

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Владимирский государственный университет  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

Ю. Т. ПАНОВ Л. А. ЧИЖОВА Е. В. ЕРМОЛАЕВА

# СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## Переработка реактопластов

Учебное пособие



Владимир 2014

УДК 678.06  
ББК 35.710  
С56

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор  
зав. кафедрой химии Владимирского государственного университета  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых  
*Б. А. Кухтин*

Доктор химических наук, член-корреспондент  
Российской академии наук  
зав. кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений  
Ивановского государственного химико-технологического университета  
*О. И. Койфман*

Печатается по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

**Современные** методы переработки полимерных материа-  
С56 лов. Переработка реактопластов : учеб. пособие / Ю. Т. Панов,  
Л. А. Чижова, Е. В. Ермолаева ; Владим. гос. ун-т им.  
А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2014. –  
144 с. – ISBN 978-5-9984-0468-9.

Содержит необходимый материал для глубокого усвоения курсов специальных дисциплин магистров и дисциплин профессионального цикла бакалавров направления 240100 – Химическая технология. Рассмотрены основные современные методы переработки полимерных материалов на основе реакционно-способных олигомеров, представлены методики проведения лабораторных работ. Приведены вопросы для самоконтроля.

Предназначено для бакалавров и магистров направления 240100 – Химическая технология всех форм обучения.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС 3-го поколения.

Ил. 32. Табл. 12. Библиогр.: 8 назв.

УДК 678.06  
ББК 35.710

ISBN 978-5-9984-0468-9

© ВлГУ, 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Введение .....                                                                                                           | 5   |
| 1. ИСХОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТМАСС<br>ИЗ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННО-СПОСОБНЫХ<br>ОЛИГОМЕРОВ (РСО) ..... | 6   |
| 1.1. Связующие (реакционно-способные олигомеры) .....                                                                    | 6   |
| 1.2. Наполнители .....                                                                                                   | 32  |
| 1.3. Другие компоненты .....                                                                                             | 41  |
| Вопросы для самоконтроля.....                                                                                            | 46  |
| 2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ<br>РЕАКЦИОННО-СПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ .....                                    | 48  |
| 2.1. Получение изделий методом прессования .....                                                                         | 48  |
| 2.1.1. Роль различных факторов в процессах переработки<br>термореактивных материалов .....                               | 48  |
| 2.1.2. Компрессионное прессование.....                                                                                   | 58  |
| 2.1.3. Литьевое прессование.....                                                                                         | 73  |
| 2.1.4. Расчёт технологических параметров процесса<br>прессования .....                                                   | 76  |
| 2.1.5. Основные виды брака при прессовании .....                                                                         | 85  |
| 2.2. Литье под давлением реактопластов .....                                                                             | 86  |
| 2.3. Производство изделий из армированных полимерных<br>материалов (АПМ) .....                                           | 104 |
| 2.3.1. Классификация армированных пластиков .....                                                                        | 105 |
| 2.3.2. Теоретические основы получения АПМ .....                                                                          | 107 |
| 2.3.3. Методы получения АПМ.....                                                                                         | 112 |
| 2.3.4. Основные правила безопасного проведения работ<br>при изготовлении изделий из армированных пластиков ....          | 124 |
| Вопросы для самоконтроля.....                                                                                            | 125 |

|                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3. ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ<br>РЕАКЦИОННО-СПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ .....                         | 127 |
| 4. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО МЕТОДАМ ПЕРЕРАБОТКИ<br>КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННО-СПОСОБНЫХ<br>ОЛИГОМЕРОВ ..... | 131 |
| 4.1. Лабораторная работа «Получение изделий методом<br>прессования» .....                                      | 132 |
| 4.2. Лабораторная работа «Определение текучести<br>пресс-материала» .....                                      | 133 |
| 4.3. Лабораторная работа «Изготовление изделий методом<br>контактного формования» .....                        | 135 |
| 4.4. Лабораторная работа «Изготовление изделий<br>из армированных пластиков методом намотки» .....             | 139 |
| Приложение .....                                                                                               | 142 |
| Список рекомендуемой литературы .....                                                                          | 143 |

## ВВЕДЕНИЕ

История полимерных материалов насчитывает всего примерно 100 лет. Но за эти годы невозможно найти отрасль народного хозяйства, где не использовались бы эти материалы, обладающие целым рядом уникальных свойств. Среди множества известных в настоящее время полимеров особое место занимают материалы на основе реакционно-способных олигомеров. Первые полимерные материалы представляли собой композиции на основе фенолоформальдегидной смолы «карболит». Изделия из этого материала начали выпускать в России еще в 1914 г.

Изделия на основе реакционно-способных олигомеров отличаются очень высокие прочностные свойства, электропрочность, стабильность размеров при высоких температурах, негорючесть. Основная область их применения – изделия военного назначения, авиационная и космическая техника, то есть те области промышленности, где требуется сочетание высоких эксплуатационных характеристик и надежности. К сожалению, в большинстве случаев методы переработки этих материалов включают значительную долю ручного труда, что делает изделия из этих материалов в ряде случаев неконкурентоспособными по сравнению с современными термопластами. Но в последние годы спрос на изделия из реакционно-способных олигомеров стабилен.

В данном учебном пособии рассматриваются методы переработки термореактивных полимерных материалов: прессование, литье под давлением. Уделено много внимания вопросам выбора компонентов полимерных композиций.

Каждая глава, посвященная конкретному методу, сопровождается вопросами для контроля усвоения теоретического материала и методиками проведения лабораторных работ.

## **1. ИСХОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТМАСС ИЗ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННО-СПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ (РСО)**

В настоящее время, несмотря на общую тенденцию резкого увеличения производства термопластичных материалов, особенно полиэтилена, полистирола, полипропилена, поливинилхлорида, поликарбоната и других полимеров, одновременно растёт и выпуск изделий на основе термореактивных полимеров. Этому способствуют высокая теплостойкость и прочность изделий из реактопластов, незаменимых, в первую очередь, в ряде отраслей народного хозяйства.

Особенностью композиций для получения изделий из реактопластов является наличие в них двух обязательных компонентов: связующего и наполнителя (в отсутствие наполнителя отвержденные РСО хрупки и не находят применения).

Этими двумя компонентами (их соотношением и характером взаимодействия на границе раздела наполнитель-связующее) главным образом и определяются свойства получаемых из них изделий.

Кроме основных компонентов в композиции на основе РСО могут входить от 10 ингредиентов и более (отвердители, модификатор, пластификаторы, красители и т.д.).

### **1.1. Связующие (реакционно-способные олигомеры)**

В качестве связующих используют фенолоформальдегидные, фурфуроловые, мочевиноформальдегидные, меламиноформальдегидные, кремнийорганические, полиэфирные, эпоксидные и некоторые другие реакционно-способные олигомеры. В большинстве своем это высоковязкие смолоподобные вещества, поэтому в литературе к ним часто применяют термин «смолы».

**Фенолоформальдегидные олигомеры** и фенопласты на их основе относятся к первым пластическим массам, полученным реакцией поликонденсации. Они были первыми промышленными синтетическими реактопластами.

Основы химии фенольных смол, заложенные Бакеландом в период 1900 – 1910 гг., и сделанный им важный и плодотворный вклад в последующее развитие этой области сохраняют свое значение и в наше время. Уже тогда им было установлено различие между растворимыми (плавкими и неплавкими) и нерастворимыми продуктами поликонденсации. Первые были названы Бакеландом «новолаками», а вторые Лебахом – «бакелитами», или «резитами». Бакеланд также определил три состояния продуктов поликонденсации:

состояние А – растворимые, плавкие;

состояние В – нерастворимые, каучукоподобные, набухающие;

состояние С – неплавкие, нерастворимые, твердые.

Смолообразование при взаимодействии фенола с формальдегидом наблюдал еще Байер в 1872 г. Работы в этом же направлении проводились Майером и Люфтом (1902 г.), Стори (1905 г.) и др. В период, когда Бакеланд проводил свои опыты, над аналогичными проблемами работал Рашиг. Им в 1909 г. была разработана литьевая фенольная смола. Уже тогда Бакеланд и Рашиг, как, впрочем, и другие, например Воль, имели определенное представление о строении фенольных смол.

Следует отметить, что период времени до конца Второй мировой войны характеризовался в основном изучением возможных областей применения, поисками новых сырьевых материалов и разработкой новых типов фенолоформальдегидных полимеров. В области же теоретических исследований наблюдался застой. Исследования механизма образования фенольных смол с помощью модельных реакций и систематический анализ накопленных фактических данных начались позже.

*Сырье для получения фенопластов.* В производстве фенопластов используют фенол, крезолы, ксиленолы и их смеси. Они содержатся либо в смолах коксования, полукоксования, гидрогенизации каменного или бурого углей, либо в сточных водах коксохимических, полукоксовых производств, гидрогенизационных установок, либо в нефти или ее фракциях и, наконец, могут быть получены синтетически.

Для получения продуктов конденсации с формальдегидом используются следующие *одноатомные фенолы*: фенол, *о*-, *м*- и *п*-крезолы, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- и 3,5-ксиленолы; *многоатомные фенолы*: диоксибензолы и триоксибензолы; *арилфенолы*: *о*-окси- и *п*-оксидифенил; *п,п'*-диоксидифенил; дифениловый эфир – побочный продукт при получении фенола щелочным гидролизом хлорбензола; полифениловый

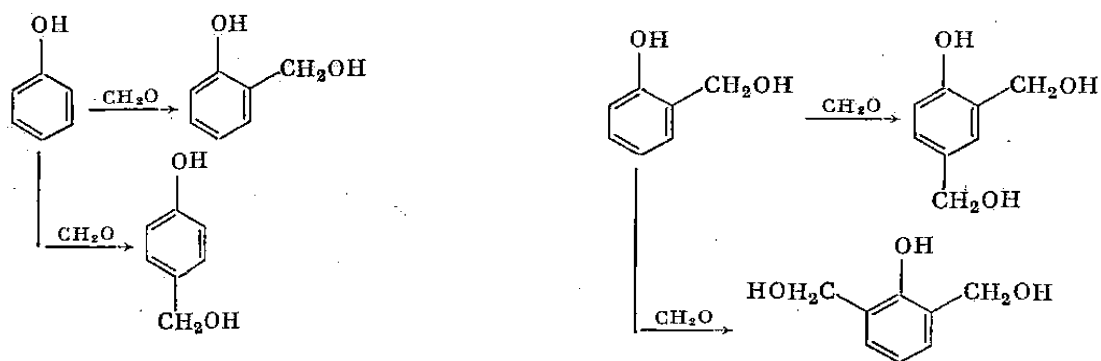
эфир, выделяемый едким кали из диоксибензолов и дигалогенбензолов в присутствии меди; *м*-полифениловый эфир (*м*-бис (*м*-феноксифеноксibenзол) бензол); кумилфенол – побочный продукт кумольного способа производства фенола; *бисфенолы* дианового типа (2,2-бис(4'-окси-3'-метилфенил)пропан); *фенольные соединения с гетероатомами*: диоксидифенилсульфоны, хлорфенолы, нафтол-сульфокислоты. *Высшие ароматические фенолы* могут быть использованы в синтезе термостойких полимеров. *Полициклические соединения* – пирен, нафталин, антрацен, карбазол, фенантрен, аценафтен и другие в композициях с фенолом применяют для получения модифицированных фенольных смол. Эти смолы обладают высокой термостойкостью, которая возрастает с увеличением числа ароматических циклов в молекулярной цепи. Они термостабильны до 400 °С.

К альдегидам, применяемым для получения фенопластов, относятся формальдегид; фурфурол; паральдегид; альдегиды масляной, бензойной, салициловой и кротоновой кислот; акролеин; глиоксаль и т. д.

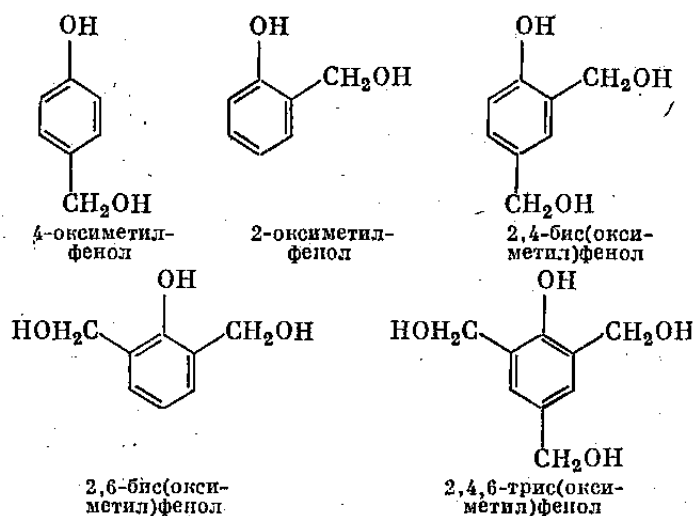
Перечисленные соединения (кроме формальдегида и фурфурола) до сих пор не нашли широкого промышленного применения.

*Реакция образования фенольных смол.* Процесс поликонденсации зависит от следующих факторов, существенно влияющих на строение и свойства конечного продукта: функциональности и реакционной способности исходных фенолов; типа катализатора; мольного соотношения фенол:альдегид; продолжительности и температуры реакции; pH реакционной среды.

Оксиметилфенолы образуются на первой стадии взаимодействия фенола с формальдегидом в щелочной среде (водно-щелочной раствор, 15 – 50 °С, pH = 9). Реакция протекает ступенчато (может длиться от нескольких минут до нескольких суток) с образованием смеси различных моно-, ди- и триоксиметилфенолов, в соотношениях, зависящих от условий реакции.

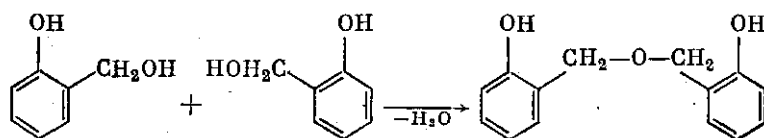


Метилольные группы могут занимать все свободные положения в молекуле фенола, кроме *мета*-положения, что приводит к возникновению следующих соединений:

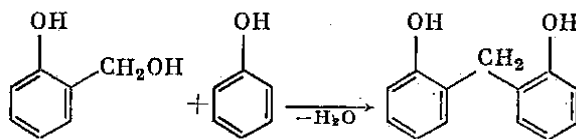


В водно-щелочном растворе при 65 °С фенол присоединяет 3 моля формальдегида, при этом образуются соли 2,4,6-трис(оксиметил)фенола.

При взаимодействии оксиметилфенолов друг с другом возникают диметилэфирные связи. Реакция сопровождается внутримолекулярным отщеплением воды с образованием диоксидибензильного эфира

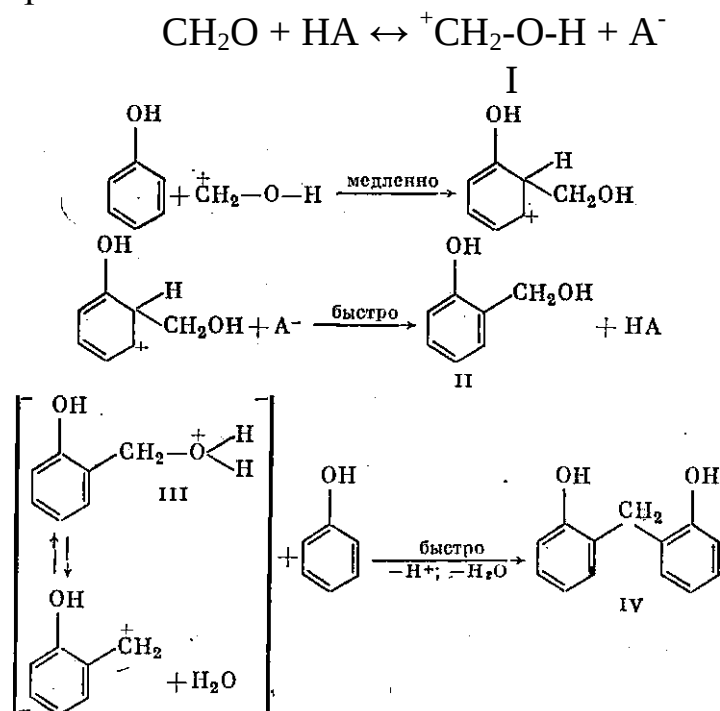


При взаимодействии оксиметилфенолов с фенолом возникают метиленовые мостики



Различают два основных типа фенольных смол – новоллаки и резолы. Новоллаки – растворимые и плавкие продукты, которые отверждаются только под действием отвердителя. Они получают поликонденсацией при небольшом избытке фенола преимущественно в присутствии кислых катализаторов. Поликонденсация новоллаков с образованием метиленовых групп приводит к получению линейных полимеров.

*Образование новолаков в присутствии кислых катализаторов.* Поликонденсация формальдегида с фенолом является реакцией второго порядка. В среде с  $\text{pH} = 1 - 4$  скорость реакции пропорциональна концентрации ионов  $\text{H}^+$ ; при  $\text{pH} = 4 - 5$  скорость реакции минимальна; при  $\text{pH}$  более 5 скорость реакции пропорциональна концентрации ионов  $\text{OH}^-$ . Эти факторы свидетельствуют о том, что реакции при разных значениях  $\text{pH}$  протекают по разным механизмам. Присоединение иона гидроксиметилкарбония (I) к молекуле фенола происходит с наименьшей скоростью. Ниже приведены уравнения реакций, протекающих при образовании новолаков.



Тепловой эффект реакции присоединения составляет 4,8 ккал/моль, реакции поликонденсации – 18,7 ккал/моль, суммарный – 23,5 ккал/моль.

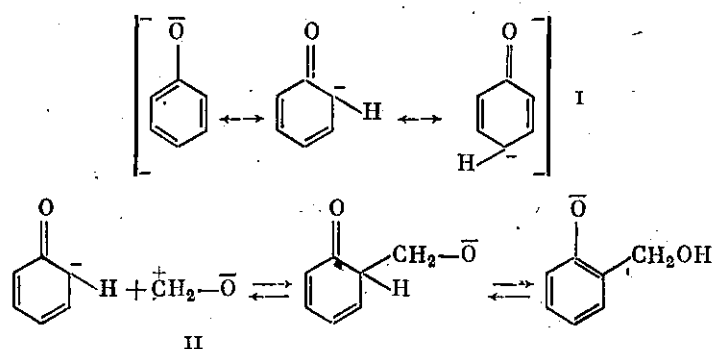
В присутствии кислого катализатора метиольные группы быстро превращаются в метиленовые, поэтому в новолаках обычно мало реакционно-способных химических связей или групп.

Новолаки можно получать и поликонденсацией в щелочной среде при температуре выше 135 °С и при значительном избытке фенола. Образовавшиеся вначале фенолоспирты взаимодействуют с избытком фенола с образованием метиленовых связей.

Молекулярные массы новолаков находятся в пределах 1200 – 1400, что соответствует 12 – 13 фенольным ядрам в макромолекуле.

Теоретически новолакки могут плавиться без изменения размеров молекул.

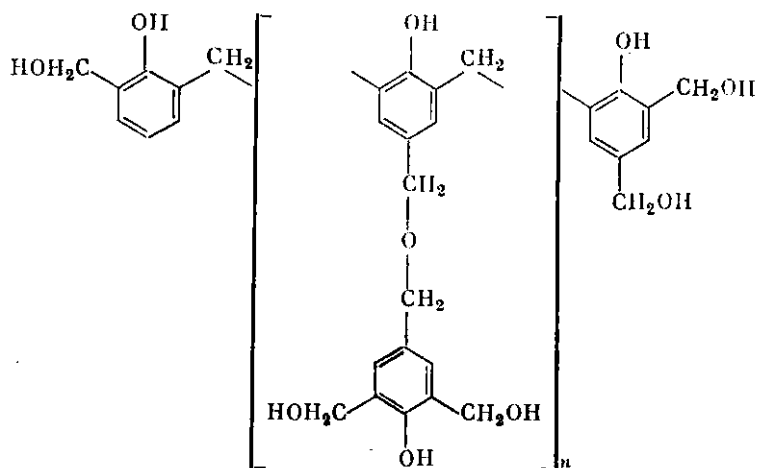
**Образование резолов.** Резолы представляют собой растворимые реакционно-способные отверждающиеся при нагревании продукты. Их получают поликонденсацией при избытке формальдегида в щелочной среде. Увеличение количества формальдегида ведет к повышению степени конденсации. В состав резолов входят в основном оксиметилфенолы, диоксифенилметаны и диоксидибензиловые эфиры. На первой стадии получения резола в присутствии щелочного катализатора происходит нуклеофильное присоединение иона фенолята (I) к формальдегиду (II), причем начало образования резола аналогично образованию альдоля:



При умеренном нагреве (температура около 70 °С), избытке формальдегида (1,5 – 2 моля на 1 моль фенола) и соответствующих количествах гидроокисей щелочных и щелочноземельных металлов образуются относительно низкомолекулярные водорастворимые смолы, содержащие преимущественно метилольные группы. В их состав входят различные одно- и двухъядерные фенолоспирты с высоким содержанием метилольных групп (обладающие поэтому высокой реакционной способностью), свободные фенол и формальдегид.

Для высокомолекулярных резолов характерно высокое содержание метиленовых групп, а их структура аналогична структуре новولاков. Различие между ними в том, что у резолов относительно высокое содержание метилольных и диметиленэфирных групп.

Образование высокомолекулярных смол происходит уже при небольшом избытке формальдегида (1 – 1,5 моля на 1 моль фенола), незначительных количествах гидроокисей щелочных металлов и повышенных температурах (выше 70 °С). Ниже в качестве примера приведена структурная формула высокомолекулярного резола.



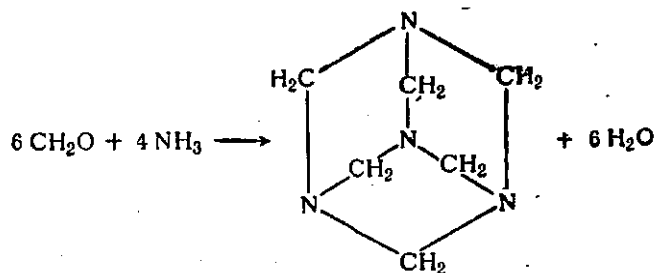
*Отверждение фенолоформальдегидных смол.* Поликонденсацию в любой момент можно приостановить и при необходимости продолжить. Отверждение – это доведение процесса поликонденсации до стадии, на которой достигаются необходимые свойства продукта. Стадии поликонденсации классифицируют по общим свойствам смол:

стадия А – резолы или новولاки, плавкие и растворимые;

стадия В – резитолы, еще формующиеся при нагревании и способные к набуханию;

стадия С – резиты – конечные продукты поликонденсации, неплавкие, нерастворимые.

*Отверждение новولاков.* Для новولاков в качестве отвердителей используют гексаметиленetetрамин (уротропин), параформальдегид, а также метилолсодержащие феноло-, карбамидо-, меламино- и дициандиамидоформальдегидные продукты поликонденсации или смесь уротропин – борная кислота (15 : 5). Среди них наибольшее промышленное применение получил уротропин. Его образование при взаимодействии  $\text{NH}_3$  с  $\text{CH}_2\text{O}$  проходит с выделением воды.

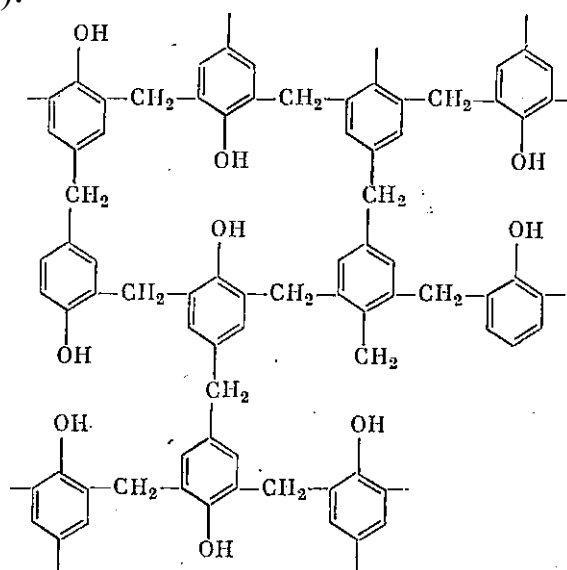


При отверждении уротропином выделяется лишь небольшое количество  $\text{NH}_3$ , но не вода, что исключает возникновение слабых мест в полимерной сетке.

По теории Веглера отверждение новولاков представляет собой сшивание би- или полифункциональными алкилирующими агентами фенолов, связанных метиленовыми группами. При этом образуются соединения, которые содержат метиленовые группы, связанные с протонируемыми гетероатомами. Эти соединения могут переходить в ионы метиленкарбония. Оксипбензиловые, аминобензиловые спирты, окси- и аминобензиламин, диоксидибензиловые эфиры и другие соединения после протонирования также могут являться алкилирующими агентами.

*Отверждение резолов.* Отверждение резолов начинается на стадии резитола – продукта частичной поликонденсации резола. При отверждении резолов при нагревании ( $150 - 180^\circ\text{C}$ ) образуются в основном метиленовые и диметиленэфирные мостики. Последние чувствительны к высоким температурам – при  $200^\circ\text{C}$  и выше протекают реакции превращения, сопровождающиеся изменением цвета продукта до темно-коричневого. Отверждение заканчивается на стадии образования полностью нерастворимого, ненабухающего и не размягчающегося при нагревании продукта – резита. Резит отличается высокой твердостью, механической прочностью и химической стойкостью.

Ниже приведена возможная структура отвержденной смолы (кислосое отверждение).



**Аминоальдегидные олигомеры.** В 1884 г. немецкий ученый Хёльцер впервые исследовал реакцию карбамида (мочевины) с формальдегидом и выделил метиленмочевину. Вскоре после этого Хенри была опубликована работа об оксиметильных соединениях карбамида, образующихся при взаимодействии формальдегида с карбамидом. В 1896 г. Гольдшмидт опубликовал результаты исследований реакции карбамида с формальдегидом. Позднейшие работы Диксона и Ван Лауэра были посвящены выяснению структуры продукта реакции карбамида с формальдегидом в кислой среде – метилолмочевины.

Промышленное производство аминопластов началось в 1920 г. на основе патентов, полученных пражским химиком Джоном в 1918 г. Влияние pH, мольных соотношений реагентов и добавок наполнителя изучил в 1920 – 1924 гг. Поллак. Первые промышленные опыты сводились главным образом к получению литых карбамидных (мочевиноформальдегидных) смол, или так называемого органического стекла. Серьезным шагом вперед был отказ от безрезультатных попыток улучшить свойства литых карбамидных смол и переход к производству пресс-материалов, аналогичных давно известным фенолоформальдегидным пресс-материалам. Первые пресс-материалы на основе карбамидных смол появились на рынках Англии и США в 1938 г.

Название «аминопласты» предложили в 1927 г. Манфред и Обрист для продуктов конденсации карбамида и тиокарбамида с альдегидами по аналогии с принятым ранее названием «фенопласты» для материалов на основе фенолоформальдегидных смол. В настоящее время мы называем аминопластами все смолы и пластмассы, получаемые на основе этих смол, если эти смолы являются продуктами реакции соединений, содержащих аминогруппы  $R-NH_2$ , с альдегидами  $R'-CHO$ , чаще всего с формальдегидом.

Смолы и материалы на основе аминосмол используются для получения изделий твердых, жестких, стойких к действию высоких температур и воды, бесцветных, прозрачных, легко поддающихся окрашиванию в различные пастельные тона, не имеющих запаха и не изменяющих цвета на свету. Кроме того аминосмолы применяют для изготовления клеев, лаков. Они используются во многих отраслях промышленности как небольшие добавки для облагораживания тек-

стильных изделий (немнущиеся хлопчатобумажные ткани, несажающиеся шерстяные ткани), бумаги (водостойкая бумага), для дубления кожи, в качестве связующих при производстве литейных стержней и т. п. В строительстве широкое применение находят пористые материалы на основе карбамидных смол – самые легкие пластмассы, плотность которых часто не превышает  $15 \text{ кг/м}^3$ . Они используются в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов.

Серьезным преимуществом материалов на основе аминосмол, а особенно карбамидных, является их относительно низкая цена.

*Сырье для производства аминосмол.* Карбамид  $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$ , используемый для производства смол, должен быть достаточно чистым, чтобы в процессе конденсации не происходили побочные реакции. Полученный или сохраняемый в несоответствующих условиях (влажность, повышенная температура) карбамид может подвергнуться изменениям, при этом образуются вредные продукты распада, например цианат аммония (изомеризация), карбонат аммония (гидратация), биурет, циануровая кислота (термическое разложение) и т. п. Подобные примеси отрицательно влияют на процесс конденсации: происходят утечка формальдегида из реакционной среды (соли аммония), подкисление реакционной смеси (цианат) или модификация смолы. Требования, которым должен удовлетворять карбамид, предназначенный для производства пластмасс, указаны в стандартах.

Кроме того, для производства аминосмол могут быть использованы производные карбамида: этиленмочевина, диоксиэтиленмочевина, ацетилендимочевина, метилтриазон и другие алкилтриазоны, диметилмочевина, фенилмочевина.

Тиокарбамид  $\text{NH}_2\text{-CS-NH}_2$  – это белое кристаллическое соединение со структурой, подобной структуре карбамида, редко используется для производства пластмасс, так как характеризуется высокой коррозионной активностью (выделение следов  $\text{H}_2\text{S}$ ) и относительно высокой стоимостью.

Дициандиамид (димер цианамида)  $\text{H}_2\text{N-C(NH)-NH-CN}$  является сырьем для производства дициандиамидоформальдегидных смол, которые, однако, не представляют такого интереса, как карбамидные и меламиновые.

Меламин ( $C_3H_6N_6$ ) представляет собой бесцветные моноклинные кристаллы. Для производства смол существенно, чтобы меламин содержал по возможности минимальное количество примесей и особенно продуктов гидролиза и дезаминирования.

Гуанамины – это amino-*симм*-триазины, аналоги меламина, в которых одна аминогруппа замещена алифатическим или ароматическим радикалом. Бензогуанаминовые смолы обладают лучшими теплостойкостью, блеском и водостойкостью, чем меламиновые.

Циануровая кислота  $C_2H_3O_3$  – бесцветное, кристаллическое, неплавкое соединение, нетоксична.

Гуанидин  $H_2N-C(NH)-NH_2$ , его применение для производства пластмасс ограничено из-за высокой гидрофильности получаемых из него смол.

Уретаны и амиды: *n*-толуолсульфамид  $H_3C-C_6H_4-SO_2NH_2$ ; бутилуретан  $C_4H_9OCONH_2$ ; бутилендиуретан  $H_2NCOO(CH_2)_4OCONH_2$ .

Формальдегид  $CH_2O$  очень нестоек и непригоден для применения, так как легко полимеризуется. Поэтому его производят и применяют обычно в виде водного (формалин) или водно-спиртового раствора, реже – в виде твердого полимера параформальдегида.

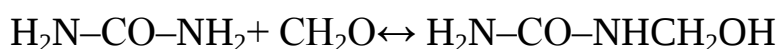
Гексаметилентетрамин  $C_6H_{12}N_4$  (уротропин) – кристаллическое, хорошо растворимое в воде вещество со сладковатым привкусом, сублимирующееся при нагревании. Уротропин представляет собой слабый третичный амин и применяется как стабилизатор или компонент стабилизаторов для аминопластов.

*Реакция образования аминосмол.* Реакции взаимодействия с формальдегидом таких соединений, как карбамид, меламин, дициандиамида и других, в молекуле которых имеются группы амидного типа, протекают в несколько стадий. Первой стадией реакции является присоединение формальдегида к амидной группе с образованием метилольных производных. Метилольные производные в соответствующих условиях взаимодействуют между собой, образуя линейные полимеры высокой степени поликонденсации. При повышении температуры, или изменении pH, или одновременном изменении этих факторов может происходить дальнейшая поликонденсация,

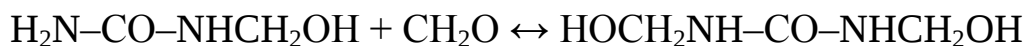
приводящая к возникновению пространственных структур, т. е. к сшиванию, желатинизации и отверждению.

Наиболее детально изучена реакция формальдегида с карбамидом.

Независимо от условий протекания реакции карбамида с формальдегидом в первой ее стадии образуются оксиметиленовые (метиловольные) группы. Карбамид имеет четыре реакционно-способных атома водорода и теоретически может присоединить четыре молекулы  $\text{CH}_2\text{O}$ , образуя тетраметилолмочевину. Реакцию образования метилолмочевины можно представить уравнениями:



монометилолмочевина



диметилолмочевина



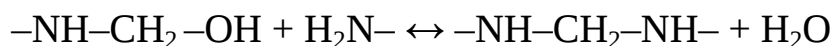
триметилолмочевина



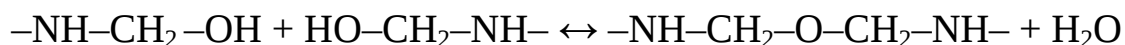
тетраметилолмочевина

Экспериментально установлено, что введение каждой очередной метилольной группы уменьшает реакционную способность оставшихся атомов водорода аминной (иминной) группы. Константы скорости очередных стадий реакции метилолирования становятся все меньше, соотношение констант скоростей реакций получения моно-, ди- и триметилолмочевины составляет приблизительно 9:3:1. Последующие реакции метилольных групп – основные реакции процессов конденсации, наиболее важными из которых являются реакции типа:

– возникновение метиленовых связей ( $\text{pH} < 4$ )



– возникновение диметиленэфирных связей ( $\text{pH} = 4 - 7$ )



Скорость конденсации в диапазоне  $\text{pH} 3 - 5$  пропорциональна концентрации ионов оксония, а механизм катализированной реакции конденсации можно представить следующим образом:



Эти реакции приводят к росту, разветвлению и сшиванию (отверждению) смолы.

Кислотные отвердители можно разделить на две основные группы: соединения, не изменяющие своей кислотности, и соединения, кислотность которых увеличивается под влиянием различных факторов. Для водных растворов смол обычно применяют муравьиную, щавелевую или фосфорную кислоту. Для отверждения при повышенной температуре используются малолетучие органические и неорганические кислоты, например фосфорная, бензойная, щавелевая и др. Сильные и средние кислоты (соляная, серная и фосфорная) используются для отверждения смол, применяемых в виде спиртовых или водно-спиртовых растворов. Иногда в качестве отвердителей вместо свободных кислот используют соединения, которые разлагаются только в соответствующих условиях переработки с выделением кислот (латентные катализаторы (отвердители)):

- катализаторы, реагирующие со свободным формальдегидом с выделением свободной кислоты (аммониевые соли сильных и средних кислот);

- соли сильных и слабых кислот, практически не реагирующие с формальдегидом, органических оснований, например формиат уротропина и фосфат триэтанолamina, хлористо-водородные соли третичных аминов и др. При повышенной температуре они подвергаются термической диссоциации с образованием сильной диссоциированной кислоты, оказывающей каталитическое действие, и слабого малодиссоциированного амина;

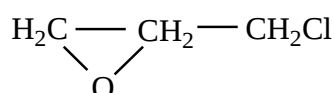
- нейтральные соединения, разлагающиеся под действием воды с выделением свободной кислоты: производные кислот, производные серы (сложные эфиры сульфоновых кислот и органические и неорганические сульфиты), соединения, содержащие атом галогена, который отщепляется в виде галогеноводорода (хлоргидрин, хлортриазин).

Гораздо реже кислотных отвердителей для сшивания смолы применяют соединения, содержащие реакционно-способные группы, например тиокарбамид и меламин: сшивание смолы происходит в результате взаимодействия этих соединений со смолой. Кроме упомянутых отвердителей в литературе описаны соединения, которые нельзя отнести ни к одной из названных групп; действия их различны. Например, бензальдегид, который диспропорционирует с образовани-

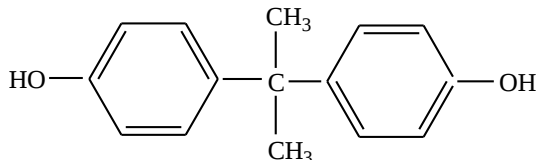
ем бензилового спирта и бензойной кислоты по реакции Канниццаро или окисляется в бензойную кислоту; перекись бензоила, которая при разложении образуют кислоту, а выделившийся кислород может окислять свободный формальдегид в муравьиную кислоту.

**Эпоксидные олигомеры** – олигомеры, содержащие в молекуле одну или более глицидиловых либо эпоксидных групп, способны под действием отвердителей превращаться в сшитые (сетчатые) полимеры. Эпоксидные группы могут находиться в алифатических циклах или цепях, глицидиловые – чаще всего на концах цепей.

**Сырье для получения эпоксидных смол.** Эпихлоргидрин (ЭХГ): бесцветная жидкость, нерастворимая в воде, но растворимая во многих органических растворителях (ароматических и хлорированных углеводородах, кетонах, сложных эфирах, спиртах).

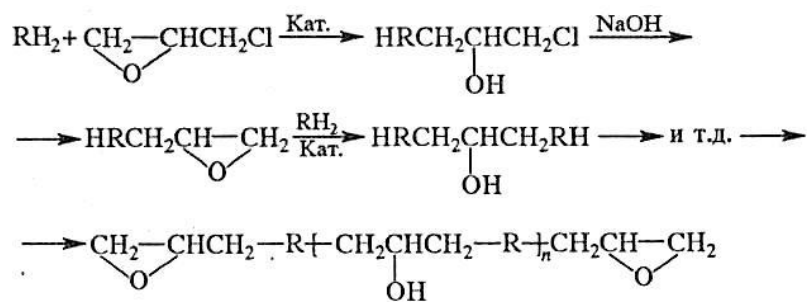


Соединения с активным атомом водорода: спирты, фенолы, тиофенолы, карбоновые кислоты, амины, амиды, например 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропан (дифенилолпропан, диан, бисфенол А) (ДФП):



Соединения с эпоксидными группами в алифатических циклах: диэпоксиды тетрагидробензилового эфира тетрагидробензойной кислоты; дициклопентениловый эфир; 4-винилциклогексен.

**Процесс образования эпоксидных смол.** Эпоксидные смолы, содержащие в молекуле глицидиловые группы, синтезируют из эпихлоргидрина (иногда глицидола) и соединений с активным атомом водорода (спирты, фенолы, тиофенолы, карбоновые кислоты, амины, амиды и т. п.):



В ходе синтеза эпоксидных смол протекает также ряд побочных реакций: гидролиз и алкоголиз эпихлоргидрина и образующихся глицидиловых групп, полимеризация и изомеризация эпоксигрупп в карбонильные, аномальное раскрытие цикла эпихлоргидрина с образованием 1,3-хлоргидрина.

$$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4]_n\text{R}$$

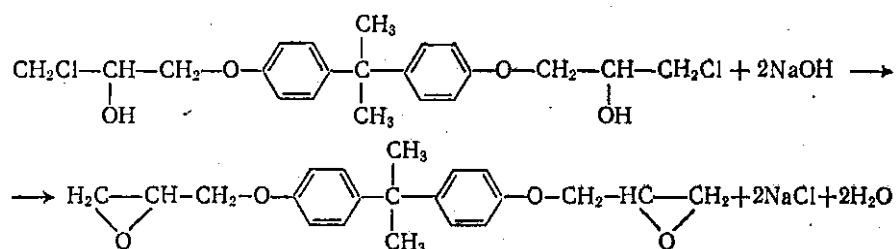
I

$\text{R}=\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$   
 $\quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown$   
 $\quad \quad \quad \text{O}$

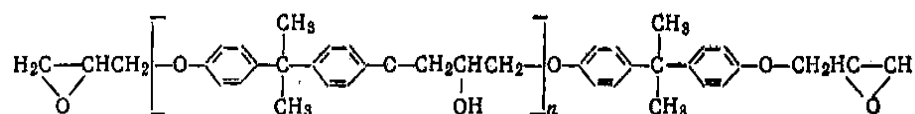
$$2\text{CH}_2\text{Cl}-\text{HC}-\text{CH}_2 + \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \rightarrow$$
  

$$\rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl}$$

21



При дальнейшем взаимодействии ЭХГ и ДФП с диглицидиловым эфиром ДФП образуется линейная олигомерная эпоксидиановая смола общей формулы

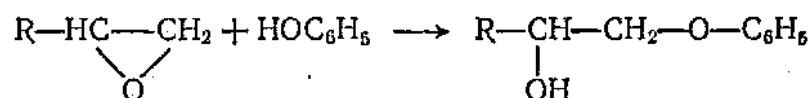


где  $n = 2 - 7$

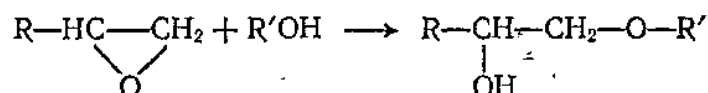
Эпоксидные смолы имеют концевые эпоксигруппы и вдоль цепи — вторичные гидроксильные группы.

С увеличением степени поликонденсации  $n$  эпоксидные смолы превращаются из вязких продуктов в полутвердые и хрупкие материалы. Они характеризуются эпоксидным эквивалентом — массой эпоксидной смолы в граммах, приходящейся на одну эпоксигруппу. Эпоксидный эквивалент равен  $1/2$  средней молекулярной массы. Применим также термин «эпоксидное число» — число эпоксидных групп, содержащихся в 100 г смолы.

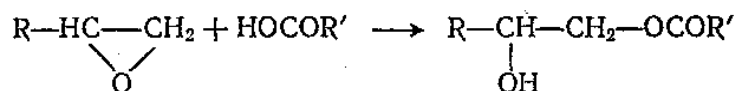
Эпоксисоединения отличаются большой реакционной способностью. Они реагируют со многими веществами, содержащими подвижные атомы водорода (фенолами, спиртами, аминами, кислотами и т. п.):



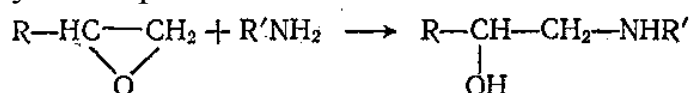
Со спиртами реакция протекает аналогично реакции с фенолами:



С органическими кислотами возникают неполные сложные эфиры гликолей:



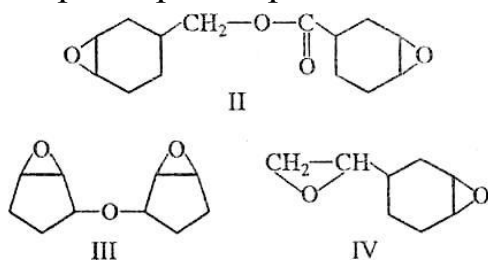
С аминами эпоксисоединения реагируют с образованием азотсодержащих продуктов присоединения:



Указанные реакции приводят к возможности превращения эпоксидных смол, содержащих две эпоксигруппы и более, в неплавкие и нерастворимые продукты, если в качестве отверждающих веществ также взяты полифункциональные соединения.

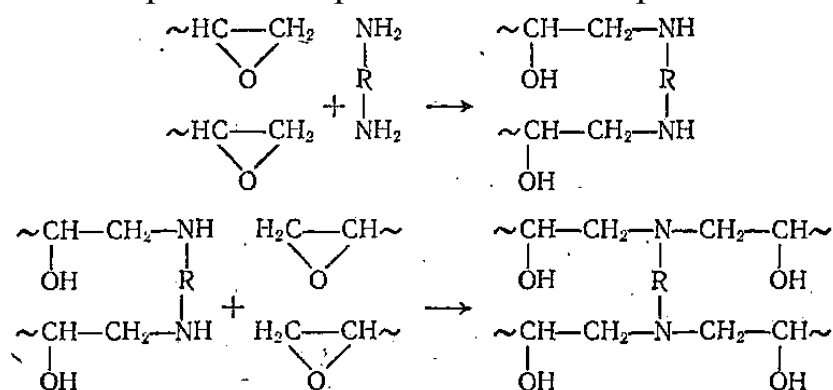
При синтезе низкомолекулярных диановых смол (молекулярная масса 350 – 450) молярное соотношение дифенилолпропана и эпихлоргидрина 1:(8 – 10). Смесь веществ нагревают до кипения и постепенно (5 – 8 ч) добавляют к ней 40%-ный водный раствор NaOH; непрореагировавший эпихлоргидрин и воду непрерывно отгоняют из зоны реакции в виде азеотропной смеси. Эпоксидные смолы с молекулярной массой 500 – 1000 получают аналогичным способом, но при молярном соотношении 1:(1,5 – 1,9); процесс ведут в присутствии растворителей – ксилола, толуола либо их смесей с бутиловым спиртом или циклогексанолом. Эпоксидные смолы с молекулярной массой 1000 – 3500 синтезируют поликонденсацией низкомолекулярных эпоксидных олигомеров с дифенилолпропаном в расплаве при 140 – 210 °С (катализаторы – третичные амины, мочевины, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Диановые эпоксидные смолы – вязкие жидкости или твердые хрупкие вещества от светло-желтого до коричневого цвета; растворяются в толуоле, ксилоле, ацетоне, метилэтилкетоне, метилизобутилкетоне и их смесях со спиртами, например бутиловым.

Эпоксидные смолы с эпоксидными группами в алифатических циклах или цепях получают окислением (эпоксидированием) ненасыщенных соединений надкислотами (например, надуксусной кислотой). Практическое значение имеют диэпоксиды тетрагидробензильного эфира тетрагидробензойной кислоты (II), дициклопентенилового эфира (III), 4-винилциклогексена (IV), эпоксидированные олигомеры дивинила. Эти эпоксидные смолы – высоковязкие жидкости, растворимые в большинстве полярных растворителей.



*Отверждение эпоксидных смол.* Ярко выраженный полярный характер связи С–О в эпоксидном цикле в сочетании с его высокой напряженностью обуславливает способность эпоксидных смол раскрывать цикл под действием нуклеофильных и электрофильных реагентов (отвердителей) с образованием твердых сетчатых полимеров. В качестве нуклеофильных отвердителей используют алифатические и ароматические первичные и вторичные ди- и полиамины (этилендиамин, гексаметилендиамин, полиэтиленполиамин, *n*-фенилендиамин и др.), многоосновные кислоты и их ангидриды (малеиновый, фталевый, метилтетрагидрофталевый, пиромеллитовый и др.), многоатомные спирты, фенолы и их тиопроизводные, а также полиамиды, различные смолы, содержащие функциональные группы (мочевиноформальдегидные смолы, меламинаформальдегидные смолы, фенолоформальдегидные смолы и др.), третичные амины и их соли; в качестве электрофильных отвердителей – кислоты Бренстеда и Льюиса, способные образовывать с эпоксидным циклом триалкилоксониевый ион. Процесс отверждения нуклеофильными агентами протекает по механизму реакции поликонденсации или анионной полимеризации, электрофильными – только по механизму катионной полимеризации.

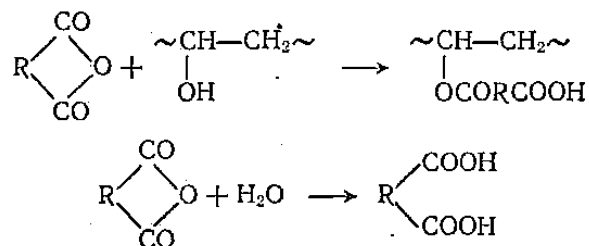
Взаимодействие эпоксидных смол с первичными аминами (полиаминами) является реакцией присоединения и протекает по схеме



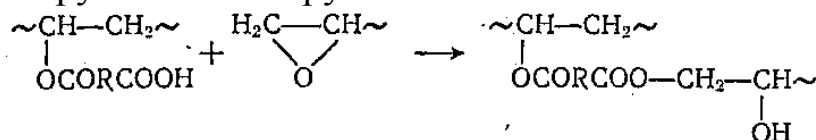
На конечной стадии образуется отвержденная смола, содержащая третичные амины, каталитическое действие которых на эпoxигруппы незначительно, в первую очередь, из-за пространственных затруднений. Фактически на каждую эпoxигруппу для протекания реакции требуется один атом водорода аминогруппы. Алифатические амины легко взаимодействуют с эпoxидными смолами при 20 – 50 °С, а ароматические амины – при 80 – 120 °С. Отверждение эпoxидных смол при 20 °С заканчивается за 24 – 48 ч, а при нагревании – за 10 – 20 ч.

Смеси эпоксидных смол с полиаминами не могут длительно храниться, и их готовят перед употреблением. Отверждение эпоксидных смол сопровождается значительным выделением тепла и повышением температуры реакционной смеси.

Взаимодействие эпоксидных смол с ангидридами кислот на первой стадии происходит по гидроксильным группам эпоксидной смолы (или воды, присутствующей в смоле) и сопровождается раскрытием ангидридного кольца:

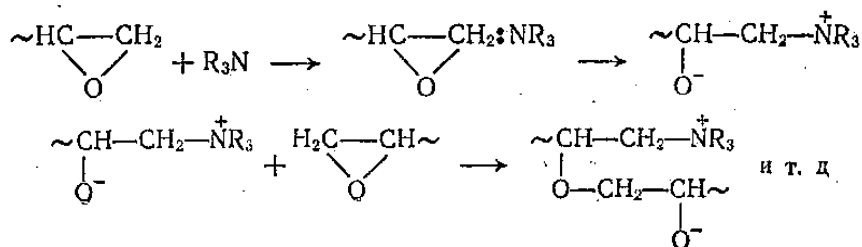


На второй стадии кислота или карбоксилсодержащий продукт (моноэфир) реагирует с эпоксигруппами:



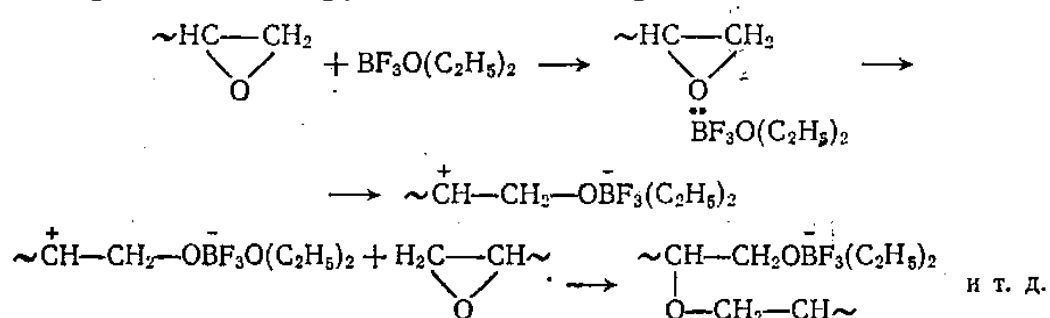
Образовавшаяся гидроксильная группа реагирует со следующей молекулой ангидрида по рассмотренной схеме. Присутствие в смоле небольших количеств (0,1 – 1,0 %) воды, спиртов, фенолов и третичных аминов ускоряет реакцию. Для полного отверждения ЭС берут 0,85 моля ангидрида на 1 эпоксидный эквивалент смолы и процесс проводят при 150 – 200 °С в течение 10 – 18 ч.

Каталитическое отверждение ЭС связано с полимеризацией α-окисных циклов по ионному или ионно-координационному механизму. Под действием третичных аминов осуществляется ионный процесс:



Комплексы BF<sub>3</sub> (с эфиром, моноэтаноламином и др.), содержащие свободные орбитали в наружной оболочке атома металла, присоединяются к атому кислорода, обладающему повышенной электронной плотностью, и вызывают полимеризацию ЭС по эпоксигрупп-

пам по ионно-координационному механизму. Реакция является сложной и сильно зависит от присутствия воды и спиртов. При отсутствии гидроксильных групп и воды она протекает по схеме



Для получения эпоксидных композиций пониженной вязкости используют так называемые жидкие отвердители (аминоэфиры, жидкий изомер метилтетрагидрофталевого ангидрида) в сочетании с химически активными разбавителями, содержащими эпоксидные группы (например, с глицидиловыми эфирами гликолей, алкилфенолов и разветвленных карбоновых кислот, эпоксидированными маслами и терпенами). Для увеличения вязкости в композиции вводят высокомолекулярные соединения (например, поливинилбутираль) или мелкодисперсные наполнители (например, аэросил) в количестве 3 – 5 %.

Различают низко- и высокотемпературные процессы отверждения эпоксидных смол. Процесс низкотемпературного («холодного») отверждения (~ 20 °С) обычно проводят с использованием алифатических полиаминов или продуктов их конденсации с фенолом, формальдегидом и многоосновными карбоновыми кислотами; глубина отверждения обычно не превышает 65 – 70 %; система достигает полной конверсии лишь при последующем прогревании при 50 – 100 °С в течение 2 – 12 ч.

При высокотемпературном («горячем») отверждении основные отвердители – ароматические полиамины (*n*-фенилендиамин, 4,4'-диаминодифенилметан, 4,4'-диаминодифенилсульфон), феноло- и мочевиноальдегидные смолы, ди- и поликарбоновые кислоты и их ангидриды (главным образом, фталевый, метилтетрагидрофталевый, гексагидрофталевый, малеиновый, эндометилентетрагидрофталевый (эндиковый) и их смеси); в качестве катализаторов иногда используют малолетучие третичные амины и их соли. Проводят горячее отверждение при 100 – 300 °С в течение нескольких секунд (в тонких слоях) или нескольких часов.

**Сложными полиэфирами** называют высокомолекулярные соединения, содержащие в макромолекуле сложноэфирные связи.

Они могут быть разбиты на три группы: полиэфиры с алифатическим звеном, полиэфиры с ароматическим звеном и полиэфиры с гетероциклическим звеном. Широкое распространение в технике нашли гетероцепные сложные полиэфиры с алифатическим насыщенным и ненасыщенным звеном и полиэфиры с ароматическим звеном. Их строение в общем виде может быть изображено формулой



где R – остаток дикарбоновой кислоты, aR' – остаток диола.

В зависимости от того, содержат ли полиэфиры ненасыщенные или насыщенные группы, их делят на ненасыщенные (НПЭФ) и насыщенные (ПЭФ).

Важное значение для производства пластмасс приобрели НПЭФ, представляющие собой в неотвержденном состоянии олигомерные (т. е. сравнительно низкомолекулярные) продукты поликонденсации ди- или полифункциональных кислот со спиртами.

Ненасыщенность олигомеров определяет их способность к сополимеризации с другими винильными мономерами или гомополимеризации, приводящей к их отверждению и сшивке.

*Сырьем для получения ненасыщенных сложных полиэфиров являются:*

- спирты: этиленгликоль  $\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ ;
- диэтиленгликоль  $\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ ;
- 1,2-пропиленгликоль  $\text{HO—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—OH}$ ;
- дипропиленгликоль  $\text{HO—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—O—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—OH}$ ;
- глицерин  $\text{HO—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—OH}$ ;
- аллиловый спирт  $\text{CH}_2\text{=CH—CH}_2\text{—OH}$ .
- карбоновые кислоты и их ангидриды:
- терефталевая кислота;



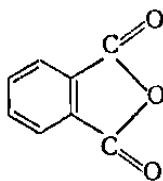
адипиновая кислота  $\text{HOOC—(CH}_2\text{)}_4\text{—COOH}$ ;

себадиновая кислота  $\text{HOOC—(CH}_2\text{)}_8\text{—COOH}$ ;

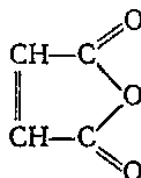
метакриловая кислота  $\text{CH}_2\text{=C(CH}_3\text{)—COOH}$ ;

фумаровая кислота  $\text{HOOC—CH=CH—COOH}$  – *транс*-изомер;

фталевый ангидрид;

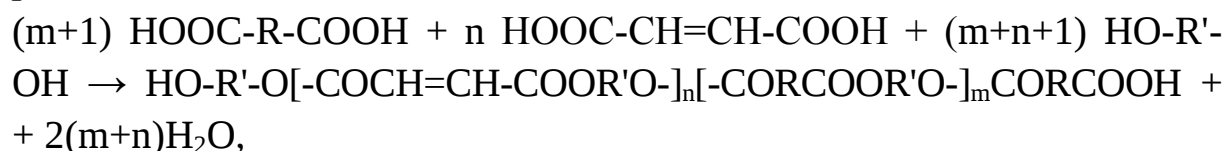


малеиновый ангидрид



*Реакции образования сложных полиэфиров. Полиэфирмалеинаты.* Полиэфирмалеинаты – ненасыщенные полиэфиры, получаемые поликонденсацией дикарбоновых кислот с многоатомными спиртами при 160 – 240 °С. В качестве дикарбоновых кислот применяют смеси малеинового ангидрида или фумаровой кислоты с другими кислотами (фталевой, адипиновой, себадиновой), в качестве многоатомных спиртов – гликоли (этилен- и пропиленгликоль, ди- и триэтиленгликоль, дипропиленгликоль), глицерин и др. Процесс проводят в атмосфере азота или углекислого газа (кислород воздуха вызывает пожелтение полиэфира) и при добавлении ксилола, который облегчает удаление выделяющейся при поликонденсации воды в виде азеотропа и способствует снижению температуры реакции до 160 – 195 °С. Для ускорения реакции могут быть введены катализаторы – ацетаты цинка, марганца и других металлов.

Получение и строение полиэфирмалеинатов невысокой молекулярной массы (700 – 3000) может быть представлено следующим образом:



где R – остаток дикарбоновой кислоты, R' – остаток двухатомного спирта.

*Полиэфиракрилаты.* Полиэфиракрилаты (ПЭА) получают одностадийным способом – поликонденсацией смеси насыщенных дикар-

боновых кислот и многоатомных спиртов в присутствии метакриловой кислоты в среде ароматического углеводорода (30%-ные растворы) при 80 – 140 °С. Катализаторами реакции служат органические сульфокислоты (бензол- и *n*-толуолсульфокислота, катионит КУ-2) в количестве до 4 %. Предотвращение полимеризации метакриловой кислоты и образующегося полиэфира на стадии синтеза смолы достигается введением ингибитора (гидрохинона, бензохинона,  $\text{CuCl}_2$ ). ПЭА имеют окраску от светло-желтой до темно-коричневой в зависимости от содержания побочных смолообразных продуктов. Для получения бесцветных продуктов проводят очистку растворов ПЭА адсорбционным методом, пропуская раствор через колонны с активированной окисью алюминия.

ПЭА – большой класс разнообразных продуктов, различающихся химическим строением, молекулярной массой (размером сложноэфирного блока) и свойствами. Получение и строение полиэфиракрилатов может быть представлено следующим образом:

$$n\text{HOOC-R-COOH} + (n+1)\text{HO-R'-OH} + 2n\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOH} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COORO[-CORCOOR'O-]}_n\text{O-C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2 + 2(n+1)\text{H}_2\text{O}$$

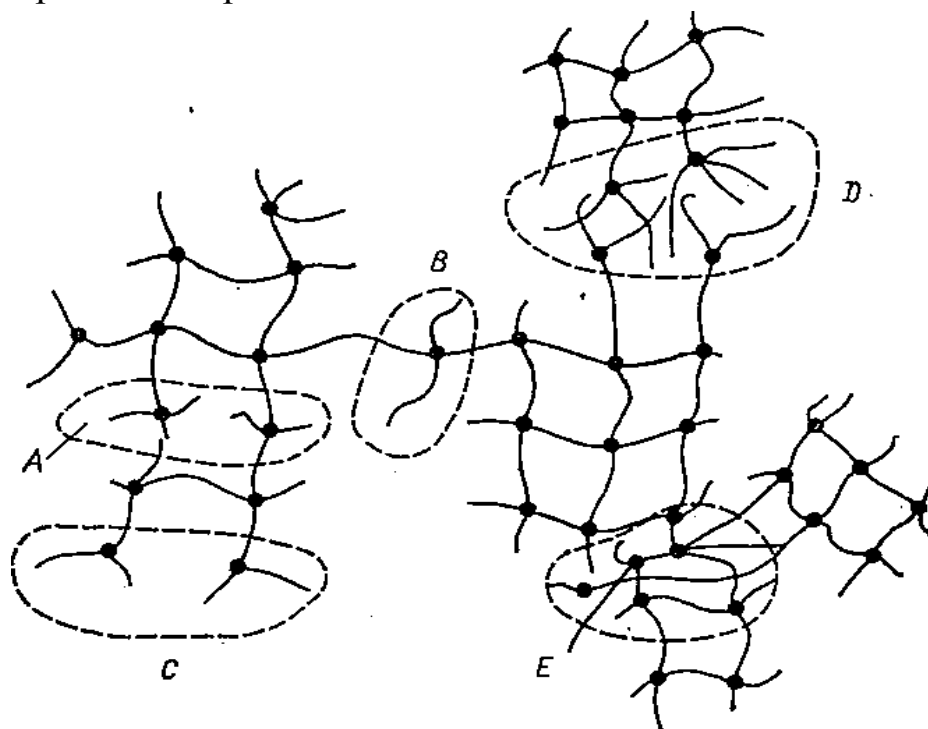
где R – остаток дикарбоновой кислоты; R' – остаток двухатомного спирта.

ПЭА имеют концевые метакрилатные группы. Это жидкие или низкоплавкие смолообразные продукты с молекулярной массой 350 – 5000. Наибольшее применение нашли ПЭА с  $n = 1$  и молекулярной массой 350 – 600.

Для ПЭА предложена схема упрощенных названий, состоящих из начальных букв исходных компонентов в такой последовательности; М(метакриловая кислота); Г(гликоль), Д(диэтиленгликоль) или Т(триэтиленгликоль); Ф(фталевая кислота), А(адипиновая кислота) или С(себаценовая кислота). Степень полимеризации обозначают цифрой, которая отделяется от сокращенного буквенного наименования дефисом. Например, МДФ-1 – марка ПЭА, полученного из метакриловой кислоты, диэтиленгликоля и фталевого ангидрида. Некоторые промышленные марки ПЭА сохранили старые условные названия: МГФ-9, ТГМ-3, ТМГФ-11.



свойства через 2 – 3 недели. Ускорение процесса достигается термической обработкой при 80 – 100 °С в течение 3 – 6 ч.



*Схема структурных элементов сшитого полимера: A — недостроенные участки трехмерного агрегата; B — межагрегатные цепи; C — периферические («хвостовые») цепи; D — места межагрегатных захватов за счет ван-дер-ваальсовых сил; E — переплетение цепей; • — узловые атомы сетчатой структуры*

В зависимости от строения и молекулярной массы исходных НПЭФ и условий их отверждения получают материалы как жесткие и полужесткие, так и эластичные.

Ассортимент НПЭФ многообразен. Среди них имеются смолы общего назначения, смолы с повышенной теплостойкостью и пониженной горючестью, повышенной эластичностью, водо- и кислотостойкостью, пониженной токсичностью и улучшенной светопропускаемостью.

Сравнительная характеристика важнейших связующих, используемых для получения изделий, представлена в табл. 1.1.

Таблица 1.1

**Характеристика РСО, наиболее часто используемых  
при производстве изделий**

| Связующее                                 | Адгезионная<br>прочность<br>в системе<br>стекловолоконно-<br>связующее, МПа | Усадка при<br>отверждении,<br>% | Температурный<br>коэффициент<br>линейного<br>расширения<br>$\alpha \cdot 10^6$ , град <sup>-1</sup> |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Фенолоформальдегидное                     | 20 – 22,5                                                                   | 6 – 7                           | 75                                                                                                  |
| Фенолоформальдегидное<br>модифицированное | 22 – 23,7                                                                   | 4 – 7                           | 40 – 42                                                                                             |
| Эпоксидное-фенольное                      | 34 – 38,5                                                                   | 3                               | 53                                                                                                  |
| Эпоксидное                                | 28 – 42                                                                     | 2 – 3                           | 60                                                                                                  |
| Полиэфирное                               | 7 – 9                                                                       | 5 – 8                           | 83                                                                                                  |
| Кремнийорганическое                       | 28 – 30                                                                     | 2 – 3                           | 87                                                                                                  |
| Кремнийорганическое<br>модифицированное   | 17 – 19                                                                     | 3,6                             | –                                                                                                   |

## 1.2. Наполнители

Важную роль в полимерной композиции играют наполнители. Многие свойства пластических масс могут быть существенно улучшены при введении в них разнообразных наполнителей.

Наполнителями называются твердые, жидкие или газообразные вещества неорганической и органической природы, которые относительно равномерно распределяются в объеме образующейся полимерной композиции и имеют четко выраженную границу раздела с непрерывной полимерной фазой (матрицей). Часто при введении наполнителей пластмассы становятся прочнее, меньше деформируются и подвергаются усадке или приобретают другие ценные эксплуатационные свойства, такие как негорючесть, высокий коэффициент трения, электропроводность и др. В ряде случаев наполнители практически не улучшают эксплуатационных характеристик пластмасс, но, являясь более дешевой и более доступной частью пластмасс, снижают

их стоимость. Наполнители, существенно улучшающие эксплуатационные свойства пластмасс, называют активными.

Содержание наполнителя в пластмассах может варьироваться в широких пределах и в расчете на общую массу композиции обычно составляет 15 – 50 %. Однако существуют высоконаполненные пластмассы, в которых концентрация наполнителя может в несколько раз превышать содержание самого полимера.

Наиболее распространены твердые наполнители, которые можно подразделить на порошкообразные и волокнистые. В некоторых случаях одни и те же наполнители, такие как, например, графит, стекло, различные металлы, применяют как в виде порошков, так и в виде волокон. Активные волокнистые наполнители называют армирующими.

Основными требованиями, предъявляемыми к наполнителям, являются следующие: 1) способность смешиваться с полимером с образованием системы заданной степени однородности; 2) способность смачиваться расплавом или раствором полимера; 3) стабильность свойств в процессах хранения наполнителя, переработки и эксплуатации пластмасс; 4) доступность и дешевизна; 5) по возможности низкая абразивность.

Требования к наполнителям, предназначенным для смешения с реактопластами, несколько отличаются от требований к наполнителям для термопластов. Так, поскольку реактопласты перерабатываются в виде маловязких расплавов или растворов, наполнителям для таких систем предъявляют менее жесткие требования относительно размеров частиц; они могут быть существенно больше размеров частиц наполнителей для термопластов. Однако они непременно должны вести себя в реакции отверждения как инертные вещества.

Наполнители должны состоять из частиц с шероховатой поверхностью, так как это способствует повышению адгезионной прочности на границе раздела полимер – наполнитель. Однако пористость наполнителей для пластифицированных термопластов нежелательна, поскольку вызывает поглощение наполнителем пластификатора, содержащегося в системе.

При использовании порошкообразных наполнителей исследователям и технологам приходится решать ряд сложных задач, таких как

определение оптимального размера частиц, концентрации наполнителя, желательного вида структуры системы полимер – наполнитель (или, чаще, полимерная композиция – наполнитель). В последнем случае следует определить, какой тип структуры (более или менее равномерное распределение частиц в объеме полимерной матрицы, образование цепочечных структур, состоящих из частиц наполнителей, или же, например, формирование из цепочечных структур трехмерной сетки и т. п.) наиболее целесообразен для достижения заданного комплекса свойств изделий. Было показано, что оптимальные реологические, физико-механические и эксплуатационные свойства наполненных пластмасс наблюдаются при образовании цепочечных структур, состоящих из частиц наполнителя. Однако такие структуры формируются самопроизвольно только при определенном соотношении энергий взаимодействия в системах наполнитель – наполнитель, наполнитель – полимер и полимер – полимер. В некоторых случаях удастся принудительно сформировать цепочечные структуры за счет воздействия на неотвержденную композицию внешнего магнитного или электрического поля.

Оптимальная концентрация наполнителя определяется исходя из концентрационных зависимостей наиболее важных эксплуатационных характеристик материала и данных по экономике процесса его переработки.

При определении оптимальных размеров частиц наполнителя следует учитывать возрастание склонности частиц к агломерации с увеличением степени дисперсности, а также повышение скорости седиментации с возрастанием размеров частиц, плотности наполнителя и снижением вязкости полимерного связующего. Необходимо также иметь в виду, что чем более тонкодисперсным является наполнитель, тем труднее его ввести в систему, тем более что вязкость полимеров при наполнении существенно возрастает. Обычно размер частиц наполнителя составляет 1 – 15 мкм и не превышает 40 мкм. В редких случаях используют наполнители, средние размеры частиц которых достигают 200 – 300 мкм.

К наиболее распространенным органическим порошкообразным наполнителям относятся древесная мука, технический углерод, графит, лигнин. В некоторых случаях весьма эффективными оказываются

ся тонкодисперсные порошкообразные наполнители из различных пластмасс. Так, при введении в различные пластмассы порошкообразного политетрафторэтилена заметно снижается коэффициент трения композиционного материала. Древесную муку широко используют как наполнитель фенольных и мочевиноформальдегидных пресс-материалов. Щелочной сульфатный лигнин целесообразно применять в качестве активного наполнителя для композиций на основе полиолефинов.

Из неорганических минеральных порошкообразных наполнителей наибольшее распространение получили мел, каолин, тальк, слюда, диоксид титана, никель. Мел – один из важнейших наполнителей полиэтилена и поливинилхлорида. Размеры частиц мела колеблются от 0,4 (химически осажденный мел) до 5 – 20 мкм (молотый мел). В этот интервал входят размеры частиц мела 5 – 8 (дезинтегрированный мел) и 2 – 5 мкм (отмученный мел). Полиэтилен и поливинилхлорид наполняют также каолином и диоксидом титана. Тальк и слюду вводят как в термопласты, так и в реактопласты. Полиолефины, поливинилхлорид, полиамиды, полиуретаны, эпоксидные и фенольные смолы можно наполнять также песком, кварцем, диатомитом, асбестом, бентонитом, вермикулитом, нефелином, пемзой и другими порошками. В последнее время в качестве кремнийсодержащих наполнителей используют порошкообразный  $\text{SiO}_2$ , а также силикаты Al, Ca, Mg и др.

С целью придания пластмассам повышенной теплостойкости и химической стойкости в них вводят порошки фторидов и сульфатов Ba или Ca, а для понижения коэффициента трения материала – порошок дисульфида молибдена.

Было показано, что формирование цепочечных структур наполнителя в пластических массах (как и в эластомерах) сопровождается не только увеличением электропроводности материала, но и повышением его прочности. Оказалось, что в направлении, в котором ориентируются цепочки, состоящие из частиц наполнителя, прочность материала существенно выше, чем в других направлениях. Природа этого усиления для термопластов и реактопластов различна. В кристаллизующихся термопластах вдоль цепочечных структур наполнителя при охлаждении и затвердевании расплава формируются соответствующие кристаллические образования, усиливающие материал в этом направлении. В реактопластах при формировании непрерывной

структуры наполнителя на поверхности твердых частиц, по-видимому, образуется ориентированный слой полимерного связующего. Отверждение ориентированного слоя полимерного связующего приводит к образованию в объеме материала армирующей структуры ориентированного на поверхности цепочечных структур термореактивного связующего.

Так как формирование цепочечных структур происходит более или менее равномерно по всему объему, то увеличение прочности носит изотропный характер. Однако распределение напряжений в объеме материала в процессе эксплуатации изделий, как правило, неоднородно. Таким образом, использование активных наполнителей по обычной технологии приводит к равномерному увеличению прочности материала во всех направлениях, в то время как максимальные напряжения локализуются в определенных точках или элементах объема. Мобилизация ресурса прочности материала в одном направлении приводит к его ослаблению в другом направлении. Поэтому представляется заманчивым формировать цепочечные структуры наполнителя именно в тех направлениях, в которых в процессе эксплуатации изделия возникают наиболее опасные напряжения. Такой способ был реализован при формировании цепочечных структур ферромагнитного наполнителя вдоль силовых линий магнитного поля. С использованием перемещающегося магнитного поля оказалось возможным формировать цепочечные структуры наполнителя практически любой формы и в любом направлении.

Из рассмотренного ясно, что при использовании в качестве ингредиента полимерной композиции порошкообразного наполнителя в процессе переработки пластмасс приходится решать ряд сложных задач, связанных с выбором типа наполнителя, степени наполнения, степени диспергирования, режима отверждения наполненной композиции и др. Эти задачи не должны решаться интуитивно или методом «проб и ошибок».

В настоящее время разработана достаточно строгая система решения перечисленных задач, основанная на некоторой априорной информации и на использовании современных методов планирования эксперимента и оптимизации химических процессов.

При выборе оптимальных размеров частиц наполнителей необходимо учитывать, что влияние наполнителей на комплекс эксплуа-

тационных свойств материала тем сильнее, чем больше удельная поверхность порошкообразного наполнителя, т. е. чем меньше размеры его частиц. С этой точки зрения естественно стремление технологов использовать высокодисперсные наполнители. Это стремление ограничивается, однако, тем, что в большинстве случаев более тонкодисперсные наполнители стоят дороже и при слишком малых размерах частицы наполнителя склонны к агломерации. Поэтому в ряде случаев приходится проводить оптимизацию по размерам частиц наполнителя с учетом указанных выше соображений, а также с учетом скорости седиментации частиц наполнителя в системах с низкой вязкостью.

Степень диспергирования (размеры, до которых измельчены частицы наполнителя) оценивают отбором по закону случайных чисел проб контролируемой композиции. Из этих проб изготавливают тонкие пленки или микротомные срезы; просматривая их под микроскопом, определяют размеры частиц наполнителя в полимерной композиции. Затем полученные размеры частиц усредняют по законам статистики.

Поверхность наполнителя влияет на свойства и структуру значительного объема связующего. Активные функциональные группы поверхности наполнителя участвуют в отверждении реактопластов или взаимодействуют с активными группами макромолекул полимера. Макромолекулы в расплаве или на ранних стадиях отверждения адсорбируются на поверхности частиц наполнителя и существенным образом изменяют свои конформации.

В наполненных системах очень четко проявляется слой полимера в зоне контакта с минеральными частицами, отличающийся от основного полимера более плотной упаковкой макромолекул, надмолекулярными образованиями и другими структурными характеристиками. Это обусловлено сильно развитой поверхностью раздела фаз. В кристаллизующихся системах поверхность наполнителя оказывает стимулирующее действие на образование зародышей кристаллизации.

В последнее время в науке и технике уделяется большое внимание разработке так называемых композитов.

**Композиты** – класс гетерогенных структур, которые состоят из металлических или полимерных матриц с равномерно распределенными в них непрерывными или дискретными волокнами или нитевидными кристаллами. В настоящее время благодаря использованию композитов достигнуто значительное увеличение удельной прочно-

сти, жесткости, термостойкости и других важных характеристик конструкционных изделий.

Комбинирование волокон, обладающих большой прочностью в продольном направлении, с непрерывной матрицей позволяет снизить опасность хрупкого разрушения волокон и реализовать такие ценные свойства волокнистых материалов, как высокие модуль упругости, прочность и термостойкость. Многие композитные материалы на основе полимеров состоят из нескольких составных частей, каждая из которых выполняет свою функцию. В большинстве случаев волокна из стекла, асбеста, металла, полимеров в сочетании с полимерным связующим образуют материалы, обладающие резко выраженной анизотропией свойств.

При традиционных схемах армирования осуществляют последовательное наложение армирующих волокон (или слоев арматуры). Поэтому для таких систем характерно разрушение путем расслоения по плоскостям низкой прочности. Разработано несколько способов пространственного армирования пластмасс. Форма наполнителя при этом может быть различной — в виде длинных волокон, обрезков волокон, иголок и др.

Различают действие обычных дисперсных наполнителей и армирующих компонентов. Последнее начинает проявляться, если длина их волокна не менее 200 мкм. Из органических волокнистых материалов в качестве наполнителя наиболее широко используют хлопок. Он является важнейшим наполнителем карбамидных пресс-материалов и может применяться в виде отходов текстильного производства, измельченного волокна, нитей и даже обрезков тканей. Широкое использование хлопка в качестве наполнителя обусловлено его физико-механическими и физико-химическими свойствами, которые, однако, значительно ухудшаются при контакте с водой.

Из природных волокон помимо хлопка в качестве наполнителей используют джут, сизаль, лен и т. д.

В последнее время в качестве наполнителей успешно применяют графитизированные волокна. Их получают нагреванием полимерных волокон в среде инертного газа до тех пор, пока в результате отщепления атомных группировок от основных цепей не образуются волокна, состоящие из графита. Такие волокна при низкой плотности (около 1500 кг/м<sup>3</sup>) имеют высокую прочность (~300 МПа). Они обла-

дают хорошей гибкостью, что позволяет получать с их применением прочные и нехрупкие композиты. Графитизированные волокна можно получать как из натуральных материалов, так и из синтетических. Все большее распространение в качестве наполнителей находят синтетические волокна. Так, широкое распространение получили полиамидные, полиэфирные, полиакрилонитрильные волокна. Пластмассы, наполненные этими волокнами, обладают высоким сопротивлением износу, водо- и химической стойкостью, а также малым коэффициентом трения.

При взаимодействии со связующими некоторых типов в результате диффузии может существенно изменяться структура волокон. Такое изменение обычно сопровождается ухудшением указанных выше характеристик волокон. Это ограничивает выбор связующих при использовании таких волокон в качестве наполнителей.

К недостаткам перечисленных выше волокон (за исключением графитизированных) в качестве наполнителей следует отнести их недостаточную термостойкость. В качестве термостойких органических волокон используют полиамидные и полиимидазольные волокна. Более термостойкими являются неорганические волокна, например асбест. Так называемый хризолитовый асбест имеет длиноволокнистую структуру и существенно прочнее асбеста другой формы – крокидилита. Однако последний более стоек по отношению к кислотам. Прочность асбестового волокна достигает 3000 МПа. Так как термостойкость асбестового волокна превышает 1000 °С, оно применяется в качестве наполнителя термо- и реактопластов для повышения их тепло-, огне-, атмосферо- и химической стойкости. Как и все волокнообразные наполнители, асбест повышает ударную вязкость и другие динамические характеристики пластмасс.

Широкое применение нашли также стеклянные волокна, которые используют как самостоятельно, так и в сочетании с порошкообразными, а иногда и с другими волокнистыми наполнителями. Введение стеклянных волокон способствует улучшению физико-химических и диэлектрических характеристик, снижению коэффициента трения, повышению термостойкости пластмасс. К сожалению, эти наполнители имеют существенные недостатки – плохую адгезию ко многим связующим, низкую влагостойкость; кроме того, они при-

дают термопластам анизотропию свойств. При их введении значительно возрастает износ оборудования.

Из неорганических волокон, используемых для наполнения пластмасс, следует упомянуть волокна из кварца, базальта, нитрида бора, стали, Fe, W, Ti, B, Ba, Mo. Из металлов и их оксидов, карбидов и нитридов получают монокристаллические волокна, также успешно применяемые в качестве наполнителей. Монокристаллические волокна характеризуются высокими значениями модуля упругости и прочности при растяжении. Диаметр их может достигать нескольких микрометров, а длина – нескольких миллиметров. На поверхности волокон (главным образом, углеродных) можно создать слой нитевидных кристаллов. Такие волокна получили название вискеризованных. Применение монокристаллических и вискеризованных волокон позволяет изготавливать высокопрочные термо- и химически стойкие пластмассы, но их использование ограничено, главным образом, высокой стоимостью.

Свойства некоторых наиболее часто используемых волокнистых наполнителей приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Свойства волокон – армирующих наполнителей

| Волокно                 | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Диаметр, мкм | Прочность сухих волокон, Мн/м <sup>2</sup> | Модуль упругости, Гн/м <sup>2</sup> | Относительное удлинение, % | Температура размягчения, °С |
|-------------------------|------------------------------|--------------|--------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Кварцевое               | 2,20                         | 5 – 80       | 2100                                       | 100 – 110                           | 0,5 – 4,0                  | 1650 – 1700                 |
| Кремнеземное (рефразил) | 2.18                         | 1 – 10       | 800                                        | 4,8 – 12                            | –                          | 1600 – 1700                 |
| Алюмоборо-силикатное    | 1,48                         | 6 – 20       | 1500 – 2700                                | 72                                  | 0,3 – 3,5                  | 740 – 760                   |
| Асбестовое              | 2,40                         | –            | 2500 – 3000                                | 50 – 170                            | –                          | 1500 – 1550                 |
| Борное                  | 2,30 – 2,60                  | 90 – 100     | 2500 – 3800                                | 386 – 420                           | –                          | Больше 2000                 |
| Угольное                | 1,30 – 1,90                  | 5 – 50       | 350 – 1050                                 | 455                                 | –                          | 3600                        |
| Графитовое              | 1,50 – 2,00                  | 25           | 1050                                       | 273                                 | –                          | 3600                        |
| Полиамидное             | 1,14                         | –            | 400 – 700                                  | 3,4                                 | 20,0                       | 230 – 250                   |
| Териленовое             | 1,38                         | –            | 550 – 650                                  | 15,6                                | 7,0 – 14,0                 | 230 – 240                   |
| Хлопковое               | 1,54                         | 15           | 300 – 600                                  | 10 – 12                             | 7,0 – 8,0                  | –                           |
| Льняное                 | 1,48 – 1,52                  | 3 – 10       | 440 – 700                                  | 20 – 30                             | 4,5 – 6,0                  | –                           |

|                      |      |       |       |     |   |             |
|----------------------|------|-------|-------|-----|---|-------------|
| Нитевидные кристаллы | 3,95 | 1 – 3 | 21000 | 434 | – | –           |
| Корундовое           | 3,21 | –     | 21000 | 490 | – | 2040 – 2600 |

### 1.3. Другие компоненты

Сшивающие агенты используют в полимерных композициях с целью сшивания линейных макромолекул на определенной стадии переработки в единую трехмерную сетку. Выше уже упоминалось о необходимости создания такой структуры при отверждении термореактивных смол. В связи с этим сшивающие агенты, используемые в процессе переработки пластмасс, называют также отвердителями, а процесс превращения базового полимера (олигомера) композиции из линейного (или разветвленного) в трехмерную сетку – отверждением. Отверждение происходит в результате протекания разнообразных химических реакций, таких, например, как взаимодействие реакционно-способных групп олигомеров или линейных макромолекул между собой или с отвердителями. Эти реакции могут протекать под действием тепла, излучений высокой энергии, УФ излучения, вводимых катализаторов. Применяя различные отвердители (а также различные условия отверждения), можно существенно варьировать свойства сшитых полимеров. Например, использование для отверждения эпоксидных олигомеров различных отвердителей – полиаминов, ди- и поликарбоновых кислот, ангидридов этих кислот, фенолоформальдегидных, карбамидных, кремнийорганических смол и так далее – позволяет получать полимерные материалы, отличающиеся по температуре стеклования, модулю упругости, прочности, релаксационным свойствам.

В зависимости от выбранных отвердителей и условий отверждения этот процесс может протекать по различным механизмам. При протекании процесса по механизму полимеризации наблюдается длительный индукционный период. При отверждении по механизму поликонденсации наблюдается постепенное нарастание вязкости системы до достижения так называемой точки гелеобразования. При выборе температуры отверждения  $T_0$  существенным является соотношение между ней и температурой стеклования  $T_c$ , так как если при определенной степени отверждения окажется, что  $T_c > T_0$ , то процесс отверждения практически будет остановлен. Этим обусловлен, например, выбор значения  $T_0 = 180 - 200$  °С при отверждении феноло-

и меламиноформальдегидных смол. Кроме того, дальнейшее повышение  $T_0$  ограничено началом заметной термоокислительной деструкции. Следует, однако, учитывать, что в случае саморазогрева системы (экзотермическая реакция отверждения) полное отверждение может иметь место даже тогда, когда  $T_c$  полимера будет больше  $T_0$ . В качестве примера подобной ситуации можно привести достижение высокой степени отверждения олигоэфирмалеинатов, олигоэфиракрилатов и эпоксидных смол (при отверждении третичными или ароматическими первичными аминами), реализуемой даже на холоду.

По характеру действия отвердители подразделяют на собственно отвердители и на инициаторы и катализаторы отверждения. Собственно отвердителями называют вещества, молекулы которых реагируют с функциональными группами олигомеров или полимеров. Эти вещества входят в состав образующегося трехмерного полимера. Такие отвердители применяют в тех случаях, когда базовый полимер (олигомер) обладает небольшим числом функциональных групп.

Инициаторами отверждения называют вещества, распадающиеся при определенных условиях с образованием свободных радикалов, участвующих в сшивании линейных макромолекул. Инициаторы отверждения вызывают отверждение полимеров (олигомеров), содержащих кратные связи, по механизму радикальной полимеризации. Катализаторы ускоряют взаимодействие молекул олигомера друг с другом или с собственно отвердителями, протекающее по механизму поликонденсации или ионной полимеризации.

Введение в полимерную систему собственно отвердителей приводит обычно к получению материала, характеризующегося высокой степенью поперечного сшивания. Высокая степень поперечного сшивания, достигаемая при использовании отвердителей, обусловлена тем, что их молекулы испытывают меньше стерических затруднений и диффундируют быстрее, чем макромолекулы.

Тип отвердителя выбирают в зависимости от химической природы полимера и заданных свойств системы. Обычно в качестве отвердителей используют полифункциональные низкомолекулярные и олигомерные вещества. Если базовый полимер (или олигомер) характеризуется высокой реакционной способностью (например, эпоксидные смолы), то выбор отвердителей может быть весьма широким. Выше уже упоминалось, что в случае эпоксидных смол в качестве

отвердителей могут быть применены алифатические и ароматические амины (как первичные, так и вторичные), ди- и поликарбонатовые кислоты и их ангидриды, ди- и полиизоцианаты, низкомолекулярные алифатические полиамиды, фенолоформальдегидные и кремнийорганические олигомеры. В дополнение к сказанному необходимо отметить, что в силу высокой реакционной способности эпоксидные соединения, в свою очередь, могут служить отвердителями для других полимеров (олигомеров), содержащих соответствующие реакционно-способные группы, например карбоксильные и гидроксильные.

Широко применяемые реактопласты – новолачные фенолоформальдегидные смолы – отверждаются гексаметиленetetрамин, параформом, эпоксидными олигомерами.

Олигомеры, содержащие концевые гидроксильные группы, обычно отверждаются ди- и полиизоцианатами. Олигомеры с концевыми изоцианатными группами, в свою очередь, отверждаются низкомолекулярными полифункциональными спиртами и аминами. При отверждении кремнийорганических олигомеров обычно используют алкоксисиланы.

Для технолога-переработчика существенным является вопрос о том, какое количество отвердителя необходимо для осуществления процесса отверждения. Ответ на этот вопрос может быть получен в результате оптимизации состава полимерной композиции. Количество отвердителя определяется числом функциональных групп в олигомере и отвердителе. В случае отверждения по механизму поликонденсации количество отвердителя близко к стехиометрическому. В ряде случаев, таких, например, как отверждение ненасыщенных олигоэфиров, используют систему, состоящую из инициатора, отвердителя и ускорителя. Помимо ускорителя в композицию иногда вводят способствующий действию ускорителя соускоритель, или промотор. Инициатор, отвердитель, ускоритель и, если требуется, промотор образуют так называемую отверждающую систему. Обычно отвердители вводят в количестве 0,1 – 5,0 % в расчете на массу полимера. При отверждении ненасыщенных олигоэфиров в качестве инициатора можно использовать метилэтилкетон, в качестве ускорителя – нафтенат кобальта, а в качестве промотора – соли двухвалентного железа. Использование ускорителей и промоторов позволяет существенно снизить температуру отверждения системы вплоть до комнатной.

Катализаторами отверждения называют вещества, не участвующие в образовании трехмерной сетчатой структуры, но ускоряющие протекание реакций, приводящих к сшиванию. Хотя катализатор и не участвует в образовании трехмерной сетки, он входит в состав полимерной композиции и остается в полимерном материале после отверждения. Поэтому катализатор влияет на свойства полимерного материала, особенно на его диэлектрические и оптические показатели, влагопоглощение и др. Катализаторы, как правило, вводят в количестве 2 – 5 мас. ч. на 100 мас. ч. олигомера независимо от его функциональности.

Химическое строение катализатора определяется характером реакции. Сшивание полимеров, содержащих эпоксидные группы, в результате полимеризации или взаимодействия эпоксидных групп с гидроксильными, карбоксильными, ангидридными и другими функциональными атомными группировками наиболее эффективно ускоряется такими катализаторами, как третичные амины и кислоты Льюиса. Существенно повышается активность третичных аминов в присутствии доноров протонов – спиртов, фенолов, кислот. И наоборот, в присутствии веществ, являющихся акцепторами протонов (таких, как амиды кислот, сложные эфиры, альдегиды, кетоны), каталитическая активность третичных аминов заметно снижается.

Кислоты Льюиса обычно используют в виде комплексов с аминами ( $\text{BF}_3$  – моноэтиламин) или с эфирами (эфират  $\text{BF}_3$ ). Основания и кислоты часто применяют в качестве катализаторов отверждения, например, олигомеров, содержащих изоцианатные группы. Сульфокислоты, фосфорную, щавелевую и другие кислоты обычно вводят в качестве катализаторов отверждения феноло-, мочевино- и меламинаформальдегидных смол. Для отверждения названных смол иногда (сравнительно редко) применяют и основные катализаторы, такие как аммиак, гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов.

Отверждение кремнийорганических олигомеров катализируется олово- и титанорганическими соединениями, органическими солями щелочных металлов, свинца, железа, кобальта, а также аминами и их комплексами.

С целью увеличения жизнеспособности отвердителей без понижения их активности и, следовательно, для повышения скорости отверждения используют микрокапсулированные отвердители. Про-

цесс отверждения с участием таких отвердителей начинается только после разрушения оболочки микрокапсул. С этой же целью применяют комплексы отвердителей, распадающиеся при нагревании до температуры, близкой к температуре отверждения, с выделением активного продукта.

В качестве отвердителей используют либо жидкие вещества, либо продукты, плавящиеся при температуре ниже температуры отверждения.

На примере наиболее распространенных термореактивных смол рассмотрим, как выбор отвердителя влияет на свойства конечного продукта. Так, при отверждении эпоксидных смол при необходимости получить материал с достаточно высокой степенью поперечного сшивания применение диаминов или полиамидов предпочтительнее, чем моноаминов. Использование в качестве отвердителей полиаминов обеспечивает получение материала с более высокими значениями модуля упругости, прочности и теплостойкости. Для создания эпоксидных материалов с улучшенными диэлектрическими свойствами и высокой термостойкостью применяют амины и диамины ароматического ряда, хотя они менее реакционноспособны, чем алифатические амины. Пониженная реакционная способность ароматических аминов частично компенсируется повышением температуры отверждения (150 – 180 °С). Для каждой конкретной рецептуры материала необходимо определять оптимальную температуру отверждения. При этом следует иметь в виду, что оптимальное значение указанной температуры, найденное по одной из эксплуатационных характеристик, не обязательно будет оптимальным по другой.

При увеличении продолжительности и температуры отверждения часто повышается теплостойкость материала, однако при этом наблюдается ухудшение показателей механических свойств. Эпоксидные смолы, отвержденные ди- и полиаминами, обладают хорошими механическими свойствами, однако пористость получаемых продуктов иногда препятствует использованию этих отвердителей. Для предотвращения возникновения пористости иногда в качестве отвердителей применяют продукты конденсации эпоксидных смол с 4-, 5-, 6-кратным избытком полиамина. Такие отвердители менее токсичны, малолетучи, достаточно жизнеспособны; кроме того, реакция, протекающая в их присутствии, характеризуется сравнительно малым экзо-

термическим эффектом. Для конденсации с эпоксидными смолами используют различные полиамины, например диэтилентриамин, гексаметилендиамин, смесь гексаметилендиамина с *m*-фенилендиамином. Используют также оксиэтилированные полиамины – продукты конденсации этилена оксида с диэтилентриамином, триэтилентетрамином и другими полиаминами. Наконец, в качестве отвердителей можно применять продукты взаимодействия полиаминов с акрилонитрилом и бутилакрилата с диэтилентриамином. Отверждение эпоксидных смол аминами не сопровождается выделением побочных продуктов, что обеспечивает малую усадку.

Наибольшее применение для отверждения эпоксидных смол нашли этилендиамин, гексаметилендиамин, полиэтиленполиамин, диэтилентриамин, триэтилентетрамин, *m*-фенилендиамин, триэтаноламин и др. Кроме аминных отвердителей используют феноло-, мочевино- и меламиноформальдегидные смолы, полисульфиды, алкидные, кремнийорганические, фурановые и другие олигомеры. Фенолоформальдегидные смолы вводят в композицию в количестве 30 – 60 % (мас.), отверждение происходит в течение 0,5 – 10 ч при 160 – 200 °С в результате взаимодействия эпоксидных и гидроксильных либо метилольных групп. Применение катализаторов позволяет снизить температуру отверждения.

Выбор отверждающей системы, катализатора или собственно отвердителя определяется в конечном итоге требуемым комплексом свойств получаемого полимерного материала, однако основную роль играет химическое строение полимера. Независимо от природы полимера существуют некоторые общие технологические требования, которым должны удовлетворять отвердители; они должны растворяться в исходном полимере (олигомере), быть нетоксичными, обеспечивать необходимую скорость отверждения и заданную степень поперечного сшивания; наконец, отвердители должны сохранять свои свойства достаточно длительное время до начала процесса отверждения.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Какие вещества называют реакционно-способными олигомерами? Перечислите известные Вам РСО.

2. Условия и реакция образования новолачных фенолоформальдегидных олигомеров. Отверждение новолачных РСО.
3. Условия и реакция образования резольных фенолоформальдегидных олигомеров. Отверждение резольных РСО.
4. Процесс получения карбамидоформальдегидных РСО. Структура неотвержденной смолы.
5. Отверждение карбамидоформальдегидных РСО. Отверждающие агенты.
6. Процесс получения эпоксидных РСО.
7. Химические реакции, характерные для эпоксидных соединений. Применение этих реакций для отверждения эпоксидных РСО.
8. Типы сложных полиэфиров, имеющих наиболее важное значение в промышленности переработки пластмасс.
9. Реакции образования и структура полиэфирмалеинатов.
10. Реакции образования и структура полиэфиракрилатов.
11. Отверждение ненасыщенных полиэфиров.
12. Классификация наполнителей.
13. Сравнительная характеристика органических и неорганических наполнителей.
14. Сравнительная характеристика дисперсных и волокнистых наполнителей.
15. Требования к идеальному наполнителю.
16. Приведите примеры самых распространенных дисперсных, волокнистых органических и неорганических наполнителей.
17. Назначение сшивающих агентов.
18. Отличие отвердителей от катализаторов отверждения.
19. Приведите пример реакции сшивки с использованием одного из описанных в п. 1.1 реакционно-способных олигомеров.

## 2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИОННО-СПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Все методы получения изделий с использованием реакционно-способных олигомеров можно разделить на две группы. Первая – изготовление изделий из термореактивных пресс-материалов методом прессования и литья под давлением. Вторая – получение так называемых армированных полимерных материалов и изделий из них методами намотки, пултрузии, протяжки, контактного формования и др.

Если в первой группе используют композиции, содержащие дисперсные или короткие волокнистые наполнители, то для второй группы характерно использование волокон любой длины, в т.ч. в виде ткани, холстов, войлоков и т.п.

### 2.1. Получение изделий методом прессования

#### 2.1.1. Роль различных факторов в процессе переработки термореактивных материалов

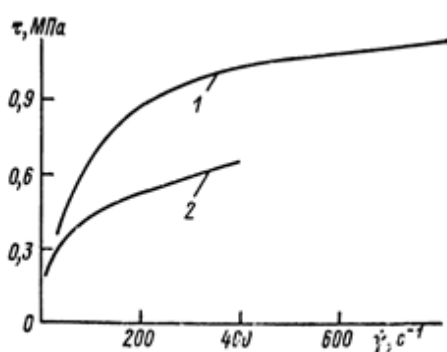


Рис. 2.1. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для пресс-материалов: 1 – пресс-порошок Эб-014-30, 150 °C; 2 – стекловолокно АГ-4В, 140 °C

При нагревании выше 100 – 120 °C пресс-материалы вследствие плавления связующего переходят в вязкотекучее состояние и приобретают способность течь и заполнять формующую полость пресс-формы. По характеру течения пресс-материалы в нагретом состоянии представляют собой неньютоновские, псевдопластичные жидкости, характерные кривые течения которых приведены на рис. 2.1. Если представить реологические зависимости пресс-материалов в логарифмических координатах (рис. 2.2), то они

имеют линейный вид, что указывает на возможность использования для их описания степенного реологического уравнения состояния.

Как видно на рис. 2.1 и 2.2, реологические свойства реактопластов описываются такими же зависимостями, которые характерны для расплавов термопластичных полимеров и для них характерна аномалия вязкости.

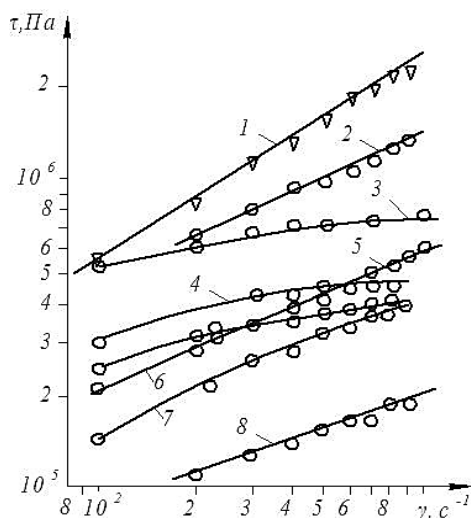


Рис. 2.2. Реологические кривые течения пресс-материалов: 1 – ДСВ, 150 °С; 2 – АГ-4С, 150 °С; 3 – Э10-342-63, 170 °С; 4 – К-18-2Д, 30 °С; 5 – Сл 3-342-02, 150 °С; 6 – К-114-35, 170 °С; 7 – 33-340-65, 170 °С; 8 – К-18-2, 170 °С

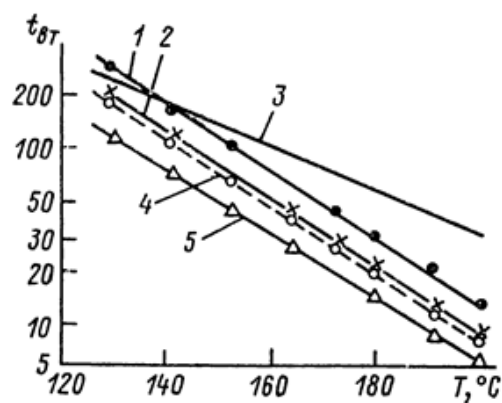


Рис 2.3. Зависимость времени вязкотекучего состояния от температуры для различных пресс-материалов: 1 – 03-010-02; 2 – 01-040-02; 3 – Э2-330-02; 4 – К-18-2; 5 – ЭЭ-340-С5

Наиболее сильно изменяется вязкость в зависимости от скорости сдвига у пресс-материалов, содержащих порошкообразный органический наполнитель (прямые 3 – 5 и 8 на рис. 2.2). Кривые течения пресс-материалов, наполненных кварцем (6, 7), имеют более крутой подъем, т.е. они обладают меньшей аномалией вязкости и для них показатель степени увеличивается. Наибольшей вязкостью из всех рассмотренных пресс-материалов обладают АГ-4С и ДСВ, наполненные стекловолокном, (кривые 1, 2). Если подобные материалы перед прессованием подвергаются шприцеванию или фильерированию, стекловолокно частично разрушается и текучесть их повышается.

Для уменьшения давления прессования вязкость пресс-материала необходимо снизить за счет нагревания до более высокой температуры. Однако при увеличении температуры уменьшается время пребывания пресс-материалов в вязкотекучем состоянии. При высокой температуре материал начинает быстро отверждаться и теку-

честь его понижается. Поэтому при изготовлении тонкостенных изделий прессованием материал не успевает полностью заполнить оформляющую полость формы, и они получаются недоформованными.

Кроме того, снижается качество изделий, ухудшается их внешний вид и увеличивается водопоглощение. Формование изделия происходит в результате растекания пресс-материала по формующей полости, а при литьевом прессовании и литье под давлением дополнительно возникает течение в литниковых каналах. Таким образом, давление, которое необходимо для заполнения формы расплавом, зависит от вязкости пресс-материала, а также от размеров изделия и литников. Поэтому, температуру нагревания материала следует выбирать с учетом давления прессования, а также длительности нахождения в вязкотекучем состоянии. Зависимость времени пребывания материала в вязкотекучем состоянии  $t_{\text{вт}}$  от температуры является экспоненциальной (рис. 1.3) и может быть описана уравнением

$$t_{\text{вт}} = Ae^{U/RT}, \quad (2.1)$$

где  $A$ ,  $U$  – постоянные уравнения;  $T$  – температура,  $K$ .

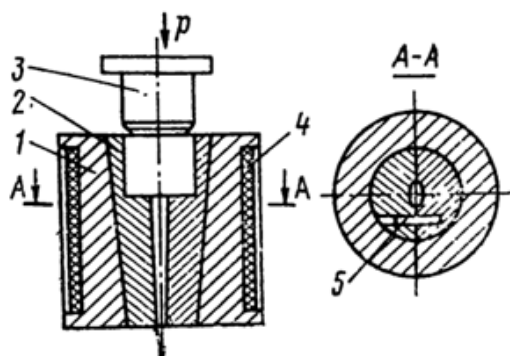


Рис. 2.4. Пресс-форма для измерения текучести по Рашигу: 1 – обойма; 2 – вкладыш; 3 – пуансон; 4 – нагреватель; 5 – штифты

Для практического определения вязкотекучих свойств термореактивных композиций используют методы Канавца или Рашига.

Текучесть термореактивных пресс-материалов по методу Рашига определяется на съемной пресс-форме, размеры которой и параметры прессования должны соответствовать стандартным условиям.

Пресс-форма состоит из обоймы 1 (рис. 2.4), в которую вставляют два вкладыша 2, соединяемых штифтами 5, образующих загрузочную камеру и измерительный канал.

Давление в камере создается пуансоном 3. Корпус (обойма) пресс-формы обогревается электронагревателями 4. Измерительный канал имеет овальное сечение (сечение А-А), размеры которого уменьшаются по ходу движения нагретого пресс-материала.

Для определения текучести навеску материала в виде порошка или таблетки помещают в загрузочную камеру пресс-формы, которую предварительно нагревают до температуры испытания. Затем на 20 с опускают пуансон, в камере создается удельное давление  $30 \pm 2,5$  МПа. Время выдержки пресс-материала под давлением составляет 180 с. В течение этого времени пресс-материал, находящийся в вязкотекучем состоянии, течет по измерительному каналу, заполняя его на соответствующую длину. После окончания выдержки снимают давление, разбирают пресс-форму и отделяют вкладыши 2 друг от друга. За текучесть по Рашигу принимают величину, равную длине отпрессованного стержня от основания загрузочной камеры до его плотной части (в миллиметрах).

Текучесть, найденная по методу Рашига, является относительной величиной, поскольку ее нельзя пересчитать в известные реологические характеристики. При этом значение текучести (длина отпрессованного стержня) зависит от скорости отверждения пресс-материала. Так, если материал обладает хорошей текучестью (малой вязкостью), но способен быстро отверждаться и переходить в твердое и неплавкое состояние, то длина отпрессованного стержня будет небольшой. Это объясняется тем, что материал течет очень малое время, т.е. отверждается раньше, чем заканчивается время испытания (время течения). И наоборот, если пресс-материал обладает большой вязкостью, но малой скоростью отверждения, то текучесть, по Рашигу, у него может оказаться высокой, так как он течет на протяжении всего времени выдержки (180 с).

Несмотря на отмеченные недостатки метода, текучесть, по Рашигу, можно использовать для прогнозирования возможности переработки отдельных марок материалов литьевым или компрессионным прессованием. Например, литьевым прессованием обычно перерабатывают пресс-материалы с текучестью, по Рашигу, 90 – 180 мм, а компрессионным прессованием – 30 – 120 мм.

По типу пластометра Канавца в настоящее время серийно выпускается прибор типа ППР-1, испытания на котором проводятся в соответствии с нормативами. С помощью этого прибора можно определить напряжение сдвига материала в вязкотекучем состоянии; продолжительность пребывания его в вязкотекучем состоянии; время отверждения, а также зависимость данных характеристик от температуры и скорости сдвига.

Пластометр (рис. 2.5) состоит из корпуса 1, который закреплен на подшипниках в станине прибора. Внутри корпуса 1 вставляются два вкладыша 2, образующие разъемную цилиндрическую матрицу пресс-формы, т.е. наружный цилиндр вискозиметра. Внутренним цилиндром ротационного вискозиметра является рифленный штырь 3, который соединен через систему тяг с силоизмерительным рычагом 8. Необходимый диапазон измерения создается грузом 9, а крутящий момент, возникающий в измерительном канале, записывается на барабане и регистрируется по шкале измерительного прибора 7. Давление в измерительной камере создается пуансоном 5, который соединяется с нагружающим устройством. Корпус 1 имеет привод 6 и может вращаться вокруг своей оси с заданной угловой скоростью  $\omega$ .

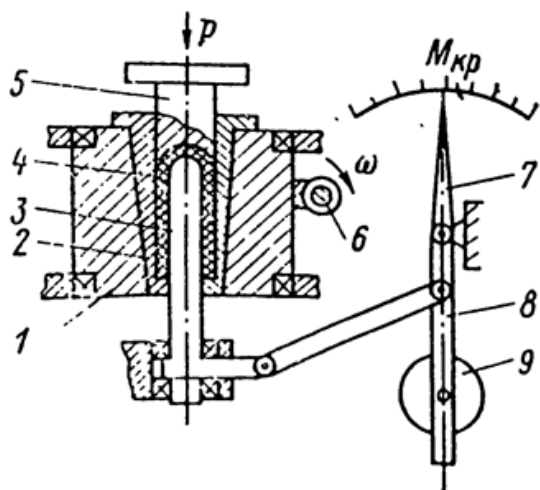


Рис. 2.5. Схема пластометра: 1 – корпус матрицы; 2 – вкладыш; 3 – штырь; 4 – исследуемый материал; 5 – пуансон; 6 – привод; 7 – измерительный прибор; 8 – рычаг; 9 – грузы

Измерение проводят следующим образом. В собранную из двух вкладышей камеру матрицы, предварительно нагретой до заданной температуры, помещают пресс-материал 4 и опускают пуансон 5, после чего создают необходимое удельное давление ( $30+5$  МПа), а затем включают привод вращения корпуса 7. Пресс-материал, находясь в вязкотекучем состоянии между вращающимся и неподвижным цилиндрами, подвергается сдвиговому течению.

Возникающие на стенках неподвижного цилиндра напряжения сдвига стремятся повернуть штырь 3, в результате создается крутящий момент  $M_{кр}$ , регистрируемый измерительным устройством 7. При этом напряжение сдвига пропорционально крутящему моменту и может быть найдено по уравнению (2.2), в зависимости от радиуса матрицы.

$$\tau_{R_1} = \frac{M_{кр}}{2\pi R_1^2 l}, \quad (2.2)$$

где  $M_{кр}$  – крутящий момент, возникающий при вращении цилиндра;  $l$  – длина цилиндра;  $R_1$  – радиус внутреннего цилиндра.

Напряжение сдвига зависит от свойств материала, температуры и скорости сдвига, которая создается за счет угловой скорости вращения корпуса.

На шкале прибора регистрируется изменение напряжения сдвига во времени (рис. 2.6), обусловленное процессом отверждения, т.е. фактически записывается кривая кинетики отверждения связующего во времени. На диаграмме можно выделить два участка. Участок кривой  $ob$  соответствует текучему состоянию материала, когда напряжение сдвига почти не меняется. Отрезок времени, соответствующий участку кривой  $ob$ , обычно называют продолжительностью вязкотекучего состояния. В течение времени, соответствующему участку кривой  $bc$ , происходит химическая реакция отверждения. При этом угол наклона кривой характеризует скорость перехода материала в неплавкое и нерастворимое состояние.

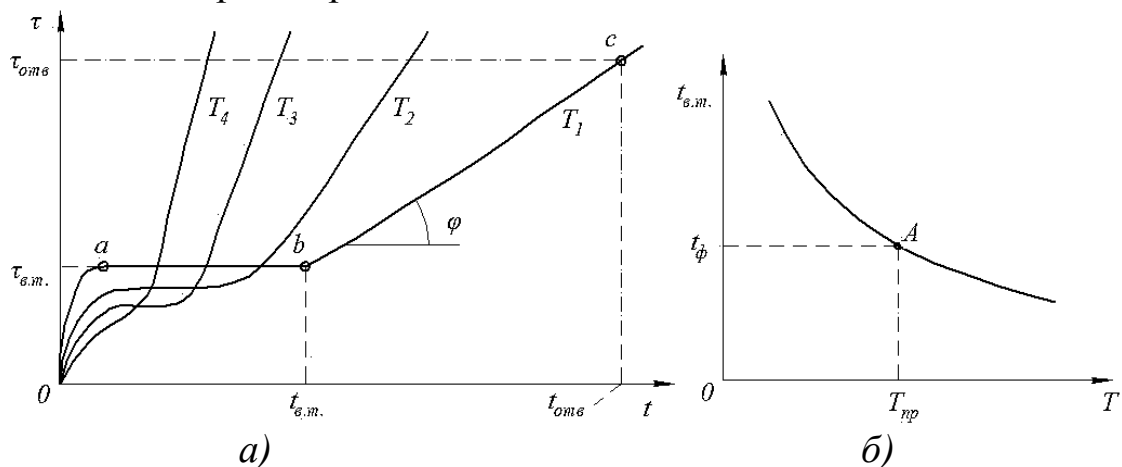


Рис. 2.6. Зависимость напряжения сдвига от времени пребывания пресс-материала в пластометре при различных температурах  $T_1 < T_4$ , (а) и продолжительности вязкотекучего состояния от температуры (б)

Время отверждения пресс-материала в пластометре  $t_{отв}$  соответствует участку кривой  $oc$ , т.е. равно времени от начала нагревания до достижения определенного значения напряжения сдвига  $\tau_{отв}$ . Это напряжение для фенопластов должно составлять 5,88 МПа, а для аминопластов – 3,92 МПа. По значению времени отверждения рассчитывается время выдержки при прессовании изделий. Если спроектировать точку  $b$  на ось ординат, то можно определить напряжение сдвига  $\tau_{вт}$ , соответствующее вязкотекучему состоянию материала при данной температуре и частоте вращения ротора (скорости сдвига). Полученное значение напряжения сдвига можно использовать для расчета литниковых каналов пресс-формы или определения эффективной вяз-

кости. С повышением температуры напряжение сдвига в области вязкотекучего состояния материала уменьшается, так как понижается вязкость пресс-материала, в нем раньше начинается процесс отверждения и происходит он с более высокой скоростью, (см. рис. 2.6). Таким образом, изменяя температуру испытаний, можно проследить изменение скорости отверждения и продолжительности вязкотекучего состояния  $t_{\text{вт}}$  и предугадать поведение пресс-материала при прессовании.

Зависимость  $t_{\text{вт}}$  от температуры используется для нахождения максимальной температуры предварительного нагрева пресс-материала перед прессованием. При нагревании материалов до высоких температур необходимо быстро загрузить материал в пресс-форму и сомкнуть ее, чтобы не произошло преждевременное отверждение. Суммарное время загрузки и смыкания (время формования  $t_{\text{ф}}$ ) должно быть не больше продолжительности вязкотекучего состояния  $t_{\text{вт}}$ .

Определив время нахождения материала в вязкотекучем состоянии при различных температурах, можно построить зависимость изменения  $t_{\text{вт}}$  от температуры. Если отложим на оси ординат (рис. 2.6, б) время формования  $t_{\text{ф}}$ , то на оси абсцисс можем определить максимально допустимую температуру предварительного нагрева  $T_{\text{пр}}$ . На пластометре можно также получить данные для расчета реологической кривой течения  $\tau = \varphi(\gamma)$ . Для этого находят напряжение сдвига материала в вязкотекучем состоянии при различных скоростях сдвига (угловой скорости матрицы  $\omega$ ).

Недостатком данного метода является то, что отверждение пресс-материалов происходит при деформировании, и под действием напряжений сдвига могут частично разрушаться возникающие пространственные межмолекулярные связи.

Такое воздействие может изменить кинетику химической реакции и увеличить время отверждения. При отверждении в пресс-форме сдвиг слоев отсутствует. Таким образом, при исследовании термореактивных материалов на пластометре не обеспечивается полное моделирование процесса прессования. Для устранения этого недостатка измерения на пластометре можно проводить при периодическом включении вращения ротора на непродолжительное время. В целом исследование пресс-материалов на пластометре является комплексным методом, так как позволяет достаточно быстро определить несколько технологических показателей.

Другим важным фактором является *давление прессования*. Давление в формующей полости достигает максимального значения  $P_{\phi}$  в конце формования изделия. Максимально возможное давление определяется усилием гидравлического пресса с учетом площади изделия или загрузочной камеры. Необходимое давление прессования зависит от вида изделия, материала и метода прессования и приводится в справочной литературе.

Чем больше давление, создаваемое в пресс-форме, тем выше плотность изделий (рис. 2.7). Аналогичная зависимость от давления наблюдается и для прочности (рис. 2.8).

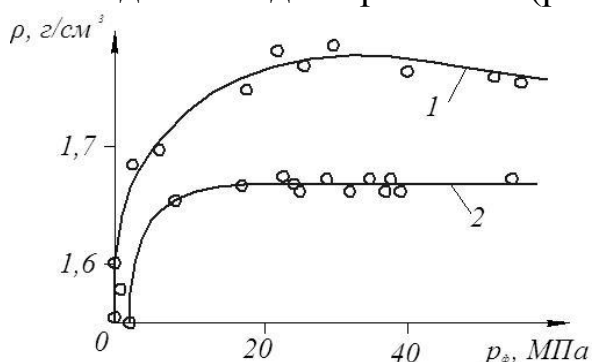


Рис. 2.7. Зависимость плотности изделия от давления в форме для различных пресс-материалов: 1 — Вх4-080-34; 2 — АГ-4

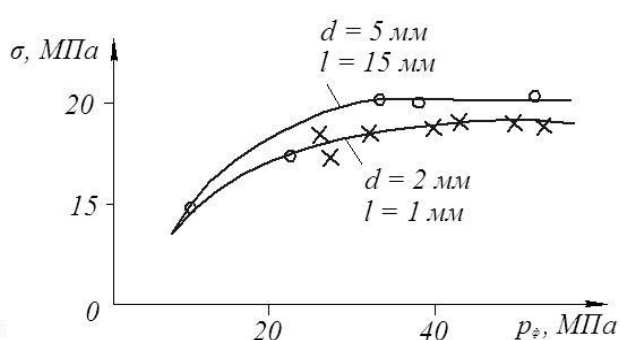


Рис. 2.8. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от давления в форме для материала Вх4-080-34 при различных диаметре  $d$  и длине  $l$  литника

Следует заметить, что плотность и прочность достигают максимальных значений в форме при давлении 20 – 35 МПа. Однако требуемое давление зависит от конфигурации изделий и текучести пресс-материала. Чем меньше толщина стенки изделия и больше его габариты, тем выше должно быть давление. Наиболее высокие давления обычно создают при изготовлении изделий из стекловолокнистых материалов или пресс-материалов на основе кремнийорганических смол, наполненных асбестовым волокном.

Под действием температуры в связующем пресс-материала начинается химическая реакция отверждения. По мере увеличения числа пространственных химических связей вязкость материала возрастает.

Считают, что на начальной стадии отверждения реакции протекают не в направлении общего роста молекулярной массы олигомера

(связующего), а в направлении сужения его молекулярно-массового распределения за счет увеличения молекулярной массы у более подвижных низкомолекулярных фракций. В этот период вязкость композиции в большей степени определяется сцеплением частиц наполнителя, образующих каркасные структуры, чем вязкостью связующего. После образования сшитой структуры пресс-материалы теряют способность к вязкому течению.

При нагревании вследствие протекающей реакции выделяются побочные продукты – вода и другие легколетучие продукты.

Скорость протекания реакции сшивания очень сильно изменяется во времени. При этом максимум скорости как по ее значению, так и по времени зависит от температуры. Чем выше температура, тем больше скорость отверждения и раньше начинается реакция.

Степень отверждения  $C$  связана с константой скорости реакции поликонденсации уравнением

$$\frac{dC}{dt} = K(T)(1 - C)^m, \quad (2.3)$$

где  $K(T)$  – зависящая от температуры константа скорости реакции;  $m$  – порядок реакции,  $m \sim 1,42$ .

Общее время отверждения  $t_{\text{отв}}$  очень сильно зависит от температуры материала (рис. 2.9) и описывается следующим уравнением:

$$t_{\text{отв}} = Be^{-\beta T}, \quad (2.4)$$

где  $B, \beta$  – постоянные;  $T$  – температура,  $K$ .

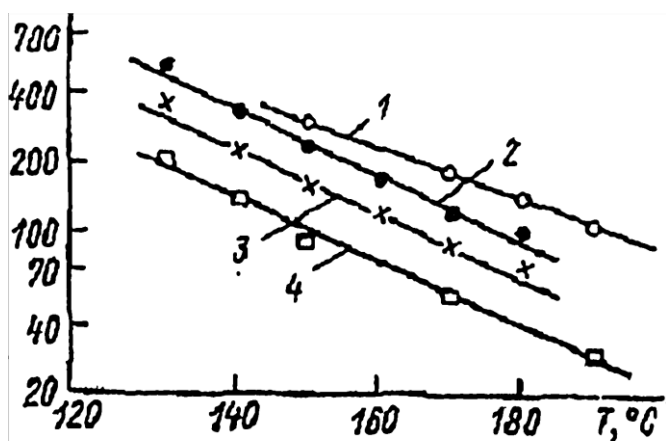


Рис. 2.9. Зависимость времени отверждения от температуры для различных пресс-материалов: 1 – Э2-330-02; 2 – 03-010-02; 3 – 01-040-02; 4 – K-18-2

На скорость реакции отверждения влияет также давление. При увеличении давления вначале скорость возрастает, а затем при достижении значения 80 МПа и более реакция замедляется. Скорость отверждения зависит также от содержания воды и легколетучих соединений. Чем выше содержание воды (влажность композиции), тем медленнее протекает реакция. Поэтому влажный материал

перед прессованием подвергают сушке. Вода выделяется также при реакции поликонденсации, поэтому в процессе прессования проводят периодическое удаление воды (подпрессовку).

Давление, создаваемое в процессе отверждения, влияет на качество изделий. При очень низком давлении изделия получаются рыхлыми с плохими физико-механическими характеристиками. Поэтому после придания материалу необходимой конфигурации (во время выдержки при отверждении) давление полностью не снимают, а поддерживают в пределах 7 – 8 МПа. Давление предотвращает раскрытие пресс-формы от действия паров воды, оно также способствует более полному протеканию реакции сшивания. Реакция поликонденсации сопровождается выделением теплоты в среднем согласно экспериментальному определению 40 – 48 кДж/кг.

Из всех рассмотренных параметров наиболее сильное влияние на процесс поликонденсации оказывает температура. В зависимости от температуры изменяются вязкость, время вязкотекучего состояния связующего, скорость отверждения. Кроме того, температура наряду с другими факторами (содержанием влаги, температурой предварительного нагревания, свойствами связующего, размерами изделия) существенно влияет на прочность изделий.

При прессовании влажных материалов или при отсутствии предварительного нагревания поверхностные слои полимера с повышением температуры пресс-формы быстро отверждаются, поэтому на изделии могут появиться трещины и прочность его снижается. Наоборот, при интенсивном предварительном нагревании с повышением температуры пресс-формы процесс отверждения ускоряется без ухудшения свойств изделий. Это обусловлено тем, что предварительно нагретый материал отверждается равномерно по всему объему. При низких температурах реакция протекает медленно и качество изделий снижается: в результате длительного выделения воды изделия получаются немонолитными (рыхлыми).

При прессовании изделий из материалов на основе ненасыщенных полиэфиров и эпоксидных смол реакция отверждения протекает без выделения побочных продуктов (воды, легколетучих веществ), поэтому подпрессовка не требуется. Одновременно уменьшается усадка изделий, они получаются более монолитными и с более высокой точностью размеров.

### 2.1.2. Компрессионное прессование

При компрессионном прессовании предварительно подогретый материал загружается непосредственно в формующую полость пресс-формы, нагретой до высокой температуры, после чего проводится смыкание пресс-формы, выдержка материала под давлением и отверждение связующего.

Технологический процесс состоит из следующих операций: 1) подготовка материала к переработке; 2) предварительное нагревание материала; 3) загрузка материала; 4) смыкание пресс-формы; 5) подпрессовка; 6) выдержка под давлением и отверждение; 7) размыкание пресс-формы; 8) извлечение изделия; 9) очистка пресс-формы; 10) установка арматуры.

*Подготовка материала к переработке. Дозировка.* Существует несколько способов дозирования пресс-порошков: объемный, массовый и штучный. В первом случае необходимое для запрессовки количество материала отбирается с помощью сосуда (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 пре-

имуществом 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 к 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 таблетмашин 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.

Таблетирование – процесс холодного прессования, при котором пресс-материал (пресс-порошок) загружается в матрицу и сдавливается пуансонами, один из которых может быть неподвижным (рис. 2.10, а).

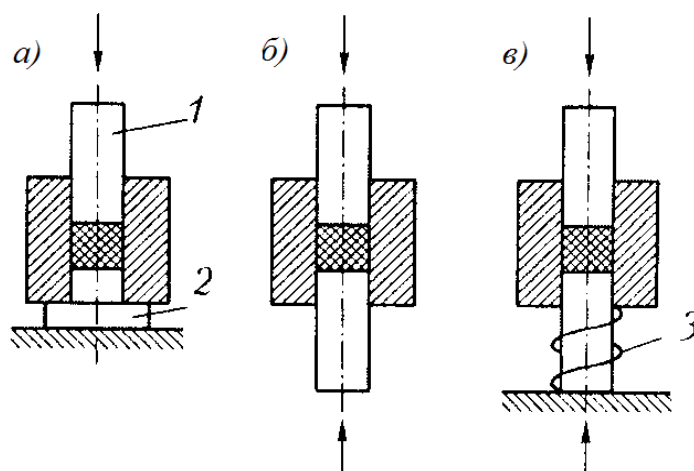


Рис. 2.10. Схемы таблетирования: а – одностороннее; б – двухстороннее; в – с «плавающей» матрицей; 1 – верхний пуансон; 2 – нижний пуансон; 3 – пружина

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 ротационных таблетмашинах, где в прессовании участвуют два пуансона — верхний и нижний (рис. 2.10, б).

Для облегчения процесса таблетирования в пресс-порошки вводят небольшие количества смазок (стеараты).

Трудно таблетироваться материалы с волокнистыми наполнителями, поэтому иногда применяют гидравлические прессы, на которых материал уплотняется жгутированием, однако такой прием малопродуктивен.

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, т. е. 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 разогрев.

Темп нагрева в поле ТВЧ зависит от диэлектрических характеристик пресс-материала и прежде всего от значения тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg}\delta$  и в меньшей степени от его диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ . Длительность предварительного ТВЧ-нагрева  $\tau_{\text{пн}}$  пресс-материала можно определить по сравнению с известными из соотношения

$$\tau_{\text{пн}} = \tau_{\text{пн}}^* \cdot \frac{\operatorname{tg}\delta^*(\epsilon')^*}{\operatorname{tg}\delta \cdot \epsilon'}, \quad (2.5)$$

где символом \* обозначены значения параметров для известного материала, длительность предварительного нагрева которого  $\tau_{\text{пн}}^*$  установлена; символы, не имеющие этого значка, – параметры оцениваемого пресс-материала.

Целый ряд материалов, особенно на основе кремнийорганических связующих, отличающихся высокими диэлектрическими свойствами, а также полиолефины, фторопласты и другие не удастся 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. 2.1).

Таблица 2.1

## Режим нагрева таблетированных реактопластов и генераторов ТВЧ

| Марка 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 – 120 °С. Изделия технического назначения, как правило, производятся с металлической арматурой, которая служит для местного упрочнения изделий, упрощения сборки, 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 формирующее 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 (таких, 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.

Процесс прессования характеризуется тремя основными показателями – температурой, давлением 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 габаритных размеров 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, т.е. 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 позволяют значительно снизить удельное давление прессования (до 40 – 70 %).

Важнейшее значение при выборе давления прессования имеют 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 габаритных размеров изделия и уменьшении толщины стенок.

Большое влияние на величину удельного давления оказывают тип пресс-формы и ее конструкция – величина зазоров, количество гнезд, а также степень ее износа.

Прессование при недостаточном давлении ведет к появлению недопрессовок, увеличению грата, ухудшению внешнего вида и другим видам брака.

*Загрузка материала и смыкание пресс-формы.* Материал в матрицу пресс-формы загружается с помощью приспособлений и механизмов, а также вручную. На прессах-автоматах и линиях непрерывного прессования загрузка таблеток осуществляется автоматически непосредственно из высокочастотной установки. Таблетированные пресс-материалы дозируются по числу таблеток. Для порошкообразных материалов применяется весовое или объемное дозирование, для нетаблетированных волокнистых материалов – весовое. Если пресс-форма многогнездная с несколькими загрузочными камерами, то в каждую из них загружается заданное число таблеток пресс-материала, в некоторых случаях с определенной укладкой таблеток. Например, при прессовании изделий из стекловолокнита (АГ – 4С) ленты укладываются с определенным расположением стекловолокна, обеспечивающим прочность деталей в нужном направлении.

Смыкание пресс-формы и процесс формообразования изделия осуществляются в результате опускания пуансона, закрепленного на подвижной плите пресса, и создания необходимого давления. Давлением прессования называют эффективное усилие пресса, приходящееся на единицу площади прессования. Давление прессования выбирают исходя из текучести пресс-материала, конфигурации изделия, а также температуры прессования. Чем больше текучесть, тем меньшее требуется давление. Обычно компрессионное прессование проводят при удельном давлении 25 – 40 МПа. При изготовлении тонкостенных изделий или изделий сложной конфигурации, а также при прессовании волокнистых пресс-материалов требуется большее давление (40 – 50 МПа).

При смыкании пресс-формы происходят дополнительное нагревание материала от стенок формы и переход его в вязкотекучее состояние. Вследствие создания давления материал течет в формирующей полости, приобретает конфигурацию изделия и уплотняется.

*Подпрессовка, выдержка при отверждении.* Подпрессовки проводятся через некоторое время после смыкания пресс-формы. Когда пресс-материал нагреется, начинается процесс поликонденсации, сопровождающийся выделением воды и легколетучих соединений (по-

бочных продуктов), кроме того, испаряется влага, находившаяся в пресс-материале. Для удаления образовавшихся паров пресс-форму размыкают на непродолжительное время. Если пресс-материал был предварительно нагрет до высокой температуры, то подпрессовку проводят сразу же после смыкания пресс-формы, так как процесс отверждения протекает весьма интенсивно. Если изделие имеет большую толщину, а материал предварительно нагревался до невысокой температуры, подпрессовку делают после смыкания пресс-формы через некоторое время (30 – 60 с), после того как материал прогреется. При прессовании очень влажных материалов делают несколько подпрессовок. Число подпрессовок можно сократить, применяя большее предварительное нагревание. При прессовании изделий из материалов на основе полиэфиров или эпоксидных смол подпрессовка не требуется.

После смыкания пресс-формы производится выдержка, при этом вновь создается избыточное давление, за счет высокой температуры происходит реакция отверждения и пресс-материал переходит в неплавкое и нерастворимое состояние, т.е. изделие становится твердым. В отличие от прессования термопластичных полимеров в данном случае изделия после отверждения извлекаются из пресс-формы без охлаждения, так как полимер необратимо переходит в неплавкое и нерастворимое состояние. При этом обеспечиваются достаточная жесткость и прочность изделия.

При отверждении изделий поддерживают определенный технологический режим (давление и температуру). Давление при отверждении может быть снижено до 8 – 9 МПа, поскольку оно необходимо в основном для исключения раскрытия пресс-формы под действием паров воды и легколетучих соединений. Практически давление при отверждении на прессах поддерживают таким же, как и в момент смыкания пресс-формы (25 – 40 МПа). Однако это обусловлено лишь конструкцией гидропресса и не связано с требованиями технологии.

Температуру прессования обычно выбирают по справочным данным (табл. 2.2) или определяют экспериментально. Время выдержки устанавливают с учетом толщины и температуры формы: чем

выше температура, тем короче выдержка. Однако при очень высокой температуре происходит слишком быстрое отверждение поверхностных слоев изделия и вода, находящаяся внутри изделия, через отвержденный слой удалиться не может. При раскрытии пресс-формы под действием паров воды возможен разрыв поверхностных слоев и появление на изделии вздутий или трещин. При загрузке материала, нагретого до более высокой температуры, температуру пресс-формы можно повысить.

*Размыкание и очистка пресс-форм.* Размыкание стационарных пресс-форм, т.е. пресс-форм, закрепленных на нижней или верхней плите пресса, проводится за счет движения подвижной плиты пресса. Съёмные пресс-формы разбирают на рабочем столе с помощью специальных разъёмщиков. Размыкающие штанги имеют уступы, которые при нажатии действуют на плиты пресс-формы и разъединяют их. При размыкании стационарных и съёмных пресс-форм изделие, как правило, остается в матрице, оттуда его легко извлечь выталкивателями. При изготовлении изделий сложной конфигурации пресс-формы могут размыкаться по нескольким горизонтальным или вертикальным плоскостям разъема.

Отпрессованные изделия извлекаются из стационарных пресс-форм с помощью выталкивателей, соединенных со штоком нижнего гидроцилиндра пресса, а из съёмных пресс-форм – вручную с применением приспособлений.

Для очистки пресс-формы обдувают сжатым воздухом. Если наплывы пресс-материала струей сжатого воздуха не очищаются, то применяют скребки, изготовленные из мягкой стали или латуни.

Стационарные пресс-формы не требуют специальной сборки, но в них иногда после очистки вставляют формирующие вставки, арматуру или вкладыши. Съёмные пресс-формы собирают на рабочем столе с использованием гидроразъёмника. Технологический режим прессования (температуру предварительного нагревания, удельное давление, температуру пресс-формы) выбирают в соответствии с данными табл. 2.2 и уточняют экспериментально.

Таблица 2.2

Технологические режимы прямого и литьевого  
прессования пресс-материалов

| Марка<br>пресс-<br>материала | Температура<br>предвари-<br>тельного<br>нагрева, °C | Температура прессования, °C |                   |                              | Удельное<br>давление, МПа  |                 |
|------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------|
|                              |                                                     | Без по-<br>догрева          | С подо-<br>гревом | Литьевое<br>прессо-<br>вание | Прямое<br>прессо-<br>вание | Пресс-<br>литье |
| 01-040-02,<br>03-010-02      | 130 – 170                                           | 155±5                       | 185±5             | 185±5                        | 25 – 35                    | 40 – 80         |
| Э2-330-02                    | 80 – 100                                            | 155±5                       | 160±5             | 160±10                       | 25 – 35                    | 40 – 90         |
| У4-080-02                    | 120 – 130                                           | 150±5                       | 175±5             | –                            | 25 – 35                    | 50 – 80         |
| Вх4-080-34                   | 140 – 150                                           | 160±5                       | 175±5             | –                            | 30 – 40                    | 50 – 80         |
| Сп1-342-02                   | 150 – 160                                           | 155±5                       | 185±5             | 160±10                       | 25 – 35                    | 60 – 80         |
| 04-010-12                    | –                                                   | –                           | 180±5             | –                            | 25 – 35                    | –               |
| Сп3-342-02                   | 150                                                 | 165±5                       | 185±5             | 180±5                        | 25 – 35                    | 50 – 80         |
| Э3-340-65                    | 130 – 140                                           | 155±5                       | 180±10            | 180±10                       | 30 – 40                    | 50 – 100        |
| Э3-340-61                    | 130 – 140                                           | 175±5                       | 185±5             | –                            | 40 – 50                    | –               |
| К-114-35                     | 165                                                 | 185                         | 170±5             | –                            | 25 – 35                    | 60 – 80         |
| В-4-70                       | 150 – 160                                           | 165±5                       | 165±5             | 165±5                        | 30 – 40                    | 50 – 80         |
| К-123-45<br>(ОФПМ-296)       | –                                                   | 185±5                       | –                 | –                            | 25 – 35                    | 45 – 55         |
| Э6-014-30                    | 150 – 160                                           | –                           | 160±10            | 160±5                        | 25 – 35                    | 80 – 100        |
| К214-52                      | –                                                   | 165±5                       | –                 | –                            | 35 – 75                    | –               |
| Вх1-090-34                   | 150 – 160                                           | 155±5                       | 165±5             | 165±5                        | 30 – 50                    | 50 – 80         |
| Вх5-010-43                   | 130 – 140                                           | –                           | 170±10            | –                            | 25 – 35                    | –               |
| Ж1-010-60                    | 150 – 160                                           | 155±5                       | 155±5             | 155±5                        | 25 – 35                    | 50 – 100        |
| Ж2-040-60,<br>Ж2-010-60      | 150 – 160                                           | 155±5                       | 155±5             | 165±5                        | 25 – 35                    | 50 – 80         |
| Э9-342-73,<br>Э10-342-63     | 150 – 160                                           | 165±5                       | 165±5             | 165±5                        | 25 – 35                    | 50 – 80         |
| У1-301-07,<br>У2-301-07      | –                                                   | 150±5                       | 150±5             | 150±5                        | –                          | –               |
| У5-301-41                    | 110 – 120                                           | 170±5                       | 175±5             | 180±5                        | 40 – 50                    | 75 – 100        |
| Ф6-337-67                    | –                                                   | 155±5                       | 160±5             | 175±5                        | 40 – 50                    | 75 – 100        |

Окончание табл. 2.2

| Марка пресс-материала | Температура предварительного нагревания, °С | Температура прессования, °С |              |                      | Удельное давление, МПа |             |
|-----------------------|---------------------------------------------|-----------------------------|--------------|----------------------|------------------------|-------------|
|                       |                                             | Без подогрева               | С подогревом | Литьевое прессование | Прямое прессование     | Пресс-литье |
| Текстолит-крошка      | 100 – 110                                   | 150±5                       | 155±5        | –                    | 40 – 50                | –           |
| КФ-3, КФ-3Г           | 110 – 130                                   | 175±5                       | 180±5        | 180±5                | 40 – 50                | 75 – 100    |
| Аминопласт            | 90 – 100                                    | 155±5                       | 160±5        | 160±5                | 25 – 35                | 50 – 80     |
| К-78-51, К-77-51      | 105                                         | 165±5                       | 175±5        | –                    | 30 – 35                | 50 – 80     |
| КМК-9                 | –                                           | 165±5                       | –            | –                    | 30 – 35                | –           |
| КМК-218А, КМК-218Б    | 100 – 110                                   | 155±5                       | 155±5        | –                    | 28 – 32                | –           |
| КМК-218Л              | 10 – 110                                    | 150±5                       | 160±5        | 160±5                | 30 – 40                | 60 – 110    |
| КМС-9                 | –                                           | 165±5                       | –            | –                    | 30                     | –           |
| КВЧ-9                 | 120 – 125                                   | –                           | 145±5        | –                    | 25 – 35                | –           |
| КФ-10                 | 150                                         | –                           | 145±5        | 150±5                | 30                     | 50-70       |
| ПК-9А, ПК-95          | –                                           | 140±5                       | –            | –                    | 45 – 55                | –           |
| АГ-4В, АГ-4С          | 120 – 130                                   | 145±5                       | 145±5        | 150±5                | 30 – 40                | 70 – 120    |
| ВПМ-1                 | –                                           | 160±10                      | 170±10       | 170±10               | 40 – 50                | 75 – 80     |
| ВПМ-3, ВПМ-3П         | 160                                         | –                           | 185±10       | 190±10               | 30 – 40                | 10 – 120    |

*Особенности прессования в пресс-формах различной конструкции.* Компрессионное прессование проводится в пресс-формах открытого, полузакрытого и закрытого типов.

Открытые пресс-формы (рис. 2.11, а) применяют для изготовления изделий коробчатого типа несложной конфигурации. Так как торец изделия совпадает с плоскостью разъема, в пресс-формах вследствие вытекания избытка материала по плоскости разъема невозможно создать высокое давление. Пуансон крепится к верхней подвижной плите пресса. При поднятом пуансоне 1 в оформляющую полость матрицы 3 загружается пресс-материал, пуансон опускается и проис-

ходит оформление изделия, а затем выдержка при отверждении. Матрица закреплена на нижней неподвижной плите пресса, поэтому при подъеме пуансона во время подпрессовок и размыкания пресс-формы она остается на месте. После окончания выдержки под давлением пуансон поднимается, и изделие выталкивается выталкивателем 4, соединенным со штоком нижнего гидроцилиндра.

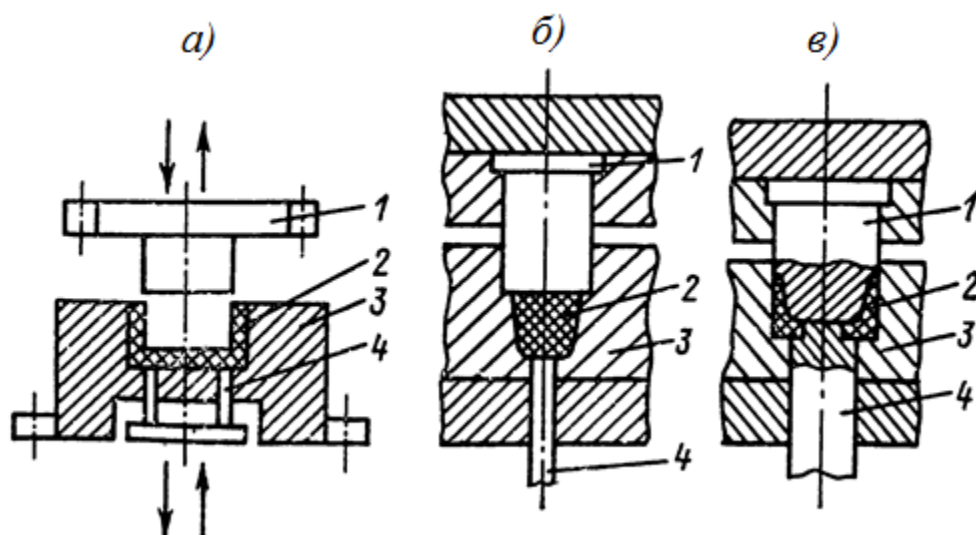


Рис. 2.11. Открытые (а), полузакрытые (б) и закрытые (в) пресс-формы для компрессионного прессования

В полузакрытых пресс-формах (рис. 2.11, б) площадь загрузочной камеры несколько больше, чем площадь изделия в плоскости разъема, поэтому пуансон при смыкании упирается на отжимную кромку. Избыток пресс-материала выдавливается в загрузочную камеру, а так как пуансон плотно прижимается к отжимной кромке матрицы, то в оформляющей полости сохраняется высокое давление, облой получается тонким и размеры изделия по высоте изменяются в узких пределах. Облоем называют тонкие заусенцы на деталях, образующиеся в плоскостях разъема пресс-формы вследствие вытекания пресс-материала. Применяются полузакрытые пресс-формы при изготовлении малогабаритных изделий в многогнездных пресс-формах или изделий, имеющих сложную геометрическую форму в плоскости разъема.

В закрытых пресс-формах размеры пуансона соответствуют размерам и конфигурации изделия в плоскости разъема, поэтому

опускание пуансона ограничивается самим пресс-материалом, т.е. он воспринимает все усилие прессования (рис. 2.11, в). При прессовании в закрытых пресс-формах высота изделия зависит от навески пресс-материала. Если навеска больше нормы, увеличивается высота изделия. Применяется прессование в закрытых пресс-формах в основном для изготовления крупногабаритных изделий, имеющих правильную геометрическую форму в плоскости разъема и не требующих высокой точности размеров по высоте (втулок, коробок и т. д.). Изделия, имеющие в плоскости разъема сложную форму (эллипс, треугольник и т. д.) или малые габариты, изготавливаются, как правило, в полузакрытых многогнездных пресс-формах.

В зависимости от вида прессования изменяется форма и направление облоя на изделиях. Так, при прессовании в полузакрытых пресс-формах облой располагается в плоскости разъема, т.е. на боковой поверхности изделия. Изделия, изготовленные в закрытых пресс-формах, имеют облой на торцевой поверхности. Удаление облоя проводится на специальных агрегатах, поэтому при выборе метода формования заранее предусматривают способ удаления облоя и трудоемкость этой операции.

В зависимости от вида пресс-формы меняется усилие прессования  $N_{пр}$ . Усилие прессования в закрытых пресс-формах можно рассчитать по уравнению

$$N_{пр} = P_{\phi} \cdot F_{изд} \cdot n, \quad (2.6)$$

где  $P_{\phi}$  – давление прессования;  $F_{изд}$  – площадь проекции изделия в плоскости разъема формы;  $n$  – число гнезд в пресс-форме.

При прессовании в полузакрытых пресс-формах расчет усилия прессования проводится по уравнению

$$N_{пр} = P_{\phi} \cdot F_{зк} \cdot t, \quad (2.7)$$

где  $F_{зк}$  – площадь загрузочной камеры;  $t$  – число загрузочных камер.

В зависимости от необходимого усилия прессования, удельного давления и технических характеристик пресса рассчитывается манометрическое давление  $P_m$  в гидросистеме пресса:

$$P_m = \frac{P_z \cdot N_{пр}}{N}, \quad (2.8)$$

где  $P_z$  – максимальное давление в гидросистеме пресса;  $N$  – номинальное усилие пресса;  $N_{пр}$  – усилие прессования.

Преимуществом компрессионного прессования является его простота. К недостаткам следует отнести длительность процесса отверждения и возможность коробления изделий, имеющих большую разнотолщинность стенок за счет неравномерного отверждения материала. Компрессионное прессование не может быть применено при изготовлении изделий с тонкой проходной арматурой, так как в момент смыкания формы может произойти её изгиб и изделия получатся бракованными.

### 2.1.3. *Литьевое прессование*

Литьевое прессование отличается от компрессионного тем, что пресс-материал загружается в специальную загрузочную камеру, из которой в оформляющую полость поступает под давлением через литниковые каналы. В отличие от компрессионного прессования загрузка материала проводится после смыкания плит пресс-формы, т.е. в предварительно закрытую оформляющую полость, поэтому уменьшается толщина облоя и точность изделия повышается. При литьевом прессовании также отсутствует операция подпрессовки.

Предварительно подогретый материал в виде таблеток, порошка или волокна помещается в нагретую загрузочную камеру, где дополнительно нагревается и под действием давления, создаваемого пуансоном, выдавливается в оформляющую полость нагретой пресс-формы. Благодаря тому что пресс-материал течет через нагретые литниковые каналы, и вследствие выделения теплоты от вязкого течения, температура пресс-материала повышается. При наличии скорости сдвига в литниковых каналах материал тщательно перемешивается и становится более равномерно прогретым по объему. При поступлении нагретого материала в оформляющую полость, где давление равно атмосферному, происходит интенсивное выделение паров воды и легколетучих соединений, которые удаляются из формы через воздушные каналы или зазоры в плоскостях разъема. После заполнения формирующей полости пресс-формы материал затекает в воздушные кана-

лы, а так как они имеют небольшую глубину, материал в них быстро отверждается, и они перекрываются. В результате создается замкнутый объем и давление в форме повышается до значения, необходимого для уплотнения пресс-материала (давление в загрузочной камере 80 – 120 МПа).

Обычно температуру пресс-формы при литьевом прессовании выбирают несколько выше, чем при компрессионном. Это необходимо для уменьшения вязкости расплава и облегчения заполнения пресс-формы материалом. Более высокая температура пресс-формы и равномерное нагревание ускоряют процесс отверждения, поэтому выдержка под давлением сокращается на 30 – 40 % по сравнению с компрессионным прессованием. Вследствие более полного удаления воды и легколетучих соединений уменьшается пористость изделий и повышается их качество.

При литьевом прессовании точнее соблюдаются размеры изделий. Это обусловлено тем, что заполнение формующей полости пресс-материалом осуществляется после смыкания пресс-формы, поэтому образуется тонкий облой (до 0,1 мм).

Технологический процесс литьевого прессования состоит из та-

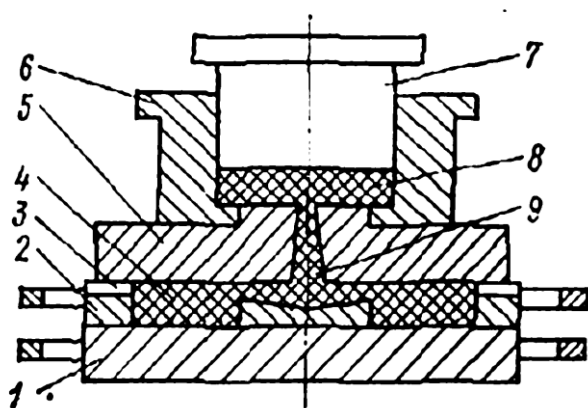


Рис. 2.12. Съемная пресс-форма для литьевого прессования с верхней загрузочной камерой: 1 – нижняя плита; 2 – матрица; 3 – воздушные каналы; 4 – изделие; 5 – верхняя плита; 6 – загрузочная камера; 7 – шток; 8 – пресс-остаток; 9 – литниковые каналы

ких же операций, что и компрессионное прессование, за исключением отсутствия операции подпрессовки, однако последовательность их несколько меняется в зависимости от конструкции пресс-формы. При изготовлении армированных изделий в съемных литьевых пресс-формах с верхней загрузочной камерой (рис. 2.12) процесс прессования осуществляется следующим образом.

Пресс-форму собирают на рабочем столе, устанавливают на плиту пресса, а затем загружают материал в загрузочную камеру 6, в которую затем вставляют шток 7. При опускании верхней плиты пресса в загрузочной камере штоком создается давление, под действием которого пресс-материал через литниковые каналы 9 затекает в оформляющую полость матрицы, где происходит формование изделия. После отверждения пресс-материала верхняя плита пресса поднимается. Пресс-форму с пресса снимают и разбирают с помощью разъемников на рабочем столе прессовщика. Изделия извлекают одновременно с разборкой пресс-формы или выталкивают вручную. Шток из загрузочной камеры выпрессовывается специальным стержнем, после чего проводят очистку пресс-формы и загрузочной камеры от пресс-остатка 8, т.е. от избытка пресс-материала, оставшегося в загрузочной камере. Прессование в подобных съемных пресс-формах – очень трудоемкий и малопроизводительный процесс, так как в период разборки и сборки пресс-формы пресс не загружен. Для повышения производительности пресса в этих случаях используют две одинаковые формы – одна готовится к прессованию, в другой идет процесс прессования.

При литьевом прессовании в пресс-формах с верхней загрузочной камерой (см. рис. 2.12) усилие прессования  $N_{\text{пр}}$  равно

$$N_{\text{пр}} = P_{\text{ф}} S_{\text{зк}}, \quad (2.9)$$

где  $P_{\text{ф}}$  – давление прессования;  $S_{\text{зк}}$  – площадь загрузочной камеры.

В пресс-формах с верхней загрузочной камерой усилие прессования является одновременно усилием смыкания пресс-формы. Для того чтобы от давления материала не произошло ее раскрытие по плоскости разъема, площадь загрузочной камеры  $S_{\text{зк}}$  должна быть больше площади изделий литников.  $S_{\text{зк}}$  можно определить по уравнению

$$S_{\text{зк}} = 1,2(S_{\text{изд}}n + S_{\text{л}}), \quad (2.10)$$

где  $S_{\text{зк}}$ ,  $S_{\text{изд}}$  – проекция площади изделия и литников и плоскости разъема.

Литьевое прессование имеет целый ряд преимуществ перед компрессионным. Ускоряется процесс отверждения, так как в оформляющую полость материал поступает равномерно нагретым до более высокой температуры, полнее удаляются пары воды и легколетучие соединения, поэтому качество изделий повышается. Благодаря более равномерному нагреванию пресс-материала уменьшается коробление, так как отверждение в различных слоях изделий протекает с одинаковой скоростью и остаточные напряжения снижаются, поэтому можно получать изделия с большей разнотолщиной стенок. К недостаткам литьевого прессования следует отнести необходимость применения более высокого давления прессования и усложнение конструкции пресс-форм. Увеличивается также расход пресс-материала, поскольку часть его отверждается в литниковых канатах и загрузочной камере. Применяется литьевое прессование при изготовлении изделий сложной конфигурации, имеющих тонкую проходную арматуру или сквозные отверстия небольшого диаметра.

#### 2.1.4. *Расчёт технологических параметров процесса прессования*

*Выбор пресса.* Выбор пресса выполняется по величине усилия  $N$ , которое рассчитывается по уравнению

$$N = P_{\phi} S n, \quad (2.11)$$

где  $P_{\phi}$  – давление прессования; выбирается из справочника исходя из вида перерабатываемого материала и способа прессования;  $S$  – площадь проекции изделия (загрузочной камеры) на плоскость разъема пресс-формы;  $n$  – число гнезд в пресс-форме.

В табл. 2.3 приводятся справочные данные технологических свойств наиболее широко используемых материалов.

Таблица 2.3

## Технологические свойства реактопластов

| Типы<br>пресс-<br>материалов | Усадка,<br>% | Удельное<br>давление, МПа     |                                         | Способ<br>соб-<br>ность<br>к таб-<br>летиро-<br>ванию<br>и шне-<br>ковой<br>пласти-<br>кации | Темпе-<br>ратура<br>прессо-<br>вания,<br>°С | Выдержка<br>при прессовании<br>и пресс-литье        |                                                     |
|------------------------------|--------------|-------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
|                              |              | Прямо-<br>го прес-<br>сования | Лить-<br>евого<br>прес-<br>сова-<br>ния |                                                                                              |                                             | Без<br>предва-<br>ритель-<br>ного<br>подо-<br>грева | С пред-<br>вари-<br>тель-<br>ным<br>подо-<br>гревом |
| Фенопласты                   |              |                               |                                         |                                                                                              |                                             |                                                     |                                                     |
| Общего<br>назначения         | 0,4 – 0,8    | 15 – 40                       | 15 – 80                                 | Очень<br>хорошая                                                                             | 160 – 210                                   | 0,2 – 0,7                                           | 0,06 – 0,4                                          |
| Электроизо-<br>ляционные     | 0,3 – 0,8    | 14,5 – 40                     | 40 – 90                                 | Хорошая                                                                                      | 160 – 210                                   | 0,3 – 0,9                                           | 0,1 – 0,5                                           |
| Влаго-<br>химстойкие         | 0,3 – 0,9    | 24 – 40                       | 60 – 100                                | Средняя                                                                                      | 160 – 190                                   | 0,7 – 1,5                                           | 0,4 – 1,0                                           |
| Ударо-<br>прочные            | 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                                           |
| Аминопласты                  |              |                               |                                         |                                                                                              |                                             |                                                     |                                                     |
| 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                       | 70 – 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 – 0,80                                          |
| МФЕ                          | 1,0 – 1,2    | 25 – 40                       | –                                       | Плохая                                                                                       | 140 – 170                                   | 0,9 – 1,3                                           | 0,6 – 0,8                                           |
| Стеклопластики               |              |                               |                                         |                                                                                              |                                             |                                                     |                                                     |
| 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                                           |
| ДСВ                          | 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                                           |

В соответствии с нормативами серийно выпускаемые гидропрессы имеют номинальное усилие  $N_{\text{ном}}$  100, 160, 250, 400, 630, 1000, 1600, 2500, 4000 и 6300 кН, но из-за 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, уплотнителях; трение при движении плиты по направляющим колонны), носит название эффективного. При выполнении приближенных проверочных расчетов  $N_{\text{эф}}$ , кН, может быть рассчитано по уравнению

$$N_{\text{эф}} = N_{\text{ном}} \eta, \quad (2.12)$$

где  $\eta$  – КПД прессы, равный 0,85 – 0,90.

Величина  $N_{\text{ном}}$  указывается в технической характеристике прес-сов.

Для обеспечения возможности получения изделий на прессе необходимо выполнение следующего условия:

$$N_{\text{эф}} \geq N. \quad (2.13)$$

или с учетом уравнения (2.12)

$$N_{\text{ном.р}} = \frac{N}{\eta}. \quad (2.14)$$

По расчетному значению  $N_{\text{ном.р}}$  выбирают пресс с ближайшим большим значением  $N_{\text{ном}}$ .

Производительность прессы рассчитывается при выпуске того или иного изделия последующим уравнением. Штучная производительность  $G_{\text{шт}}$  (шт/ч):

$$G_{\text{шт}} = \frac{3600 n}{t_{\text{ц}}}, \quad (2.15)$$

где  $n$  – гнездность формы;  $t_{\text{ц}}$  – длительность цикла прессования, с.

Массовую производительность прессы  $G_{\text{м}}$ , кг/ч, определяют по уравнению

$$G_{\text{м}} = \frac{3,6 n m_{\text{изд}}}{t_{\text{ц}}}, \quad (2.16)$$

где  $m_{\text{изд}}$  – масса готового (обработанного) изделия, г.

Длительность цикла прессования рассчитывается по уравнению

$$t_{\text{ц}} = t_{\text{загр}} + t_{\text{зам}} + t_{\text{пр}} + t_{\text{доп}} + t_{\text{разм}} + t_{\text{разгр}}, \quad (2.17)$$

где  $t_{\text{загр}}$  и  $t_{\text{разгр}}$  – время загрузки и разгрузки пресс-формы соответственно, с;  $t_{\text{зам}}$  и  $t_{\text{разм}}$  – время замыкания и размыкания пресс-формы соответственно, с;  $t_{\text{пр}}$  – время выдержки пресс-материала под давлением, с;  $t_{\text{доп}}$  – время на дополнительные операции (подпрессовки), с.

Время замыкания пресс-формы  $t_{\text{зам}}$  рассчитывается по формуле

$$t_{\text{зам}} = \frac{L_{\text{хол}}}{v_{\text{хол}}} + \frac{L_{\text{раб}}}{v_{\text{раб}}}, \quad (2.18)$$

где  $L_{\text{хол}}$  – холостой ход замыкания (опускание подвижной плиты до соприкосновения пуансонов с пресс-материалом), м;  $L_{\text{раб}}$  – 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 по уравнению

$$t_{\text{разм}} = \frac{L_{\text{хол}} + L_{\text{раб}}}{v_{\text{возвр}}}, \quad (2.19)$$

где  $v_{\text{возвр}}$  – скорость хода размыкания, м/с.

Время прессования  $t_{\text{п}}$  определяется по наибольшей толщине стенки изделия  $\delta$ :

$$t_{\text{п}} = \delta[t_{\text{выд}}].$$

Продолжительность выдержки  $t_{\text{выд}}$  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.

Продолжительность выдержки может быть рассчитана с использованием критерия Фурье

$$П_{ц} = \frac{G_M}{N_{ном}} \quad (2.20)$$

или

$$П_{год} = \frac{G_M C_{эф}}{N_{ном}}, \quad (2.21)$$

где  $G_M$  – производительность пресса по массе, кг/ч;  $C_{эф}$  – годовой эффективный фонд рабочего времени, ч.

Требуемое количество прессов для выполнения годовой программы рассчитывают по формуле:

$$n = \frac{A}{G_{шт} C_{эф}}, \quad (2.22)$$

где  $A$  – годовая программа выпуска изделия, шт.;  $G_{шт.}$  – штучная производительность пресса, шт./ч;  $C_{эф}$  – годовой эффективный фонд рабочего времени пресса, ч,

или

$$n = \frac{M}{G_M C_{эф}}, \quad (2.23)$$

где  $M$  – годовая программа выпуска изделия, кг;  $G_M$  – производительность пресса по массе, кг/ч.

*Время отверждения при компрессионном прессовании.* Зависимость времени отверждения от температуры пресс-материала при изометрических условиях описывается уравнением:

$$t_{отв} = B e^{-\beta T_0} \quad (2.24)$$

Однако обычно температура загружаемого материала сильно отличается от температуры пресс-формы, поэтому общее время выдержки при отверждении изделия  $t_v$  можно условно разделить на время нагревания пресс-материала до температуры начала отверждения  $t_n$  и на время протекания реакции поликонденсации.

Поэтому время выдержки будет равно

$$t_{выд} = t_{наг} + B e^{-\beta T_0}, \quad (2.25)$$

где  $B$  и  $\beta$  – постоянные;  $T_0$  – температура материала в пресс-форме при его отверждении.

Подобное же уравнение можно записать для времени отверждения в пластометре Канавца  $t_{\text{вп}}$  :

$$t_{\text{вп}} = t_{\text{нп}} + B e^{-\beta T_{\text{он}}}, \quad (2.26)$$

где  $t_{\text{нп}}$  – время нагревания материала в пластометре до температуры отверждения  $T_{\text{он}}$ .

Если учесть, что отверждение материала происходит при температуре, близкой к температуре измерительной камеры пластометра  $T_{\text{пл}}$ , то с учетом изменения ее от теплоты реакции поликонденсации, можно принять

$$T_{\text{он}} = T_{\text{пл}} \pm Q_p / 2c_p, \quad (2.27)$$

где  $Q_p$  – теплота реакции поликонденсации (32 – 48 кДж/кг),  $c_p$  – теплоемкость материала, кДж/(кг · К).

Если принять такие же условия для отверждения материалов в пресс-форме, тогда температура отверждения изделия будет равна

$$T_o = T_{\phi} \pm Q_p / 2c_p. \quad (2.28)$$

Решая совместно уравнения (2.27) и (2.28) с учетом принятых условий и значений  $t_{\text{вп}}$ , найденных экспериментально в пластометре Канавца, находим время отверждения изделия

$$t_{\text{в}} \approx t_{\text{н}} + (t - t_{\text{нп}}) e^{-\beta(T_{\text{пл}} - T_{\phi})}. \quad (2.29)$$

Значения коэффициентов, используемых в уравнении (2.29), приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Значение коэффициентов уравнения (2.29)

| Марка пресс-материала | $t_{\text{нп}}, \text{с}$ | $\beta, 1/\text{с}$ | $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ | Время отверждения $t_{\text{вп}}, \text{с}$ |                                        |
|-----------------------|---------------------------|---------------------|---------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------|
|                       |                           |                     |                                 | по нормативам                               | по данным Канавца при напряжении 6 МПа |
| 01-040-02             | 19                        | 0,032               | 170                             | 130                                         | 140                                    |
| К-17-2                | 19                        | 0,03                | 170                             | 90                                          | 160                                    |
| 03-010-02             | 19                        | 0,03                | 170                             | 80                                          | 130 – 180                              |
| Э1-340-02             | 19                        | 0,02                | 170                             | 160                                         | 720                                    |
| Сп2.342.02            | 19                        | 0,02                | 170                             | 150                                         | –                                      |
| Сп3-342-02            | 19                        | 0,02                | 170                             | 160                                         | –                                      |
| Э2-330-02             | 19                        | 0,025               | 170                             | 140                                         | 340                                    |
| Аминопласт            | 10                        | 0,028               | 140                             | 130                                         | 160                                    |
| К-79-79               | 100                       | 0,032               | 140                             | 210                                         | –                                      |
| АГ-4                  | 19                        | 0,035               | 170                             | 125                                         | –                                      |

Для расчета времени нагревания материала до температуры отверждения используем уравнения нестационарной теплопроводности. Время нагревания в этом случае будет равно

$$t_n = \delta^2 F_0 / 4a, \quad (2.30)$$

где  $F_0$  – критерий Фурье;  $a$  – температуропроводность;  $\delta$  – максимальная толщина или радиус изделия.

При изготовлении изделий сложной конфигурации точность расчета зависит от правильности определения наиболее утолщенного элемента изделия. Например, для изделия, показанного на рис. 2.13, а, когда  $a < b$  и  $b$  намного меньше  $c$ , за расчетное значение толщины берут размер  $b$ . Если величины  $c$  и  $b$  соизмеримы, то время нагревания рассчитывается как для бруска (параллелепипеда), с размерами сторон  $bc$ . Для изделия, изображенного на рис. 2.13, б, когда  $b > c$  и  $a < c$ , в качестве максимальной толщины принимают размер  $c$  или расчет производят как для бруска с размерами  $bcd$ . Для коробчатых изделий за расчетную толщину принимают наибольший размер одной из боковых стенок, например размер  $b$  на рис. 2.13, в, или толщину дна, если она больше, чем размер  $b$ . Таким образом, для изделия в виде пластины в качестве расчетного значения толщины выбирают наиболее утолщенную часть элемента, через которую преимущественно происходит нагревание от двух теплопередающих поверхностей.

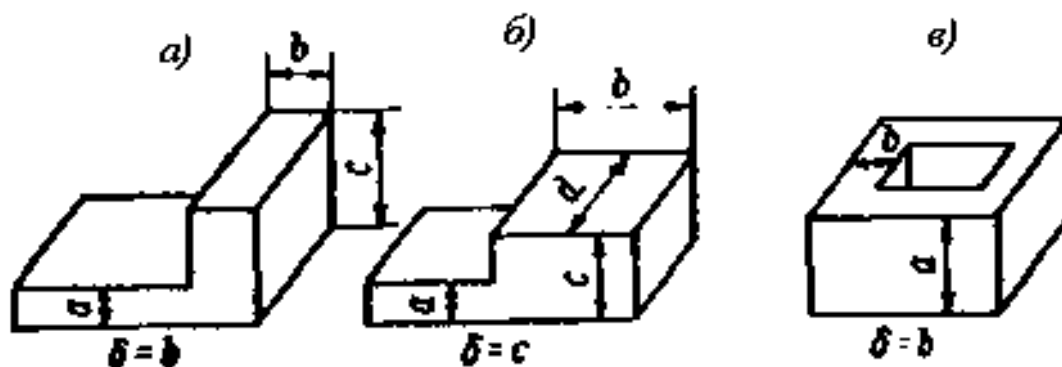


Рис. 2.13. Схема для определения расчетной толщины стенки изделия

Расчетное уравнение определяется геометрической формой этого элемента (пластины, параллелепипеда, куба и т.д.). Если изделие имеет форму полого цилиндра, то расчет ведут как для пластины, толщина которой

$$\delta = R_2 - R_1, \quad (2.31)$$

где  $R_1$  – внутренний радиус;  $R_2$  – наружный радиус.

Так же поступают при изготовлении армированных изделий, где за расчетную толщину принимают слой материала до арматуры. Если арматура имеет большие размеры, то перед установкой в пресс-форму ее следует подогревать до температуры форм  $T_\phi$ .

Критерий Фурье является функцией относительной температуры и зависит от формы изделия (пластина, цилиндр или шар) (см. приложение).

$$\theta = (T_\phi - T_m)/(T_\phi - T_3), \quad (2.32)$$

где  $T_3$  – температура загружаемого пресс-материала с учетом предварительного нагревания;  $T_m$  – температура, до которой нагреваются центральные слои изделия перед началом отверждения,  $T_m = T_0 = T_\phi - Q_p/2c_p$ .

Если подставить вместо  $T_m$  ее значение, получаем:

$$\theta = (T_\phi - T_m)/(T_\phi - T_3) = \frac{Q_p}{2c_p(T_\phi - T_3)}. \quad (2.33)$$

Расчет времени нагревания проводят в следующей последовательности. Находят теплоту реакции отверждения, затем по справочным данным или из табл. 2.2 выбирают температуру пресс-формы и температуру предварительного нагревания пресс-материала. Рассчитывают  $T_m$  и относительную величину  $\theta$ , после этого по графику (приложения) находят критерий Фурье. По табл. 2.4 определяют коэффициенты, а затем по уравнениям (2.29) и (2.30) рассчитывают время отверждения изделия. Данная методика расчета требует экспериментального уточнения времени выдержки при отверждении перерабатываемой марки пресс-материала на пластомере, поскольку данные различных авторов по значению  $t_n$  сильно различаются. Когда перед прессованием материал нагревается до температуры, близкой к температуре отверждения  $T_3 \approx T_\phi - 15^\circ\text{C}$ , расчет времени нагревания  $t_n$  не проводят.

Время нагревания можно определить также аналитически по уравнениям:

$$\text{для пластины} \quad t_n = \left[ \frac{\delta^2}{\pi^2 a} \ln \frac{4\theta}{\pi} \right]; \quad (2.34)$$

$$\text{цилиндра} \quad t_n = \left\{ \frac{R^2}{a[5,76 + 2,46(R/\ell)^2]} \ln 2,04\theta \right\}; \quad (2.35)$$

$$\text{параллелепипеда} \quad t_n = \left[ \frac{\delta^2 B^2 l^2}{a\pi^2(\delta^2 B^2 + \delta^2 l^2 + B^2 l^2)} \ln \frac{32\theta}{\pi^3} \right]. \quad (2.36)$$

*Расчет навески пресс-материала.* Навеска пресс-материала, т.е. количество материала, загружаемого в пресс-форму, зависит от вида прессования, текучести пресс-материала и массы изделия. При компрессионном прессовании в закрытые пресс-формы навеску  $G_H$  (в граммах) определяют по формуле

$$G_H = 1,05(G_{\text{изд}}n + K_1 + K_2), \quad (2.37)$$

где  $G_{\text{изд}}$  – масса изделия, г;  $n$  – гнездность пресс-формы;  $K_1$  – коэффициент, учитывающий текучесть, по Рашигу, пресс-материала (табл. 2.5);  $K_2$  – коэффициент, учитывающий колебание массы таблетки,  $K_2 = gf/2$  (здесь  $g$  – отклонение массы таблетки от номинального значения, г (табл. 2.6);  $f$  – число загружаемых таблеток).

Таблица 2.5

Значение коэффициента  $K_1$  для расчета навески

| Масса изделия, г | $K_1$ , г при текучести по Рашигу |              |             |
|------------------|-----------------------------------|--------------|-------------|
|                  | 120 – 180 мм                      | 100 – 120 мм | 80 – 100 мм |
| 1 – 10           | 0,2                               | 0,1          | –           |
| 10 – 20          | 0,3                               | 0,2          | –           |
| 20 – 30          | 0,5                               | 0,3          | –           |
| 30 – 50          | 0,7                               | 0,5          | 0,2         |
| 50 – 100         | 1,0                               | 0,7          | 0,3         |
| 100 – 200        | 2,5                               | 1,5          | 0,5         |
| 200 – 500        | 4,0                               | 2,5          | 0,8         |
| Больше 500       | 8,0                               | 5,0          | 2,0         |

Таблица 2.6

Отклонение массы таблетки от номинального значения (г)

|                   |           |           |           |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|
| Масса таблетки, г | 2,0 – 6,0 | 6,1 – 20  | 20 – 40   |
| Значения $g$ , г  | 0,1 – 0,2 | 0,2 – 0,3 | 0,3 – 0,4 |

При прессовании в полузакрытых пресс-формах навеска равна:

$$G_H = 1,05(G_{\text{изд}}n + K_1 + K_2 + \rho\delta_0 S_{\text{зк}}), \quad (2.38)$$

где  $\rho$  – плотность материала;  $\delta_0$  – толщина обложки,  $\delta_0 = 0,02 – 0,03$  см;  $S_{\text{зк}}$  – площадь загрузочной камеры, см<sup>2</sup>.

При литьевом прессовании навеску рассчитывают по уравнению:

$$G_H = 1,05(G_{\text{изд}}n + K_1 + K_2 + G_L + G_n + G_o), \quad (2.39)$$

где  $G_L$  – масса пресс-материала в литниковых каналах;  $G_n$  – масса пресс-остатка;  $G_o$  – масса облоя;  $G_H = \rho S_{\text{зк}} \delta_n$ ;  $G_o = \rho S_{\text{изд}} n \delta_o$ ;  $\delta_n$  – толщина слоя пресс-материала, оставшегося в загрузочной камере,  $\delta_n = 0,02$  см;  $\delta_o$  – толщина облоя при литьевом прессовании,  $\delta_o = 0,01 - 0,02$  см;  $S_{\text{изд}}$  – площадь изделия.

### 2.1.5. Основные виды брака при прессовании

*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. Снизить текучесть пресс-материала сверх нормы может перегрев материала в стадии предварительного прогрева. К недопрессовке приводит и недостаточная посадка пуансона вследствие засорения направляющих втулок. 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.

*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.

*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.

*Неровность и волнистость* изделия наблюдаются при повышенной влажности и текучести.

*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.

*Коробление* появляется при неравномерной усадке изделия.

*Складки (швы)* получаются при высоких подпрессовках, сделанных замедленно или поздно и при задержке замыкания пресс-формы.

*Широкая фаска* возникает из-за толстого грата, наблюдаемого при низкой текучести пресс-материала и неудачной конструкции пресс-формы. Изменение цвета происходит вследствие разложения красителя (неудачный выбор) и перегрева пресс-материала.

*Механические повреждения* в виде отрывов, сколов, трещин и так далее могут появиться при неудачной конструкции выталкивающей системы, прилипании, 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.

## **2.2. Литье под давлением реактопластов**

В настоящее время литье под давлением реактопластов получило широкое развитие как самостоятельный и рациональный метод переработки пластмасс. В развитых странах до 60 % всего объема перерабатываемых реактопластов приходится на литье под давлением.

В нашей стране промышленное освоение данного метода было начато в 1970-х гг., когда было образовано производство отдельных реактопластоавтоматов и литьевых марок фенопластов.

К сожалению, в дальнейшем этот способ не получил должного развития в основном из-за высоких требований к оборудованию, оснастке и, главным образом, к сырью и технологическим расчетам.

Технологический процесс состоит из следующих операций:

1) дозирование и нагревание пресс-материала; 2) смыкание формы; 3) подвод узла впрыска к форме; 4) впрыск пресс-материала; 5) выдержка под давлением и отвод сопла; 6) выдержка при отверждении; 7) раскрытие формы и извлечение изделия.

В отличие от литья под давлением термопластов вместо охлаждения расплава в форме проводится нагревание материала и отверждение его за счет протекания химической реакции. Вспомогательные технологические операции, такие как смыкание формы, подвод узла впрыска, раскрытие формы, ничем не отличаются от аналогичных операций в процессе литья термопластов, поэтому не требуют отдельного описания.

*Дозирование и нагревание материала.* Материал из бункера литьевой машины захватывается нарезкой вращающегося шнека и движется вдоль нагретого цилиндра. По мере перемещения пресс-порошка или гранул по каналам шнека создается давление, под действием которого он уплотняется. Нагревание материала происходит за счет теплоты, выделяющейся от трения, а также вследствие теплопроводности от нагретой поверхности цилиндра. При достижении температуры размягчения материал переходит в вязкотекучее состояние, и последующее нагревание его осуществляется за счет диссипации энергии вязкого течения и теплопроводности.

Чтобы предотвратить преждевременное отверждение пресс-материала, температуру цилиндра, частоту вращения шнека, а также давление подпора на шнек подбирают с таким условием, чтобы температура материала не вызывала преждевременного отверждения. Влияние частоты вращения шнека и давления подпора на разность температур материала и цилиндра показано на рис. 2.14. Как видно из рисунка, чем выше давление подпора и частота вращения шнека, тем больше эта разность температур.

Нагретый материал перемещается по каналам шнека и поступает в полость цилиндра, а шнек при этом отводится к бункеру. Если доза набранного материала больше объема впрыска, то часть материала остается после впрыска в цилиндре и температура его за счет теплоты реакции повышается (рис. 2.15).

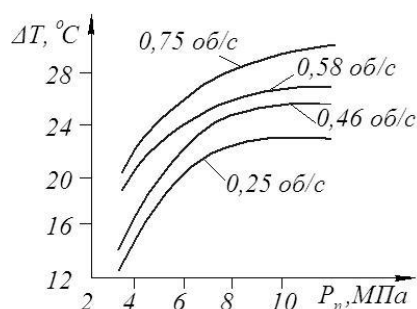


Рис. 2.14. Зависимость изменения разницы между температурой материала и цилиндра  $\Delta T$  от давления подпора  $P_n$ , при различной частоте вращения шнека

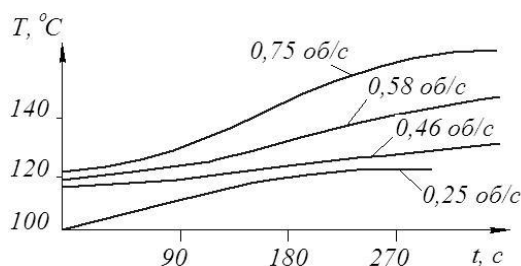


Рис. 2.15. Зависимость температуры материала от времени пребывания его в цилиндре машины при различной частоте вращения

При этом чем выше была исходная температура, тем больше разогревается материал. Чтобы исключить чрезмерное нагревание и преждевременное отверждение материала, дозирование следует проводить в соответствии с объемом впрыска. Дозирование материала задается перемещением шнека вдоль цилиндра и регулируется с помощью конечных выключателей. Практически при литье под давлением реактопластов осевое перемещение (отвод) шнека не должно превышать двух-трех диаметров шнека. В технологическом цикле не следует также допускать длительных пауз между окончанием дозирования и операцией впрыска материала в форму.

**Впрыск материала.** Впрыск осуществляется аналогично впрыску при литье термопластов, но проводится он при более высокой вязкости, в связи с чем возникают большие перепады давлений в каналах сопла и формы. При течении материала через отверстия сопла и литниковые каналы температура дополнительно повышается на 15 – 20 °C преимущественно вследствие диссипации энергии вязкого течения. В начале впрыска давление постепенно увеличивается и после заполне-

ния формующей полости пресс-формы достигает максимального значения  $P_\phi$  (рис. 2.16). Поскольку часть давления теряется в литниковых каналах, давление в цилиндре машины  $P_{уд}$  должно быть больше, чем в форме:

$$P = \sum \Delta P_\lambda + \sum \Delta P_c + P_\kappa, \quad (2.40)$$

где  $P_\lambda$  и  $P_c$  – перепады давлений в каналах литника и сопла соответственно;  $P_\kappa$  – давление, необходимое для уплотнения материала в форме,  $P_\kappa = 50 \text{ МПа}$ .

В момент впрыска в цилиндре создается высокое давление, а так как на хвостовике шнека отсутствует запорный клапан, как при литье термопластавтоматов, часть материала перетекает по винтовым каналам шнека назад. В некоторых случаях эти утечки достигают 30 % объема дозирования.

В конце впрыска давление в форме повышается и происходит адиабатическое сжатие материала, в результате чего его температура еще дополнительно на 15 – 20 °С повышается. При большом давлении литья отверждение ускоряется, так как температура пресс-материала после впрыска и сжатия может стать равной или больше температуры пресс-формы  $T_\phi$ .

Таким образом, пресс-материал начинает заполнять форму с температурой  $T_1 = 130 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$ , затем частично нагревается за счет диссипации энергии вязкого течения в литниках, а также от выделения тепла при адиабатическом сжатии, т.е. после впрыска его температура повышается до 160 – 170 °С. В связи с высокой температурой при заполнении формующей полости материалом из него полнее выделяются летучие соединения и пары воды. Для их удаления из формы в плоскости разъема на плитах необходимо предусматривать воздушные каналы. После заполнения формы материал затекает в воздушные каналы и перекрывает их, а затем в формующей полости создается высокое давление.

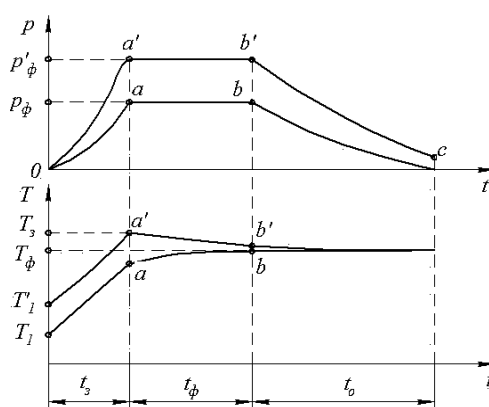


Рис. 2.16. Цикл-диаграмма литья под давлением реактопластов:  $Oabc$  при оптимальных значениях температуры и давления  $P_\phi$ ; цикл  $Oa'b'c'$  при высоких исходной температуре и давлении  $P'_\phi$ ;  $Oa$  ( $Oa'$ ) – впрыск расплава;  $ab$  ( $a'b'$ ) – выдержка под давлением;  $bc$  ( $b'c'$ ) – выдержка при отверждении

При литье реактопластов не происходит ориентации макромолекул, как у термопластов. Возникающая анизотропия прочности и усадки изделий в основном объясняется ориентацией волокнистого наполнителя. Направление ориентации во многом зависит от режима заполнения формы. Так, при струйном заполнении материал при движении укладывается спиральной струей и анизотропия практически отсутствует.

В отличие от литья термопластов давление в форме выбирают не по величине усадки, а из условия обеспечения прочности изделия.

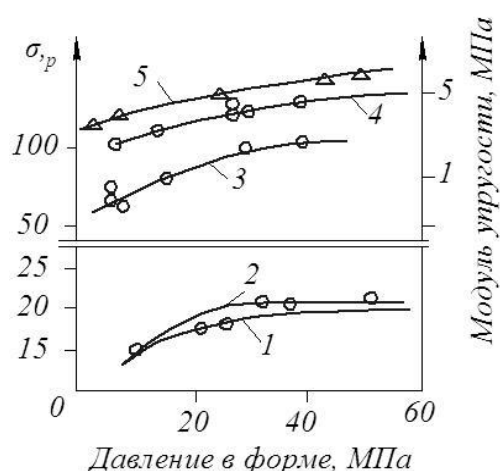


Рис. 2.17. Влияние давления в форме на прочность изделий: 1, 2 – разрушающее напряжение при растяжении для ФКПМ-15Т при диаметре литника 2 и 5 мм соответственно; 3 – разрушающее напряжение при растяжении АГ-4В при диаметре литника 5 мм; 4 и 5 – модуль упругости для К-18-2 при диаметре литника 5 и 2 мм соответственно

При увеличении давления разрушающее напряжение при растяжении повышается и при 40 МПа достигает постоянного значения (рис. 2.17).

На прочность влияют также условия течения в литниках: чем тоньше литник, тем выше модуль упругости (кривые 4 и 5 на рис. 2.17), что объясняется, вероятно, более равномерным нагреванием пресс-материала.

От давления в форме зависит также усадка; чем выше давление, тем меньше усадка. Усадка повышается с ростом температуры формы, однако при литье реактопластов она изменяется незначительно.

**Выдержка под давлением.** Данная операция необходима для отверждения пресс-материала в литниках формы, чтобы при отводе сопла не произошло вытекания материала из формирующей плоскости. Выдержка под давлением осуществляется почти при постоянном давлении (см. отрезок *ab* на рис. 2.16).

Время выдержки под давлением  $t_d$  зависит от температуры пресс-материала и формы, а так как при литье под давлением эти температуры почти равны, то расчет проводят по уравнению

$$t_d = K_B(t_{вп} - t_{нп})e^{\beta(T_{п}-T_B)}, \quad (2.41)$$

где  $T_B$  – температура материала после впрыска и сжатия;  $K_B$  – коэффициент, учитывающий степень отверждения материала в литнике,  $t_{вп}$ ,  $t_{нп}$ ,  $\beta$ ,  $T_n$  – см. экспликации к (2.25), (2.26).

Поскольку вязкость материала очень высока, то выдержку можно прервать при достижении степени отверждения 50 – 60 %, поэтому ориентировочно можно принять  $K_B = 0,5$ .

После окончания выдержки под давлением механизм пластикации и впрыска отводится от формы, давление внутри цилиндра сбрасывается до  $P_n$  (давление подпора) и начинается дозирование следующей порции. После отвода сопла часть материала может вытечь из формы, но при этом оставшееся давление не должно быть менее 40 МПа.

Во время выдержки под давлением происходит теплообмен между материалом и поверхностью формообразующей полости. При этом если температура материала после впрыска и сжатия ниже  $T_{\phi}$ , то материал нагревается (отрезок  $ab$  на рис. 2.16). Если же температура материала выше, то во время выдержки она может понизиться до  $T_{\phi}$  (отрезок  $a'b'$ ). Таким образом, при выдержке под давлением происходит частичное отверждение, вследствие чего могут изменяться плотность материала и его объем. Поскольку материал в начале выдержки в литниковых каналах не отвержден, то в формующую полость формы дополнительно нагнетается материал, который компенсирует изменение объема отливки.

*Выдержка при отверждении.* Выдержка при отверждении необходима для окончательного завершения реакции отверждения. Время отверждения зависит от температуры материала и формы, а также от технологических свойств пресс-материала. Поскольку процесс отверждения начинается сразу после впрыска и происходит без значительного изменения температуры, то время отверждения  $t$  можно рассчитать по уравнению:

$$t_b = [(t_{вп} - t_{нп})e^{\beta(T_{пл}-T_{ср})}] - t_d, \quad (2.42)$$

где  $T_{ср}$  – средняя температура материала в процессе выдержки, находится с учетом температуры после впрыска и в конце отверждения,  $T_{ср} = (T_v + T_{ко})/2$ ;  $T_v$  – температура после впрыска,  $T_{ко}$  – температура в конце процесса отверждения.

В данном случае процесс не связан с теплопередачей, поэтому время отверждения не зависит от толщины изделия и его конфигурации.

Оптимальная выдержка, обеспечивающая наилучшие свойства, сильно зависит от температуры формы. Вначале с ростом температуры свойства повышаются, а затем начинают снижаться, особенно это характерно для разрушающего напряжения при изгибе. При воздействии высокой температуры происходит частичное разрушение связующего.

После окончания выдержки и отверждения материала происходит раскрытие формы и удаление изделия. Изделия извлекаются из формы при высокой температуре, так как при отверждении связующее переходит в неплавкое и нерастворимое состояние. Вследствие полной изоляции оформляющей полости оказывать влияние на характер протекающих процессов после выдержки под давлением практически невозможно. Эти процессы можно изменить только, если задать их начальные параметры, давление и степень нагревания материала. В зависимости от этих параметров изменяются время отверждения, однородность протекания реакции, плотность и прочность изделий. Давление, создаваемое в форме, влияет на усилие смыкания формы. Чтобы исключить раскрытие формы и вытекание материала, усилие смыкания  $P_{см}$  должно быть больше произведения площади отливки  $S_{изд}$  на давление в форме  $P_{ф}$ :

$$P \geq P_{ф}(S_{изд}n + F_{л}). \quad (2.43)$$

При низких усилиях смыкания в плоскость разъема пресс-формы затекает материал и на изделиях образуется толстый облой,

вследствие чего меняются размеры изделий и требуется их механическая доработка.

Основное преимущество литья под давлением по сравнению с литьевым прессованием заключается в возможности совмещения технологических операций, ускорении процесса отверждения и повышении качества изделий. В данном случае отпадает необходимость в таблетировании, предварительном нагревании и ручной загрузке материала. При литье под давлением все операции могут быть автоматизированы, что позволяет повысить производительность машины и качество изделий. Однако для литья под давлением необходимо использовать гранулированные материалы, обладающие достаточным временем пребывания их в вязкотекучем состоянии и сравнительно высокой скоростью отверждения.

Рассмотрим тепловой режим работы системы «червяк – материал – цилиндр».

Материал попадает в загрузочное отверстие цилиндра при температуре  $T_0$ . Червяк, вращаясь, транспортирует материал через зону загрузки, где посредством жидкостного охлаждения поддерживается температура  $T_0$ . Затем материал попадает в зону плавления, температура цилиндра на этом участке  $T_2$  поддерживается не ниже

$$T_2 = T_p + (15 - 20) \text{ } ^\circ\text{C},$$

где  $T_p$  – температура размягчения перерабатываемой композиции.

Распространены два способа удерживания  $T_2$  на этом уровне: электрический и жидкостный обогрев.

Электронагреватели работают как тепловой источник, если  $T_2 < T_p + 20 \text{ } ^\circ\text{C}$ , или как надежный теплоизолятор от окружающей среды, если  $T_2 > T_p + 20 \text{ } ^\circ\text{C}$ . При жидкостном обогреве температура  $T_2$  поддерживается жидкостью с температурой  $T_{\text{ж}}$ , подаваемой в канал с развитой поверхностью. Тепловые режимы в этих двух случаях имеют существенные различия.

На поверхностях скольжения материала о стенки канала генерируются диссипативные тепловые потоки  $Q_1$  и  $Q_2$  на червяке и цилиндре соответственно. Доля каждого из этих потоков поступает в металл (в тело червяка и цилиндра соответственно), другая же доля идет на нагрев полимера в канале червяка, в соответствии с этим

$$Q_1 = q_{п1} + q_{м1} \text{ и } Q_2 = q_{п2} + q_{м2},$$

где  $m$  – металл;  $n$  – полимер.

По мере прогрева материала в процессе его транспортировки все меньшая доля  $q_{п1}$  и  $q_{п2}$  каждого из этих потоков поступает в полимер, за счет чего возрастают их доли  $q_{м1}$  и  $q_{м2}$ , поступающие в червяк и цилиндр соответственно. Вследствие этого температуры червяка  $T_1$  и цилиндра  $T_2$  возрастают в направлении сопла, и по этой причине вдоль цилиндра и червяка образуются значительные тепловые потоки в обратном направлении. Червяк и цилиндр здесь выступают в роли «тепловых насосов», «откачивающих» теплоту от выходной области и подающих её на нагрев материала во входной области зоны загрузки. По мере возрастания  $T_1$  и  $T_2$  интенсивность тепловыделений  $Q_1$  и  $Q_2$  убывает. Очевидно также, что в жидкостном варианте обогрева эффект «теплового насоса» для цилиндра практически отсутствует, так как теплота  $q_{м2}$  в данном случае практически полностью передается термостатирующей жидкости в радиальном направлении.

Основное отличие режима работы с электрообогревом от режима жидкостного термостатирования цилиндра состоит в том, что в первом случае червяк на всей длине оказывается более холодным, чем цилиндр, так как диссипативные тепловыделения на червяке намного меньше, чем на поверхности цилиндра.

Температурные режимы работы пластикатора представлены на рис. 2.18. На всем протяжении канала температура  $\dot{T}$  стремится к максимально возможному значению, чему соответствует максимальная степень  $\delta_T$  прогрева материала. Из рис. 2.18 видно, что при  $\bar{u} = 1$  (т. е. на выходе из зоны пластикации) достигается вполне удовлетворительная степень прогрева, равная 0,95.

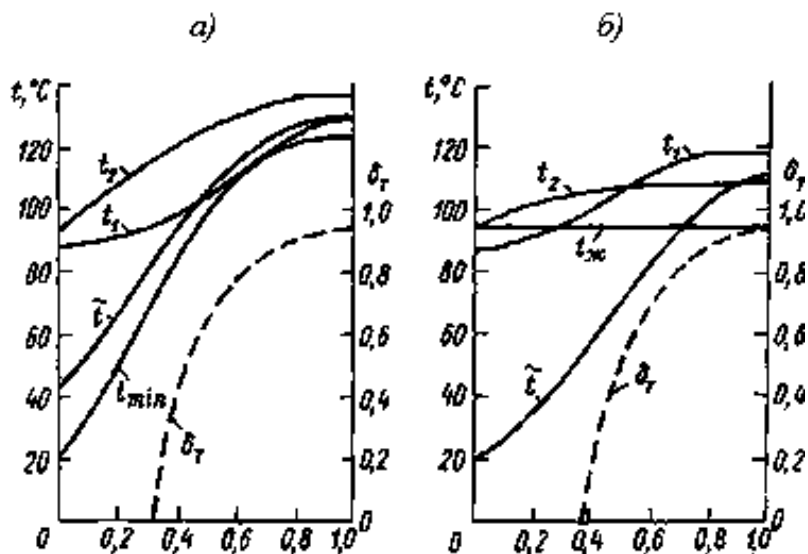


Рис. 2.18. Температурные режимы работы пластикатора при электрообогреве (а) и жидкостном термостатировании (б) цилиндра:  $t_1$  — температура червяка;  $t_2$  — температура цилиндра;  $t'$  — среднеинтегральная температура по сечению канала материала;  $t_{\min}$  — минимальная в сечении канала температура материала;  $t_{\text{ж}}$  — температура термостатирующей жидкости;  $\delta_T$  — степень прогрева материала

При типичных условиях пластикации сильно сжимаемых термоактивных композиций тепловые режимы работы цилиндра и червяка принципиально различны. Червяк в данном случае играет роль эффективного «теплового насоса», «откачивающего» теплоту из выходной части канала в зону транспортировки. Следует отметить, что это весьма полезная функция червяка, так как отвод теплоты от материала в выходной области предотвращает его перегрев, а подвод к зоне транспортировки способствует его скорейшему прогреву. Потoki теплоты вдоль по цилиндру весьма незначительны.

Характеризуя режим работы пластикаторов с электрообогревом, следует отметить незначительные (5 – 6 %) потери теплоты. Однако этому режиму присущ также и очень серьезный недостаток: значительная температурная неоднородность расплава на выходе из канала червяка. Температурную неоднородность можно оценивать разностью температур цилиндра и червяка. Следовательно, наиболее существенным условием снижения температурной неоднородности является уменьшение разницы между температурами цилиндра  $T_2$  и червяка  $T_1$ . Для их выравнивания в режиме работы с электрообогревом необхо-

димо повысить производительность пластикатора. Она, как указывалось выше, лимитируется транспортирующей способностью зоны транспортировки. В связи с этим возможными способами повышения производительности являются применение материала с равномерным гранулометрическим составом (размер частиц 0,5 – 1 мм); уплотнение материала перед подачей его в загрузочное отверстие пластикационного цилиндра; увеличение глубины канала червяка в зоне загрузки.

Отличительные особенности жидкостного обогрева заключаются в следующем. Тепловой режим работы червяка во всем подобен тепловому режиму при электрообогреве. Цилиндр же работает в принципиально ином режиме. Температура его намного ниже температуры червяка. Вследствие этого достижимая температура материала на выходе из канала почти на 20 °С ниже, чем это возможно при электрообогреве. Температурная неоднородность в данном случае почти в 2 раза меньше, чем в случае электрообогрева. Еще одно преимущество жидкостного термостатирования заключается в том, что та же температура расплава может быть достигнута при гораздо меньшем максимальном значении температуры стенки канала, что чрезвычайно важно, так как при этом обеспечивается существенно большая надежность режима пластикации: значительно уменьшается вероятность преждевременного отверждения реактопласта в цилиндре.

Наряду с преимуществами жидкостное термостатирование имеет ряд недостатков. В режиме жидкостного (водяного при  $t_{\text{ж}} = 100\text{ °C}$ ) термостатирования мощность привода червяка почти в 2 раза превышает мощность привода при электрообогреве, причем около половины ее – технологически неоправданные потери. Этот недостаток может быть несколько уменьшен путем перехода с водяного термостатирования на термостатирование высококипящими средами с целью поддержания  $T_2$  на более высоком уровне (120 – 125 °С), что значительно снижает излишне большие диссипативные тепловыделения на поверхности цилиндра.

Другой недостаток жидкостного термостатирования заключается в том, что в значительном интервале  $T_{\text{ж}}$  (см. рис. 2.18, б) значение  $T_1$  в противоположность электрообогреву (см. рис. 2.18, а), оказывается больше, чем температура цилиндра  $T_2$ . Причина этого в интенсивном теплоотводе к термостатирующей жидкости.

Сравнение типов обогрева пластикационных цилиндров реактопластавтоматов позволяет увидеть их недостатки и наметить способы устранения (табл. 2.7).

Таблица 2.7

Сравнение способов обогрева пластикационных  
цилиндров реактопластавтоматов

| Недостатки                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Способы устранения                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Электрообогрев                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <p>Большая температурная неоднородность: чрезмерно высокие температуры расплава при больших частотах вращения червяка для сильно уплотняемых материалов</p> <p>Повышенная опасность отверждения в цилиндре во время остановок вследствие превышения температуры цилиндра над температурой расплава</p> <p>Склонность к пульсациям производительности</p>                                                                                                                                     | <p>Повышение производительности путем уплотнения материала на входе в пластикационный цилиндр</p> <p>Оснащение цилиндра спиральным каналом для подачи охлаждающей воды во время остановок</p> <p>Повышение давления пластикации и частоты вращения червяка в пределах рабочих диапазонов их регулирования</p>                                                                                                                                                         |
| Жидкостное термостатирование                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <p>Несоответствие транспортирующих возможностей зон пластикации и транспортировки; пульсации производительности, неустраняемые подбором параметров пластикации</p> <p>Большая температурная неоднородность при повышенной производительности зоны загрузки</p> <p>Повышенная мощность привода червяка на вращение, неэкономичный тепловой режим</p> <p>Опасность отверждения материала в цилиндре во время остановок вследствие превышения температуры червяка над температурой расплава</p> | <p>Повышение объема транспортируемого материала путем уплотнения его на входе в цилиндр</p> <p>Термостатирование цилиндра жидкостями с температурой кипения выше 150 °С, повышение температуры цилиндра</p> <p>Термостатирование цилиндра теплоносителями с температурой кипения выше 150 °С, повышение температуры жидкости в рубашке цилиндра (частичное устранение недостатка)</p> <p>Оснащение червяка системой жидкостного охлаждения (конструктивно сложно)</p> |

Зависимость качества изделий от параметров переработки на стадии отверждения определяется в основном достигаемой степенью отверждения и однородностью ее по массе изделий, а также степенью термической деструкции.

Увеличение температуры отверждения эквивалентно увеличению времени отверждения – это приводит к повышению жесткости (хрупкости) материала в горячем состоянии. Высокая жесткость материала может привести к образованию дефектов в изделиях после их извлечения из формы, что рассматривается как «переотверждение».

При переходе с прессования на литье под давлением часто возникает вопрос: как это отразится на физико-механических свойствах материала в изделии и точности его размеров?

Результаты механических испытаний разных образцов из термоактивных пластмасс марок 03-010-02 и Э2-330-02, изготовленных прессованием и литьем под давлением, приведены в табл. 2.8.

*Таблица 2.8*

Влияние способа формования на физико-механические свойства образцов из фенопластов марок 03-010-02 и Э2-330-02

| Способ формования     | Разрушающее напряжение при изгибе, МПа |           | Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup> |            |
|-----------------------|----------------------------------------|-----------|--------------------------------------|------------|
|                       | 03-010-02                              | Э2-330-02 | 03-010-02                            | Э02-330-02 |
| Прессование           | 92,2                                   | 72,1      | 6,03                                 | 5,44       |
| Литье под давлением:  |                                        |           |                                      |            |
| веерный литник        | 87                                     | 76,8      | 6,99                                 | 5,42       |
| поперечный литник     | 68,3                                   | 67        | 6,33                                 | 5,32       |
| литник типа на «стык» | 66,9                                   | 54,7      | 4,51                                 | 3,45       |
| долевой литник        | 63,1                                   | 59        | 4,25                                 | 4,47       |

Существенная разница в прочностных свойствах образцов, изготовленных литьем под давлением, свидетельствует о важности учета характера течения материала и конструкции литниковой системы. Образцы из фенопластов, полученные литьем под давлением, имеют лучшие показатели по прочностным свойствам, чем прессованные. При этом прочностные свойства у образцов, полученных через веерный литник, выше, чем у образцов с долевым литником, что связано с ориентацией наполнителя в направлении, перпендикулярном течению расплава.

Точность размеров изделия зависит от колебания усадки материала в процессе формования и хранения. Усадка реактопластов зависит от рецептуры композиции и способа формования (табл. 2.9).

Таблица 2.9

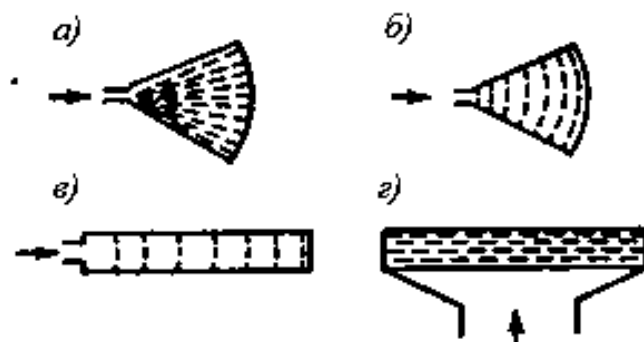
Усадка реактопластов при формировании

| Связующие                        | Наполнитель                               | Усадка при прессовании, % | Усадка при литье под давлением, % | Последующая усадка после прессования, % |
|----------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|
| Фенолоформальдегидный олигомер   | Минеральная мука                          | 0,2 – 0,5                 | –                                 | До 0,1                                  |
|                                  | Коротковолокнистый асбест                 | 0,2 – 0,3                 | 0,8 – 1,2                         | До 0,2                                  |
|                                  | Древесная мука                            | 0,5 – 0,8                 | 1,1 – 1,7                         | 0,2 – 0,4                               |
|                                  | Целлюлоза                                 | 0,3 – 0,6                 | 0,9 – 1,5                         | 0,2 – 0,4                               |
|                                  | Текстильное волокно                       | 0,3 – 0,6                 | 0,8 – 1,4                         | 0,3 – 0,5                               |
|                                  | Текстильное волокно + древесная мука      | 0,2 – 0,5                 | 0,9 – 1,5                         | 0,3 – 0,5                               |
| Меламиноформальдегидный олигомер | Древесная мука                            | 0,5 – 0,9                 | 1,3 – 1,8                         | 1,0 – 1,9                               |
|                                  | Целлюлоза                                 | 0,5 – 0,8                 | 1,3 – 1,7                         | 0,8 – 1,5                               |
|                                  | Минеральная мука                          | 0,2 – 0,4                 | –                                 | 0,6 – 1,0                               |
|                                  | Коротковолокнистый асбест                 | 0,2 – 0,5                 | 0,9 – 1,2                         | 0,8 – 1,3                               |
| Мочевиноформальдегидный олигомер | Целлюлоза                                 | 0,5 – 0,5                 | 1,4 – 1,8                         | 0,9 – 1,5                               |
| Полиэфирная смола                | Рубленое стекловолокно + минеральная мука | 0,3 – 0,5                 | 0,4 – 0,8                         | До 0,1                                  |

Исследования показывают, что усадка при литьевом формировании реактопластов в 1,5 – 3 раза больше, чем при прессовании.

Для порошкообразных композиций с минеральным наполнителем не установлена существенная разница в усадке на образцах, полученных различными способами. Для этих материалов усадка не зависит от направления литниковых каналов, тогда как для порошкообразных и волокнистых композиций с древесным и другими органическими наполнителями это очень важно. Наибольшая усадка наблюдается в направлении течения материала, наименьшая – в перпендикулярном направлении.

При литьевом формовании частицы материала ориентируются поперек направления течения (рис. 2.19).



*Рис. 2.19. Ориентация наполнителя при литьевом формовании: а – полимер без наполнителя; б – композиция, содержащая наполнитель; в – формование через долевой литник; г – формование через веерный щелевой литник (стрелки показывают направление впрыска расплава)*

Такая ориентация создает лучшие условия для диффузионных процессов выхода летучих и одновременного уплотнения материала в направлении течения, чем в перпендикулярном направлении. Анизотропия свойств вследствие ориентации наполнителей проявляется в отношении усадки при формовании, коэффициента теплового расширения, механической прочности, она становится причиной возникновения остаточных напряжений в изделии, вызывающих деформации и трещины.

Важнейшими технологическими параметрами, влияющими на качество деталей, являются температура впрыскиваемого материала и формы, давление в инжекционном цилиндре и форме, время заполнения формы, время выдержки в форме и т. д.

Для фенопластов и аминопластов установлено, что с ростом температуры цилиндра и сопла прочностные свойства повышаются, достигая в некоторых случаях максимума. Усадка фенопластов уменьшается при повышенных температурах сопла. При этом веерный литник обеспечивает большую прочность при изгибе и меньшую усадку изделия по сравнению с долевым литником (рис. 2.20).

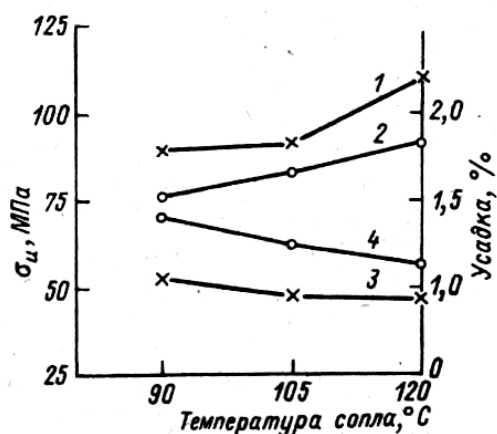


Рис. 2.20. Зависимость разрушающего напряжения при изгибе  $\sigma_{и}$  (1, 2) и усадки (3, 4) от температуры сопла литьевого цилиндра: 1, 3 – веерный литник; 2, 4 – долевой литник

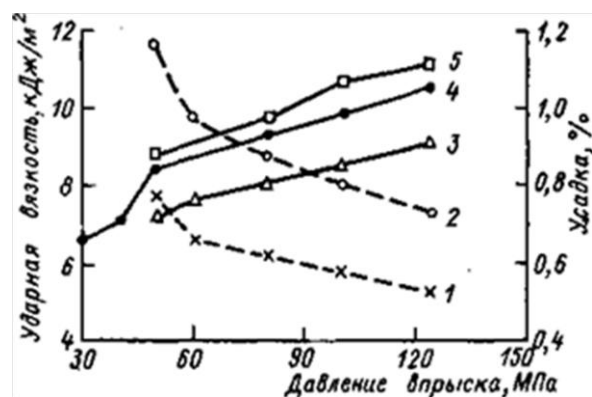


Рис. 2.21. Изменение усадки (1, 2) и ударной вязкости (3, 4, 5) композиции на основе новолачной смолы в зависимости от давления впрыска (температура формы 180 °C): 1 – тангенциальная усадка; 2 – радиальная усадка; 3 – после формования; 4 – после выдержки в холодной воде; 5 – после кипячения

Давление впрыска и соответственно скорость заполнения формы оказывают существенное влияние на прочностные свойства и усадку материала. С повышением давления впрыска возрастает скорость заполнения формы. Давление на материал в оформляющей полости формы распределяется при этом более равномерно, образцы имеют хороший внешний вид и высокие прочностные свойства. При длительном времени заполнения формы внешний вид и прочностные характеристики образцов ухудшаются. Это объясняется преждевременным отверждением материала при заполнении формы и в связи с этим ухудшением передачи давления при формовании, что приводит к недостаточной плотности материала в образце. С повышением давления впрыска возрастает ударная вязкость образцов из фенопласта (рис. 2.21). При давлениях впрыска меньше 50 МПа для фенопластов и меньше 80 МПа для аминопластов прочность резко начинает падать, а водопоглощение возрастает вследствие ухудшения качества поверхности и увеличения пористости материала (поскольку плотность его уменьшается). С увеличением давления впрыска усадка изделия снижается в тангенциальном и радиальном направлениях, а относительно небольшая анизотропия усадки (около 0,2 %) сохраняется.

Большое влияние на качество деталей оказывают давление на стадии подпитки расплава после впрыска в форму и время выдержки

под давлением. Это давление (14 – 42 МПа) сильно влияет на массу и размеры деталей, а также на плотность и прочностные свойства материала. При повышении давления до 28 МПа плотность пропорционально растет, а затем она стабилизируется.

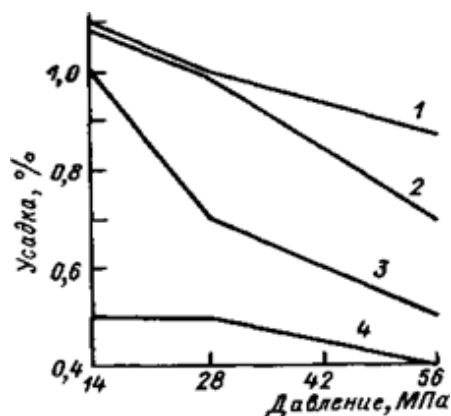


Рис. 2.22. Зависимость усадки реактопластов от давления подпитки: 1 – фенопласт общего назначения; 2 – ударопрочный фенопласт; 3 – полиэфирная композиция; 4 – фенопласт электроизоляционного назначения

При давлениях свыше 28 МПа резко увеличивается облой. Повышение давления подпитки способствует уменьшению усадки (рис. 2.22) для фенопластов и полиэфирной композиции, наполненной стекловолокном.

С увеличением выдержки под давлением от 5 до 15 с физико-механические свойства (прочность при изгибе  $\sigma_{из}$ , ударная вязкость  $a$ ) фенопласта ухудшаются (кроме случая с долевым литником), а теплостойкость, по Мартенсу,  $T_c$  во всех случаях повышается (табл. 2.10).

Таблица 2.10

Влияние времени выдержки под давлением на физико-механические свойства фенопластов общего назначения

| Время выдержки под давлением, с | Веерный литник     |                          |            | Поперечный литник  |                          |            | Долевой литник     |                          |            | Точечный литник    |                          |            |
|---------------------------------|--------------------|--------------------------|------------|--------------------|--------------------------|------------|--------------------|--------------------------|------------|--------------------|--------------------------|------------|
|                                 | $\sigma_{п}$ , МПа | $a$ , кДж/м <sup>2</sup> | $T_c$ , °С | $\sigma_{п}$ , МПа | $a$ , кДж/м <sup>2</sup> | $T_c$ , °С | $\sigma_{п}$ , МПа | $a$ , кДж/м <sup>2</sup> | $T_c$ , °С | $\sigma_{п}$ , МПа | $a$ , кДж/м <sup>2</sup> | $T_c$ , °С |
| 5                               | 104,4              | 10,1                     | 147        | 121,2              | 10,8                     | 148        | 84,0               | 7,1                      | 414        | 101,2              | 9,4                      | 142        |
| 10                              | 104,6              | 9,3                      | 151        | 100,9              | 9,1                      | 152        | 91,6               | 7,4                      | 416        | 92,9               | 8,9                      | 146        |
| 15                              | 92,4               | 8,8                      | 154        | 101,0              | 7,5                      | 155        | 96,4               | 7,9                      | 422        | 94,1               | 7,4                      | 145        |

Температура формы и время отверждения неразрывно связаны между собой, оба параметра влияют на степень отверждения материала в деталях.

Изменения различных свойств в зависимости от степени или времени отверждения неодинаковы. С увеличением продолжи-

тельности отверждения одни показатели проходят через максимум (механическая прочность), другие через минимум (водопоглощение), третьи – меняются по экспоненциальному закону (нагревостойкость). Теплофизические свойства реактопластов изменяются со степенью отверждения очень незначительно.

Оптимальные свойства материала соответствуют времени отверждения, за которое достигается наилучшая совокупность свойств реактопластов (в зависимости от назначения изделия).

Наиболее важными с точки зрения функционирования свойствами, которые сильно изменяются в процессе отверждения, являются прочностные и электроизоляционные свойства реактопластов.

Определение физико-механических показателей материала на разных стадиях отверждения позволяет установить связь между физико-химическими параметрами отверждения и эксплуатационными свойствами деталей. Независимо от назначения все детали в первую очередь должны иметь удовлетворительные прочностные свойства.

В определенном интервале температур формы наблюдается максимум механических свойств. Например, для фенопластов этот максимум достигает при температуре порядка 190 °С, для аминопластов – 170 °С.

С ростом времени выдержки в форме физико-механические свойства фенопласта сначала повышаются, достигая максимума, а затем падают. Улучшение механических свойств зависит прежде всего от степени отверждения. Ухудшение их является следствием переотверждения.

С увеличением времени отверждения усадка растет, особенно в радиальном направлении (рис.2.23). С ростом температуры формы увеличиваются как абсолютное значение усадки, так и ее анизотропия (наименьшая анизотропия усадки наблюдается при 150 °С). При увеличении выдержки изделия в форме возрастает пористость материала из-за интенсивного выделения летучих,

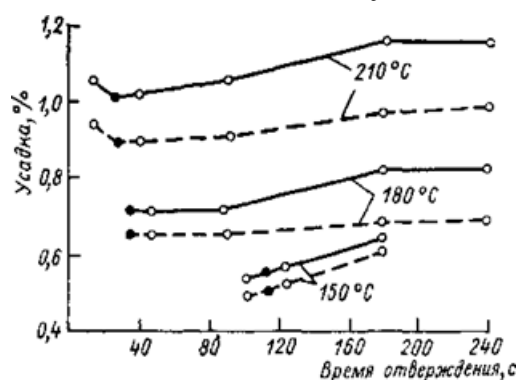


Рис. 2.23. Усадка радиальная (—) и тангенциальная (----) в зависимости от времени отверждения при различных температурах формы для фенопласта (давление 122 МПа); • – точка, соответствующая минимальному времени отверждения, определяемому по пластометру Канавца

что обнаруживается по росту водопоглощения. При температурах формы выше 190 °С поверхность деталей ухудшается, появляются поры, увеличивается усадка.

### **2.3. Производство изделий из армированных полимерных материалов (АПМ)**

Армированные полимерные материалы (АПМ) – высокопрочные материалы, состоящие из полимерного связующего (матрицы) и упрочняющего волокнистого наполнителя (арматуры). Армирующие волокна обеспечивают высокую прочность и жесткость, а полимерные связующие – монолитность материалов и равномерное распределение нагрузки между компонентами.

В качестве связующих для армированных полимерных материалов, как правило, используют реакционно-способные олигомеры (эпоксидные смолы, фенолоформальдегидные олигомеры, ненасыщенные полиэфир и др.). Целевая характеристика наиболее часто применяемых в АПМ полимерных матриц дана в табл. 1.1.

Армирующим, т. е. усиливающим, компонентом АПМ являются волокнистые наполнители в виде свободных волокон (в том числе коротких), а также полученных из них ровинга, жгута, лент, тканей, матов, холстов, войлока и др. Некоторые разновидности используемых волокон и их основные свойства приведены в табл. 1.2.

Широкое распространение получили стеклопластики с применением в качестве арматуры стекловолокна, отличающегося высокой удельной прочностью в направлении армирования. Высокопрочные композиты содержат в качестве наполнителя высокомодульные борные и углеродные волокна. Для изготовления конструкционных материалов используются также асбестовые, хлопковые, металлические и полимерные волокна.

Один из основных недостатков армированных пластиков состоит в их слабом сопротивлении поперечному отрыву. Прочность при сдвиге этих материалов также характеризуется относительно низкими показателями. Армирующие волокна, используемые при получении высокомодульных композиционных материалов, отличаются анизотропией свойств. Поэтому армированные пластики обнаруживают заметные различия в показателях свойств вдоль и поперек волокон. При

конструировании изделий из армированных пластиков необходимо учитывать их низкие показатели при сдвиговом деформировании и пониженные характеристики в поперечном (по отношению к волокну) направлении.

В последнее время разработаны методы устранения указанных недостатков традиционных армированных пластиков за счет применения так называемой объемной схемы армирования. Упрочненная система создается при армировании двумя или тремя нитями, а также при использовании вискеризованных волокон. Армирующая система из двух нитей обеспечивает многократное увеличение сдвиговой прочности и жесткости материала. Композиционные материалы на основе вискеризованных волокон также характеризуются повышенной прочностью при межслойном сдвиге. Появление межслойных связей обеспечивается при введении в качестве арматуры нитевидных кристаллов.

### *2.3.1. Классификация армированных пластиков*

Композиционные материалы, содержащие волокна, неоднородны. Они делятся, прежде всего, на квазиизотропные и анизотропные. Армирующие волокна могут иметь различные длину и расположение в полимерной матрице. В связи с этим можно выделить две большие группы армированных пластиков. Первую группу образуют композиты, содержащие дискретные волокна (частицы размерами, соизмеримыми во всех направлениях); во вторую группу входят материалы, включающие волокна, собранные в жгуты, ровницу или образующие ткань.

По расположению наполнителя композиты первой группы относят к хаотически армированным материалам, в то время как для второй группы пластиков характерно упорядоченное (ориентированное) расположение наполнителя. В качестве наполнителей для материалов первой группы применяют короткие волокна или нитевидные кристаллы. Такие материалы в изделиях изотропны благодаря хаотическому расположению наполнителя, а в микрообъемах они анизотропны. При переработке хаотически армированных пластиков методом литья под давлением и экструзией получаемые изделия могут приобретать анизотропию свойств за счет ориентации полимерной матри-

цы. Композиционные материалы второй группы обладают очень высокой прочностью и жесткостью.

В зависимости от вида арматуры различают однонаправленные, слоистые и пространственно-армированные полимерные композиты. Однонаправленные материалы отличаются параллельной укладкой волокон (соблюдение параллельности укладки во многом зависит от технологического процесса). Слоистые пластики изготавливают путем введения в матрицу ориентированных пленок, тканей, слоев нитей и других плоских армирующих элементов. Пространственно-армированные материалы имеют сложную укладку слоев.

Направления арматуры в соседних однонаправленно-армированных слоях составляют, как правило, угол  $60^\circ$ .

Для армирования полимеров используют ткани в основном двух видов: из объемных нитей и обычных. Для получения пространственно-армированных композиционных материалов применяют ткани из объемных нитей. Введение в композиты тканей из обычных нитей обеспечивает образование слоистой структуры материала. При этом появляется возможность регулировать свойства материала в конечном изделии путем изменения системы укладки слоев. Наконец, в зависимости от природы наполнителя различают следующие армированные пластики: стеклопластики (наполнители – стекловолокнистые материалы); текстолиты (наполнители – ткани различной структуры); асбопластики (наполнители – асбоволокнистые материалы); древесно-слоистые пластики (наполнитель – древесный шпон); гетинакс (наполнитель – бумага); пластики на основе химических волокон; углепластики (арматура – углеродные волокна, т.е. органические волокна и ткани, подвергнутые термической обработке в отсутствие воздуха); пластики, в которых наполнителями служат металлические волокна или нитевидные кристаллы.

Один из основных компонентов армированных пластиков – связующее – представляет собой полимер, мономер или полимермономерную смесь, включающую различные добавки. Связующим пропитывают армирующий волокнистый наполнитель. После отверждения связующее склеивает между собой волокна или слои наполнителя, обеспечивая их совместную работу в пластике. Связующее должно удовлетворять ряду требований, наиболее важны следующие: 1) хорошая смачивающая способность и адгезия к волокну; 2) малая усад-

ка; 3) высокая когезионная прочность; 4) быстрое отверждение без выделения летучих продуктов. Большое влияние на работоспособность стеклопластиков (композитов, наполненных стеклянными волокнами) оказывают напряжения, возникающие на границе раздела связующее – стекло в результате усадки связующего в процессе его отверждения.

Эта усадка не должна превышать предела, выше которого в связующем могут появляться микротрещины. Особенно опасны усадочные напряжения при длительном нагружении изделий из армированных пластиков. При прочих равных условиях следует отдавать предпочтение связующим с наименьшей усадкой при отверждении. Для уменьшения усадочных напряжений процесс отверждения связующего рекомендуется проводить с такой скоростью, при которой успевает произойти релаксация напряжений.

### *2.3.2. Теоретические основы получения АПМ*

Армированные пластики с ориентированным расположением волокон и изделия из них изготавливают методами намотки, протяжки или послойной выкладки.

*Намотку* можно осуществлять «мокрым» или «сухим» способом. «Сухой» способ обеспечивает высокую культуру производства, возможность переработки связующих с различными технологическими свойствами (в том числе твердых и высоковязких), точное регулирование количества связующего в изделии, что повышает скорость намотки. Наиболее ответственная операция процесса производства изделий методом намотки состоит в навивке ленты на оправку, так как именно на этом этапе формируется структура будущего материала, достигается точность формы и геометрических размеров изделия, закладывается основа его высокого качества и надежности.

В зависимости от направления укладки нити на оправку различают окружную, спиральную, продольно-поперечную и планарную разновидности намотки. Для получения крупногабаритных плоских конструкционных несущих деталей предложен метод хордовой намотки.

Сочетание в одном технологическом процессе методов намотки и центробежного формования позволяет получать трубы из АПМ, до-

полнительно футерованные эпоксидными компаундами, что повышает герметичность и коррозионную стойкость труб, увеличивает их прочность и допустимое внутреннее гидростатическое давление.

Метод пропитки под давлением можно рассматривать как разновидность «мокрой» намотки. Заготовку из намотанного непропитанного стеклонаполнителя или из предварительно раскрытой и уложенной внутрь формы сухой стеклоткани под давлением пропитывают связующим.

Применение специальных форм обеспечивает получение высокопрочных крупногабаритных изделий с высокой точностью геометрических параметров и с минимальной последующей механической обработкой.

Применение однокомпонентных низковязких связующих позволяет не только улучшить санитарно-гигиенические условия труда, но и получить на основе этих смол высокопрочные АПМ. Методом протяжки, или пултрузии, изготавливают изделия небольшой массы из одноосноориентированных АП с заданными показателями электрической и механической прочности. При производстве АП этим методом кроме собственно протяжки осуществляют следующие операции: разравнивание, уплотнение стекловолокна и его пропитку. Пултрузией могут быть получены изделия с наибольшим содержанием волокна, а следовательно, с максимальной жесткостью и прочностью; в этих изделиях можно достичь наивысшей эффективности использования прочности стекловолокна благодаря его точной ориентации в процессе формования. Армированные пластики, полученные этим методом, дешевле, чем стали с покрытием и бронза, но требуют в процессе изготовления использования хромированной оснастки из высокопрочной стали. Протяжка стекловолокна через дополнительную фильеру, придающую ему форму тонкой полоски, способствует улучшению условий теплообмена при формовании и повышению качества изделия.

Для изготовления АПМ с неориентированным расположением волокон применяют методы напыления, компрессионного и литевого прессования. Такие изделия отличаются значительной изотропией как физических, так и механических свойств. Самым дешевым наполнителем для АПМ служат стекломаты, состоящие из хаотически расположенных первичных стеклянных нитей.

*Влияние технологических факторов на прочность стеклопластиков.* Чтобы достичь высокой прочности и герметичности АП, необходимо обеспечить при их формировании высокое относительное содержание неразрушенных волокон в единице объема материала, высокую адгезию связующего к арматуре и монолитность всего материала. Все перечисленные характеристики находятся в прямой зависимости от контактного давления формирования, способствующего уплотнению структуры АП при намотке изделия.

Большое влияние на структурные критерии и механические характеристики АП оказывает технологическое натяжение арматуры.

Важным параметром является также температура формирования  $T_f$ , которая влияет на изменение вязкости и жизнеспособности связующего. Уменьшение вязкости способствует повышению адгезии между элементами структуры АПМ.

Для получения методом намотки изделий высокого качества разработаны различные способы уплотнения структуры, а именно формование: с натяжением арматуры; локальным прижимом; объемным уплотнением структуры (или так называемая упругая спрессовка предварительно намотанной структуры) и др.

При «сухом» методе намотки стеклоткань или стекложгут предварительно пропитывают связующим. «Сухой» метод пока не нашел широкого применения, поскольку требуются большие усилия формирования. Более распространен «мокрый» метод, при котором операции пропитки и формирования совмещены. Необходимую консистенцию связующего обеспечивают применением разбавителей и пластификаторов.

Формование методом намотки с натяжением арматуры обеспечивает большую плотность структуры за счет нормального давления нити на формируемую поверхность. При натяжении нити одновременно с уменьшением ее диаметра в структуре создается давление, под действием которого происходит отжим излишков связующего и возникает достаточно большая адгезия связующего к нити. При намотке ткани существенно изменяются ее структурные параметры. Нити основы при растяжении распрямляются, что приводит к некоторому повышению плотности материала вдоль основы. Тем не менее использование ткани в качестве арматуры при данном методе получения АП нежелательно, так как натяжение ткани сопровождается возникновением

анизотропии изделия. Применение технологического натяжения арматуры при намотке оболочек позволяет снизить разброс прочностных показателей стеклопластика.

Повысить прочность намоточных изделий из АП (особенно в случае применения связующего с низкой смачивостью, например, циклоалифатических эпоксидных смол) возможно скручиванием стеклонитей и жгутов в процессе пропитки. Для повышения качества намотки изделий большого диаметра применяют специальные формующие рамки.

Использование формующих роликов при намотке с локальным прижимом обеспечивает получение высококачественных изделий в тех случаях, когда главное движение сообщается непосредственно технологической оправке. При этом исключается «волна опережения» основы, способствующая расслоению структуры, но появляется «волна отставания» основы. При удачном выборе направления сил при намотке оболочек удастся формовать изделия с плотной структурой при малых значениях технологического натяжения арматуры и даже совсем без натяжения.

Один из методов получения АП повышенной плотности состоит в формовании с объемным уплотнением структуры. Сущность этого метода заключается в следующем. Намотку стеклоарматуры проводят на технологическую оправку. Предварительное контактное давление формования  $P_k$  по ряду конструктивно-технологических причин (из-за малой кривизны поверхности и сложного профиля оправки, большой ширины лент) незначительно и недостаточно для обеспечения заданной плотности структуры АПМ. Поэтому после намотки арматуры осуществляют уплотнение стенок изделия повышением контактного давления формования  $P_k$ . Технологически это можно осуществить изменением кривизны поверхности за счет упругого увеличения объема оправки. Волокна в стенках намотанной оболочки оказывают сопротивление упругой деформации формующего элемента (оправки). При этом величина технологического натяжения волокон возрастает. Таким образом, объемное расширение оправки способствует дополнительному отжиму связующего из скрученных нитей, улучшению адгезии связующего к ним, повышению объемной плотности  $N_0$  и прочности изделий.

На практике описанный метод осуществляют различными технологическими приемами: 1) формованием оболочек с предварительной намоткой стеклоарматуры и опрессовкой изнутри; 2) центробежным формованием намотанных структур; 3) жесткой опрессовкой в форме.

Выбор метода формования определяет структурные показатели стеклопластиковых изделий, что можно проиллюстрировать, например, зависимостью объемной плотности  $H_0$  от технологического натяжения арматуры, представленной на рис. 2.24.

Под действием натяжения арматуры происходит отжим связующего от центра к периферии. При больших значениях  $P_k$  связующее из пространства между нитями выдавливается на поверхность стеклопластиковой оболочки, благодаря чему обеспечивается высокая и равномерная плотность структуры, если значения  $P_k$  не превышают определенных оптимальных значений, выше которых возникает повреждение (так называемое передавливание) волокон арматуры.

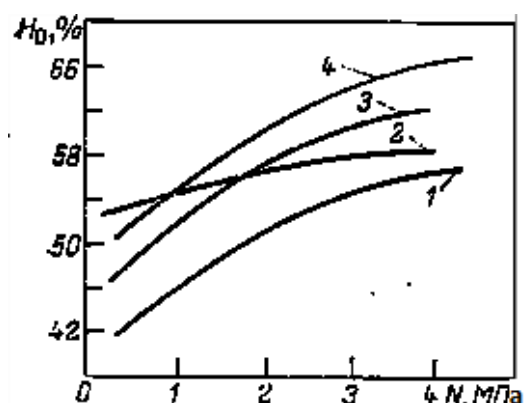


Рис. 2.24. Зависимость удельной объемной плотности  $H_0$  от натяжения нитей  $N$  для армированных пластиков на основе нитей (1), лент (2), ткани (3) и мата (4)

Влияние температуры формования на параметр  $H_0$  проявляется через вязкость связующего. С повышением температуры вязкость связующего уменьшается, отжим его усиливается и в результате возрастает объемная плотность структуры за счет уменьшения количества пустот, непропитанных участков, газовых включений и т. д. Скорость намотки, число газовых включений и пор в изделии также технологически взаимосвязаны.

Таким образом, выбор режима формования на основе зависимости структурных параметров изделия от технологических факторов позволяет получать высококачественные изделия из армированных пластиков с заданными физико-механическими характеристиками.

АПМ, в которых волокнистые наполнители уложены ориентированно, являются анизотропными. АПМ на основе войлочных наполнителей квазиизотропные.

### 2.3.3. Методы получения АПМ

Технологическое и аппаратное оформление изготовления деталей из АПМ определяется особенностями используемых материалов, формой, размерами и назначением изделий.

Условно все используемые методы могут быть разделены на две группы – открытые и закрытые.

Открытыми методами получают изделия, одна из поверхностей которых оформляется жесткой поверхностью формы, вторая может оставаться либо совершенно свободной, либо формируется при весьма небольших давлениях (в пределах 0,1 – 0,6 МПа). Из открытых методов наиболее распространены намотка, контактное формование (укладка), центробежное формование, формование с помощью эластичной диафрагмы и ряд других.

Закрытые методы предполагают формование, при котором все поверхности изделия контактируют с жесткими или эластичными поверхностями формы. К этим методам принадлежат пултрузия погонажных изделий, прессование штучных изделий, в том числе эластичным пуансоном, пропитка под давлением и др.

Изделия, полученные открытым методом, имеют гладкую поверхность, соответствующую поверхности формы только с одной стороны, т. е. со стороны матрицы, оправки и пр. При использовании закрытого метода поверхность изделий обычно не требует механической обработки или операций типа шпаклевки, выравнивания, шлифования и т.п.

Изделия обеих групп получают по мокрой и сухой технологиям. В первом случае наполнитель пропитывается связующим непосредственно перед нанесением на поверхность формы, во втором – наполнитель пропитывается раствором связующего и сушится, превращаясь в полуфабрикат, называемый препрегом.

Мокрый метод позволяет получать изделия более монолитные и высокопрочные, однако для него характерны невозможность применения растворителей и, следовательно, технологические сложности реализации требуемой вязкости связующего; необходимость длительной жизнеспособности вязкотекучего связующего (по крайней мере, в течение цикла формования); большие потери связующего вследствие

его отжима при контакте с элементами намоточного узла, а также при ракельном выравнивании формуемого изделия.

Сухой метод позволяет разделить производство на две стадии: первая – приготовление полуфабриката (препрега), вторая – производство изделия. Использование препрега (заготовки), который может храниться длительное время, иногда исчисляемое месяцами, позволяет более точно дозировать содержание связующего на наполнителе, упрощает как переход с одного армирующего наполнителя на другой, так и производство гибридных изделий типа углестеклопластик, улучшает санитарные условия операции формования, позволяет существенно повысить производительность труда. Недостатки сухого метода состоят в следующем: наличие остаточного растворителя в связующем снижает свойства получаемого АПМ, формование происходит при температуре формы (оправки), которая выше температуры плавления связующего, т.е., как правило, более 100 °С; в получаемом материале возможно наличие пор и дефектов, вызванных неполной пропиткой наполнителя связующим (особенно тканей из волокон с развитой свободной поверхностью в условиях их низкой смачиваемости).

Выбор метода производства изделий из АПМ определяется путем технико-экономического расчета. При этом необходимо учитывать сложность конфигурации изделия, его габаритные размеры, требуемые эксплуатационные характеристики изделия, стоимость оборудования, наличие рабочих с требуемой квалификацией и т.д. В частности, для производства сложных по конфигурации изделий вне конкуренции метод контактного формования (несмотря на самую низкую производительность). Важным фактором, влияющим на выбор метода формования, является также серийность производства. Чем она выше, тем более роботизированным должен быть технологический процесс получения изделий. С позиций прочности предпочтительнее метод намотки.

*Метод намотки* является одним из наиболее распространенных в получении изделий из армированных материалов. Намоткой производят оболочки различного типа и назначения. Это прежде всего цилиндрические тонко-толстостенные трубы, закрытые профили прямоугольного, треугольного, эллиптического сечений, конические обо-

лочки. Намоткой получают изделия в виде замкнутых емкостей (баллонов) для хранения газообразных и жидких веществ под повышенным давлением объемом от 1 – 2 л до сотен кубометров. Производимые по этой технологии изделия диаметром до 20 м, длиной до 35 м объемом в тысячи кубометров применяются в нефтегазовом комплексе, а также в судостроении и строительстве.

Сущность метода намотки состоит в том, что непрерывный волокнистый полуфабрикат наматывается на вращающуюся оправку (дорн), образуя слои и формируя таким образом требуемые толщину и структуру стенки. Конфигурация оправки (круг, треугольник, прямо-

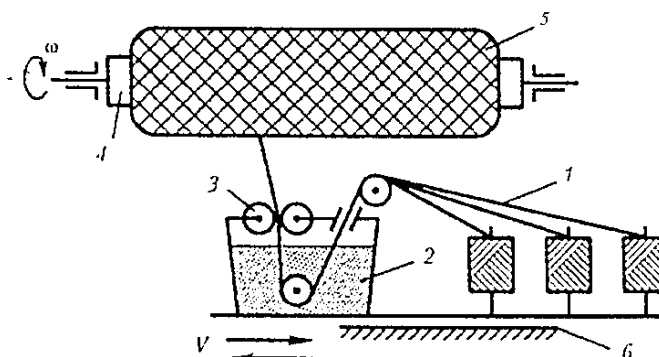


Рис. 2.25. Схема изготовления изделия «мокрой» намоткой: 1 – ровинг; 2 – ванна со связующим; 3 – отжимные валики; 4 – оправка; 5 – изделие; 6 – направляющая

угольник, эллипс и т.д.) определяет форму изделия. Это могут быть не только традиционные трубы, но и лопасти вертолетов, ветряных и водяных лопастных двигателей, сложнопрофильные фрагменты корпусных деталей и пр.

Мокрый способ намотки совмещает в одном технологическом процессе пропитку наполнителя и формиро-

вание изделия. По этому способу (рис. 2.25) ровинг сматывается с бобин или катушек, собирается в жгут, который пропитывается проходя через ванну с жидким связующим. Избыток последнего возвращается отжимными валиками. Ванна и бобины с волокном размещены на каретке, которая движется возвратно-поступательно со скоростью  $v$  вдоль вращающейся с угловой скоростью  $\omega$  оправки. Соотношение значений  $v$  и  $\omega$  определяет шаг намотки и ориентацию волокна на оправке. Усилие на прижимных валках регулирует количество связующего, остающегося на жгуте после пропитки, т.е. соотношение «наполнитель-полимер» в изделии. Регулированием натяжения жгута создают требуемую плотность намотки. Необходимо учесть, что по мере возрастания толщины получаемого изделия должно корректироваться соотношение  $v : \omega$ .

Перечисленное свидетельствует о многофакторности процесса намотки, в связи с чем современные намоточные машины комплектуются весьма сложными блоками управления, включающими микропроцессорную и вычислительную технику.

Сухой способ состоит в намотке на оправку (дорн) волокнистого препрега. От описанного выше мокрого способа намотки он отличается отсутствием операции и узла пропитки, тем что вместо ролинга используются бобины с препрегом, и наличием нагревательных устройств, расплавляющих связующее, нанесенное на волокнистый наполнитель перед его намоткой на оправку. Кроме того, при сухой намотке требуется создание повышенных контактных давлений формования.

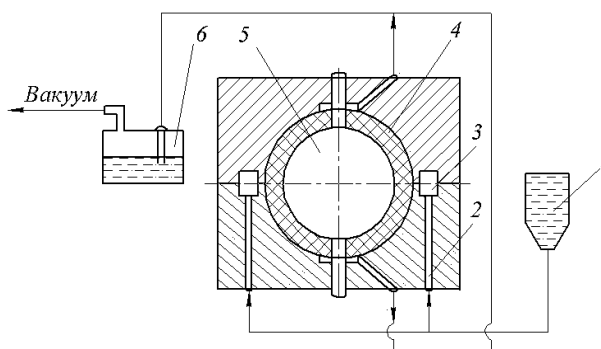


Рис. 2.26. Схема пропитки намотанной сферической заготовки в замкнутой форме методом комбинации нагнетания под давлением и вакуумного всасывания связующего: 1 – бак со связующим; 2 – замкнутая форма; 3 – уплотнение замкнутой формы; 4 – пропитываемая волокнистая заготовка; 5 – оправка; 6 – бак (ловушка для связующего)

Метод отдельного формования представляет собой технологически обратный процесс, при котором сначала формируется неплотная заготовка из волокнистого материала, а уже затем она пропитывается связующим, поступающим в форму под давлением и движущимся от наружных слоев к внутренним, в зоне которых создается разрежение (рис. 2.26). Использование замкнутой формы позволяет существенно улучшить условия труда, а также повысить качество наружной поверхности сферических изделий.

По типу укладки армирующего волокнистого материала на оправке различают несколько видов намотки: прямую, спиральную, спирально-перекрестную, продольно-кольцевую, спирально-кольцевую, продольно-петлевую и др. (рис. 2.27).

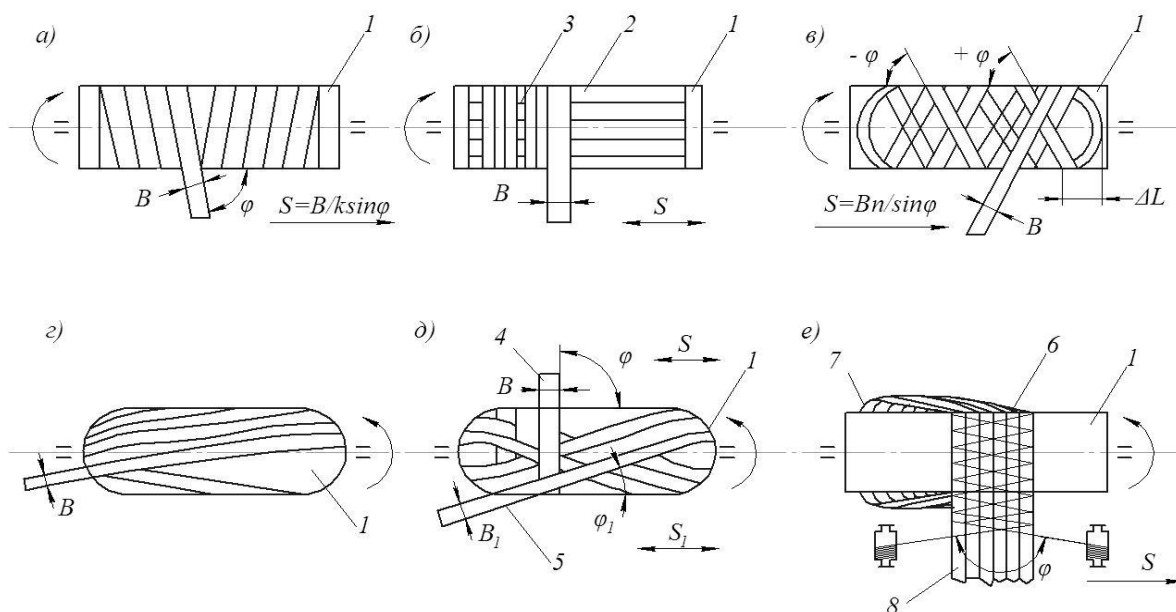


Рис. 2.27. Схемы намотки армирующего материала: а – спирально-винтовая; б – продольно-поперечная; в – спирально-перекрестная; д – совмещенная спирально-кольцевая; е – косослойная продольно-поперечная; 1 – оправка; 2 – слой продольного армирования; 3 – слой поперечного армирования; 4 – лента для кольцевой намотки; 5 – лента для спирально-перекрестной намотки; 6 – технологическая псевдолента; 7 – технологический конический элемент; 8 – однонаправленная лента для кольцевого армирования; 9 – нити осевого армирования

При прямой намотке угол между осью вращения оправки (дорна, оболочки) и осью наполнителя (волокна, пучка, ленты и пр.) близок к  $90^\circ$ . Собственно, его отклонение от этой величины зависит только от ширины ленты (пучка) и шага намотки. Это наиболее простой метод формования цилиндрических оболочек. При прямой намотке используют, как правило, препреги тканей или лент. Если необходимо получение изделий, длина которых существенно превышает ширину полотна (ленты), используют несколько одновременно работающих узлов раскладки.

Спирально-винтовая намотка состоит в том, что пучок или ленту волокнистого материала, пропитанного связующим, наматывают на поверхность оправки по винтовой линии (рис. 2.27, а). Возможны два варианта укладки слоев наполнителя: первый – однослойный, когда толщина формируемого слоя равна толщине одной ленты (пучка), подаваемой на оправку, причем пропитанный материал укладывается строго вплотную один к другому. В этом случае шаг намотки

$$S = B / \sin \varphi,$$

где  $B$  – ширина ленты (пучка);  $\varphi$  – угол намотки.

Второй вариант – многослойный, когда за один проход раскладывающего устройства формируется многослойная структура наматываемой оболочки. Такой вариант возможен только с лентой, которая при намотке может укладываться внахлест, один виток на другой. Если нахлест характеризуется параметром  $K$ , то шаг намотки

$$S = B/(K \sin \varphi).$$

Спирально-винтовая намотка применяется для получения цилиндрических изделий, в частности, для упрочнения труб и цилиндрических участков сосудов и емкостей. Есть мнение, что этим методом можно упрочнять стволы стрелкового оружия, артиллерийские стволы и др.

При *продольно-поперечной намотке* ленточный наполнитель послойно выкладывается вдоль оси оправки и наматывается в перпендикулярном направлении. Углы намотки составляют соответственно  $0 - 5$  и  $90 - 85^\circ$ . Выкладывание происходит по всей длине изделия. Этот метод применяют при намотке «сухим» способом, он может использоваться как для цилиндрических, так и для конических оправок.

*Спирально-перекрестная* намотка (рис. 2.27, в) характеризуется тем, что ее шаг превышает, и иногда многократно, ширину ленты (пучка). При обратном ходе каретки образуется перекрестная намотка. При каждом прямом ходе каретка смещается на ширину ленты (пучка), что в конечном счете образует плотную намотку.

Этот метод считается наиболее универсальным, он используется для производства оболочек сложной формы с продольной образующей – цилиндров, конусов, сфер, баллонов с эллиптическими и сферическими днищами. Угол намотки может изменяться в широком диапазоне ( $10 - 80^\circ$ ), оптимальным считается значение  $\varphi = \pm 54^\circ 44'$ . Иногда этот вид намотки называют геодезическим. Спирально-перекрестная намотка обеспечивает высокую прочность оболочек при внутреннем давлении.

*Плоскостная* (орбитальная, полюсная) намотка выполняется укладкой лент «плоскими» непрерывными витками, вытянутыми по всей длине изделия. При каждом продольном движении укладки на одну длину изделия оправка поворачивается на  $\pi \text{Rad}$ . Недостатки метода: ограниченность размеров получаемого изделия и сложность контроля за натяжением армирующей ленты (пучка).

*Совмещенная спирально-кольцевая намотка* (рис. 2.27, д) заключается в однонаправленной намотке спиральных и кольцевых слоев наполнителя, выполняемых с двух самостоятельных раскладывающих устройств. Благодаря такой конструкции намотки можно варьировать соотношение натяжений, соотношение спиральных и кольцевых слоев, получать изделия с повышенной прочностью в продольном и поперечном направлениях. Метод позволяет полностью автоматизировать процесс намотки оболочек и, следовательно, улучшить качество изделий и увеличить производительность.

*Косослойная продольно-поперечная намотка* позволяет увеличить сдвиговую прочность оболочек в продольном направлении, но одновременно увеличивает и осевую деформативность и, как следствие, снижает значение модуля упругости. Метод используется для непрерывного производства напорных труб диаметром до 400 мм и толщиной стенки до 10 мм.

Технологический цикл формования изделий намоткой по периодическому способу включает нижеследующие операции:

- а) подготовка оправки (нанесение на ее поверхность антиадгезионных составов или пленочных покрытий);
- б) приготовление связующего (при мокрой намотке);
- в) намотка и получение заготовок изделия;
- г) термообработка изделий на оправке (отверждение);
- д) охлаждение изделия на оправке по заданному режиму;
- е) съем изделия с оправки.

При непрерывной намотке все перечисленные операции выполняются одновременно, но на разных участках одной операционной линии.

При сухой технологии из этого перечня исключается пункт «б». Операция расплавления связующего перед намоткой выполняется совместно с пунктом «в».

*Пултрузия.* Этот метод также известен под названием «протяжка». Суть его состоит в следующем. Пропитанный полимерным связующим наполнитель (жгут, холст, тканая лента) последовательно протягивается через продольное отжимающее избыток связующего устройство. Затем поступает в машину предварительного формования, после чего – в горячую профилирующую матрицу, где происходит отверждение связующего и фиксируется требуемая конфигурация

изделия. Таким образом, конструкция матриц определяет сечение изделий, которые могут иметь различную форму, что является основным достоинством метода.

Пултрузия позволяет использовать и «мокрую», и «сухую» технологии.

Особенность пултрузионной переработки состоит в том, что в полученных изделиях весь наполнитель ориентирован только в одном направлении, совпадающем с вектором протяжки. Следовательно, по свойствам такие изделия сильно анизотропны. Их прочность в продольном направлении существенно выше, чем в поперечном. В то же время деформативность изделий в поперечном по отношению к их геометрической оси направлении существенно выше, чем в продольном. Это качество может быть использовано как в технологических, так и в эксплуатационных целях. Применение волокнистых наполнителей (стекловолокна, углеволокна, органо-волокна) в одном технологическом процессе позволяет получать изделия с уникальными свойствами, согласованными с особенностями энергетического нагружения изделия в условиях его практического использования.

В методе пултрузии большой интерес представляет устройство матрицы (рис. 2.28).

Она состоит из распределительной плиты 1, в расположенные по контуру изделия фильеры которой поступают пропитанные волокна 2. Здесь происходит предварительный отжим связующего. Далее волокна через губку охлаждаемой плиты 3 попадают в горячую зону матрицы 5, требуемая температура в которой создается внешними нагревателями 8 и контролируется термопарой 6. Стальные колонны 9 обеспечивают жесткость конструкции формующей матрицы, а теплоизоляционный слой 7 разделяет холодную и горячую зоны. В предложенной конструкции матрицы имеется дорн 4, обтекаемый потоком ориентированных пропитанных волокон на холодном участке тракта формообразования.

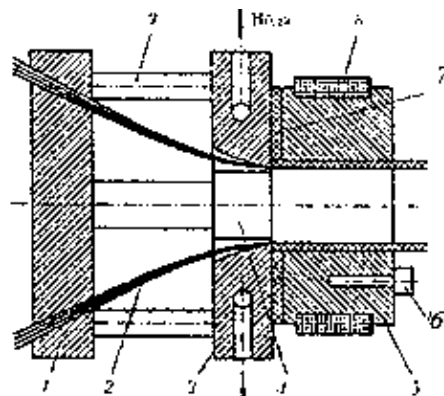


Рис. 2.28. Формующая матрица пултрузионного агрегата

Многое в свойствах изделия зависит от правильности выбора матричной конструкции и согласования ее свойств со свойствами армирующего волокна. В оптимальном варианте по свойствам пултрузионные изделия превосходят детали, произведенные контактным формованием, они более монолитные, более кислото- и щелочестойкие. Строгий контроль натяжения волокна позволяет увеличить прочность даже при наиболее опасном для пултрузионной технологии межслойном сдвиге. Она на 30 – 35 % превышает аналогичный показатель материалов с войлочной структурой наполнителя, полученных вакуумным формованием.

Рассмотренным методом получают многослойные трубы, оболочки диаметром до 2 м, детали подвижного железнодорожного и автомобильного транспорта.

Пултрузия допускает полную автоматизацию процесса и обеспечивает его высокую производительность.

*Контактное формование.* Наиболее простым по аппаратурно-технологическому оформлению способом получения полимерных композиционных материалов продолжает оставаться контактное формование, которое применяется для изготовления крупногабаритных малонагруженных деталей сложной конфигурации: коробчатых кожухов механизмов, баков, корпусов и других элементов лодок, катеров и пр. Контактное формование изделий в открытых формах осуществляют в основном двумя методами ручной укладкой и напылением. Технология ручной укладки включает следующие основные операции:

- нанесение разделительных покрытий на формы;
- раскрой тканых или нетканых армирующих материалов;
- приготовление связующего;
- укладка армирующего материала на форму;
- нанесение на армирующий материал связующего и пропитка им арматуры;
- отверждение связующего при комнатной температуре или нагревании до 70 – 95 °С;
- извлечение изделия из формы и его механическая обработка согласно требованиям чертежа;
- контроль качества изделия.

Метод формования напылением отличается от описанного тем, что волокнистая арматура (стекловолокно, базальтовое волокно, углеволокно) в виде бесконечного ровинга рубится на короткие отрезки – штапельки – и доставляется в форму одновременно со смесью соответствующей смолы и катализатора. Варьирование соотношения смолы и наполнителя, вида армирующего материала и системы его укладки, типа смолы и ее наполнителей позволяет в широких пределах изменять свойства получаемых композиционных пластиков, поскольку изделие формообразуется в процессе его получения.

При конструировании деталей необходимо располагать данными о напряжениях, которые они будут испытывать в процессе хранения и эксплуатации, что позволяет определить необходимые прочностные характеристики применяемого материала.

Технологические особенности полимерных композитов учитывают при конструировании. Реальная минимальная толщина изделий: при формовании ручной укладкой слоев 0,8 мм, при напылении 1,5 мм. При наличии прямых внутренних углов армирующий компонент стекловолокнистого композиционного материала (СВКМ) не будет прилегать к поверхности формы, прямые наружные углы арматура не сможет охватить плотно. Минимальный радиус закругления внутренних углов 4,8 – 6,4 мм. При изменении толщины изделия следует прибавить или убавить число слоев материала. В целях ликвидации высоконапряженных зон необходимо избегать резких переходов толщины, изменять ее постепенно, укладывая слои ступенчато или подобно кровельной черепице. Реальная максимальная толщина не ограничивается, но с учетом отверждения 6 мм. В качестве основных элементов технологической оснастки при контактном формовании используют формы, модели и вставки (стержни). Их назначение аналогично назначению традиционной оснастки, используемой в литейном производстве, но имеет ряд особенностей, зависящих от применяемых материалов. Модели и вставки изготавливают из дерева, гипса, комбинаций гипса с металлами и другими материалами. Для получения форм часто используют стеклонаполненные пластики. Рекомендуется следующая последовательность операций:

– по указанным на чертеже размерам изготавливают модель из дерева, гипса, фанеры или другого материала; шероховатость ее поверхности должна быть такой же, как и готового изделия;

- по модели методом выкладки или полива получают оболочку-форму, поверхность которой в точности воспроизводит поверхность модели; сформированная после отверждения форма из стекловолоконного композита может быть упрочнена жестким материалом (металлом или деревом), чтобы не повредить ее при эксплуатации;

- форму отделяют от модели (при этом модель часто разрушают), осматривают ее поверхность и полируют для улучшения внешнего вида и облегчения извлечения формуемых изделий;

- на отполированную форму наносят несколько слоев пастообразного парафина. Каждый слой должен быть хорошо отполирован. После нанесения каждого слоя форма выдерживается до затвердевания парафина. На стадии обкатки формы для облегчения съема готовых изделий периодически (после формования 1 – 4 деталей) на ее поверхность дополнительно напыляют поливиниловый спирт.

Преимущества способов формования полимерных композиционных материалов ручной укладкой и напылением: универсальность, возможность получения изделий сложной формы и большого размера, низкая стоимость оснастки, возможность создавать слоистые конструкции, в том числе с закладными деталями, пригодность для опытного производства. Вместе с тем для них характерны большие затраты ручного труда, низкая производительность, зависимость качества изделий от квалификации формовщика, трудность обеспечения однородности материала и стабильности его физико-механических свойств.

Контактной формовкой производят широкую номенклатуру изделий: кузова, крылья, крыши автомобилей, прицепы; ванны, желоба, мойки, бочки, цистерны, баки, бункеры, элементы несущих строительных конструкций в виде стеновых панелей, дверей, оконных блоков и многое другое.

*Формование с эластичной диафрагмой.* При формовании с эластичной диафрагмой (мембраной) получают изделия, наружная и внутренняя поверхности которых повторяют морфологию поверхностей формирующих элементов (самой формы и диафрагмы).

К методам этой группы относятся вакуумное формование, формование под давлением и автоклавное формование. Диафрагмы, представляющие собой тонкие эластичные мембраны (мешки) из силиконового каучука, отделяют формуемую композицию от находя-

щихся под давлением газов в процессе отверждения материала. Из герметичной полости, образующейся между формуемой композицией и диафрагмой, откачивают воздух, чтобы давление там было ниже, чем приложенное к диафрагме. Благодаря образующемуся перепаду давлений с разных сторон диафрагмы происходит прижим полимерного композиционного материала к жесткой форме соответствующей конфигурации, что обеспечивает конструктивное оформление детали. Кроме того, в процессе прижима формуемая композиция уплотняется в результате устранения пустот и удаления избытка смолы. Отверждение композиции осуществляется в прижатом к форме состоянии при комнатной температуре либо при нагревании воздушными сушилками и другими устройствами. Схемы процессов формования с эластичной диафрагмой приведены на рис. 2.29 и 2.30.

Рис. 2.29. Схема вакуумного формования: 1 – винтовой зажим; 2 – прижимное кольцо; 3 – эластичная диафрагма; 4 – формуемое изделие; 5 – форма

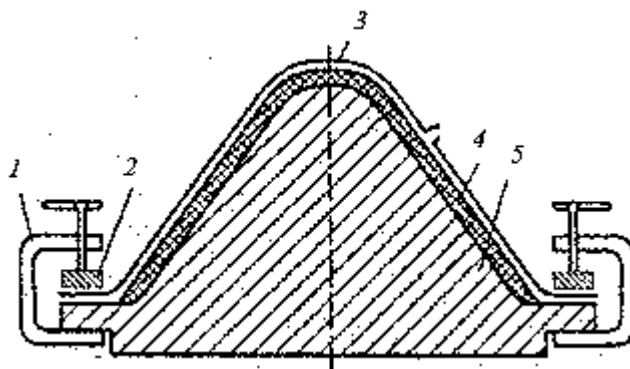
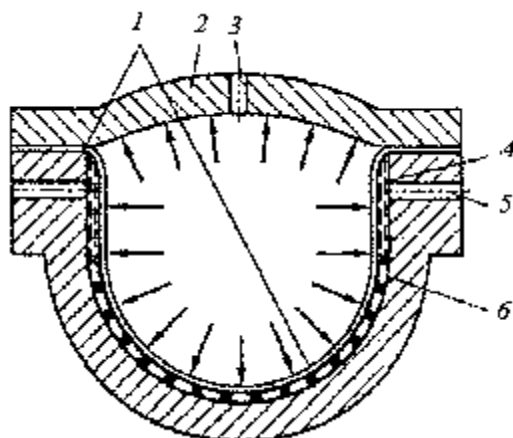


Рис. 2.30. Формование с эластичной диафрагмой под давлением (зажимы не показаны): 1 – эластичная диафрагма; 2 – крышка формы; 3 – канал для подачи сжатого газа; 4 – боковое выпускное отверстие; 5 – канал для соединения с атмосферой или вакуумом; 6 – композиционный материал



Технология описываемых процессов сходна с технологией контактного формования благодаря послойной укладке листовых армирующих элементов. Их основное отличие связано с использованием приемов для удаления избытка связующего и закладки пакета под эластичную диафрагму. Удаление избытка связующего проводят прикатыванием смолы валиком через толстую пленку, помещенную сверху на пакет. Иногда при этом прикладывается такое большое уси-

лие, что разрушаются волокна и нарушается их ориентация. В этих случаях приходится выбирать меньший из недостатков либо допускать увеличенное содержание смолы, либо большее количество пор в композите. Таким образом, с технологической точки зрения весьма важным является вопрос подготовки исходных материалов к формированию.

*Оснастка.* Конструктивные особенности оснастки зависят от выбранного метода изготовления изделий из АПМ и поэтому весьма разнообразны. Общими являются требования, предъявляемые к материалу оснастки, выбор которого зависит от объема производства, технологии (в основном от давления, развиваемого при формировании), необходимой точности и чистоты поверхности изделия, его формы и размеров. При этом доминируют экономические требования. Материал формующего инструмента должен быть по возможности дешевым, технологичным, достаточно прочным, жестким, коррозионно-стойким, теплостойким. Все это особенно важно потому, что основная область применения АПМ – крупногабаритные изделия, для формирования которых не всегда целесообразно изготавливать дорогостоящую оснастку, часто одноразового действия. Поэтому в опытном, индивидуальном и мелкосерийном производствах формующий инструмент следует изготавливать из дерева, фанеры, гипса, цемента, железобетона, различных полимерных композиций (в том числе из стеклопластика), металлических сплавов, реже из металла, применение которого рационально лишь в массовом производстве. В ряде случаев для изготовления отдельных элементов формующего инструмента используются даже композиции из воска, парафина и канифоли; для уменьшения усадки в такие композиции вводят значительное количество тонкодисперсного (обычно алюминиевого) порошка.

#### *2.3.4. Основные правила безопасного проведения работ при изготовлении изделий из армированных пластиков*

При изготовлении изделий из армированных пластиков в воздух производственных помещений выделяется значительное количество вредных веществ, особенно при формировании крупногабаритных изделий открытыми методами. Некоторые компоненты связующих, рас-

творители, а также стекловолокно и углеволокно оказывают токсическое действие на организм человека. Большая часть связующих представляет собой горючие материалы, а перекисные и некоторые другие отверждающие добавки, а также легколетучие растворители взрывоопасны.

Работа с взрывоопасными веществами требует соблюдения особой осторожности. Необходимо помнить, что перекиси и гидроперекиси, используемые для отверждения полиэфирных смол, при температурах выше 40 °С, ударах, а также контакте с ускорителями могут разлагаться со взрывом. Хранить эти материалы следует обязательно в отдельных изолированных помещениях при температуре не выше 25 °С.

Особую опасность представляет перекись бензоила, хранение которой должно осуществляться в соответствии со специальной инструкцией под слоем воды (летом) или спирта (зимой). Обезвоживать перекись бензоила можно фильтровальной бумагой с последующей сушкой на воздухе. Категорически запрещается растирать, разбивать скомковавшуюся сухую перекись бензоила.

Работу с перекисью бензоила следует выполнять в защитных очках на специально отведенном рабочем месте в вытяжном шкафу.

## **Вопросы для самоконтроля**

1. Способы переработки композиций на основе РСО.
2. Характеристика композиций на основе РСО.
3. Пластометр Канавца.
4. Текучесть по Рашигу.
5. Технологические стадии процесса компрессионного прессования.
6. Назначение операций таблетирования и предварительного подогрева.
7. Выдержка при отверждении: нагрев, подпрессовка, отверждение.
8. Литьеовое прессование: преимущества и недостатки по сравнению с компрессионным прессованием.
9. Основные технологические параметры прессования и их влияние на технологический процесс и качество получаемого изделия.
10. Выбор пресса при компрессионном и литьеовом прессованиях.
11. Расчет производительности пресса.

12. Расчет времени отверждения с использованием номограммы зависимости критерия Фурье от безразмерной температуры (см. приложение).
13. Виды брака при прессовании, способы их устранения.
14. Литье под давлением реактопластов: стадии процесса.
15. Преимущества и недостатки литья под давлением по сравнению с литьевым и компрессионным прессованием.
16. Требования к сырью и оборудованию при литье реактопластов.
17. Цикл-диаграмма литья под давлением реактопластов. Сравнение ее с цикл-диаграммой литья под давлением термопластов.
18. Способы обогрева пластикационного цилиндра реактопластавтомата, достоинства и недостатки различных способов.
19. Армированные пластики: классификация, области применения.
20. Сравнительная характеристика различных способов производства.

### 3. ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННО-СПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Прессовочные порошки общего назначения типа О (группы 0,1; 0,2; 0,3) предназначены для изготовления приборов зажигания в автомобилях, ручек управления, кнопок, маховичков, корпусов приборов, дисков установочных, штепсельных розеток, зажимных винтов к светильникам, стоек настольных ламп.

Прессовочные порошки специального назначения (тип С<sub>п</sub>) групп С<sub>п</sub>1, С<sub>п</sub>2 и С<sub>п</sub>3 применяются для формования деталей, работающих в контакте с металлами специального назначения: плит, колодок потенциометров, втулок, ручек.

Прессовочные порошки электроизоляционные (тип Э) применяются: группы Э1 и Э2 для производства колодок потенциометров и реостатов, кабельных коробок, ламповых панелей, патронов для ламп типа СМ-37, ножевых разъемов и колодок, клеммных плат; группа Э3 – для технических изделий с высокими электроизоляционными показателями и повышенной водостойкостью, изготавливаемых методом горячего прессования; группы Э6, Э7 и Э8 – для деталей высокочастотных устройств, работающих при частоте  $10^6$  Гц; для изделий с повышенной теплостойкостью (плат печатных схем, ламповых панелей, штепсельных разъемов, цоколей радиоламп, контурных и высокочастотных катушек, конденсаторов); группа Э9 – для деталей радиотехнического назначения (плат печатных схем, ламповых панелей, штепсельных разъемов); группы Э10 и Э1 – для деталей со стабильными диэлектрическими характеристиками, эксплуатируемых в условиях повышенной влажности и температуры; армированных деталей, коллекторов к электродвигателям, изоляционных втулок.

Прессовочные порошки влагостойкие (тип Вх) групп Вх1, Вх2 и Вх3 используются для производства деталей с повышенной кислото- и водостойкостью, пригодных для работы в тропических условиях; аккумуляторных баков, крышек и пробок аккумуляторных баков; кислото- и водостойких плиток для футеровки аппаратуры; покрытий полов и облицовки стен.

Фенолит (группа Вхб) предназначен для изготовления деталей, работающих в атмосфере высокой влажности, воде и растворах кислот.

Пресс-материалы ударопрочные (тип У) применяются: группы У1 и У2 – для производства деталей с повышенной прочностью на удар, изгиб и кручение при невысоких показателях диэлектрических свойств даже при низких частотах (переключателей, фланцев, зубчатых колес, кулачков, рукояток штурвалов, маховичков); группа У3 – для высоковольтных коллекторов моторов, электроизоляционных деталей, несущих повышенные механические и тепловые нагрузки, клеммных колодок, электрических панелей.

Прессовочные порошки жаростойкие (типа Ж) применяются: группа Ж1 – для производства деталей, работающих в условиях повышенной влажности и тропического климата; группы Ж2 и Ж3 – для изделий технического и бытового назначения; группа Ж4 – для спрессовки радиоконденсаторов.

Пресс-материалы тормозные используются для изготовления тормозных дисков эскапаторов и подъемных кранов, тормозных колодок для экскаваторов, дисков сцепления мотоциклов; изделий общего назначения, к которым предъявляются повышенные требования по механической прочности, теплостойкости и фрикционным свойствам (например, тормозные колодки вагонов метро).

Прессовочные порошки антикоррозионные теплопроводные (антегмиты) применяются в производстве аппаратов и трубопроводов, работающих под небольшим давлением; теплообменной аппаратуры, стойкой к агрессивным средам; втулок и вкладышей подшипников, работающих в паре с чугунными осями; кристаллизаторов.

Текстолит конструкционный используется для изготовления зубчатых колес, направляющих роликов, червячных колес; из текстолита марки ПТК делают кольца и колодки втулок для винтов самолетов, амортизационные прокладки для подмоторных рам, электроизоляционные детали, работающие при частоте до 50 Гц; из материала марки ПТ 1-го сорта – ручки, клеммы, выравнивающие и амортизационные прокладки, силовые бобышки; из ПТ 2-го сорта – детали, работающие при низких нагрузках; из ПТМ-1 и ПТМ-2 – вкладыши подшипников прокатных станов и другие детали механизмов.

Текстолит – материал для вкладышей подшипников прокатных станков.

Текстолит графитированный – материал для деталей, работающих на трение.

Асботекстолит применяется для изготовления деталей механизмов сцепления, прокладок, работающих при повышенной температуре; тормозных устройств, клиньев и распорок в роторах турбогенераторов.

Гетинакс электротехнический листовой идет на детали электромашин, телефонную аппаратуру, радиотехнические изделия, панели распределительных устройств, изоляторы проводов, детали крепления токоведущих частей, щиты коммутаторов.

Древесно-слоистые пластики (ДСП) применяют: ДСП-Б – для изготовления вкладышей подшипников, втулок, матриц для вытяжки и штамповки металла, для деталей, испытывающих повышенные нагрузки в одном направлении; ДСП-В – подшипников, втулок и электроизоляционных деталей; ДСП-Г – крупногабаритных деталей с равномерной структурой материала, а также зубчатых колес, деталей аппаратуры высокого напряжения, электрических машин, трансформаторов, деталей мебели; иногда в роли заменителя цветных металлов.

Древесный коротковолокнистый волокнит (ДКВ) используется для изготовления антифрикционных деталей, работающих при скорости скольжения до 2 м/с, корпусных деталей типа крышек, емкостей для хранения пищевых продуктов; как заменитель бронзы, чугуна и других антифрикционных материалов при изготовлении деталей узлов трения.

Фаолит применяется в кислотостойком оборудовании: трубах, арматуре, распределительных щитках (вместо мраморных досок), центробежных насосах.

Аминопласты (массы прессовочные мочевиноформальдегидные) – материалы для деталей различного назначения несложной конфигурации, преимущественно тонкостенных и неармированных, с удовлетворительной механической прочностью и пониженными диэлектрическими свойствами (даже при низких частотах): шкалы, колпачков, воздухораспределителей; марка А1 – для прозрачных, А2 – для непрозрачных изделий.

Пресс-материал на основе аминопластов расходуется на изготовление деталей высокого класса точности любой конфигурации и различных габаритов с арматурой и резьбой, работающих в интервале температур от -60 до +200 °С, а также в тропических условиях; деталей, выдерживающих большие инерционные нагрузки; деталей судовой вентиляции, судовых дверей; трубопроводной арматуры; шахтной крепи, реек для монтажа магнитных станций управления.

Стеклотекстолит конструкционный на основе аминопластов применяют в самолето-, машино- и судостроении, в электро- и радиотехнике (электрораспределительные устройства, щиты, панели).

Стеклотекстолиты на основе аминопластов предназначены для радио- и электротехнических изделий; пазовой изоляции электромашин, панелей, деталей, изготавливаемых способом намотки (втулок, каркасов); легких судовых переборок, деталей оборудования и судовой мебели; деталей с повышенной теплостойкостью и механической прочностью, гребных винтов и отдельных лопастей винтов, крыльчаток водяных насосов, корпусов и арматуры электроизоляционного назначения.

#### **4. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО МЕТОДАМ ПЕРЕРАБОТКИ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННО-СПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

##### *Техника безопасности*

1. Перед выполнением работы на гидравлическом прессе студент обязан познакомиться с правилами безопасной работы на прессе и пройти инструктаж по ТБ. При этом студент обязан знать опасные места на оборудовании и способы аварийного останова, местоположения систем отключения. Перед началом работы необходимо убедиться в исправности оборудования, наличии и исправности заземления, заградительных щитов, блокировок и электропроводки.

Запрещается работать на неисправном оборудовании, с неисправной блокировкой, при открытых заградительных щитах, проводить загрузку материала и изделий при движении плиты пресса. Необходимо иметь рукавицы для защиты рук от ожогов о пресс-форму и использовать их при проведении технологических операций.

2. Вредными веществами при производстве изделий методом контактного формования являются растворители (ацетон, толуол), мономеры (стирол в ненасыщенном полиэфире), перекиси бензоила и дикумила, малые количества фенола и формальдегида в фенолоформальдегидной смоле, а также стеклянная пыль. Контакты с эпоксидной смолой и отвердителями могут вызвать экземы и дерматиты.

В связи с этим лабораторные работы с летучими компонентами проводят при включенной вентиляции в вытяжном шкафу. При работе со смолами следует избегать их контакта с кожей, а при попадании на кожу их удаляют спиртом, водой с мылом, содой. Рекомендуются работать в резиновых перчатках и защитных очках.

Перекиси следует использовать в виде пасты в смеси с диметилфталатом. Перекиси и активаторы разложения вводят в смолу последовательно при перемешивании. Не допускается работать вблизи источников открытого огня (кроме удаления замасливателя). Перекиси и гидроперекиси нельзя растирать и размалывать без разбавления инертными веществами. Нельзя смешивать перекиси с активаторами разложения.

## **4.1. Лабораторная работа**

### **«Получение изделий методом прессования»**

#### *Цель работы*

Приобретение практических навыков получения изделий методом прессования, определение технологических параметров и оценка свойств полученных изделий.

#### *Задания*

1. Определить технологические параметры прессования при получении изделия из заданного материала.
2. Получить изделия при различных технологических параметрах (по заданию). Изучить их свойства (твердость, прочность, усадку и плотность) и определить оптимальные технологические параметры.
3. Получить изделия при технологических параметрах, выходящих за рекомендуемые. Изучить их свойства (твердость, прочность, усадку и плотность). Определить соответствие справочных (расчетных) технологических параметров экспериментальным (исследовательская часть работы).
4. Рассчитать производительность пресса при формовании изделий из реактопластов.

#### *Оборудование и материалы*

Гидропресс (номинальным усилием 630 или 50 кН), микрометр, весы, композиции на основе различных РСО.

#### *Методика выполнения работы*

1. Получить задание у преподавателя.
2. Познакомиться с основным оборудованием. Пресс гидравлический (РИС) имеет пульт управления, позволяющий выбирать режим работы, включать и отключать обогрев пресс-формы. Имеются кнопки управления подвижной плитой пресса при ручном управлении и в автоматическом режиме. Нагрев пресс-формы контролируется милливольтметром, показывающим температуру и регулирующим обогрев пресс-формы. Манометр показывает давление в гидросистеме (наружная шкала) и создаваемое прессом усилие (внутренняя шкала). Рукояткой давления регулирует создаваемое прессом усилие. При повороте рукоятки по часовой стрелке давление в гидросистеме и усилие пресса возрастают.

Пресс имеет кнопки управления ходом верхней плиты вверх и "вниз", а также кнопку "стоп". Пресс через магнитный пускатель включает только лаборант или преподаватель.

3. Рассчитать (найти в справочной литературе) основные технологические параметры (температуру, давление и время прессования, массу навески) для получения изделия заданных размеров, формы и толщины) (см. подп. 2.1.2, 2.1.4).

4. Уточнить задание у преподавателя и в присутствии лаборанта отпрессовать необходимое количество запрессовок.

5. Определить твердость, прочность, усадку и плотность полученных образцов.

6. Рассчитать производительность пресса при формовании изделия, используя подп. 2.1.4.

7. Сделать выводы по работе.

## **4.2. Лабораторная работа**

### **«Определение текучести пресс-материала»**

#### *Цель работы*

Приобрести практические навыки определения текучести пресс-материалов по методу Рашига.

#### *Задание*

Изучить теоретические основы данной работы, ознакомиться с методами определения текучести пресс-материалов. Определить текучесть по методу Рашига заданного пресс-материала.

#### *Оборудование и материалы*

Пресс гидравлический, пресс-форма Рашига, исследуемые материалы, штангенциркуль, секундомер, весы.

#### *Методика выполнения работы*

1. Получить задание у преподавателя.
2. Получить у лаборанта необходимые оборудование и материалы.
3. Познакомиться с конструкцией пресс-формы Рашига (подп. 2.1.1).
4. Пользуясь лабораторными весами (точность 0,1 г), приготовить навески исследуемых пресс-материалов массой 7,5 г.

5. Не включая обогрева формы, отпрессовать в загрузочной камере пресс-формы Рашига (при закрытом металлическим диском канале формы) таблетки исследуемых пресс-материалов при давлении прессования ( $P_{пр}$ ) 5,0 МПа. При этом величину давления рабочей жидкости в главном плунжере пресса, необходимую для обеспечения заданного давления, оценить из соотношения:

$$P_m = \frac{P_{пр} S_{з.к}}{S_{пл}} = \frac{P_{пр} d_{з.к}^2}{d_{пл}^2}, \quad (*)$$

где  $P_m$  – давление рабочей жидкости в главном плунжере пресса, необходимое для обеспечения величины давления прессования  $P_{пр}$  и показываемое манометром пресса ;  $S_{з.к}$  – площадь горизонтальной проекции загрузочной камеры пресс-формы;  $S_{пл}$  – площадь сечения главного плунжера пресса;  $d_{з.к}$  – диаметр загрузочной камеры формы;  $d_{пл}$  – диаметр главного плунжера.

Необходимая величина  $P_m$  устанавливается специальным регулировочным клапаном, расположенным в узле гидропривода пресса.

6. Включить обогрев формы Рашига. По достижении необходимой температуры (контролируется по показаниям прибора, установленного на панели управления пресса) поместить одну из навесок в форму, произвести смыкание формы и формование изделия при давлении прессования  $P_{пр} = (30 \pm 2,5)$  МПа и времени выдержки 3 мин. Величину  $P_m$ , необходимую для обеспечения  $P_{пр}$ , оценить из соотношения (\*) и установить регулировочным клапаном. Время с момента загрузки материала в форму и до достижения требуемой величины давления не должно превышать 20 с. Для измерения времени использовать секундомер.

7 . По окончании процесса прессования разомкнуть форму, извлечь из формы и разобрать разъемную матрицу, охладить изделие. Пользуясь штангенциркулем, измерить длину отпрессованного стержня (рыхлую часть стержня в расчет не принимают). Указанные операции выполнить для каждого исследуемого материала; каждый материал подвергается испытанию трижды, за результат испытания принимается среднее арифметическое результатов трех испытаний.

8. В соответствии со специальными указаниями преподавателя аналогичным образом определить текучесть пресс-материала, подвергнутого специальной предварительной обработке (увлажнению, предварительному нагреву определенной длительности при различных температурах или при постоянной температуре в течение различного времени) или текучесть материала в зависимости от температуры

(120, 160, 180 °С) Вводить в материал определенное количество воды следует до операции таблетирования, предварительному нагреву следует подвергать таблетированный материал (нагревать в термошкафу).

Выводы по работе должны содержать заключение о степени технологичности испытываемого материала. В случае изучения зависимости величины текучести пресс-материала от различных факторов (содержания влаги, температуры или длительности предварительного подогрева) представить в отчете графики соответствующих зависимостей, проанализировать наблюдаемые закономерности поведения пресс-материала.

### **4.3. Лабораторная работа**

#### **«Изготовление изделий методом контактного формования»**

##### *Цель работы*

Приобретение навыков изготовления изделий методом контактного формования и оценка свойств полученных изделий.

##### *Задание*

1. Ознакомиться с основными закономерностями процесса получения изделий методом контактного формования.
2. Получить изделие заданной формы и толщины.
3. Определить свойства полученных изделий (твердость, прочность, плотность) и анизотропию свойств.

##### *Оборудование и материалы*

Формы из разнообразных материалов, различных формы и размеров (полуцилиндр (диаметр 100 – 400 мм, высота Н 150 – 500 мм, полусферы (диаметр 50 – 150 мм), угловая конструкция с углами от 30 до 150 °С), эпоксидная смола, полиэтиленполиам, ненасыщенная полиэфирная смола ПН-І, ПН-3 и другие, гидроперекись изопропилбензола, перекись бензоила, нафтенат кобальта, диметиланилин, бакелитовый лак, поливиниловый спирт, этиловый спирт, парафин, бензин, ацетон, пигменты (сажа и др.).

##### *Методика выполнения работы*

1. Ознакомиться с методами изготовления стеклопластиков (п. 2.3).

Контактное формование состоит из следующих операций: изготовление форм, приготовление разделительного слоя, подготовка стеклоткани, удаление замасливателя, приготовление связующего, нанесение связующего и стеклонаполнителя на форму, отверждение связующего, снятие изделия с формы, механическая обработка.

Формы могут быть изготовлены из самых разнообразных материалов: дерева, металла, гипса, воска, стеклопластика, пластилина и др. Они должны обладать достаточной жесткостью и обеспечивать изготовление изделий необходимой конфигурации.

В качестве разделительного слоя применяют воск, нитролаки, поливиниловый спирт (ПВС), силиконовые смолы, парафин, полиизобутилен, силиконовую жидкость и др. Наиболее часто используют водноспиртовой раствор поливинилового спирта (5 % ПВС, 35 % воды и 60 % этилового спирта). Сначала готовят водный раствор ПВС, к которому при перемешивании добавляют этиловый спирт. Для лучшего контроля нанесения разделительного слоя в состав вводят красители (метиленовый голубой). При использовании воска последний растворяют в скипидаре, а парафин – в толуоле. Для получения гладкой поверхности восковой слой тщательно полируют.

Качество нанесения разделительного слоя определяет в значительной степени качество поверхности будущего изделия из стеклопластика, а также легкость выема изделий из матрицы. Разделительный слой наносится на матрицу два раза. Слой ПВС должен сохнуть 1,5 – 2 ч.

После снятия изделий с шаблона остатки разделительного слоя удаляют. Пленку отмывают теплой водой, а воск и парафин – растворителями.

Стеклоткань необходимо просушить в сушильной камере при температуре 30 – 40 °С. После сушки стеклоткань хранят в помещении с влажностью не выше 65 % и используют через 10 – 12 ч.

Стеклоткань, обработанную гидрофобноадгезионным составом, необходимо выдержать при температуре 130 – 140 °С в течение 15 мин. Стеклоткань необходимо раскроить по шаблонам. Перед раскроем кромки обрезают. Они затрудняют пропитку, вследствие чего именно в этом месте стеклопластик будет иметь воздушные пузыри и неравномерную толщину.

Рецептура композиций для пропитки наполнителя (стеклоткани) (мас.ч.):

- а) На основе эпоксидного связующего:
  - Эпоксидная смола ЭД-20 100.
  - Полиэтиленполиамин 10 – 15.
- б) На основе полиэфирного связующего:
  - Смола ПН-1 (ПН-3) – 89,0.
  - Гидроперекись изопропилбензола (гипериз) – 3,0.
  - Ускоритель (нафтенат кобальта) – 8,0.

в) На основе полиэфирного связующего (декоративный слой):

Смола ПН-Х (ПН-3)-94.

Перекись бензоила (10 %-ный раствор в стироле) – 5,0.

Диметиланилин (10 %-ный раствор в стироле) – 1,0.

г) На основе фенолоформальдегидных смол:

Бакелитовый лак или модифицированная смола (бакелитовый лак 100 мас.ч., эпоксидная смола в соотношении 7:3).

Связующее приготавливается в мелкой таре в зависимости от потребности. Сначала берут чистую сухую тару, затем взвешивают определенное количество инициатора и ускорителя.

В смолу инициатор и ускоритель вводят отдельно. Сначала вводят ускоритель. После введения отверждающих добавок смола пригодна ограниченное время, приготавливают ее небольшими порциями.

Количество связующего и наполнителя должно быть в пределах от 30:70 до 70:30 (по массе).

На подготовленную форму с разделительным слоем вначале наносится декоративный слой (композиция "в"). Связующее наносят на форму кистями. Для того чтобы получить поверхность хорошего качества, декоративный слой наносят в 2 приема с перерывом на желатинизацию первого слоя.

Общая толщина декоративного слоя должна быть 1 мм. Затем укладывают первый слой стеклоткани и делают выдержку до желатинизации связующего в течение 1 – 1,5 ч, так как при последующей формовке изделия из-за недостаточного схватывания первого слоя стеклоткани декоративным слоем связующего можно сдвинуть стеклоткань и тем самым повредить наружную поверхность изделия. Стеклоткань при формировании изделий обычно укладывают встык, но можно и внахлест.

После желатинизации первого слоя стеклопластика наносят новый слой связующего и укладывают связующий слой стеклоткани, прикатывая роликом. Перерыв между формированием двух смежных слоев стеклопластика не должен быть больше времени, необходимого для желатинизации (до большого слипа), так как ухудшается адгезия между слоями, что отрицательно сказывается на прочности стеклопластика.

Все последующие слои стеклоткани укладывают и пропитывают так же, как и первый. Формуют изделия без перерыва до требуемой толщины, но не более 8 – 10 мм.

При изготовлении изделия большой толщины необходимо по достижении 100 мм делать перерыв до отверждения стеклопластика, так как процесс отверждения сопровождается выделением тепла, вследствие чего возможна деформация материала при полимеризации.

Формование изделия после перерыва возможно при соблюдении следующих условий: очистке от пыли, тщательного прошкурирования всей поверхности, очистке от стеклопыли и нанесение свежего связующего. Отформованное изделие необходимо выдержать в матрице до полной полимеризации. Изделия из стеклопластика на основе смолы ПН-3 извлекают из формы не ранее чем через 24 ч. При снятии с формы необходимо соблюдать осторожность, чтобы не повредить наружную поверхность изделия. Форму очищают от остатков разделительного слоя и подготавливают для следующего формования.

Изделия, полученные контактным формованием, подвергают механической обработке. Стеклопластик опиливают, шлифуют, а при необходимости сверлят с развертыванием отверстий и нарезанием резьбы метчиками и плашками, фрезеруют и режут. Механически обрабатывать можно только вполне заполимеризовавшийся стеклопластик через 7 – 14 дней после формования. Нельзя обрабатывать стеклопластик тупым инструментом, так как это приводит к разлохмачиванию и расслаиванию верхних слоев пластика, излишнему образованию пыли, низкому качеству обработанной поверхности.

Ошкурирование и шлифование, полировку стеклопластика выполняют на стационарных станках или вручную. Декоративные поверхности стеклопластика легко поддаются полировке различными восковыми и автомобильными пастами, полировочной водой и т.п. Полировать можно вручную или пневматическими машинками.

2. Получить задание на изготовление конкретного изделия.
3. Подготовить шаблон (форму) для проведения контактного формования.
4. Выбрать параметры процесса.
5. Подготовить разделительный слой.
6. Подготовить стеклоткань, рассчитав её количество.
7. Рассчитать и приготовить необходимое количество связующего.
8. Отформовать изделие.
9. Отформованное изделие подвергнуть механической обработке.

10. Определить плотность и твердость полученного изделия.

11. Определить анизотропию прочностных свойств в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Результаты и их обсуждение включают следующие данные: состав связующего и его соответствие заданию, сведения о разделительном слое, параметрах процесса (температуре, времени отверждения), химизм процесса, характеристику изделия (массу наполнителя и связующего, размеры, число слоев, качество по внешним признакам), цифровые данные об испытаниях на твердость, прочность, расчет этих величин (размерность в международной системе единиц), соответствие полученных данных сведениям из литературы, оценку ошибки эксперимента.

#### **4.4. Лабораторная работа**

##### **«Изготовление изделий из армированных пластиков методом намотки»**

###### *Цель работы*

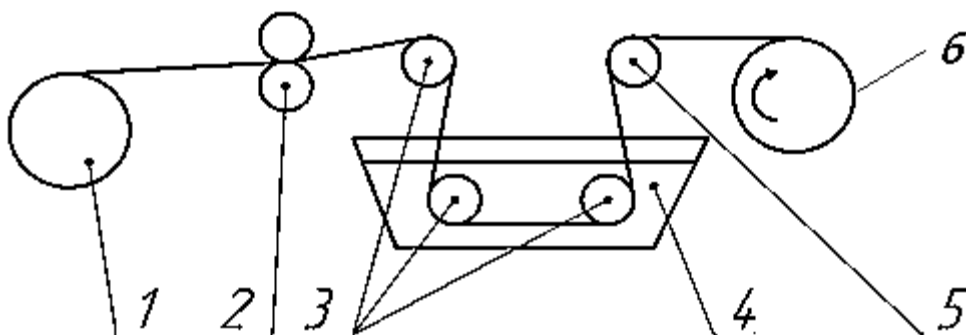
Приобретение практических навыков изготовления изделий методом намотки и оценка свойств полученных изделий.

###### *Задание*

1. Ознакомиться с основными закономерностями процесса получения изделий методом намотки.
2. Получить изделие заданной формы и толщины.
3. Определить свойства полученных изделий (твердость, прочность, плотность).
4. Получить изделие (кольцо) из стеклопластика методом "мокрой" намотки.
5. Получить изделие "кольцо" из стеклопластика методом "сухой" намотки.
6. Выполнить сравнительный анализ качества изделий, полученных методами "мокрой" и "сухой" намотки.

###### *Оборудование и материалы*

Лабораторная установка для получения изделий методом намотки (см. рисунок), раствор связующего, стеклолента без пропитки, стеклолента, пропитанная связующим и высушенная, парафин, ножницы, термошкаф.



*Схема лабораторной установки для получения изделий из армированных пластиков методом намотки: 1 – катушка с наполнителем; 2 – натяжные ролики; 3 – направляющие ролики; 4 – ванна со связующим; 5 – отжимной ролик; 6 – оправка*

Исходный наполнитель (стеклолента, бумага) поступает с расходной катушки 1 через натяжные ролики 2 и направляющие ролики 3 в ванну со связующим 4, где пропитывается наполнитель связующим, а затем через отжимной ролик 5 – на оправку 6, на которую наматываются изделия (кольцо). Оправка приводится во вращение электроприводом, включающим электродвигатель и редуктор. Электродвигатель питается током напряжением 10 – 20 В от регулируемого выпрямителя. Изменяя напряжение на выходе выпрямителя в указанных пределах (но не более 24 В), можно изменять скорость вращения оправки.

#### *Методика выполнения работы*

1. Получить у лаборанта оборудование и материалы.
2. Включить термостат и установить в нем необходимую температуру. Температура термошкафа, в котором будет проходить отверждение связующего намотанного изделия, зависит от типа применяемого связующего, а назначается исходя из необходимости его отверждения в течение 30 мин.
3. Намотать кольцо «мокрым» способом, для этого:
  - тщательно очистить оправку и равномерно покрыть ее наружную поверхность тонким слоем расплавленного парафина;
  - установить на намоточный станок катушку с наполнителем, заправить ленту наполнителя в систему направляющих роликов в соответствии со схемой. Колец ленты закрепить на разъемной оправке, поместив ее на глубину около 1 см в зазор между двумя половинками, после чего установить оправку на выходной вал редуктора и закрепить скобой;

- залить раствор связующего в ванну намоточного устройства;
- включить привод вращения оправки (посредством включения выпрямителя, на выходе которого должно быть 15 В) и намотать кольцо толщиной в 8 – 10 слоев, оценив при этом скорость вращения оправки;

- по окончании намотки выключить привод оправки, отрезать наматываемый материал вблизи оправки и закрепить конец материала на оправке, прижав его к поверхности намотанного кольца металлическим предметом, разогретым до температуры 150 – 200 °С (паяльником, концом отвертки, разогретым в пламени спиртовки и т.п.);

- снять оправку с намоточного устройства и поместить ее в термошкаф, разогретый до температуры 140 – 160 °С; по истечении 30 мин оправку извлечь из термошкафа, охладить и снять намотанное кольцо с оправки.

4. Подготовить установку к намотке кольца «сухим» способом, для этого отвинтить винты, которыми крепится ванна со связующим к корпусу установки, снять ванну, слить из нее раствор связующего, тщательно очистить ванну и направляющие валки от связующего.

5. Намотать кольцо «сухим» способом, для этого:

- установить на намоточное устройство катушку со стеклолен-той, предварительно пропитанной раствором связующего и высушен-ной;

- выполнить все операции аналогично п. 3, за исключением то-го, что в ванну в данном случае не заливается раствор связующего.

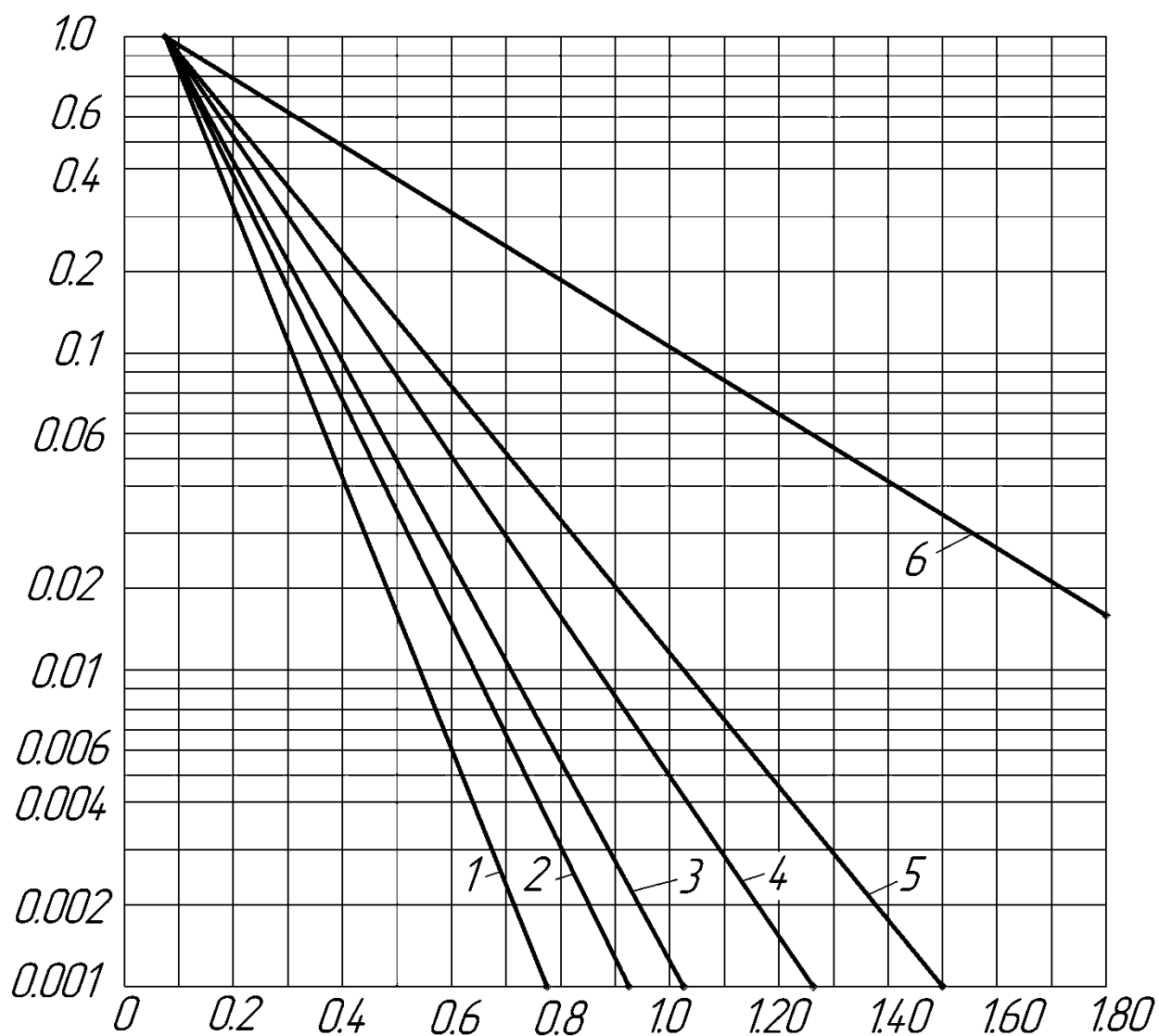
6. По окончании работы отключить все устройства от электри-ческой сети, привести в порядок рабочее место, представить препода-вателю результаты выполненной работы, сдать лаборанту оборудова-ние.

В отчете описать технологию процесса намотки. Результаты вы-полненной работы и их анализ (указать условия процесса: скорость вращения оправки (об/мин), температуру и длительность отверждения связующего).

Привести результаты сравнительного анализа качества изделий (колец), полученных методами «мокрой» и «сухой» намотки, рас-смотреть возможные причины имеющихся дефектов, сделать обосно-ванный вывод о целесообразности применения указанных методов намотки для получения данного изделия.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Номограммы зависимости критерия Фурье от безразмерной температуры $\theta$



1 – шар; 2 – цилиндр  $L \leq D$ ; 3 – куб; 4 – цилиндр  $L > D$ ;  
5 – стержень квадратного сечения; 6 – пластина

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

### Основная литература

1. *Крыжановский, В. К.* Производство изделий из полимерных материалов / В. К. Крыжановский [и др.]. – СПб. : Профессия, 2004. – 464 с.
2. *Власов, С. В.* Основы технологии переработки пластмасс / С. В. Власов. – М. : Химия, 2004. – 600 с.
3. *Бортников, В. Г.* Основы технологии переработки пластмасс / В. Г. Бортников. – Л. : Химия, 1983. – 152 с.

### Справочная литература

1. *Каменев, Е. И.* Применение пластических масс : справочник / Е. И. Каменев. - Л. : Химия, 1985. – 448с.
2. *Калинчев, Э. Л.* Выбор пластмасс для изготовления и эксплуатации изделий : справ. изд. / Э. Л. Калинчев, М. Б. Саковцева. – Л. : Химия, 1987. – 416 с.
3. Технические свойства полимерных материалов : учеб.-справ. пособие / В. К. Крыжановский [и др.]. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб. : Профессия, 2007. – 240 с.
4. *Цвайфель, Х.* Добавки к полимерам : справочник : пер. англ. / Х. Цвайфель, Р. Д. Маер, М. Шиллер ; под ред. В. Б. Узденского, А. О. Григорова. – СПб. : Профессия, 2010. – 1144 с.
5. *Пантелеев, А. П.* Справочник по проектированию оснастки для переработки пластмасс / А. П. Пантелеев, Ю. М. Шевцов, И. А. Горячев. – М. : Машиностроение, 1986. – 400 с.

*Учебное издание*

ПАНОВ Юрий Терентьевич  
ЧИЖОВА Лариса Анатольевна  
ЕРМОЛАЕВА Елена Вадимовна

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Переработка реактопластов

Учебное пособие

Подписано в печать 10.06.14.

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 8,37. Тираж 88 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.  
600000, Владимир, ул. Горького, 87.