут иметь или большую разнотолщинность, или недооформление участков.

2. Для более глубоких изделий с $H/W = 1:2$

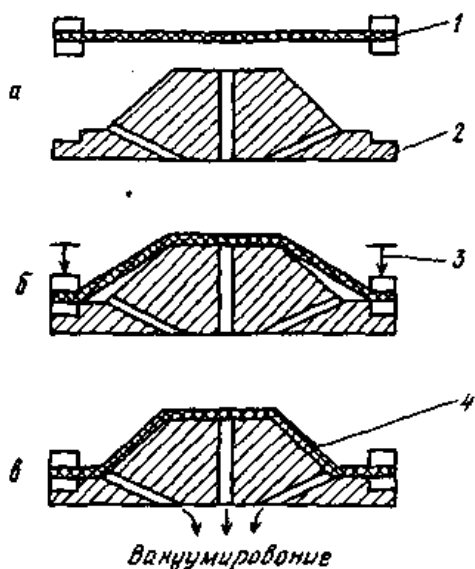


Рис. 22.5. Схема вакуумного формования с натягом листа на пуансон-форму:

а – прогрев листа; б – натяг на пуансон-форму (предварительная вытяжка); в – вакуумное формование: 1 – лист в прижимной рамке; 2 – форма; 3 – прижимное устройство; 4 – изделие

применяют способ, представленный на рис. 22.5.

Разогретый лист натягивается на пуансон-форму, деформируется, принимает приблизительную форму изделия. Дальнейшее оформление более тонких элементов изделия осуществляется подачей вакуума. В момент соприкосновения листа с холодной

формой он остывает с этой стороны, что несколько уменьшает его деформационную способность. Чтобы получить более глубокие изделия, необходимо применить следующий вариант формования.

3. Для получения изделий с $H/W = 1:1$ применяется ряд более сложных

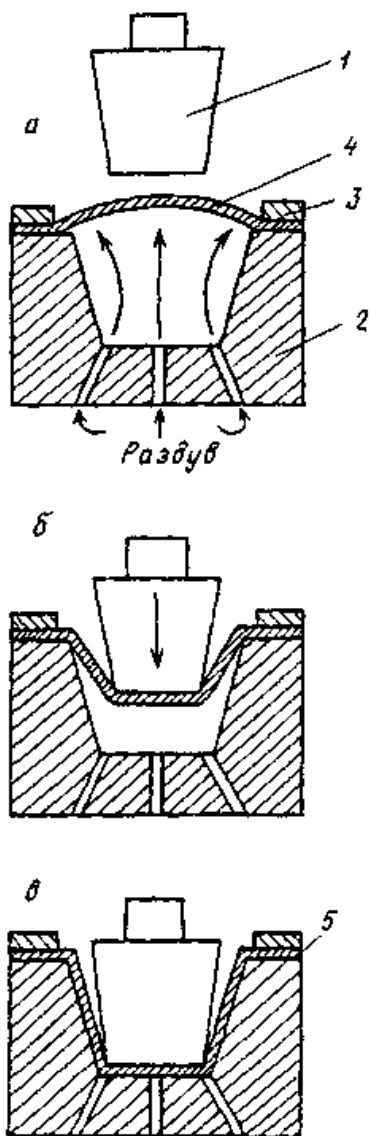


Рис. 22.6. Схема вакуумного формования с предварительным раздувом листа и применением пуансона-толкателя:
а – раздув разогретого листа; *б* – опускание пуансона-толкателя; *в* – вакуумное формование; 1 – пуансон-толкатель; 2 – форма; 3 – прижимная рамка; 4 – раздутый лист (пузырь); 5 – изделие

вариантов, один из которых представлен на рис. 22.6 [1]. В этом варианте устраняется неравномерность утонения стенок, которая наблюдается при применении предыдущих вариантов для этого изделия. Для того чтобы равномерно деформировать исходную заготовку-лист, ее раздувают, подводя сжатый воздух в матрицу формы через вакуумные каналы (*а*). После этого вступает в действие пуансон: деформируя предварительно раздутую заготовку, он придает ей очертания будущего изделия (*б*). При этом избыток воздуха из полости формы выходит по вакуумным каналам.

Вакуум подключается для проработки более тонких деталей профиля изделий (*в*).

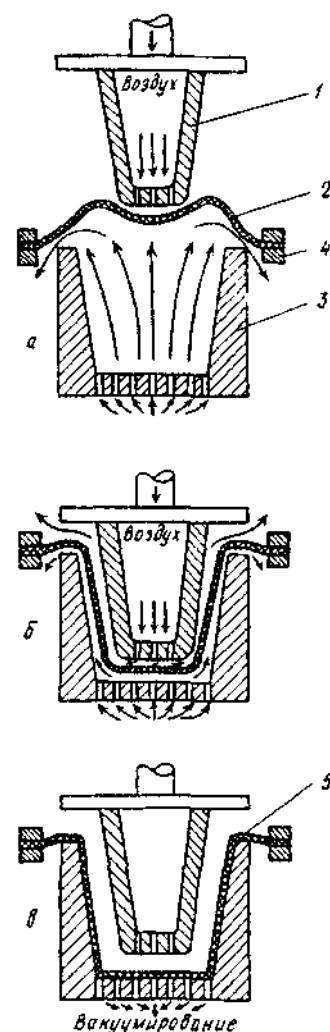
Изделия получаются более равномернотолщинными.

4. Изделия сложного профиля, большой глубины, с H больше, чем W , т. е. $H/W > 1$, формуются с

Рис. 22.7. Схема комбинированного пневмо-вакуум-формования на воздушной подушке:

а – деформирование раздутого прогретого листа; *б* – вдавливание пуансона-толкателя в форму и пневмоформование; *в* – вакуумное формование и подъем пуансона:

1 – пуансон-толкатель; 2 – деформированный прогретый лист (пузырь); 3 – форма; 4 – прижимная рама; 5 – изделие. Стрелками показаны потоки воздуха



применением сжатого воздуха и вакуума [1]. На рис. 22.7

представлены различные этапы этой технологии. Важными стадиями процесса, позволяющего максимально деформировать лист по профилю, близкому к изделию, без существенной разнотолщинности, являются, во-первых, предварительное раздувание листа в виде пузыря (*а*) и, во-вторых, деформация заготовки без контакта с холодной поверхностью пуансона и матрицы.

Горячий лист деформируется слоем воздуха (*б*), что позволяет сохранить его температуру до момента вакуумирования, т. е. до момента придания ему окончательных очертаний изделия (*в*).

Влияние параметров переработки на свойства изделий

При получении изделий с большой анизотропией размеров различия в степени вытяжки и ориентации цепей макромолекул на разных участках чрезвычайно велики. Участки, которые вытягивались с большей деформацией, имеют меньшую толщину и большую степень ориентации в этом направлении. Прочность таких участков в поперечном деформации направлении становится намного меньше, чем в направлении вытяжки.

При конструировании форм и выборе способа формования необходимо, чтобы степень вытяжки листа в разных направлениях не различалась слишком сильно – не более чем на 50...60 %.

Деформирование заготовки осуществляется в режиме высокоэластичности, поэтому изделия имеют значительную усадку (ϵ_y).

Существенное влияние на ϵ_y оказывают технологические режимы и способы пневмовакуум-формования. На рис. 22.8 показано влияние температуры формования на ϵ_y для изделий из различных полимеров. Из

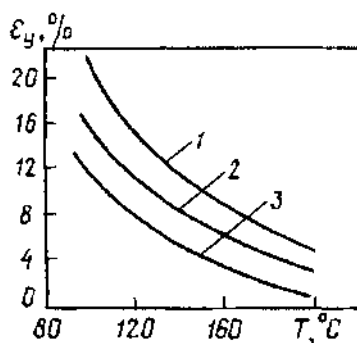


Рис. 22.8. Зависимость термической усадки изделий ϵ_y от температуры формования:

1 – сополимер винилхлорида с винилацетатом; 2 – пластифицированный ПВХ;

3 – непластифицированный ПВХ. Усадка определена при 74 °C за 100 ч

рисунка видно, что чем больше T_{ϕ} , тем меньше ϵ_y , т. е. при повышенных температурах деформирования листа степень ориентации цепей полимера уменьшается.

Однако при увеличении T_{Φ} выше оптимального значения происходит другое нежелательное явление: увеличивается разнотолщинность стенок изделий.

Более сложные по конфигурации изделия имеют большую разнотолщинность, чем изделия простой конфигурации. При повышении температуры формования T_{Φ} до $T_{\text{Опт}}$ разнотолщинность уменьшается, а при $T_{\Phi} > T_{\text{Опт}}$ опять увеличивается, т. е. более равнотолщинные изделия получаются при температуре, которой соответствует и максимальная деформационная способность полимера. На разнотолщинность изделий влияет также и скорость формования v_{Φ} . Медленная вытяжка сопровождается существенным охлаждением различных областей формуемого изделия, что ведет к увеличению разнотолщинности. Увеличение v_{Φ} способствует получению более равнотолщинных изделий. С учетом эффекта охлаждения формуемого листа и пленки необходимо более тонкие заготовки формировать с большей скоростью, чем более толстые.



Рис. 22.9. Зависимость ударной вязкости a изделий из УПС от степени вытяжки листа при формовании

Степень вытяжки заготовки, сопровождаемой ориентацией цепей, оказывает существенное влияние на комплекс физико-механических характеристик изделий. Так, при увеличении степени вытяжки заготовки при формовании изделия возрастает ее ударная вязкость (рис. 22.9). Однако наряду с этим возрастает и вероятность значительной термической усадки изделия. Таким образом, желательно формировать объемные изделия при таких режимах, при которых бы в меньшей степени проявлялись ориентационные процессы.

Если этого избежать нельзя, то необходимо добавить стадию термообработки сформованных изделий в выносных формах. В этом случае ориентационная структура релаксирует, а изделия приобретают пониженную термическую усадку.

Виды брака

Варьируя способы формования и технологические параметры процесса, можно избежать брака, виды которого приведены ниже.

Большая разнотолщинность изделия. Одной из причин этого вида брака может служить большая разнотолщинность исходной заготовки. Как следует из предыдущих разделов, разнотолщинность велика, если неверно подобран способ формования и ему не соответствует отношение H/W данного изделия. Если же с учетом вышесказанного изделие получается с большой разнотолщинностью, то, по-видимому, не удастся избежать резкого различия степени вытяжки разных участков при формовании

изделия. В этом случае разогрев заготовки ведут так, что те участки, которые меньше вытягиваются, нагревают до более высоких температур, чем участки с большей деформацией (см. рис. 22.3, б). Это достигается на практике тем, что высокодеформируемые участки заготовки закрываются тонкими листами бумаги, которые экранируют их от излучения нагревателей.

Образование складок на изделии происходит из-за большого провисания листа при нагреве в прижимной раме или из-за избыточного увеличения поверхности раздутого пузыря (см. рис. 22.6, а). Такой избыточной поверхности не требуется для формования изделия, и излишек собирается в виде складок на форме.

Повышенная хрупкость изделий из блочного ПС. ПММА связана с большим уровнем остаточных напряжений. Последние возникают при пониженных температурах деформирования, причиной которых может служить остывание заготовки.

Разрыв формируемого листа на максимальной глубине формы (H) связан с превышением предельного удлинения при данных условиях формования. Для устранения этого дефекта необходимо изменить T_{Φ} (см. рис. 22.3, б) или заменить тип полимера – взять лист из полимера с большей величиной ϵ_p .

Плохая проработка, нечеткость рельефа (отпечатка) формы связана как с режимами формования, так и с неудачной конструкцией формы.

Прилипание изделия к поверхности формы и, как следствие этого, повышение усилий для снятия его приводят к необратимым искажениям формы изделия. По-видимому, либо к моменту сильного прилипания значительно повысилась температура формы, либо форма была неверно сконструирована, т. е. конструкция имеет зоны затекания материала типа

"поднутрения". Благоприятно влияет на устранение таких дефектов применение разделительных антиадгезионных смазок поверхности формы.

Охрупчивание листа в процессе прогрева связано лишь с использованием кристаллизующихся полимеров (ПЭТФ). Лист мутнеет и становится хрупким, плохо деформируется из-за большого времени нагрева при 7ϕ , так как происходит интенсивная кристаллизация. Необходимо формовать листы в аморфном состоянии, т. е. уменьшить τ_H (время нагрева).

Лекция 18

Выдувное формование

Для производства полых изделий, формируемых на внутренней поверхности формы, применяют следующие способы выдувного формования: 1) выдавливание трубчатой заготовки на экструдере и ее раздувание сжатым воздухом; 2) формование заготовки в литевой форме и последующее раздувание заготовки в выдувной форме на литевой машине; 3) экструзия трубчатой заготовки и отливка горловины изделия, соединение горловины с заготовкой и ее раздувание; 4) нагрев предварительно экструдированной трубчатой заготовки и ее раздувание; 5) получение трубчатой заготовки путем сварки краев листа с последующим нагреванием и раздуванием, и т. д.

Из всех перечисленных способов наибольшее распространение получил экструзионно-выдувной [4, 5].

Технологическая схема процесса экструзионно-выдувного формования полых изделий из термопластов представлена на рис. 22.10.

Полимерная заготовка в виде трубы *б* выдавливается в раскрытую форму *7* через угловую головку *4, 5* экструдером *1, 2*. Выдача заготовки-расплава происходит до определенной длины (поз. *а*). Все это время шнек *1* вращается. После этого полуформы смыкаются при помощи пневмо- или гидропривода (поз. *б*). При смыкании форм один конец заготовки зажимается на дорне *4*, а другой сваривается пресс-кантом *9* полуформы. Сварной шов находится на дне будущего изделия. Герметизированную полимерную заготовку далее раздувают сжатым воздухом, открывая кран *3*. Воздух подается во внутреннюю полость заготовки через канал в дорне. В это время происходит раздувание заготовки, которая приобретает очертания формы *7*. Оформленное изделие охлаждается (воздухом, жидким диоксидом углерода), и форму размыкают (поз. *в*), удаляя изделие с помощью сжатого воздуха. Горловина изделия при этом отрывается от остающейся в головке расплавленной заготовки. Цикл повторяется в

зависимости от массы изделия и типа машин с частотой от нескольких секунд до нескольких минут.

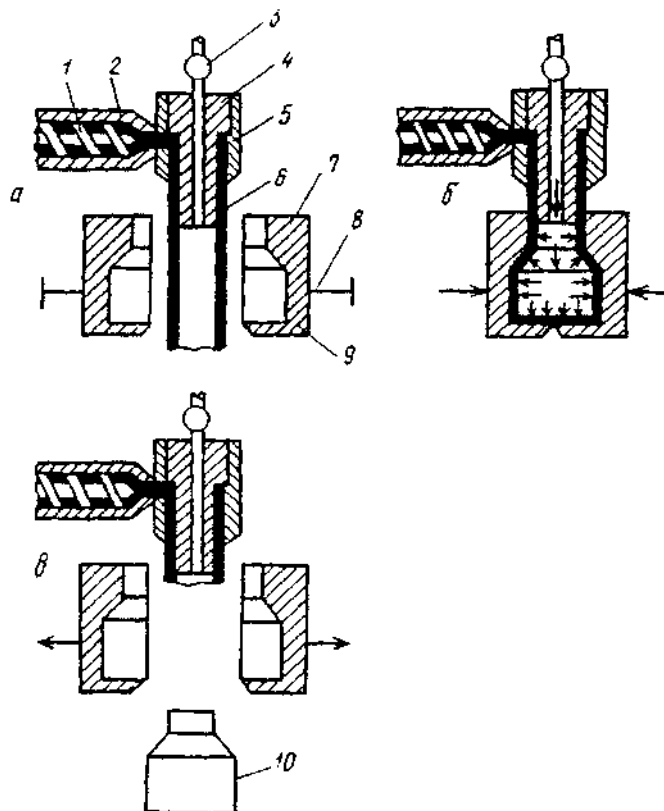


Рис. 22.10. Схема производства полых изделий экструзионно-выдувным формованием трубчатой заготовки из термопластов:

а – экструзия трубчатой заготовки; б – раздув заготовки и формование изделия; в – съем изделия (каналы в форме для выхода вытесняемого раздуваемой заготовкой воздуха не показаны); 1 – шнек; 2 – цилиндр экструдера; 3 – кран для подачи сжатого воздуха для формования; 4 – дорн; 5 – мундштук формирующей головки экструдера; 6 – трубчатая заготовка расплава полимера; 7 – полуформа; 8 – привод смыкания и размыкания полуформ; 9 – пресс-кант; 10 – изделие

Материалы для изготовления полых изделий: ПЭ, ПС и его сополимеры, УПС, ПП, ПВХ, АЦ.

Полые изделия применяют для упаковки пищевых, химических продуктов, технических масел, смазок, моющих и косметических средств. Для этих целей применяют полые изделия в виде канистр, бидонов, туб. Этим же методом получают отдельные виды детских игрушек и другие изделия ширпотреб.

Основное оборудование

Основное оборудование [4] – это агрегат, состоящий из экструзионной машины, угловой кольцевой головки, формы, механизма смыкания и размыкания формы, пневмосистемы для раздувания заготовки.

Основной параметр, по которому классифицируются и подбираются агрегаты, – максимальный объем изделия. Существуют агрегаты, на которых можно получать изделия емкостью от 0,005 до 500 л. Большинство агрегатов имеет горизонтальное расположение экструдера с угловой кольцевой головкой, направленной вниз по выходу экструдата. Наряду с ними имеются и агрегаты с вертикально расположенными экструдерами. Применяются экструдеры с относительно небольшим $L/D = 16...25$. Наиболее распространены агрегаты с автоматическими режимами работы: экструзия, выдача заготовки, раздув, снятие изделия, механическая обработка и т. п. С целью получения изделий большой массы и объема экструдеры снабжены емкостями – копильниками расплава. Объем копильников может быть различен и подбирается в соответствии с возможностями экструдера и массой изделия. Экструдер, постоянно работая, нагнетает расплав в копильник, который располагается перед головкой. После накопления нужного объема материала в копильнике, представляющем собой материальный цилиндр, происходит быстрое выдавливание расплава из него через головку. Выдавливание осуществляется плунжером, связанным с гидроприводом. По существу копильник с приводом – это плунжерная вертикальная литьевая машина. Скорость выдавливания экструдата через головку из копильника очень высокая, поэтому заготовка, имеющая большие длину и диаметр, не успевает сильно охладиться в процессе ее выхода из формирующей щели. Это и определяет целесообразность применения экструдеров с копильником для получения объемных и массивных изделий.

Основные процессы, происходящие на стадии выдачи заготовки, те же, что и при экструзии термопластов. Особенность заключается в том, что выходящая из головки заготовка находится в воздухе и остывание ее передней части больше, чем части, оформляющей горловину изделия. Поэтому условия раздува заготовки по ее длине различны. Поскольку заготовка подается вниз из головки, то вся масса полимера висит на горячей части расплава. Последнее может приводить к самопроизвольному удлинению верхней части заготовки, ее утонению и даже обрыву. В связи с этим необходимо, чтобы вязкость выдавливаемой заготовки была предельно высока для придания достаточной прочности расплаву.

Последнее достигается либо снижением температуры расплава, либо экструзией полимеров с большими молекулярными массами (низкий ПТР). Поскольку продолжительность остывания и величина самопроизвольного деформирования заготовки зависят как от температуры, так и от времени

пребывания заготовки на воздухе (см. рис. 22.10, а), то необходимо с как можно большей скоростью продавливать расплав через формующий инструмент и быстрее проводить смыкание формы и раздув заготовки. Известно, что слишком большая скорость течения расплава полимера, особенно при высокой вязкости, приводит к саморазогреву, иногда к деструкции полимера, к значительному разбуханию экструдата. Все эти факторы необходимо учитывать для выбора оптимальных технологических параметров процесса.

Основными параметрами процесса являются температура экструзии, скорость выхода заготовки из формующей оснастки, степень раздува заготовки, температура формы, время цикла, производительность агрегата и др.

В отличие от режимов экструзии пленок, листов и т. п. температура по зонам агрегата имеет иной характер изменения (табл. 22.2).

Таблица 22.2. Технологические параметры режима раздувного формования (стадия экструзии)

Параметры	ПЭНП	ПЭВП
Температура зон цилиндра, °С:		
I	Не обогревается	50
II	140	170
III	160	180
Температура зон формующей головки, °С:		
I	140	180
II	125	170
Температура формы, °С	15...30	15...30
Давление раздувающего воздуха, ати	1...5	1...5

Физико-химические основы процесса

Спад температур при переходе расплава от последней зоны цилиндра к головке обуславливается требованием повышенной прочности экструдата-заготовки, которая обеспечивается увеличенной вязкостью расплава при выходе из формующей части головки. Спад температур необходим также для получения изделий с меньшей разнотолщинностью. Необходимо по возможности повысить температуру формы T_f или понизить температуру расплава T_p , так как резкий перепад температур будет приводить к короблению изделия.

Для улучшения оформляемости изделий сложного профиля необходимо повышать $T_{\text{Ф}}$ до 40...50 °С даже за счет увеличения продолжительности охлаждения. При более низких значениях $T_{\text{Ф}}$ изделие может иметь шероховатую поверхность. Такой же прием применяется для получения тонкостенных изделий.

Давление воздуха при выдувании заготовки зависит от ее первоначальной толщины. Необходимо, чтобы усилие смыкания формы было на 20...30 % больше распорного усилия в форме во избежание ее раскрытия.

Во избежание большого остывания части экструдата, оформляющей дно изделия, по сравнению с частью экструдата, оформляющей горловину, необходимо увеличивать скорость выхода трубчатой заготовки из головки.

Для улучшения качества поверхности изделия, уменьшения разнотолщинности необходимо повышать скорость раздува заготовки. В этом случае отдельные части заготовки будут почти одновременно соприкасаться с холодной поверхностью формы.

Для описания процесса выведено простое уравнение [4], связывающее скорость выхода заготовки v_3 из головки с плотностью расплава ρ_p , эффективной вязкостью расплава η_0 (при нулевой скорости сдвига) и длиной заготовки L_3 :

$$v_3 = \frac{1555 \cdot \rho_{\text{РЗ}} \cdot L^2}{\eta_0}, \quad (22.7)$$

Величина L_3 рассчитывается с запасом относительно длины изделия $L_{\text{И}}$ с учетом потери длины на заваривание дна

$$L_{3\text{И}} = 1,15 \cdot L, \quad (22.8)$$

Зная $L_{\text{И}}$, наружный диаметр симметричного изделия $D_{\text{НИ}}$ и среднюю толщину стенки изделия $\delta_{\text{И}}$, можно рассчитать толщину стенки заготовки δ_3 :

$$\delta_3 = 1,2 \cdot \frac{D_{\text{НИ}} - \sqrt{D_{\text{НИ}}^2 - 4 \cdot \varepsilon_{\text{Р}} \cdot D_{\text{НИ}} \cdot \delta_{\text{И}} + 4 \cdot \varepsilon_{\text{Р}}^2 \cdot \delta_{\text{И}}^2}}{2 \cdot \varepsilon_{\text{Р}}}, \quad (22.9)$$

где $\varepsilon_{\text{Р}}$ – степень раздува заготовки, равная отношению $D_{\text{НИ}}$ изделия к $D_{\text{НЗ}}$ заготовки (в пределах 3...5).

Зная δ_3 , v_3 и $D_{\text{НЗ}}$, расход расплава Q на получение одного изделия можно определить как

$$Q = \pi \cdot \delta_{3\text{НИ}} (D_3 - \delta_3) \cdot v \quad (22.10)$$

Для определения размеров (диаметров) формирующего инструмента – мундштука ($D_{\text{М}}$) и дорна ($D_{\text{Д}}$) – необходимо учесть величину разбухания расплава β , которая довольно значительна в данном процессе, так как вязкость

η расплава предельно велика, а v_3 максимальна. Для определения β необходимо воспользоваться зависимостью этой величины от скорости сдвига для различных зазоров формующей щели.

Зная β , можно определить D_M и D_D :

$$D_M = \frac{D_{НИ}}{\beta}; \quad D_D = \frac{(D_{НИ} - 2 \cdot \delta_3)}{\beta}. \quad (22.11)$$

Общее время цикла формования t_n состоит из следующих слагаемых:

$$\tau_{Ц} = \tau_B + \tau_C + \tau_P + \tau_O + \tau_{РАЗ} + \tau_{И}, \quad (22.12)$$

где τ_B – время выдачи заготовки из формующей головки; τ_C – время смыкания формы; $\tau_{РАЗ}$ – время размыкания формы; τ_P – время раздува; τ_O – время охлаждения; $\tau_{И}$ – время извлечения изделия из формы.

Некоторые составляющие уравнения (22.12) также рассчитываются:

$\tau_B = \frac{L_3}{v_3}$; τ_C и τ_P находятся в паспорте агрегата:

$$\tau_P = \frac{V}{C} \cdot \left(1 - \frac{P_2 - P_1}{P_1} \right), \quad (22.13)$$

где V – объем раздуваемого изделия; C – скорость прохождения воздуха в заготовку; $(P_2 - P_1)/P_1$ – величина, учитывающая повышение исходного давления P_1 до P_2 в результате нагрева воздуха от стенок заготовки или изделия;

$$\tau_C = \frac{4 \cdot \delta_{И}^2}{\pi^2 \cdot a} \cdot \ln \frac{T_3 - T_{Ф}}{T_{И} - T_{Ф}}, \quad (22.14)$$

где a – коэффициент температуропроводности полимера в рабочем интервале температур; T_3 – температура заготовки, $T_{Ф}$ – формы, $T_{И}$ – изделия к моменту раскрытия формы ($T_{И}$ выбирается исходя из данных по формоустойчивости на 15...20 °С ниже таковой и зависит от конструкции агрегата).

Время $\tau_{Ц}$ на 80 % состоит из времени τ_O , необходимого на охлаждение. Все это время экструдер не работает, что неэкономично. Для получения толстостенных изделий значение τ_O весьма существенно. Поэтому применяют многопозиционные, карусельные агрегаты, в которых после раздува заготовки форма охлаждается вне экструдера, а к нему присоединяется новая, пустая форма, и цикл повторяется. В этом случае экструдер почти постоянно выдавливает расплав-заготовку, т. е. работает безостановочно.

Для получения массивных изделий с использованием накопителя экструдер также почти постоянно работает. В зависимости от режимов

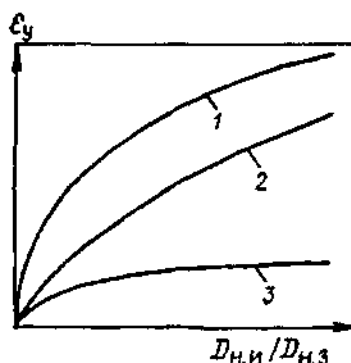


Рис. 22.11. Изменение термической усадки ϵ_y цилиндрического изделия (флакона) от степени раздува заготовки термопласта ($D_{н.и}/D_{н.з}$). Участки изделий: 1 – углы, скосы; 2 – центральная цилиндрическая часть; 3 – горловина

переработки пластмассы, конструкции формующей оснастки свойства изделий меняются. Наиболее существенно изменяются разнотолщинность, усадка, качество поверхности изделия. Большое влияние на свойства изделий оказывают плотность и вязкость полимера. С увеличением плотности растет жесткость изделия, уменьшается газопроницаемость, но понижается ударная прочность. С понижением вязкости расплава улучшается гляцевитость поверхности, а шероховатость уменьшается. В то же время снижаются ударная вязкость, относительное удлинение при разрыве, сопротивление растрескиванию. С уменьшением вязкости значительно возрастает разнотолщинность изделия, так как более мягкая, расплавленная заготовка сильнее вытягивается под действием собственной тяжести. С увеличением степени раздува резко возрастает термическая усадка изделия (рис. 22.11), вместе с этим увеличивается его разнотолщинность. Усадка отдельных мест изделия различна из-за разной степени ориентации цепей макромолекул, она больше в местах резкого уменьшения сечения. Такое изделие имеет пониженную устойчивость к растрескиванию.

Длительность и температурный режим охлаждения изделия влияют на уровень остаточных напряжений, на формирование кристаллической структуры.

Виды брака

Выдувные изделия с большой разностью геометрических размеров в поперечном сечении имеют значительную разнотолщинность.

Рассмотрим схему раздувания трубчатой заготовки в поперечном сечении формы с большой разностью размеров в двух взаимно перпендикулярных

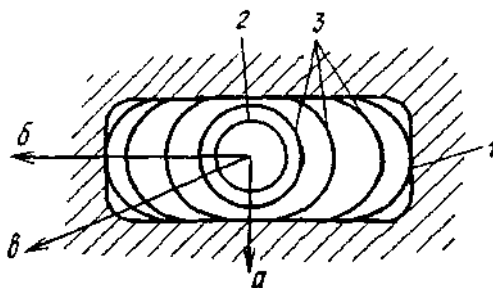


Рис. 22.12. Стадии раздувания цилиндрической заготовки при формировании изделия с сильно различающимися размерами поперечного сечения: a , b , v – направления раздувания (пояснения в тексте); 1 – полуформа; 2 – исходная заготовка круглого сечения; 3 – изменение формы сечения заготовки на различных стадиях раздувания

направлениях (рис. 22.12). Участки раздуваемой трубчатой заготовки, деформируемые в направлении a , быстрее коснутся поверхности холодной формы, чем участки, вытягиваемые в направлении b и тем более v . Соответственно этому деформация участков, формируемых в направлении a , окажется меньше, чем в направлениях b и v , а толщина участков изделия также будет различной в зависимости от степени вытяжки заготовки. Различие в деформируемости участков связано с тем, что, коснувшись холодной поверхности формы, материал быстро остывает, сопротивление деформированию значительно увеличивается, и его вытяжка прекращается.

Для устранения разнотолщинности такого происхождения используется несколько способов: это перераспределение материала по толщине заготовки за счет изменения эллиптичности мундштука или дорна либо за счет эллиптичности мундштука при круглом дорне. Если первый способ требует изготовления формирующей оснастки специально для каждого нового типа изделия, то второй достигается деформированием круглого мундштука регулировочными винтами по периметру. В обоих случаях заготовка должна иметь толщину участков, деформируемых в направлении v , больше, чем в направлениях b и a .

Большая разнотолщинность изделий симметричной формы получается из-за плохой калибровки щелевого зазора формируемой цилиндрической заготовки.

Если скорость выхода заготовки очень мала, то из-за большой разности температур верхней и нижней ее частей изделие будет иметь очень толстое дно и тонкую верхнюю часть.

Большой объем облоя, образующегося в местах смыкания форм, приводит к перерасходу сырья. Причиной этого служит повышенное давление воздуха при раздувании заготовки или неплотное смыкание формы.

При получении изделий с повышенной термической усадкой рекомендуется повысить температуры формы и расплава полимерной заготовки. Если же это не приводит к желаемому результату, то необходимо так изменить форму изделия, чтобы степень раздува заготовки уменьшилась.

Улучшению гляцевитости поверхности изделий (уменьшению шероховатости) способствует повышение температуры заготовки и формы. С увеличением скорости экструзии заготовки ее поверхность становится шероховатой, бугристой из-за неустойчивости течения расплава в головке. Чем больше скорость выдачи заготовки, тем меньше гладкость поверхности формируемого изделия. Снижение гладкости и гляцевитости поверхности изделия происходит из-за прилипания его к поверхности формы. Для устранения этого применяют антиадгезионные смазки.

Ротационное формование

Ротационное формование [5] – метод изготовления полых изделий из порошков или паст термопластов. Метод состоит в том, что определенное количество термопластичного материала загружают в полую металлическую форму, которую закрывают и приводят во вращение в одной или двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Форму нагревают до плавления полимера. При вращении материал должен равномерно распределяться по внутренней стороне формы, уплотняться и образовывать монолитное покрытие определенной толщины. После остывания форма раскрывается и готовое изделие извлекается. Устройство для вращения и формы, в которых получают полые изделия, показаны на рис. 22.13.

Ротационное формование имеет некоторые преимущества перед другими методами изготовления полых изделий: 1) простота изготовления крупногабаритных конструкций; 2) меньшая разнотолщинность изделий; 3) практическое отсутствие отходов полимера; 4) небольшой уровень остаточных напряжений в изделии; 5) низкая стоимость оборудования и оснастки; 6) экономичность процесса.

Основные недостатки метода: 1) большая длительность цикла формования; 2) плотность материала изделий меньше, чем тех же изделий, получаемых иным способом; 3) небольшая точность изготовления изделий.

В качестве материалов для получения изделий указанным методом применяются пасты на основе ПВХ, ПЭНП и ПЭВП и их смеси; ПЭ, наполненные техническим углеродом, ПА.

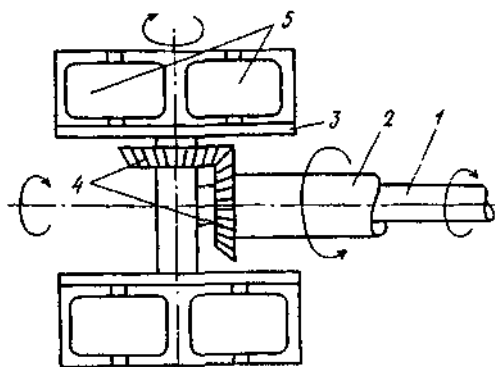


Рис. 22.13. Схема устройства для двухосного вращения форм при ротационном формовании изделий:

1 – вал привода для вращения форм в вертикальной плоскости; 2 – полый вал для вращения форм в горизонтальной плоскости; 3 – столы для крепления форм; 4 – редуктор; 5 – формы. Стрелками указаны направления вращения

Ротационным формованием можно получать крупно- и мелкогабаритные изделия: детали приборов, игрушки, манекены, поплавки, канистры, а также трубы и баки большого диаметра объемом до 50 000 л и с толщиной стенки до 16 мм. Этим способом получают изделия из пенопластов и сосуды с пластмассовым покрытием внутренних стенок.

Ротационное формование проводится на установках непрерывного или периодического действия. Выбор оборудования определяется размером, конфигурацией изделия, серийностью производства. Применяются машины карусельного типа. Установка состоит из стола, на котором смыкаются и размыкаются формы, извлекаются изделия; печи; охлаждающей камеры. Основа – подвижная часть – состоит (см. рис. 22.13) из карусели со шпинделями. Формы могут вращаться в одной или в двух плоскостях. Число форм бывает от 1 до 48 шт. Формы изготавливаются из литого алюминия, мягкой стали. Крупногабаритные изделия формуются в сварных формах из листовой стали. Формы обогреваются горячим воздухом, открытым газовым пламенем, ИК-лучами или расплавами солей. Охлаждающие камеры оборудованы душем с холодной водой.

Основные процессы, происходящие при формовании, – это распределение порошка по поверхности формы, нагрев до плавления, сплавление частиц, уплотнение расплава, охлаждение изделия. Во вращающейся форме расплав удерживается на стенках благодаря адгезионным и центробежным силам.

Основными технологическими параметрами процесса являются скорость вращения формы, время нагрева, время охлаждения, время уплотнения расплава, температура нагрева. Применяя в качестве теплоносителя расплавы солей KNO_3 и $NaNO_3$, можно достичь температуры 300 °С. Во избежание окисления расплава в форму может подаваться инертный газ. Скорость вращения форм зависит от конструкции машин, габаритов изделий и может колебаться от 10 до 35 об/мин.

Толстостенные изделия (из полиамидов) изготавливаются методом центробежного формования, при котором в отличие от ротационного формования используются большие центробежные силы, возникающие при быстром вращении формы (100...1500 об/мин). При такой частоте вращения формы давление материала на ее поверхность значительно больше, чем при ротационном формовании.

Для ускорения процесса получения изделий из пластмасс этим способом применяется экструдер, который подготавливает расплав полимера, и в полость формы заливается необходимый его объем. Центробежным формованием формируется изделие из готового расплава.

Для получения изделий с большей точностью размеров применяется механическая обработка поверхности. Чтобы компенсировать слои материала, удаляемые при обработке, дозировку полимера при изготовлении формованного изделия увеличивают на 10...15 %.

Центробежное формование применяют для изготовления труб, тел вращения и т. п. Впервые ротационное формование было применено в США в 1950-х годах, а центробежное – несколько позже.

Лекция 19.

Литье без давления. Виброформование

Процесс литья без давления позволяет изготовить изделия непосредственно из мономеров или олигомеров, минуя промежуточную стадию получения полимера. Иногда этот процесс называют "свободным литьем", "заливкой", "химическим формованием".

Литье без давления объединяет в одном технологическом цикле синтез полимера и его переработку. Большинство мономеров в жидком (или расплавленном) состоянии обладает низкой вязкостью. Поэтому для осуществления процесса не требуется приложения значительного внешнего давления, а вполне достаточно давления порядка долей атмосферы или

нескольких атмосфер, создаваемого перекачивающим оборудованием (насосами) [11].

Технологическая схема получения изделий методом литья без давления приведена на рис. 21.1.

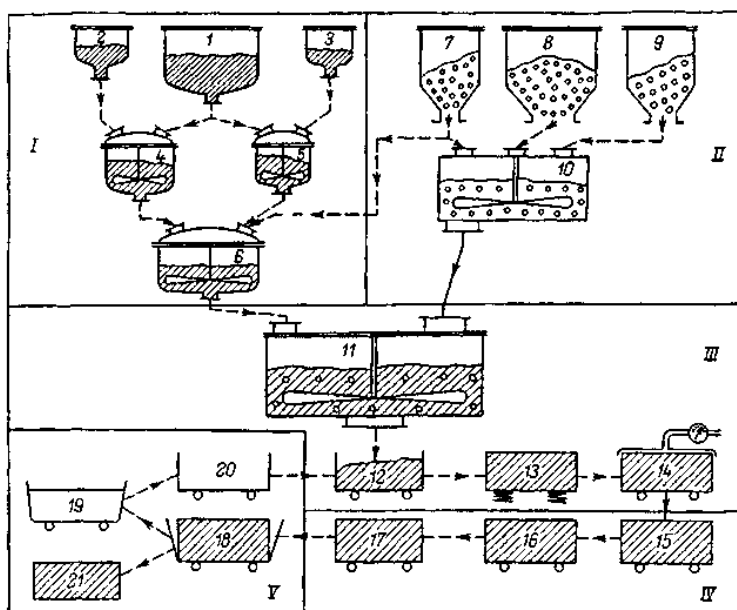


Рис. 21.1. Технологическая схема получения изделий методом литья без давления:
 I – участок приготовления жидких компонентов смеси: 1 – емкость для мономера (смолы); 2 – емкость для катализатора (инициатора, отвердителя); 3 – емкость для активатора (пластификатора, разбавителя); 4, 5 – реакторы для предварительного смешения компонентов; 6 – реактор для приготовления форполимера (связующего); II – участок приготовления твердых компонентов смеси: 7–9 – емкости для наполнителей, пигментов, модификаторов; 10 – промежуточный смеситель для сыпучих компонентов; – участок смешения, заливки и формования композиций: 11 – смешение композиций; 12 – заливка композиции в форму; 13 – виброуплотнение композиции; 14 – вакуумирование композиции; – участок отверждения композиций: 15 – подогрев форм; 16 – выдержка форм до окончательного отверждения композиций; 17 – охлаждение форм;
 V – участок подготовки форм: 18 – выемка изделия; 19 – чистка и сборка форм; 20 – смазка и подготовка форм; 21 – контроль готовых изделий

Методом литья без давления можно перерабатывать как мономеры, дающие при полимеризации термопластичные продукты, так и термореактивные материалы, дающие при отверждении неплавкие и нерастворимые продукты с пространственным строением. Этим методом можно получать изделия из ненаполненных, наполненных и высоконаполненных композиций.

Перерабатываемые материалы и ассортимент изделий

Термопластичные полимеры. Типичными мономерами, дающими в процессе полимеризации термопластичные полимеры, являются жидкие акриловые (метилметакрилат и др.) мономеры или порошкообразный ε-капролактam, полимеризация которого с получением капролона происходит в расплаве. Для осуществления полимеризации к жидкому мономеру добавляют

инициаторы или катализаторы, а также активаторы, ускоряющие их действие [12–14]. В состав композиций могут входить наполнители (дисперсные или волокнистые), пластификаторы, пигменты и другие добавки, в частности полимерные модификаторы или сомомеры (винилацетат, акрилонитрил, стирол и др.). Высокая прочность и химическая стойкость получаемых полиакрилатов и полиамидов, простота их переработки позволяют получать из этих материалов крупногабаритные изделия: детали судовых механизмов, работающие в узлах трения, – шестерни, втулки, прокладки; электротехнические изделия (капролон); плоские и рельефные листы, коробчатые изделия, монолитные объемные детали, стержни, прутки, скульптурные и архитектурные элементы (ПММА).

Наполненные терморезистивные полимеры. Методом литья без давления можно перерабатывать и композиции на основе реакционноспособных олигомеров (ненасыщенных полиэфиров, ЭС, ФФС, ПУ). Для химического сшивания к олигомерам добавляют отвердители, инициаторы, катализаторы. В состав олигомерных композиций могут также входить наполнители, красители, пластификаторы и другие добавки.

Олигомерные литьевые смеси обычно применяются в наполненном состоянии (20...50 % по объему) для приготовления заливочных масс, скульптурных и архитектурных деталей (эпоксидные и полиэфирные смолы), ремонтных мастик и шпатлевок (фурановые, эпоксидные и полиэфирные смолы).

Высоконаполненные композиции. Для уменьшения тепловых эффектов, сопровождающих полимеризацию или отверждение мономерных или олигомерных композиций, а также для значительного снижения стоимости и полимероемкости изделий применяют наполнение композиций до 80...90 % по объему. Высоконаполненные материалы после отверждения обладают хорошими конструктивными свойствами. Их прочность при сжатии, например, близка к прочности гранита. Такие материалы называют полимербетонами. Для их получения применяют эпоксидные, полиэфирные, фурановые смолы, метилметакрилат и некоторые другие мономерные, а также минеральные (гранит, кварц, стекловолокно, керамика, каменная мука) и другие (графит, углеродное волокно) наполнители. Применяют полимербетоны для изготовления коррозионно-стойкого технологического оборудования и строительных конструкций (фурфурол-ацетоновые полимербетоны); деталей прецизионных станков, машин и приборов (эпоксидные и акрилатные полимербетоны); декоративных покрытий (полиэфирные полимербетоны),

полов, покрытий мостов и для других ответственных сооружений. Примерный состав композиций, перерабатываемых методом литья без давления, приведен в табл. 21.1.

Таблица 21.1. Примерные составы композиций, перерабатываемых методом литья без давления

Основной мономер или смола	Катализатор, инициатор или отвердитель	Активатор	Другие добавки
ε-Капролактан (К)	Натрий металлический – 0,1 %	Гексаметилен-диизоцианаты – 0,1 %	–
Метилметакрилат (ММА)	Пероксиды бензоила – 0,1...1 %, циклогексанкарбонат – 0,3...0,5 %	Диметиланилин, диметил-п-толуидин – 1...3 %	ПММА, ПВХ, ПС, ПВА, каучуки, дибутилфталат (ДФБ), пигменты, наполнители (волокно)
Эпоксидные смолы (ЭС)	Три-, тетра- и полиамины – 10...25 %		Разбавители, пластификаторы, каучуки, пигменты, наполнители
Ненасыщенные полиэфирные смолы (НПС)	Пероксиды метилэтилкетона, бензоила, гидропероксид кумола – 1...3 %	Нафтенат Со – 2...5 %, анилин – 1...2 %	Разбавитель (стирол), пигменты, наполнители
Фурфурол-ацетоновый мономер (ФАМ)	Бензолсульфокислота – 15...25 %, серная кислота, контакт Петрова		Наполнители
ФАЭД – смесь ЭС + ФАМ	Полиэтиленполиамин – 15...25 %		Наполнители

В ненаполненном состоянии практически не применяется из-за сильного саморазогрева при отверждении.

Технология переработки, оборудование и оснастка

Основной подготовительной операцией является тщательная сушка всех ингредиентов, в том числе минеральных наполнителей. Содержание влаги в них, например при полимеризации ε-капролактама или полиэфирной смолы, не должно превышать 0,02 %, при полимеризации фурфурол-ацетонового мономера или ЭС – 0,05...0,1 %.

Технология и оборудование для смешения и литья. Стадия заливки композиций в форму требует точного выполнения всех заданных временных и температурных параметров, так как даже 2...3-минутная задержка при заливке или небольшой перегрев реакционной массы могут привести к частичной или полной потере текучести.

При смешении мономеров или олигомеров с большим количеством наполнителей для улучшения равномерности распределения небольших добавок катализаторов и инициаторов по всему объему смеси применяют последовательные 2...3-стадийные режимы смешения. На первой стадии смешивают мономерное или олигомерное связующее с наиболее мелкой фракцией наполнителя, катализаторами и активаторами отверждения. На второй, а в случае необходимости и на третьей стадии, вводят остальной наполнитель пофракционно. Время смешения ненаполненных заливочных композиций обычно не превышает 1...2 мин, а наполненных и высоконаполненных композиций – 2...5 мин.

Повышению вязкости исходной композиции способствует снижение температуры заливочной массы. Для снижения вязкости повышают температуру, вводят добавки низковязких сомономеров (например, стирола в акрилатные и полиэфирные композиции), разбавителей и пластификаторов (в эпоксидные компаунды). Снижение вязкости особенно важно для смол, являющихся основой (связующим) для высоконаполненных композиций.

Полимеризация (отверждение) начинается сразу же после смешения мономера (смолы) с инициатором, катализатором или отвердителем и приводит к повышению вязкости композиции. Возрастание вязкости идет в две стадии: вначале медленно, а затем ускоренно. Виброформование возможно лишь на первой стадии роста вязкости.

Форполимеры и связующие получают в реакторах-смесителях с обогревом (охлаждением), мешалкой и возможностью вакуумирования реакционной смеси. Для приготовления смесей сыпучих ингредиентов применяют вибросмесители, лопастные мешалки, смесители типа "пьяная бочка". Для получения смесей жидких и сыпучих ингредиентов применяют смесители типа бетономешалок или тестосмесителей, а также установки непрерывного действия, представляющие собой одношнековые смесители в сочетании с емкостями и бункерами для хранения и подогрева ингредиентов (3...4 жидких и 5...6 сыпучих компонентов), оснащенные автоматической системой управления.

Формы и формовая оснастка. Формы для заливки компаундов и высоконаполненных композиций изготавливают из жестких (сталь, алюминий, дерево и т. п.) или гибких (пластмассы, стеклопластики, силиконовые полимеры, резина и т. п.) материалов. Жесткие формы являются разборными, а гибкие позволяют вынимать изделия не разбирая формы. Гибкие (эластичные) формы применяют для тиражирования по моделям небольших по размеру

предметов искусства. Для предотвращения прилипания изделий к формам на их внутреннюю поверхность наносят смазки (составы на основе воска, парафина, вазелина, силиконовых олигомеров и т. п.). Для придания блеска декоративным изделиям внутреннюю поверхность форм полируют. Жесткие формы применяют для изготовления массивных крупногабаритных изделий, гибкие – для мелких изделий. Формы для литья должны быть герметичными, чтобы не происходило вытекания низковязких мономеров при заливке.

Формовая оснастка играет важную роль в процессах литья без давления. Это обусловлено тем, что полимеризация реакционно-способных мономеров и смол сопровождается их значительной усадкой. Объемная усадка ϵ -капролактама и метилметакрилата при полимеризации составляет 19...20 %, эпоксидных, полиэфирных и фурановых смол – 5...10 %. Усадка наполненных композиций уменьшается пропорционально объемной доле наполнителя. В процессе литья без давления изделий простой конфигурации без внутренних полостей усадку необходимо учитывать при расчете размеров форм. Если же изделие имеет внутренние полости, то усадка материала может приводить к раздавливанию внутренних сердечников или к растрескиванию изделий. Чтобы обеспечить свободную усадку отверждающегося материала в форме, внутренние сердечники должны уменьшаться в размерах в процессе отверждения. Это достигается за счет усложнения их конструкции путем применения клиновых или винтовых зажимов, прокладок, а также за счет применения легко деформирующихся или разрушающихся сердечников.

Технология и оборудование для формования. Для облегчения заполнения форм, удаления пузырьков воздуха, попавших в реакционную массу, и для ускорения процессов уплотнения наполненных и высоконаполненных композиций применяют вакуумирование или вибрацию. При получении труб также возможно применение центробежного или ротационного формования. Вакуумирование с разрежением 0,04...0,07 атм применяют обычно при формовании небольших по размеру изделий из жидких наполненных или ненаполненных мономеров. Для проведения вакуумирования требуются герметичные формы или специальные вакуумные камеры. Хорошие результаты дает вакуумирование реакционной смеси на стадии смешения.

Для уплотнения высоконаполненных композиций применение вибрации является необходимым, так как при этом не только облегчается выход воздуха, но и достигается наиболее плотная укладка частиц наполнителя. Источниками механических колебаний средней частоты (40...60 Гц), способствующих уплотнению, являются механические или электродинамические вибраторы,

создающие колебания за счет вращения несбалансированных противовесов или за счет колебательного перемещения сердечника в электромагнитной катушке. Существуют также пневматические вибрационные устройства. Амплитуда вибрации 0,1...0,5 мм. Возможно формование изделий за счет применения вибраторов, закрепленных прямо на литьевых формах или установленных на специальных площадках.

Применение вибрации для уплотнения заливочных композиций наиболее эффективно при переработке полимербетонов. Вибрация облегчает взаимное перемещение грубодисперсных частиц наполнителей, обычно неправильной формы, в смеси. Возрастание плотности композиции проходит в две стадии. Первая стадия связана с разрушением исходного случайного каркаса частиц в высоконаполненной смеси и с переукладкой частиц в более выгодные положения. Вторая, более медленная, стадия связана со сближением частиц и с выходом воздушных включений из уплотняемой смеси. Темп уплотнения высоконаполненных композиций определяется интенсивностью виброколебаний и концентрацией жидкой фазы в смеси.

Технология и оборудование для отверждения. Проведение процесса отверждения также требует тщательного соблюдения температурных (температура форм и камеры) и временных (время прогрева и выдержки) параметров. Для большинства термореактивных смол и мономеров саморазогрев при отверждении настолько значителен, что приводит к термическому разложению получаемых полимерных продуктов. Например, полимеризацию метилметакрилата даже при разбавлении его собственным полимером обычно проводят при интенсивном охлаждении форм водой. Наиболее целесообразным способом разработки рационального режима отверждения композиций является его математическое моделирование на базе системы дифференциальных уравнений теплопередачи, решаемых совместно с уравнениями, описывающими скорость выделения тепла мономером или олигомером. Математическое моделирование позволяет рассчитать наиболее мягкие режимы отверждения изделий (с учетом внешнего нагрева или охлаждения), не приводящие к ухудшению их эксплуатационных свойств.

Отверждение изделий, получаемых методом литья без давления, проводят при комнатной температуре в многоярусных полимеризационных камерах. При повышенных температурах отверждение изделий проводят в печах туннельного типа или в печах периодического действия, обогрев которых осуществляется горячим воздухом, с помощью электронагревателей или ИК-излучения. Весьма удобными в эксплуатации оказались печи

аэродинамического подогрева, нагрев воздуха в которых осуществляется за счет вращения мощных вентиляторов с очень низким аэродинамическим качеством лопастей (переход механической работы в тепло). Эти печи выгодно отличают практически безынерционные нагрев и охлаждение, что позволяет осуществлять заданные скорости прогрева или охлаждения.

Основным параметром стадии охлаждения является скорость снижения температуры, которая обычно составляет 0,1...0,5 °С в 1 мин. Превышение скорости охлаждения снижает прочностные показатели получаемых изделий за счет возникновения больших градиентов температур и высоких температурных напряжений или за счет нарушения оптимального режима кристаллизации полимера (в случае капролона).

Контроль качества готовых изделий

Для контроля качества готовых изделий, изготавливаемых методом литья без давления, применяют так называемые неразрушающие методы: ультразвуковую дефектоскопию, рентгеновскую или радиоинтраскопию и т. д., а также визуальный осмотр. Для большинства изделий проводится контроль геометрических размеров (усадки). Изделия, предназначенные для использования в виде емкостей, резервуаров, требуют проверки на герметичность. Электроизоляционные изделия подвергают испытаниям под электрической нагрузкой.

Другим методом является контроль физико-механических показателей материала: прочности, модуля, плотности, твердости, ударной вязкости, стойкости к истиранию, химической стойкости и т. п. Такой контроль обычно проводится на получаемых одновременно с изделием образцах-спутниках, а также при лабораторных или натуральных испытаниях с разрушением определенного процента полученных изделий.

Заключение

Литература

1. *Завгородний В. К., Калинин Э. Л., Махаринский Е. Г.* Оборудование предприятий по переработке пластмасс. – Л.: Химия, 1972. – 464 с.
2. *Бернхардт Э.* Переработка термопластических материалов: Пер. с англ. / *Под ред. Г. В. Виноградова.* М.: Химия, 1962. С. 501-568.
3. Оборудование для переработки пластмасс / *Под ред. В. К. Завгороднего.* М.: Машиностроение, 1976. С. 225–270.
4. Энциклопедия полимеров. В 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 698.
5. *Басов И. И., Ким В. С., Скуратов В. К.* Оборудование для производства изделий из термопластов. М.: Машиностроение, 1972. С. 96–120.
6. *Красовский В. Н., Воскресенский А. М.* Сборник примеров и задач по технологии переработки пластмасс. – Минск: Высшая школа, 1975. – 318 с.
7. *Красовский В. Н.* Переработка полимерных материалов на валковых машинах. – Л.: Химия, 1979. – 120 с.
8. *Спорягин Э. А., Красовский В. Н.* Оборудование заводов резиновой промышленности. – Минск: Высшая школа, 1971. – 320 с.
9. *Холмс-Уолкер В. А.* Переработка полимерных материалов/Пер. с англ. – М.: Химия, 1979. – 304 с.
10. *Швецов Г. А. и др.* Технология переработки пластических масс: Учебник для техникумов. Г. А. Швецов, Д. У. Алимova, М. Д. Барышникова. – М.: Химия, 1988. – 512 с.
11. Энциклопедия полимеров. В 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т.2. С. 70.
12. *Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И.* Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985. 304 с.
13. *Межиковский С. М.* Физико-химия реакционноспособных олигомеров. М.: Наука, 1988. 240 с.
14. *Королев Г. В., Могилевич М. М., Голиков И. В.* Сетчатые полиакрилаты. М.: Химия, 1995. 276 с.
15. *Урьев Н. Б.* Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 320 с.