

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

Е. О. Спорягін, К. Є. Варлан

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА
ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Навчальний посібник

Дніпропетровськ

Видавництво ДНУ

2012

УДК 678.7

ББК 35.71

**Ухвалено вченою радою ДНУ ім. Олеся Гончара згідно плану
видань на 2012 р.**

Рецензенти: канд. хім. наук, доц. В. С. Коваленко,

д-р хім. наук, проф. М. Я. Кузьменко

Спорягін, Е. О.

**Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних
матеріалів : навч. посіб. / Е. О. Спорягін, К. Є. Варлан. – Д. : Вид-во ДНУ,
2012. – с. ISBN**

Подані основні поняття теорії і практики утворення і переробки полімерних композиційних матеріалів.

У частині I навчального посібника розглянуті основні закономірності адгезійних, релаксаційних процесів при утворенні і переробці полімерних композиційних матеріалів, термодинамічні аспекти адгезії і змочування наповнювачів і армувальних матеріалів полімерними зв'язувальними, реологічні і фізико-механічні властивості та їх вплив на умови формування й експлуатації виробів.

У частині II надані основні методи отримання полімерних композиційних матеріалів і технології переробки їх у виробі різноманітного призначення.

Даний навчальний посібник призначений для студентів ДНУ четвертого і п'ятого курсів спеціальності 7.05130108 «Хімічні технології високомолекулярних сполук».

© Спорягін Е. О., Варлан К. Є., 2012

© Видавництво ДНУ, оформлення, 2012

ЗМІСТ

Стор.

Прийняті скорочення

Вступ

Частина I. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

1. Адгезія полімерів до наповнювачів
 - 1.1. Термодинаміка змочування і адгезії
 - 1.2. Зміна адгезійної взаємодії модифікацією поверхонь наповнювачів
 - 1.3. Змочування і адгезія на апретованих поверхнях
 - 1.4. Адгезія полімерів до полімерних армуючих матеріалів
 - 1.5. Вплив внутрішніх напружень на адгезію
2. Релаксаційні процеси в наповнених полімерах
 - 2.1. Вплив структурування і внутрішніх напружень на властивості наповнених полімерів
 - 2.2. Релаксаційні процеси в наповнених полімерах
3. Вплив наповнювачів на фазові й фізичні стани полімерів
 - 3.1. Термомеханічні властивості наповнених полімерів
 - 3.2. Реологічні властивості наповнених полімерів
 - 3.2.1. Типи реологічної поведінки полімерів
 - 3.2.2. В'язкість за зсувного плину
 - 3.2.3. Аномалія в'язкості за сталого плину
 - 3.3. Наповнені кристалічні полімери
4. Механізм посилюючої дії наповнювачів у полімерах
 - 4.1. Структуроутворення в полімерах у присутності дисперсних наповнювачів
 - 4.2. Механізм дії армуючих і дисперсних наповнювачів у полімерах

- 4.3. Деякі фізико-хімічні аспекти механізму зміцнення полімерів
- 5. Визначення міцності полімерів
 - 5.1. Теоретична й технічна міцність
 - 5.2. Статистична теорія міцності полімерів
- 6. Типи руйнування полімерів
 - 6.1. Особливості будови полімерів, що впливають на їхні механічні властивості
 - 6.2. Руйнування полімерів у склоподібному стані
 - 6.3. Руйнування полімерів у високоеластичному стані
 - 6.4. Пластичне руйнування полімерів
 - 6.5. Молекулярні теорії розривної міцності полімерів
 - 6.6. Вплив молекулярної маси, структури і молекулярної орієнтації на міцність полімерів
 - 6.6.1. Вплив молекулярної маси
 - 6.6.2. Вплив структури
 - 6.6.3. Вплив орієнтації і температури
 - 6.6.4. Вплив молекулярної маси на орієнтацію полімерів
- 7. Старіння й стабілізація полімерних матеріалів
 - 7.1. Старіння полімерних матеріалів
 - 7.2. Стабілізація полімерних матеріалів
 - 7.3. Прогнозування зміни властивостей полімерних матеріалів під час старіння
 - 7.4. Прогнозування світло- і погодостійкості полімерних матеріалів
- 8. Принципи створення композиційних матеріалів
 - 8.1. Класифікація і особливості загальних властивостей композиційних матеріалів
 - 8.2. Вплив фазової структури полімерних композиційних матеріалів на їхні властивості

- 8.2.1 Вміст наповнювача
- 8.2.2. Розмір і форма дисперсних частинок
- 8.2.3. Міжфазна взаємодія і властивості міжфазового шару
- 8.3. Композити з армуючим наповнювачем
- 8.3.1. Волокнисті наповнювачі
- 8.3.2. Листові наповнювачі

Частина II. ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА

ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

- 9. Основні терміни і визначення, класифікація полімерних композиційних матеріалів
- 10. Готування композицій
- 10.1. Основні компоненти композиційних матеріалів
- 10.1.1. Зв'язувальні
- 10.1.2. Армуючі матеріали
- 10.1.3. Антиадгезійні речовини
- 10.1.4. Барвники
- 10.1.5. Отверджувачі та інгібітори
- 10.1.6. Загусники
- 10.1.7. Додатки для зниження усадки
- 10.1.8. Речовини, що збільшують ударну в'язкість
- 10.2. Складання рецептури. Вимоги до рецептури і компонентів
- 10.3 Аналіз технологічних властивостей сировини
- 10.3.1. В'язкість
- 10.3.2. Контроль швидкості й глибини тверднення реактопластів
- 10.4. Технологічні властивості наповнених полімерів
- 10.5. Технологічні стадії готування полімерних композиційних матеріалів
- 10.5.1. Підготовка компонентів композиційних матеріалів до

змішування

- 10.5.2. Змішання компонентів полімерних композицій
 - 11. Технологія одержання виробів із полімерних композиційних матеріалів
 - 11.1 Технологія одержання виробів з термопластичних композицій
 - 11.1.1 Екструзія
 - 11.1.2. Лиття під тиском
 - 11.1.3 Формування твердих термопластів
 - 11.1.4 Пресування термопластів
 - 11.2 Технологія одержання виробів з термореактивних композицій
 - 11.2.1 Ручне викладення і напилювання (контактне формування)
 - 11.2.2 Відцентрове формування
 - 11.2.3 Пултрузія і намотка
 - 11.2.4. Пресування
 - 11.2.5. Просочення під тиском у замкненій формі
 - 12. Композиційні матеріали на основі полімерної матриці, армованої волокнистими наповнювачами
 - 12.1 Склопластики
 - 12.2. Боропластики
 - 12.3. Базальтопластики
 - 12.4 Вуглепластики
 - 12.5. Гібридні матеріали
 - 12.6 Органопластики
- Список використаної літератури

ПРИЙНЯТІ СКОРОЧЕННЯ

АБС – АБС-пластик.

ВВ – вуглецеве волокно.

ВКМ – волоконнаповнений композиційний матеріал.

ВКП – армована волокном формувальна композиція.

ДВК – дієфір вінілкарбоненої кислоти.

ЕС – епоксидна смола.

КМ – композиційний матеріал.

ЛФМ – листовий формувальний матеріал.

ММР – молекулярно-масовий розподіл.

МФШ – міжфазовий шар.

ПА – поліамід.

ПАН – поліакрилонітрил.

ПАР – поверхнево-активна речовина.

ПВС – полівініловий спирт.

ПВХ – полівінілхлорид.

ПЕ – поліетилен.

ПЕТФ – поліетилентерефталат.

ПК – полікарбонат.

ПКМ – полімерний композиційний матеріал.

ПММА – поліметилметакрилат.

ПП – поліпропілен.

ППР – показник плинності розплаву.

ПС – полістирол.

СВКМ – наповнений скловолокном композиційний матеріал.

СКМ – склонаповнений композиційний матеріал.

СКП – склонаповнена композиція для пресування.

УПС – ударотривких полістирол.

ВСТУП

Досягнення в галузях фізикохімії полімерів і технології пластичних мас дозволили створити нові матеріали – так звані полімерні композиційні матеріали (ПКМ), які за експлуатаційними властивостями у більшості випадків перевершують традиційні природні й штучні.

У загальновизначеному сенсі за терміном «композиційні матеріали» розуміють гетерофазні системи, що отримують з двох або більше компонентів, де один з них є матрицею, в якій певним чином розподілений інший компонент (компоненти), відокремлений від матриці границею поділу.

Полімерні матеріали за макроструктурою можна поділити на два види:

- однорідні, що складаються тільки з полімерної речовини;
- неоднорідні, що складаються із грубодисперсних речовин – наповнювачів, розподілених певним чином в безперервній полімерній фазі – зв'язувальному.

До другого виду матеріалів, власне, належать ПКМ.

У якості зв'язувальних речовин застосовують:

- реактопласти: феноло-формальдегідні смоли, ненасичені поліефірні смоли, епоксидні смоли і т.п.;
- термопласти: поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, поліаміди, полікарбонат та ін.

Тверді наповнювачі можуть бути поділені на два основних класи – порошкоподібні й волокнисті. Перший тип наповнювачів знаходить широке застосування для створення композиційних матеріалів на основі реактопластів (прес-порошків) і термопластів. Волокнисті наповнювачі застосовують в пластиках для одержання зміцнених наповнених полімерів, у яких волокнистий наповнювач відіграє роль порошкоподібного наповнювача, а також ПКМ, властивості яких значною мірою обумовлені саме армуючим наповнювачем.

Пластмаси отримали такі назви: наповнені дисперсними частинками – дисперсійно наповнені ПКМ; , наповнені довгими, хаотично розподіленими в об'ємі волокнами – волокніти; наповнені безперервними волокнами – армовані пласти-

ки; наповнені листовими наповнювачами: тканинами – текстоліти, папером – гетинакси.

Серед усього різноманіття зміцнених волокнистими наповнювачами пластиків можна виділити чотири загальні групи:

1 – шаруваті пластики, у яких волокнистий наповнювач застосовується у вигляді шарів тканини (текстоліти), паперу (гетинакси) та ін.;

2 – литтєві й пресувальні композиції, в яких наповнювачем є рубані скляні та інші волокна (вуглецеві, органічні й т.п.);

3 – орієнтовані армовані пластики, що утворюються при складанні скляних та інших волокон паралельно один до одного при одночасному нанесенні на них зв'язувальної речовини (завдяки такому розташуванню армуючого наповнювача матеріал отримує анізотропію механічних властивостей);

4 – ПКМ на основі попередньо формованого скловолокна або матів, отриманих методом пресування за низького тиску.

Підґрунтям для отримання сучасних ПКМ є результати досліджень, що спрямовані на створення наукових основ технології одержання армованих і наповнених полімерів. Основними напрямками таких досліджень є:

- вивчення адгезії полімерів до наповнювачів, поверхневих явищ на границі поділу фаз полімер – наповнювач;

- дослідження взаємодії полімеру й наповнювача, яка визначає механізм зміцнювання і умови, за яких реалізується оптимальний комплекс фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей наповнених полімерів.

Наповнені матеріали дисперсної структури мають ізотропні властивості. Полімерні матеріали, що містять короткі ($l \leq 10 l_{кр}$ (див. розділ 8.3)) і довгі (до 100 мм) волокна, залежно від їхнього розподілу в полімері й ступеня орієнтації, можуть мати як ізотропні, так і анізотропні властивості.

Модифікація поверхневих властивостей волокнистих наповнювачів дозволяє забезпечити високу адгезію між наповнювачем і полімером.

Співвідношення кількості наповнювача і зв'язувального позначається параметром φ_n . Параметр φ_{\max} (табл. 1) є верхньою граничною межею вмісту наповнювача φ_n у двофазному матеріалі.

Таблиця 1.1

Значення φ_{\max} для різних видів щільної упаковки

Вид упаковки	Клас наповнювача	
	Сферичні	Безперервні волокна
Гексагональна щільноупакована	0,7405	0,907
Гранецентрована кубічна	0,74	-
Об'ємноцентрована кубічна	0,6	-
Проста кубічна	0,52	0,735
Статистична щільна	0,637	0,820
Статистична пухка	0,60	0,52

З метою збільшення φ_{\max} , тобто для зниження вмісту кошовного полімерного зв'язувального в ПКМ, використовують наповнювачі спеціального гранулометричного складу (так звані щільні суміші), підібрані за перервною і безперервною гранулометриєю. За допомогою щільних сумішей вдається збільшити φ_{\max} : для двофракційного наповнювача – до 0,7–0,75; для трифракційного – до 0,8–0,85; для чотирифракційного – до 0,9. Щільні суміші, що містять більше трьох фракцій наповнювача, застосовують рідко.

З огляду на різноманіття відомих ПКМ, не можливо запропонувати для них якусь загальну класифікацію. Але це можна зробити, беручи за основу один або декілька визначальних ознак. Одна з таких класифікацій наведена нижче.

Класифікація ПКМ за типом наповнювачів і характером їх розподілу в композиціях

Ознака	Комбінації класифікаційних ознак						
Клас наповнювачів	Порошкові	Волокнисті					
Форма наповнювачів	Дисперсні анізотропні	Рубані короткі	Довгі	Безперервні	Листові		
Характер розподілу наповнювачів	Хаотично розподілені			Попередньо сформовані	Орієнтовані при укладанні	Тканини	Папір
Тип композиції, що переробляється	Литтєві й прес-композиції	Прес-композиції	Композиції на основі попередньо сформованих волокон, матів	Волокна, що укладаються одночасно із зв'язувальним	Формувальні матеріали із просочених зв'язувальним шарів		
Тип (ПКМ)	Дисперсно наповнені ПКМ	Посилені волокнистими наповнювачами ПКМ					
		Волокніти			Армопласти	Шаруваті пластики, у т.ч.	
		на преміксах	на препрегах	текстоліти		гетинакси	

Частина I.

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

1. Адгезія полімерів до наповнювачів

Основною умовою зміцнення полімерів унаслідок введення в них наповнювачів є повне змочування всієї поверхні наповнювача полімером. Змочування також є досить важливим фактором, що визначає можливість структуроутворення в наповнених полімерах. Виникнення зчеплення між наповнювачем і полімером за їх взаємодії обумовлено фізичним явищем, що називають *адгезія*. Кількісна характеристика адгезії – питома робота адгезії $W_{ад}$. Існує зв'язок між здатністю рідини змочувати тверде тіло й роботою адгезії – термодинамічною характеристикою, пов'язаною з величиною поверхневої енергії. Адгезія полімеру до поверхні наповнювача є одним з основних факторів, які визначають фізико-механічні властивості наповнених й армованих систем.

1.1. Термодинаміка змочування і адгезії

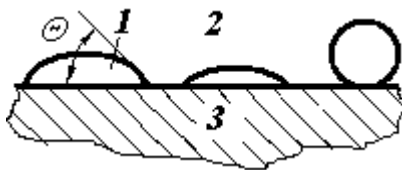


Рис. 1.1. До визначення

змочування поверхні: 1 – рідина;
2 – пара; 3 – тверде тіло

Розглянемо краплю рідини із крайовим кутом θ (рис. 1.1), поміщену на тверду поверхню. Для видалення краплі з поверхні повинна бути витрачена робота із заміни поверхні взаємодії Т-Р на поверхні взаємодій Т-Г і Р-Г (де Т – тверде тіло; Р – рідина; Г – газова фаза). Робота адгезії, яку необхідно затратити для такого роз'єднування на одиниці площі, визначається рівнянням Дюпре:

$$W_{ад} = \gamma_S + \gamma_L + \gamma_{SL}, \quad (1.1)$$

де γ_S, γ_L і γ_{SL} – питомі вільні поверхневі енергії (або міжфазний натяг) на границях Т-Г, Р-Г, Т-Р.

Ці величини пов'язані зі значенням крайового кута наступним співвідношенням (закон Юнга):

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \Theta. \quad (1.2)$$

Комбінуючи рівняння (1.1) і (1.2), одержуємо:

$$W_{ад} = \gamma_L \cos \Theta \gamma_S + \gamma_L = \gamma_L(1 + \cos \Theta). \quad (1.3)$$

Таким чином, робота адгезії визначається крайовим кутом змочування і поверхневим натягом рідини.

Енергія, необхідна для когезійного руйнування усередині рідини $W_{ког}$, становить $2\gamma_L$ і дорівнює $W_{ад}$ для $\Theta = 0$ (тобто при повному змочуванні рідиною твердого тіла). При $\Theta = 0$ когезійне руйнування в рідині відбувається з тією ж вірогідністю, що й адгезійне руйнування на границі поділу Т-Р. За неповного змочування ($\Theta > 0$) адгезійне руйнування відбувається легше, тому що $W_{ад} < 2\gamma_L$.

У рівнянні (1.1) γ_S являє собою енергію поверхні Т-Г тільки за умови, що рідина повністю вилучена з поверхні. І в цьому випадку рівняння (1.3) застосовне. Однак, при видаленні рідини з поверхні частина її може бути адсорбована поверхнею, і, отже, рідина повністю не видаляється. У цьому випадку поверхня Т-Г буде мати дві частини: незмінену первісну частину й частину з адсорбованим шаром, яка матиме меншу поверхневу енергію, тому що відбулася адсорбція. Якщо цій частині поверхні відповідає γ_S у рівнянні (1.1), то чистій поверхні відповідає більш висока енергія $\gamma_S + P$. Тоді

$$W_{ад} = \gamma_L(1 + \cos \Theta) - P. \quad (1.4)$$

Різниця між роботою адгезії на чистій і покритій поверхні P не може бути виміряна безпосередньо, але може бути обчислена з ізотерми адсорбції пари рідини на твердому тілі. Якщо V – кількість пари, адсорбованої за тиску P , то рівняння Гіббса матиме вигляд:

$$V = \frac{d\Pi}{RT dP}, \quad (1.5)$$

звідки

$$\Pi = RT \int_0^P V dP, \quad (1.6)$$

де P – тиск насиченої пари. На практиці використовують значення роботи адгезії без урахування цієї поправки.

Робота адгезії $W_{ад}$ безпосередньо пов'язана з міцністю молекулярних зв'язків на поверхні Т-Р і зростає зі збільшенням міцності цих зв'язків.

Звичайно розривна міцність адгезійного зчеплення визначається після того, як адгезив затвердів у результаті охолодження, полімеризації або видалення розчинника. Всі розрахунки $W_{ад}$ відносяться до рідкого адгезиву, і їх не можна переносити на твердий адгезив, тому що зміни структури під час твердіння впливають на адгезію. Крім того, на адгезію впливає виникнення внутрішніх напружень у ході твердіння.

Роботу адгезії $W_{ад}$ між двома твердими тілами S_1 і S_2 можна визначити так:

$$W_{ад} = \gamma_{S_1} + \gamma_{S_2} + \gamma_{S_1S_2}, \quad (1.7)$$

де γ_{S_1} , γ_{S_2} і $\gamma_{S_1S_2}$ – відповідні вільні поверхневі енергії.

Робота адгезії тих же двох тіл у середовищі рідини

$$W'_{ад} = \gamma_{S_1L} + \gamma_{S_2L} + \gamma_{S_1S_2}, \quad (1.8)$$

звідки

$$W_{ад} - W'_{ад} = \gamma_{S_1} - \gamma_{S_1L} + \gamma_{S_2} - \gamma_{S_2L}. \quad (1.9)$$

Якщо рідина не розтікається по поверхні цих твердих тіл і характеризується різними крайовими кутами, то у стані рівноваги

$$\gamma_{S_1} - \gamma_{S_1L} = \gamma_L \cos \Theta_{S_1L}; \quad (1.10)$$

$$\gamma_{S_2} - \gamma_{S_2L} = \gamma_L \cos \Theta_{S_2L}. \quad (1.11)$$

Підставляючи (1.10) і (1.11) у (1.9), одержимо:

$$W_{ад} - W'_{ад} = \gamma_L (\cos \Theta_{S_1L} + \cos \Theta_{S_2L}). \quad (1.12)$$

Якщо за допомогою введення поверхнево-активної речовини (ПАР) знизити вільну поверхневу енергію рідини настільки, що робота адгезії рідини дорівнюватиме нулю, то рівняння (1.12) матиме вигляд:

$$W_{\text{ад}} = \gamma_L^0 (\cos \Theta_{S_1L} + \cos \Theta_{S_2L}), \quad (1.13)$$

де γ_L^0 – поверхневий натяг рідини, що забезпечує нульову адгезію.

Більшість рідин на поверхнях з високою енергією схильна розтікатися з утворенням крайового кута, рівного нулю (поверхня оксидів металів: рутилу TiO_2 , корунду Al_2O_3). У цьому випадку для обчислення роботи адгезії необхідно визначити теплоту занурення твердого тіла в рідину: $q_{i(S,L)} = -h_{i(S,L)}$, де $h_{i(S,L)}$ – зміна ентальпії в процесі занурення, яка пов'язана з ентальпією адгезії h_A рівнянням:

$$-h_A = h_{i(S,L)} - h_L, \quad (1.14)$$

де h_L – ентальпія, віднесена до одиниці поверхні рідини, обчислена з поверхневого натягу і його температурного коефіцієнта.

Оскільки

$$h_A = W_{\text{ад}(S,L)} + T\Delta S_A, \quad (1.15)$$

то h_A повинна змінюватися пропорційно $W_{\text{ад}}$, тому що зміна ентропії в процесі адгезії залишається майже незмінною для великої кількості рідин. Величину h_A можна зв'язати зі зміною істинної енергії адсорбції, тобто з різницею між енергією молекули рідини в адсорбованому стані E_A й енергією молекули в рідині E_L . Якщо число адсорбованих молекул на одиницю поверхні дорівнює N_A , то

$$-h_A = N_A(E_A - E_L). \quad (1.16)$$

Отже, знаючи N_A , E_A можна обчислити із h_A .

За здатністю змочуватись тверді тіла звичайно підрозділяють на два класи:

- речовини з високою поверхневою енергією;
- речовини з низькою поверхневою енергією.

Поверхні з високою поверхневою енергією цілком змочуються майже всіма чистими рідинами, тобто крайовий кут змочування для них дорівнює нулю. Поверхні з низькою енергією обмежено змочуються багатьма рідинами ($\Theta > 0$). До

першого класу таких речовин відносяться метали, кварц, скло, до другого – органічні речовини, смоли, полімери.

Пряме знаходження γ_s є проблематичним. Тому для кількісної оцінки вільної поверхневої енергії твердого тіла введено поняття *критичного поверхневого натягу* γ_c , який визначають як максимально припустиме значення поверхневого натягу рідини, за якого для випадку нанесення цієї рідини на поверхню тіла $\cos\Theta = 1$ (тобто має місце повне змочування). Якщо поверхневий натяг γ_c (табл. 1.2) відомий, можна передбачити значення рівноважного крайового кута будь-якої рідини на цій поверхні, й на підставі цього визначити, чи буде вона розтікатися на поверхні, чи ні.

Таблиця 1.2

Значення γ_c деяких полімерів при 200 °С

Полімер	γ_c , мН/м	Полімер	γ_c , мН/м
Полігексафторпропілен	16,2–17,1	ПЕ	28
Політетрафторетилен	18,5	ПС	31
Полівініліденфторид	28	Поліакриламід	35–40
Полівініліденхлорид	40	Політрифторетилен	31
Поліетилентерефталат	43	Поліхлортрифторетилен	22
ПВС	37	Смола сечовино-формальдегідна	61
ПММА	33–34	Полідиметилсилоксан	24
ПВХ	39	Амілоза	43

Якщо $\gamma < \gamma_c$, крайовий кут $\Theta = 0$ і рідина довільно розтікається на поверхні. Якщо рідина не розтікається на твердій поверхні з високою енергією, то, отже, на ній утворилася плівка, яка зменшила поверхневу енергію настільки, що поверхня поводить подібно поверхні з низькою енергією. Це може мати місце внаслідок адсорбції летких речовин або домішок на поверхневому шарі. Рідина може адсор-

буватися на поверхні з високою енергією, утворюючи моношар, по якому вона сама не здатна розтікатися (аутофобна рідина). Ці випадки дуже важливі у разі одержання склопластиків, коли використовуювані скловолокно й смола, а також середовище, забруднені хімічними речовинами, що мають зазначені вище властивості. На поверхні скла легко адсорбуються ПАР, що суттєво знижують γ_s таких поверхонь і змінюють їх змочування полімерними рідинами. Отже, будь-яка речовина, що адсорбується на поверхні скловолокна в процесі його виробництва (наприклад замаслювач) не повинна зменшувати γ_s до значення, меншого, ніж поверхневий натяг рідкої смоли (апрети повинні підвищувати γ_s на поверхні скловолокна).

За визначення адгезії методом відриву силу, подолану під час одночасного відриву по всій площі контакту і віднесено до одиниці площі, називають адгезійним тиском, або тиском прилипання, і вимірюють у Н/м^2 , дін/см^2 ($1 \text{ дін/см}^2 = 10^{-1} \text{ Н/м}^2$). У разі визначення адгезії шляхом поступового порушення контакту знаходять опір розшаровуванню. Роботу розшаровування, віднесено до одиниці площі контакту, називають питомою роботою розшаровування, або роботою адгезії, і вимірюють в ерг/см^2 , дін/см , Дж/м^2 або Н/м ($1 \text{ ерг/см}^2 = 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 = 10^{-3} \text{ Н/м}$).

1.2. Зміна адгезійної взаємодії модифікацією поверхонь наповнювачів

Найкраще змочування полімерами твердих тіл буде мати місце за умови сильної адсорбційної взаємодії полімеру й наповнювача, за якої сили взаємодії на границі поділу мали би змогу розгорнути полімерну молекулу. Отже, вибір способу модифікації поверхні наповнювача повинен передбачати забезпечення міцного зв'язку полімерних молекул з поверхнею наповнювача. Зміцнення взаємодії поверхні твердого тіла з полімером можна досягти різними шляхами, з яких найбільше значення має поверхнева хімічна модифікація наповнювача, а також хімічне щеплення полімеру до неорганічної поверхні.

Розгляд цієї проблеми варто розбити на дві частини:

– обробка поверхні скловолокна як найважливішого наповнювача в армованих пластиках;

– обробка поверхні тонкодисперсних мінеральних наповнювачів.

Скло може реагувати з багатьма сполуками завдяки наявності на його поверхні силанольних груп Si–OH. Силанольні групи є донорами водню, а більшість атомів кисню на поверхні є акцепторами. Тому видалити з поверхні скла адсорбовану воду дуже важко. Для зниження адсорбції води, яка сприяє руйнуванню скловолокна і погіршенню фізичних та механічних показників склопластиків, скло необхідно обробляти (апретувати) неорганічними або органічними реагентами. Апретування поліпшує змочування наповнювачів зв'язувальним, гідрофобізує волокно і підвищує гідролітичну стійкість адгезійного зв'язку, а також збільшує адгезію зв'язувального до волокна. Досить ефективними домішками, що підсилюють зв'язок скловолокна з термопластами й реактопластами, виявилися алкоксисилани (ці речовини силановою частиною орієнтовані до скляної поверхні, а алкоксильними замісниками – до зв'язувального). До розповсюджених силанових апретів відносяться: вінілтрихлорсилан $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}_3$, вінілтриетоксисилан $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$, діалілдіетоксисилан $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ та ін. У результаті їхньої взаємодії з поверхнею скловолокна на ній з'являються здатні до полімеризації вінільні групи.

1.3. Змочування і адгезія на апретованих поверхнях

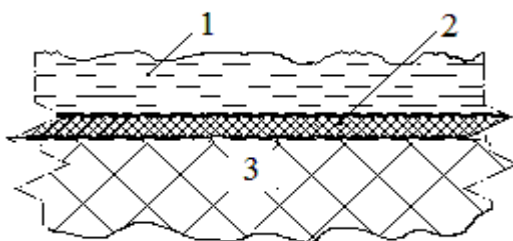


Рис. 1.2. **Схема будови поверхневого шару полімеру на волокні:**

1 – зв'язувальне; 2 – апрет; 3 – волокно

Схематично будова поверхні на границі поділу фаз наведена на рис. 1.2.

У випадку низькомолекулярного апрету передбачається, що він повністю покри-

ває поверхню скловолокна. Адгезія апрету до поверхні, якщо він хімічно не взаємодіє з поверхнею, може бути виміряна або обчислена термодинамічними методами. Якщо апрет хімічно взаємодіє з поверхнею волокна, адгезію визначають міцністю хімічних зв'язків.

Вільна поверхнева енергія поверхні з адсорбованим шаром може бути оцінена в такий спосіб: $\cos\Theta = a \pm b\gamma_L$. Якщо γ_L наближається до γ_C при $\Theta \rightarrow 0$, то

$$\cos\Theta = 1 + b(\gamma_C - \gamma_L). \quad (1.17)$$

Звідси

$$W_{ад} = (2 + \gamma_C)\gamma_L - b\gamma_L^2. \quad (1.18)$$

Максимальне значення $W_{ад}$ буде мати місце за умови $\partial W/\partial \gamma_C = 0$, коли

$$\gamma_L = \frac{1}{b} + \frac{1}{2}\gamma_C.$$

Тоді

$$(W_{ад})_{max} = \frac{1}{b} + \gamma_C + \frac{1}{4}b\gamma_C^2. \quad (1.19)$$

У разі $\gamma_L = \gamma_C$ рівняння (1.18) матиме вигляд:

$$\frac{1}{2}W_{ад} = \gamma_L = \gamma_C. \quad (1.20)$$

Апрет, що наноситься на поверхню, хімічно зв'язується із цією поверхнею не повністю. Це, зокрема, визначає різну водостійкість склопластиків, одержуваних на основі апретованих скловолокон. Варто мати на увазі, що будь-які полярні групи, що обумовлюють підвищення адгезії полімеру до поверхні скла, можуть згодом відтіснятися від поверхні скла проникаючими молекулами води. Конкуруюча дія води може бути подавлена тільки за умови виникнення досить стійких до гідролізу хімічних зв'язків між поверхнею і апретом. Це особливо важливо у випадку, коли через контакт з водою з поверхні волокна вилужується достатня для локальної зміни рН кількість лугу або кислоти.

Для підвищення показників склопластиків, що характеризують їх міцність, варто уникати утворення порожнин (пухирців) на поверхні розподілу. Для цього потрібно застосовувати смоли з низькою в'язкістю, уникати обробки скловолокна замаслювачами або апретами, що створюють шорсткість поверхні, та інших факторів, що зменшують розтікання чистої смоли по поверхні.

1.4. Адгезія полімерів до полімерних армуючих матеріалів

У випадку застосування в якості армуючих матеріалів різних синтетичних волокон механізм адгезії полімерного зв'язувального буде відрізнятися від викладеного вище. Це пов'язане із близькістю хімічної природи наповнювача і зв'язувального, а також з особливостями поведінки синтетичних волокон, їх мікро- і макроструктурою. Очевидно, що в цьому випадку значно збільшується роль дифузійного механізму адгезії й адгезійна міцність залежить від рухливості ланцюгів макромолекул. Основна роль у дифузії й, отже, у скріпленні зразків належить кінцевим сегментам макромолекул, тому дифузія пропорційна кількості кінцевих сегментів макромолекул, що дифундували з одного полімеру в інший, і глибині їхнього проникнення.

Робота розшарування за адгезії складається не тільки з витрат енергії на подолання адгезійних зв'язків, але і з витрат на пружні й еластичні деформації.

Міцність зчеплення P_a визначають як відношення сили, необхідної для руйнування зчеплення, до геометричної площі контакту. Порівняння P_a для деяких систем показало, що за величиною міцності зчеплення з адгезивом волокна утворюють ряд: віскоза > капрон > лавсан > поліпропілен > фторлон, а зв'язувальні за адгезією до одного типу волокна – капрон > полівініловий спирт > полістирол. Міцність адгезійного зв'язку однозначно визначається хімічним складом і структурою поверхні з'єднаних матеріалів. Розбіжності у величинах P_a відбивають розбіжності в роботі адгезії (1.7), незважаючи на необоротність процесу руйну-

вання сполуки. Адгезійна міцність тим вища, чим вища γ_s полімеру, з якого виготовлене волокно.

1.5. Вплив внутрішніх напружень на адгезію

Внутрішні напруження обумовлені процесами формування самого полімеру, незалежно від того відбувається це формування на підкладці чи в блоці, а також взаємодією полімеру з поверхнею. Чим остання більше, тобто чим більше адгезійна взаємодія, тим більша величина внутрішніх напружень. Розглядаючи питання про зв'язок адгезії й внутрішніх напружень, варто пам'ятати, що наявність внутрішніх напружень пов'язана з виникненням відмінностей у формі полімерних ланцюгів на поверхні й зі зміною умов взаємодії активних груп полімеру з поверхнею.

Внутрішні напруження, що діють проти сил адгезії, зменшують роботу адгезії. Напруження, що не достатні для мимовільного розшарування, разом з тим зменшують роботу адгезії на величину, пропорційну цим напруженням. Отже, така система є нерівноважною, а величина адгезії буде визначатися внутрішніми напруженнями. З іншого боку, очевидно, що взаємодія на границі поділу фаз змінює умови протікання релаксаційних процесів і конформації ланцюгів, що створює додаткову нерівноважність системи.

Отже, процеси одержання наповнених полімерів необхідно вести в таких умовах, при яких швидкість релаксації напружень, що виникають під час формування полімерної плівки, була б сумірною зі швидкістю процесу утворення полімеру. Тільки в цьому випадку можна забезпечити високу міцність адгезійних зв'язків з одночасним зведенням до мінімуму величини внутрішніх напружень.

2. Релаксаційні процеси в наповнених полімерах

2.1. Вплив структурування і внутрішніх напружень на властивості наповнених полімерів

Взаємодія полімеру і наповнювача на границі поділу фаз з утворенням фізичних зв'язків змінює рухливість полімерних ланцюгів поблизу межі поділу фаз. Це впливає на температуру склування (T_c) наповненого полімеру, а також на швидкість релаксаційних процесів у температурному інтервалі, до якого належить T_c . За цієї температури починає збільшуватись рухливість сегментів полімерних ланцюгів. Адгезійна і адсорбційна взаємодії можуть відбитися на цій важливій характеристиці полімерного матеріалу, оскільки вони приводять до ефективного зростання числа вузлів у просторовій сітці полімеру.

Відомо, що структурування полімерів у розчинах знижує рухливість ланцюгів і підвищує температуру плавлення гелів у тим більшому ступені, чим більша кількість вузлів у структурній сітці гелю. З цього погляду можна вважати, що залежно від умов одержання наповненого полімеру й умов його взаємодії з поверхнею наповнювача число таких додаткових вузлів буде різним, а отже, будуть різними й властивості поверхневого шару наповнювача на полімері.

Зі збільшенням вмісту наповнювача в полімері відбувається зростання T_c . Підвищення температури силування, навіть за однаковими масовими вмістами наповнювача, залежить від величини загальної поверхні наповнювача й умов контакту наповнювача зі зв'язувальним. Значення температури склування залежить від швидкості протікання релаксаційних процесів у полімері при зміні температури. Утворення фізичних зв'язків між полімерними молекулами й поверхнею приводить до зміни релаксаційних проявів у полімері. Підвищення T_c свідчить про помітне обмеження рухливості ланцюгів, еквівалентне зниженню їхньої гнучкості в результаті утворення додаткових зв'язків або зміни конформації макромолекул. Це обмеження рухливості й, отже, підвищення T_c повинне бути тим більшим, чим більша кількість молекул полімеру бере участь у взаємодії з поверхнею. Підвищення T_c помітніше для більш полярних полімерів, де можливе утворення водневих зв'язків між функціональними групами полімеру й силанольними групами Si-OH поверхні скла. Звідси випливає, що підвищення T_c на одиницю вмісту наповнювача може у певній мірі характеризувати адгезію полімеру до поверхні наповнювача. Зміна властивостей полімеру на поверхні стосується не тільки шару

полімеру, безпосередньо контактуючого з поверхнею наповнювача, але й більш віддалених шарів. Дійсно, якби зміна рухливості ланцюгів відбувалася тільки у макромолекулах, що безпосередньо взаємодіють з поверхнею, то неможливим було б виявлення зміни температури склування, що є макрорвластивістю. Це може бути пов'язано лише з тим, що з поверхнею наповнювача взаємодіють не окремі макромолекули, а вторинні надмолекулярні утворення, що виникають у концентрованому розчині й зв'язуються поверхнею в ході формування поверхневої плівки. З огляду на узгодженість змін конформацій всіх молекул у надмолекулярній структурі можна зробити висновок, що обмеження рухливості безпосередньо контактуючого з поверхнею ланцюга буде впливати на рухливість і тих макромолекул, що безпосередньо не зв'язані з поверхнею. Таким чином, очевидно, що під час формування наповненого полімеру з поверхнею зв'язуються не ізольовані макромолекули, а надмолекулярні структури. Їхнє зв'язування поверхнею є первинним актом взаємодії полімеру, що перебуває в розчині (розплаві), з поверхнею наповнювача. У результаті цього рухливість ланцюгів, що не контактують безпосередньо з поверхнею, обмежується вже в ході формування плівки на поверхні наповнювача.

Як випливає з вищенаведеного, посилююча дія наповнювачів пов'язана зі зміною властивостей полімерів у результаті їх взаємодії з поверхнею наповнювача. Виникнення внутрішніх напружень у ході формування полімерної плівки на поверхні призводить до значного зменшення міцності адгезійного зв'язку, тому що внутрішні напруження прагнуть відірвати плівку від підкладки. Внутрішні напруження впливають на протікання релаксаційних процесів під час формування плівки. Очевидно, що чим міцніше зв'язок з поверхнею, тим більшою мірою проявляються внутрішні напруження.

Наявність внутрішніх напружень у полімерах повинна нібито приводити до зниження їхніх температур склування, оскільки при температурах, близьких до температур склування, напруження, що носять ентропійний характер, викликають розпад міжмолекулярних зв'язків за більш низьких температур, чим за відсутності напружень. Однак, обмеження рухливості ланцюгів у результаті їхнього

зв'язування поверхнею має вплив на температуру склування, що переважає вплив внутрішніх напружень на її зниження. Але будь-яке зниження внутрішніх напружень у поверхневих шарах, тобто їхній перехід у більш рівноважний стан, буде сприяти підвищенню T_c полімерів.

2.2. Релаксаційні процеси в наповнених полімерах

Перехід будь-якої системи з нерівноважного стану в рівноважний називається релаксацією. Якщо систему характеризують за зміною напруження, то говорять про релаксацію напруження (деформації, об'єму і т.ін.).

Якщо напруження в зразку – σ , то швидкість релаксації напруження – $d\sigma/dt$, тобто швидкість переходу до ненапруженого стану пропорційна напруженню:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{1}{\tau}\sigma,$$

де $\frac{1}{\tau}$ – коефіцієнт пропорційності, що залежить головним чином від структури та властивостей досліджуваної системи і зворотній величині часу релаксації. Після нескладного перетворення та інтегрування (від 0 до t і від σ_0 до σ) отримуємо:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

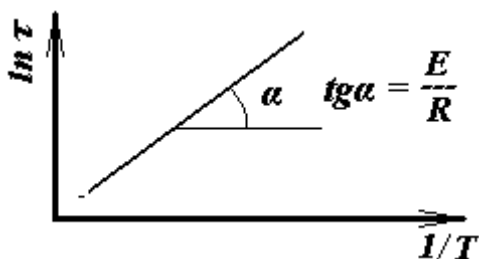


Рис. 2.1. Залежність $\ln \tau$ від $1/T$

Нехай $t = \tau$, тоді $\sigma = \frac{\sigma_0}{e}$, тобто час релаксації τ – це час, за який початкове напруження σ_0 зменшиться в e разів (t – повний час встановлення рівноважного стану). Швидкість релаксації тим більше, чим менше τ . З іншого боку, τ тим менше, чим більше швидкість теплового руху сегментів, тобто τ зменшується з ростом температури. Залежність часу релаксації від температури виражають рівнянням Арреніуса–Ейринга–Френкеля:

$$\tau = A e^{-\frac{E}{RT}},$$

або у логарифмічному вигляді –

$$\ln \tau = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T}.$$

Тоді $E = R \text{tg} \alpha$ (рис. 2.1).

Чим гнучкіші макромолекули полімеру, тим коротша довжина кінетичного сегменту, він легше переміщується за даної температури і, отже, тим менше час релаксації τ . З ростом полярності й потенційного бар'єра обертання в макромолекулах τ збільшується. Весь комплекс механічних властивостей полімеру визначається співвідношенням τ/t . Це співвідношення називається критерієм Дебори й позначається $D = \tau/t$. Чим менше D , тим швидше релаксує система, тим вона податливіша. При малих значеннях D полімери виявляють властивості рідин, а при більших – властивості твердих тіл.

Наявність границі розподілу полімер–тверде тіло впливає на окремі релаксаційні механізми. Однак, зміни часу релаксаційних процесів, пов'язаних з рухом бокових груп і сегментів ланцюгів, невеликі й не можуть пояснити різкого підвищення T_c полімерів, що перебувають у тонких шарах на поверхні полімеру. Це пов'язане з тим, що T_c визначається рухливістю як дуже малих сегментів ланцюгів, так і більших структурних елементів, аж до рухливості надмолекулярних структур. Отже, повинна існувати група релаксаційних процесів, обумовлених, головним чином, рухливістю структурних елементів, і для цієї групи повинно спостерігатися помітне зростання середнього часу релаксації внаслідок взаємодії з поверхнею.

Відомо, що ізотермічне стиснення може бути описане за допомогою рівняння

$$\frac{dV}{dt} = \frac{V - V_{\infty}}{\tau_{\text{cp}}}, \quad (2.1)$$

де V – об’єм у момент часу t ; V_{∞} – рівноважний об’єм; τ_{cp} – середній час релаксації.

Для $t = \tau_{\text{cp}}$

$$\frac{V - V_{\infty}}{V_{\infty}} \approx \frac{1}{2}. \quad (2.2)$$

На цій підставі середній час релаксації може бути знайдений графічно (рис. 2.2).

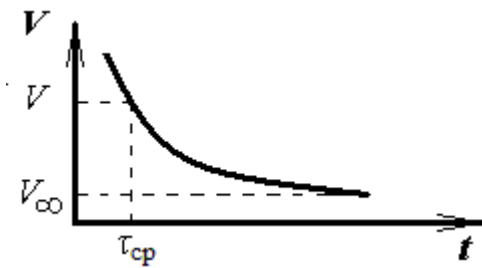


Рис. 2.2. Крива встановлення рівноважного об’єму

За даної температури середній час релаксації процесу ізотермічного стиснення підвищується для полімеру, що перебуває на поверхні твердих частинок. Це доволі суттєво з погляду вибору умов переробки наповнених полімерів, тому що цілком очевидно, що для одержання наповненого полімеру з оптимальними властивостями режим формування (температура, час, тиск) повинен відрізнятись від режиму формування того ж полімеру без наповнювача.

Унаслідок обмеження рухливості макромолекул поверхнею наповнювача підвищується температура склування в поверхневому шарі. T_c збільшується незалежно від того, чи є таке обмеження наслідком енергетичної взаємодії з поверхнею, чи обумовлено геометричним ентропійним фактором. Цим збільшенням пояснюється збільшення часу релаксації для поверхневих шарів у порівнянні з часом релаксації в об’ємі при однакових температурах. Однак, зменшення щільності упаковки полімеру в поверхневому шарі, і як наслідок збільшення вільного об’єму, при температурах, рівновіддалених від T_c , полегшує протікання релаксаційних процесів і знижує час релаксації.

Аналогічна картина спостерігається і за перетворення від лінійних полімерів у зшиті. Однак, у цьому випадку середні часи релаксації полімеру в поверхневих шарах значно ближче до середніх часів релаксації в об'ємі, чим у випадку лінійних полімерів. Ці явища можуть бути пояснені таким чином. Обмеження рухливості ланцюгів на поверхні розподілу може бути викликано двома причинами. Перша – це адсорбційна взаємодія макромолекул або надмолекулярних утворень із поверхнею (енергетична взаємодія). Вона накладає певні обмеження на рухливість ланцюгів і внаслідок цього – на конфігураційний набір макромолекул у поверхневому шарі. Інша причина може носити чисто ентропійний характер. Конфігураційний набір макромолекул поблизу границі поділу зменшений у порівнянні з таким же в об'ємі з суто геометричних причин: на поверхні макромолекула не може прийняти ту ж кількість конформацій як в об'ємі. Це фактично еквівалентно підвищенню жорсткості макромолекули в поверхневому шарі й, отже, зниженню її рухливості. Тому у випадку помірної взаємодії макромолекул з поверхнею обмеження рухливості на границі поділу можуть носити ентропійний характер. Таке обмеження рухливості еквівалентно явищам механічного склування, що полягає у втраті ланцюгами здатності до зміни конформації при збіднінні їхнього конфігураційного набору. Таким чином, при розгляді обмеження рухливості полімерних ланцюгів поблизу границі поділу необхідно враховувати спільний вплив на це обмеження як енергетичного, так й ентропійного фактора. Їхній спільний вплив призводить до того, що ланцюг у поверхневому шарі стає жорсткішим й, отже, механічні властивості такого шару повинні відрізнятися від властивостей полімеру в об'ємі. Слід зазначити, що зміна властивостей поверхневих шарів полімеру в порівнянні із властивостями в об'ємі визначається, головним чином, саме наявністю границі розподілу й мало залежить від молекулярної маси полімеру.

Ефекти зміни T_c і часів релаксації для зшитих полімерів стають усе менш помітними зі збільшенням густоти просторової сітки. Поперечне зв'язування ланцюгів приводить до зниження рухливості, в першу чергу, довгих ділянок ланцюгів. Чим густіше просторова сітка, тим нижче рухливість. А з огляду на те, що саме рухливість довгих ділянок визначає часи релаксації і на поверхні, і в об'ємі, то

для зшитих полімерів означені ефекти нівелюються. Ріст T_c на поверхні досягає всього 2–3 °С, як і у випадку зниження тільки сегментальної рухливості лінійних полімерів. Таким чином, зі збільшенням густоти просторової сітки й зменшенням внаслідок цього розмірів ділянок ланцюгів, що беруть участь у релаксаційному процесі, вплив поверхні на них зменшується. Цей вплив, однак, позначається на зміні щільності упаковки полімеру й на умовах виникнення сітки в ході хімічної реакції.

Як правило, за температур, менших T_c , енергії активації процесів об'ємної релаксації вищі, ніж при більш високих температурах. Це пов'язане з тим, що нижче T_c можливий прояв рухливості значно менших структурних елементів, ніж за температур вище T_c . Нижче T_c спостерігається також деяке зростання енергії активації зі збільшенням вмісту наповнювача, тобто зі зменшенням товщини поверхневого шару. Вище температури склування енергія активації практично не залежить від товщини шару. Менші значення енергії активації в низькотемпературній області можуть також бути пов'язані з нещільністю упаковки, що прогресує в міру збільшення вмісту наповнювача, а більші значення у високотемпературній області пов'язані із проявом рухливості більших ділянок ланцюгів. Звертає на себе увагу той факт, що у зшитих полімерах енергія активації за температур нижче T_c трохи зростає із ростом вмісту твердих частинок, але ці відмінності нівелюються зі збільшенням густини просторової сітки.

У випадку застосування в якості наповнювачів волокон із синтетичних полімерів час релаксації й енергії активації для даного полімеру мало залежать від типу поверхні. Це дозволяє зробити висновок про те, що в механізмі обмеження рухливості великих елементів ланцюгів поблизу границі розподілу найбільшу роль грають процеси, пов'язані зі збіднінням конфігураційного набору макромолекул, тобто природа полімеру, а не процеси енергетичної взаємодії між полімером і наповнювачем. Введення пластифікаторів у полімер знижує T_c , але мало впливає на енергію активації, тому що він не порушує зв'язки на границі розподілу фаз. Якби ефект був пов'язаний з енергетичною взаємодією, вплив пластифіка-

тора був би більш вираженим. Той же висновок випливає з даних відносно часу релаксації пластифікованих полімерів.

3. Вплив наповнювачів на фазові й фізичні стани полімерів

3.1. Термомеханічні властивості наповнених полімерів

Принципово важливою ознакою, що відрізняє надмолекулярну структуру полімеру від надмолекулярної структури не полімерної рідини, є взаємозв'язок всіх флуктуацій густини. Це обумовлено тим, що макромолекула проходить через кілька ущільнених мікроб'ємів. Такі молекули називаються «прохідними». Асоціація сегментів у мікроб'ємі збільшує міжмолекулярну взаємодію й сегменти виявляються немов би «склеєними» один з одним. Виникає своєрідна просторова сітка, вузли якої утворені міжмолекулярними зв'язками в асоціатах. Поряд з асоціатами існують й інші вузли просторової сітки, утворені переплетенням макромолекул, що неминуче, якщо довжина молекул значна. Під дією теплового руху і, особливо, за одночасної дії механічного напруження вузли сітки можуть розпадатися в одному місці й виникати в іншому. Тому такий характерний тип надмолекулярної структури полімеру називається флуктуаційною сіткою.

Ланцюгова будова макромолекул і наявність флуктуаційної сітки обумовлює найбільш фундаментальну особливість механічного поведіння полімерів – в'язкоеластичність.

Під час накладення на полімер зовнішньої деформуючої сили деформація розвивається залежно від часу дії цієї сили:

- деформація, що виникає за малого терміну дії сили, є оборотною й називається еластичною деформацією;
- за тривалої дії сили в полімері накопичується необоротна або в'язка деформація – деформація в'язкого плинину.

У часі не існує чіткої межі між кінцем еластичної і початком в'язкої деформації. Одночасно з переміщенням «вільних» сегментів починається руйнування слабких вузлів флуктуаційної сітки. Таким чином, деформація полімеру є одночасно і еластичною, і в'язкою. Така деформація отримала назву в'язкопружної деформації.

Вивчення залежності механічних властивостей від температури або, інакше кажучи, одержання термомеханічної кривої (рис. 3.1) відповідає не тільки на питання про властивості полімеру за даної температури, але й дає можливість проаналізувати структуру полімеру, гнучкість його макромолекул. Чим гнучкіше макромолекули, тим менше час взаємодії у вузлах флуктуаційної сітки, тим до більш низької температури полімер залишається еластичним.

За низьких температур – деформація мала. Вона збільшується з ростом температури, і аморфний полімер поводить себе при низьких температурах як скло, тобто перебуває в склоподібному стані. Починаючи з деякої температури, яка має назву *температура склування* T_c , деформація починає збільшуватися й досягає декількох десятків, а за деформації розтягу – сотень відсотків. При подальшому нагріванні деформація знов мало залежить від температури (наявність протяжного плато на кривій – плато вискоеластичності). Проміжна область температур між температурою склування й температурою виходу на плато називається перехідною областю.

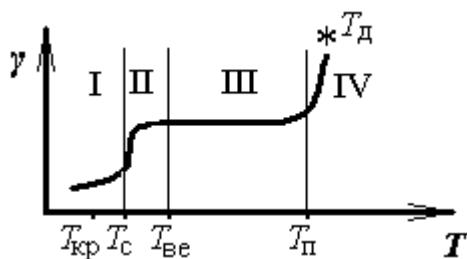


Рис. 3.1. Термомеханічна крива полімеру (залежність деформації у від температури T): I – ділянка склоподібного стану; II – перехідна ділянка; III – ділянка високоеластичного стану; IV – ділянка в'язкоплинного стану; * – точка початку термодеструкції; $T_{кр}$ – температура крихкості; T_c – температура склування; $T_{ве}$ – температура високоеластичності; $T_{п}$ – температура плинності; $T_{д}$ – температура термодеструкції

За температури виходу на плато полімер переходить у розвинений високоеластичний стан. Високоеластична деформація, величина якої визначається зміною форми макромолекулярних клубків, мало залежить від температури. Деформація в'язкого плинну є результатом значних зсувів сегментів щодо положення рівноваги, що приводить до переміщення молекулярних клубків відносно один одного. Температура, за якої у полімері виявляється помітна деформація в'язкого плинну, що приводить до появи вигину на термомеханічній кривій, називають *температурою плинності* $T_{п}$. Вище температури плинності полімер перебуває у в'язкоплинному стані. Ці три стани (склоподібний, високоеластичний і в'язкоплинний) називають фізичними або релаксаційними станами. Кожен фізичний стан полімеру має певне значення для його переробки або застосування. Якщо область ($T_{кр} - T_c$) є досить протяжною й включає кімнатну температуру, то швидше за все цей полімер знайде застосування як пластмаса.

Якщо кімнатна температура збігається з областю ($T_c - T_{п}$), то це еластомер (хоча такий розподіл досить умовний). Взагалі T_c у пластмас вище за кімнатну температуру, у каучуків – нижче. Чим нижче $T_{п}$, тим легше переробляти полімер, тому що температура переробки опиняється в області сильно розвинутої плинності. Якщо ж температура переробки близька до $T_{п}$ і полімер при формуванні зберігає еластичність, йому важко надати форму (рис. 3.2).

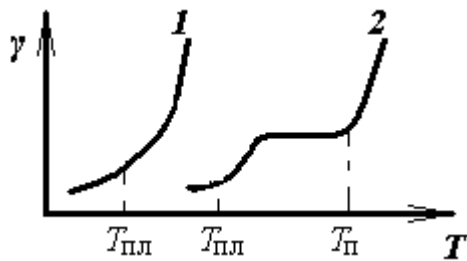


Рис. 3.2. Залежність деформації від температури: $T_{пл}$ – температура плавлення; $T_{п}$ – температура плинності; 1 – $T_{п} < T_{пл}$: після плавлення полімер відразу переходить у в'язкоплинний стан; 2 – $T_{с} < T_{пл} < T_{п}$: після плавлення полімер переходить у високоеластичний стан

Якщо полімер перебуває в склоподібному або високоеластичному стані, то він, очевидно, під дією сили тяжіння зберегатиме свою форму, тобто перебуватиме у твердому агрегатному стані. Якщо полімер перебуває у в'язкоплинному стані, то під дією сили тяжіння він не зберігає форми (повільно розтікається), тобто він перебуває в рідкому агрегатному стані. Газоподібний стан для полімерів невідомий в силу великої довжини макромолекул. «Теплота випаровування» макромолекул, тобто енергія міжмолекулярної взаємодії, настільки велика, що перевищує енергію розриву вуглець–вуглецевих зв'язків в основному ланцюзі молекули. Легше здійснити термодеструкцію полімеру, чим перетворити його в газ. Замість терміну «теплота випаровування» для характеристики міжмолекулярної взаємодії застосовують терміни *енергія когезії* E (Дж/м³); *параметр розчинності* $\delta = \sqrt{E}$. Як енергія когезії, так і параметр розчинності є мірою полярності полімеру; чим більш полярний полімер, тим більші значення E і δ .

Термомеханічна поведінка наповнених полімерів визначає як взаємодію надмолекулярних утворень полімеру, так і його макромолекул з поверхнею наповнювача, будова самих надмолекулярних утворень на поверхні, особливості структури поверхневої плівки, що відповідає наявності двох механізмів релаксації, пов'язаних з перерозподілом молекулярних зв'язків усередині ланцюгів і між надмолекулярними утвореннями полімеру.

Таким чином, деформація наповненого полімеру пов'язана з порушенням взаємодії надмолекулярних структур і макромолекул з поверхнею наповнювача. За цим можливе одночасне протікання процесів високоеластичної і в'язкоплинної деформацій. Отже, чистий полістирол не має чітко вираженого плато високоеластичності (рис. 3.3). Це може бути пов'язане з незначною ентропійною часткою пружності у високоеластичному стані, меншою за пружність, обумовлену зміною внутрішньої енергії ланцюга, що уможливорює деформацію лише при підвищенні температури. Введення навіть малих кількостей наповнювача приводить до зміни виду термомеханічної кривої і до появи на ній плато високоеластичності. Таким чином, наповнений полімер ніби набуває характерної для гнучких полімерів обла-

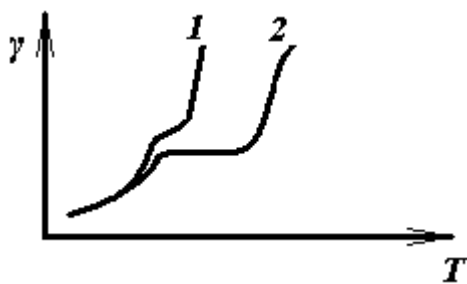


Рис. 3.3. Залежність деформації y полістиролу від температури T : 1 – чистий полістирол; 2 – полістирол, наповнений 20 % (мас.) скловолокна

сті незалежності деформації від температури. Оскільки при введенні наповнювача відбувається також підвищення T_p , то зі збільшенням вмісту наповнювача розширюється температурний інтервал, в якому деформація не залежить від температури. Разом з тим відбувається помітне зменшення загальної деформованості полімеру і зникає плинність там, де вона має місце для ненаповненого полімеру.

Ці результати можуть бути пояснені тільки структуруванням полімеру за рахунок наповнювача. Частинки наповнювача за його малого вмісту в полімері є вузлами структурної сітки, які виникають за рахунок взаємодії молекул полімеру з поверхнею наповнювача. Виникаюче зв'язування повинно приводити до зміни набору часів релаксації, зменшення загальної деформованості й підвищення T_p . Спостережуване розширення області високоеластичного стану може бути пов'язане з тим, що плин меншою мірою накладається на високоеластичну деформацію. Отже, навіть малі кількості наповнювача мають помітну структуруючу дію на полімер, змінюючи умови розвитку як високоеластичної, так і в'язкоплинної деформації.

Процес деформування наповнених полімерів вище T_c супроводжується розривом певної кількості зв'язків між полімером і поверхнею наповнювача (з можливістю наступного їхнього відновлення у деформованому полімері після зняття механічного напруження). Але переважно в полімері виникають нерівноважні й напружені структури, що приводить до зміни набору часів релаксації в наповненому полімері.

Введення пластифікатора впливає на зниження температури плинності наповненого полімеру у значно більшій мірі, ніж ненаповненого. Вплив пластифікатора на зниження T_p у наповненому полімері аналогічний його впливу на T_c .

3.2. Реологічні властивості наповнених полімерів

Реологія вивчає плин рідин, у яких поряд з в'язкістю існує помітна оборотна деформація. Назва походить від двох грецьких слів «рео» – текти і «логія» – наука, тобто реологія – це наука про плин матеріалів. Головним чином, реологія вивчає властивості полімерів у в'язкоплинному стані (розчинів і розплавів полімерів) та є теоретичною основою їхньої переробки.

3.2.1. Типи реологічної поведінки полімерів

Охарактеризувати реологічну поведінку полімеру можна, установивши залежність в'язкості розчину або розплаву цього полімеру η від напруження τ або від швидкості зсуву $\dot{\gamma}$ (рис. 3.4) і одержавши за цим криві плинину.

Найпростішим є випадок, коли напруження зсуву в полімері пропорційно швидкості зсуву: $\tau = \eta_0 \dot{\gamma}$ – закон плинину *Ньютона* (крива 1 рис. 3.4).

Такий самий тип кривої характерний для полімерів з вузьким молекулярно-масовим розподілом і у переробці полімерів зустрічається доволі рідко.

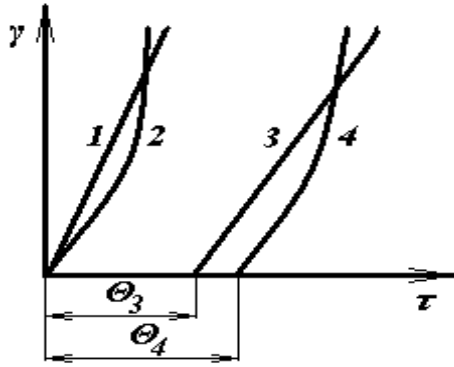


Рис. 3.4. Типи кривих плинину: 1 – ідеальна ньютонівська рідина ($n = 1$); 2 – псевдопластична рідина ($n < 1$; для дилатантних рідин $n > 1$); 3 – ідеально пластичне тіло (тіло Бінгама); 4 – неідеально пластичне тіло; θ_3 і θ_4 – граничні напруження зсуву (границі плинності)

кас, який має значну пружність. За накладення напруження зсуву такі системи спочатку не течуть, тобто напруження зсуву росте, а швидкість плинину залишається нульовою (криві 3 й 4): $\tau = \theta_i + \eta_0 \dot{\gamma}$.

Існує деяке граничне напруження зсуву – границя плинності, за якою система тече або як ньютонівська, або як неньютонівська рідина. Полімери, плин яких починається при будь-якому напруженні зсуву, називаються в'язкими; полімери, які характеризуються наявністю граничного напруження зсуву, нижче якого плин не розвивається, називаються пластичними.

3.2.2. В'язкість за зсувного плинину

Серед різних механічних властивостей полімерних матеріалів найбільш важливою у практичному відношенні є в'язкість їхніх розчинів і розплавів, вимірювана за зсувного плинину. Звичайно в'язкістю називають коефіцієнт пропорційності між

Звичайно з ростом напруження зсуву швидкість плинину зростає швидше, ніж це випливає із закону плинину Ньютона (крива 2 рис. 3.4), крива плинину для псевдопластичних рідин (чим більше напруження зсуву, тим менше в'язкість) має вигляд: $\tau = k\dot{\gamma}^n$ – степеневе рівняння або рівняння Освальда – де Віля. Падіння в'язкості зі зростанням напруження зсуву називається аномалією в'язкості, а величину k , що залежить від напруження зсуву, називають *ефективною в'язкістю*.

У разі введення у полімери наповнювачів (особливо волокнистих) частинки наповнювача утворюють ланцюжкові структури, що з'єднуються в просторовий каркас,

дотичним напруженням τ і швидкістю зсуву $\dot{\gamma}$ ($\dot{\gamma} = d\gamma/dt$). За законом плинну Ньютона

$$\tau = \eta\dot{\gamma}, \quad (3.1)$$

де η – ньютонівська в'язкість. Звідки $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$.

Для багатьох рідин коефіцієнт η є константою, що залежить тільки від температури і тиску. Це так звані ньютонівські рідини. У той же час для розчинів і розплавів полімерів відношення $\frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ може залежати як від швидкості й напруження зсуву, так і від механічної передісторії цих систем. У цих випадках η називають «ефективною» в'язкістю, а рідини, у яких в'язкість залежить від режимів деформування, називають аномально в'язкими або неньютонівськими. Функція $\eta(\dot{\gamma})$ звичайно є убутною, тому що ефективна в'язкість залежить від швидкості й напруження зсуву. Величину $\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta$ називають *найбільшою ньютонівською в'язкістю*, а $\eta_\infty = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \eta$ – *найменшою ньютонівською в'язкістю*. У цілому в'язкісні властивості полімерних систем обумовлені їхньою природою і складом, а також температурою, тиском і режимами деформації.

Поряд із зсувними деформаціями під час плинну полімерів відбувається їхній розтяг у напрямі плинну, наприклад, під дією нормального напруження σ_{11} . Повний тензор напружень T_{ij} має вигляд:

$$T_{ij} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix}.$$

Швидкість деформації розтягу може бути надана у вигляді $\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon_H}{dt}$. Її називають граничним градієнтом швидкості, оскільки вона залежить від перепаду лінійних швидкостей переміщення суміжних шарів у зразку плинного полімеру. Розтяг рідин під час плинну був вперше вивчений Трутоном, який за аналогією із законом плинну Ньютона зв'язав швидкість деформації розтягу $\dot{\epsilon}$ (поздовжній градієнт швидкості) з нормальним напруженням $\sigma_H = \lambda\dot{\epsilon}$, де λ – коефіцієнт пропорційності, називаний *поздовжньою в'язкістю*. Її вимірюють в тих же одиницях, що і зсувну в'язкість η (Па·с або Пз); $\lambda \approx 3\eta$, також як і

$$E \approx 3G, \quad (3.2)$$

де E і G – відповідно поздовжній і зсувний модулі пружності.

Процеси руйнування або утворення структур у полімерній системі під час плину можливі й за постійної швидкості зсуву. Якщо для здійснення плину рідини з постійною швидкістю зсуву потрібне поступово зменшуване у часі напруження (до якоїсь межі), то таку рідину називають тиксотропною. Саме явище зниження в'язкості системи за рахунок руйнування наявної в ній структурної організації під час плину з постійною швидкістю отримало назву *тиксотронія*. Протилежне явище – підвищення в часі в'язкості системи під час плину з постійною швидкістю за рахунок формування в ній нових міжмолекулярних контактів, які не могли реалізуватися до плину, називають *реопексією*.

3.2.3. Аномалія в'язкості за сталого плину

Явище аномалії в'язкості полягає в тому, що ефективна в'язкість зі збільшенням τ і $\dot{\gamma}$ звичайно зменшується. Це явище має великий практичний інтерес, як основна характеристика гідродинамічної поведінки полімерних систем у реальних умовах під час здійснення процесів переробки.

В умовах прояву аномалії в'язкості режими сталої зсувної плину описують функцією $f(\gamma; \tau) = 0$, графічне зображення якої має назву *крива плину*.

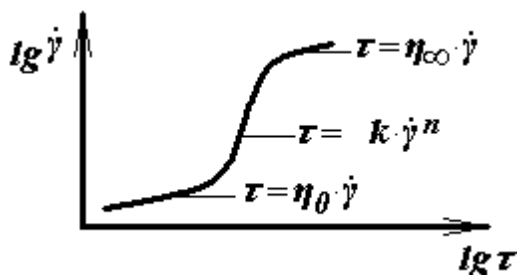


Рис. 3.5. Повна крива плину полімерів

У загальному випадку повна крива плину має S-подібний вигляд (рис. 3.5), охоплюючи граничні значення $\eta = \eta_0|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0}$ і $\eta = \eta_{\infty}|_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty}$, що відповідає лінійним режимам ньютонівського плину. Для розплавів полімерів звичайно одержують тільки обмежену ділянку повної кривої. У вузькому інтервалі змінних криві плину можуть бути

апроксимовані прямою (у подвійних логарифмічних координатах) з кутовим коефіцієнтом n , що має назву *індекс плин*у.

Всі теорії аномалії в'язкості в полімерних системах можна умовно розділити на наступні великі групи:

- теорії, що зв'язують явище аномалії в'язкості із впливом напруження або швидкості зсуву на величину потенційного бар'єра, що перешкоджає переходу молекулярно-кінетичних одиниць із одного рівноважного стану в інший;

- структурні теорії аномалії в'язкості, що розглядають залежність ефективної в'язкості від режиму плин

у як результат оборотного (тиксотропного) руйнування-відновлення надмолекулярної структури полімеру;

- гідродинамічні теорії, у яких зменшення ефективної в'язкості полімерного матеріалу унаслідок підвищення швидкості зсуву пояснюють зміною форми і, відповідно, опору переміщенню макромолекул.

Однак, всі ці теорії описують аномалію в'язкості переважно з якісного боку. Відсутність теорії аномалії в'язкості, що добре погоджується з кількісними експериментальними даними, породжує безліч емпіричних формул, найбільш важливою з яких є степеневе рівняння виду:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n; \quad \eta = k\dot{\gamma}^{n-1}, \quad (3.3)$$

де k – коефіцієнт консистенції; n – індекс плин

у.

В інтервалі величин напружень і швидкостей зсуву, що мають найбільше значення в технології переробки полімерних матеріалів, рівняння (3.3) досить добре описує поведінку багатьох полімерних систем. Крім того, воно зручне з огляду простоти графічного визначення індексу плин

у і придатності для розрахунків під час рішень різних прикладних задач.

Величина початкової в'язкості має величезне значення для характеристики властивостей полімерних систем. Тому у тих випадках, коли область практично постійної найбільшої в'язкості експериментально недосяжна, важливим стає метод її знаходження екстраполяцією залежності $\ln \eta = f(\tau)$ до значення $\tau \rightarrow 0$. Помилка в цьому випадку не перевищує $\pm 10\%$.



Рис. 3.6. Екстраполяція залежності $\ln \eta = f(\tau)$

Аномалія в'язкості пов'язана з молекулярно-масовими характеристиками і особливостями хімічної будови полімерів. Припустимо, що кожен макромолекулярний ланцюг взаємодіє з іншими ланцюгами в певних вузлах – зачепленнях. Якщо одна з макромолекул починає рухатися, то вона тягне

за собою всі макромолекули, пов'язані з нею взаємодіями різних порядків. Тому що вузли в просторовій сітці зачеплень не жорсткі, існує можливість міграції макромолекули відносно зачеплення. Тоді відставання в русі ланцюгів від первинного ланцюга буде тим більше, чим вище порядок зв'язку між ланцюгами. Якщо молекулярна маса полімеру M настільки мала, що вузли взаємодії зустрічаються в середньому рідше, ніж один на молекулу, то в'язкість повинна бути пропорційна молекулярній масі, тому що $t \approx M$ (t – довжина ділянки ланцюга між двома вузлами зачеплень). У випадку великої молекулярної маси (велика кількість зачеплень на кожну молекулу) $\eta_0 \approx M^{5/2}$. У такий спосіб можна пояснити зміну характеру залежності в'язкості від молекулярної маси за деякого її критичного значення ($M_{кр}$), причому існування $M_{кр}$ пов'язане з початком утворення вторинної структури (вузлів зачеплень) у полімері. Аномалія в'язкості проявляється в тому випадку, коли $M > M_{кр}$, тому що при цьому в полімері можливе виникнення надмолекулярних структур, які можна моделювати сіткою флуктуаційних зачеплень макромолекул. Цим самим аномалія в'язкості пов'язана зі зменшенням густини сітки зачеплень під впливом деформування полімеру. У разі збільшення молекулярної маси ($M > M_{кр}$) з ростом швидкостей і напружень зсуву зростає можливість руйнування сітки зачеплень, тому аномалія в'язкості стає усе більш значною.

За деякого граничного значення $M/M_{кр} \approx 5$ у полімері проявляється здатність переходити у високоеластичний стан, для якого характерно існування тривимірної сітки взаємозалежних макромолекул. Це є суто релаксаційний перехід, що здійснюється в ізотермічних умовах при $T > T_c$. Він проявляється найбільш чітко в полімерах з вузьким молекулярно-масовим розподілом. У разі збільшення швидкості

ті зсуву в ізотермічних умовах може спостерігатися перехід полімеру з текучого у високоеластичний стан. Це має місце, коли не встигають відбуватися множинні переміщення центрів тяжіння макромолекул за необоротної деформації. У цих умовах полімер поводить себе як квазізшитий, у якому можуть накопичуватися значні оборотні (високоеластичні) деформації, а плинність подавлена. За $M/M_{кр} > 10$ перехід полімерів з плинного у високоеластичний стан виражений досить різко. У цьому випадку за швидкостей деформації, які перевищують критичні значення, плинність полімерів виявляється настільки подавленою, що реалізувати сталий ламінарний рух неможливо. Значення $M_{кр}$ може змінюватися, залежно від природи полімерного ланцюга, в десятки разів. Отже, умови прояву аномалії в'язкості й переходу полімерів з плинного стану у високоеластичний визначає не абсолютне значення молекулярної маси, а відношення $M/M_{кр}$.

Переходи з плинного стану у високоеластичний і навпаки визначає співвідношення швидкості деформації і часу релаксації. Добутком цих показників можна характеризувати в'язкопружні властивості полімеру: $\dot{\gamma}\theta$, де θ – час релаксації. Розглянутий вище перехід полімерів від одного фізичного стану в інший повинен відбуватися за певного значення $\dot{\gamma}\theta = \text{const}$. Критична швидкість деформації $\dot{\gamma}_{кр}$ обернено пропорційна початковій в'язкості полімеру і, відповідно, залежить від температури. Але $\dot{\gamma}_{кр}\theta = \left(\frac{\theta}{\eta_0}\right)\tau_{кр}$, де $\frac{\theta}{\eta_0}$ за $M \gg M_{кр}$ не повинне залежати від молекулярної маси й температури, тобто критичне напруження зсуву $\tau_{кр}$ має характерне значення для кожного полімергомологічного ряду, хоча воно порівняно слабо залежить від природи полімерного ланцюга, змінюючись у крайніх випадках приблизно у 10 разів. Для карбоцепних полімерів критичне напруження зсуву підвищується зі збільшенням кінетичної гнучкості макромолекул. Найбільш високим критичним напруженням зсуву відрізняються лінійні поліолефіни й полібутадієни ($\tau_{кр} = (3-4) \cdot 10^5$ Па). Отже, неможливо реалізувати сталу ламінарну течію високомолекулярних полімерів за напружень зсуву, що перевершують наведені значення.

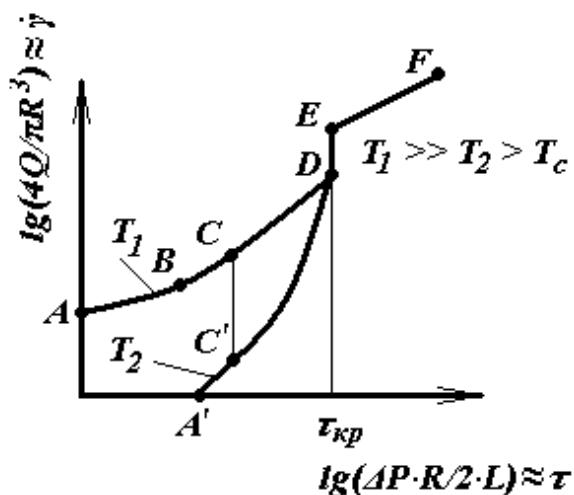


Рис. 3.7. Залежність Q від ΔP під час плину полімеру через циліндричний капіляр

Викладені теоретичні міркування можна проілюструвати схемою, що показує характер залежності об'ємної витрати Q від перепаду тиску ΔP під час плину полімеру через циліндричний капіляр (рис. 3.7).

Ділянка AB відповідає ламінарному плину рідини, що подібна ньютонівській рідині на даній ділянці кривої плину. Починаючи від точки B , для якої $\tau/\tau_{кр} \approx 0,2$, спостерігається коливальний режим нестійкого плину, що називається

еластичною турбулентністю або дробленням розплаву. Еластична турбулентність проявляється під впливом розвитку великих оборотних деформацій, які на режимах плину, що відповідають ділянці кривої BCD , можуть досягати багатьох десятків відсотків.

Ділянці плину CD відповідає помітна аномалія в'язкості, що виражена тим слабкіше, чим вужче молекулярно-масовий розподіл полімеру й вище температура плину. Точка D відповідає досягненню критичних значень швидкостей і напружень зсуву, за яких відбувається перехід полімеру у високоеластичний стан. Це супроводжується різким зниженням його плинності й зменшенням адгезії розплаву до стінки капіляра. У результаті спостерігається падіння опору руху полімеру в каналі й, відповідно, стрибкоподібне підвищення розходу – ефект зриву потоку (вертикальна гілка DE). Унаслідок зриву потоку ламінарний плин полімеру перетворюється у ковзання відносно стінок каналу, тому в цьому режимі руху розрахунок швидкості зсуву стає неможливим. У результаті ковзання полімеру в каналі й супутнього йому падіння опору перепад тиску, що відповідає критичному напруженню зсуву, зосереджується у вхідній зоні каналу, де різко зростає швидкість руху полімеру. Це приводить до розриву безперервності середовища як будь-якого пружньо-напруженого тіла (гілка EF). Хоча положення точки E слабо

залежить від молекулярної маси полімеру в межах даного гомологічного ряду, положення гілки AD значною мірою залежить від неї, причому критична швидкість зсуву знижується приблизно на порядок у разі підвищення молекулярної маси у два рази.

За значного зниження температури аномалія в'язкості досить різко виражена в області високих напружень зсуву, що передують зриву потоку. Отже, за низьких температур, навіть при незначному розширенні ММР, перехід від ньютонівського плинину до гілки зриву може бути плавним, а критична точка D неявно вираженою (крива CD).

Уведення в полімер дисперсних наповнювачів спричиняє різке зростання в'язкості, але не змінює її температурного коефіцієнта. Отже, механізм плинину наповнених полімерів майже не відрізняється від механізму плинину ненаповнених полімерів, тобто під час плинину не відбувається розриву зв'язків між полімером і наповнювачем. Частинки наповнювача є центрами суцільної просторової сітки, утвореної в результаті орієнтації ланцюгів полімеру під впливом силового поля частинок наповнювача (якщо наповнювач хімічно активний). Фіксування молекули полімеру на поверхні частинок наповнювача передують утворенню навколо частинки наповнювача оболонки з полімерних молекул, у яких полімер має підвищені механічні властивості. Для термопластичних полімерів також характерне утворення механічно міцної суцільної просторової структури. Такі структури мають тиксотропні властивості, причому для них характерна наявність тонких залишкових прошарків рідкого середовища в місцях контакту між частинками. Ці прошарки, знижуючи міцність системи, забезпечують її здатність до помітних пластичних деформацій (пластичного плинину) без значного руйнування структури і до легкого її відновлення після повного або часткового руйнування. За цим передбачається, що у разі високих ступенів наповнення, внаслідок взаємодії самих частинок наповнювача між собою, у системі можуть виникати ланцюжкові й сітчасті структури.

3.3. Наповнені кристалічні полімери

Дослідження впливу частинок наповнювачів як штучних зародкоутворювачів у полімерах, що кристалізуються (поліетилен, полікарбонат, поліпропілен, поліамід та ін.), показало, що збільшення їх концентрації впливає на умови кристалізації і відбувається швидка і однорідніша кристалізація. Внаслідок цього підвищується твердість полімеру й знижується його здатність до деформації. Штучні зародкоутворювачі змінюють швидкості плинину розплавів полімерів, що характеризує їхню структуроутворюючу дію вже в розплаві полімеру. Таким чином, у випадку кристалічних полімерів, уведені частинки наповнювача є також центрами структуроутворення, але вже в іншому сенсі, ніж у випадку аморфних полімерів, тому що вони суттєво впливають на тип виниклих надмолекулярних структур.

У разі взаємодії кристалічного полімеру з поверхнею частинок наповнювача температура плавлення (на відміну від температури склування) практично залишається незмінною. Механічні властивості кристалічних полімерів у значній мірі визначають вторинні утворення в їх структурі. Зміна цих властивостей не має прямого зв'язку з плавленням. Первинні структури полімеру можуть впливати на температуру плавлення лише тоді, коли полімер і наповнювач хімічно взаємодіють один з одним, а не поводяться як окремі фази. Введення наповнювачів помітно підвищує температуру плинності наповнених кристалічних полімерів, а за досить великих концентрацій наповнювача здатність до плинину взагалі втрачається.

4. Механізм посилюючої дії наповнювачів у полімерах

4.1. Структуроутворення в полімерах у присутності дисперсних наповнювачів

Структуроутворення в полімерах (розчинах і розплавах) у разі введення в них наповнювачів – досить важливий фактор, що визначає властивості наповненого матеріалу. Це структуроутворення можна розглядати із двох точок зору. По-перше, з погляду утворення в полімері структур у результаті взаємодії частинок наповнювача між собою. По-друге, з погляду структуроутворення в самому полімері в присутності наповнювача, що особливо важливо, коли вміст наповнювача в системі відносно невеликий і він сам не може утворювати структури. У цьому випадку, однак, наповнювач може впливати як на процес формування надмолекулярних структур у полімерах, так і на протікання реакцій тверднення або формування поверхневої плівки. Частинки наповнювача стають центрами утворення суцільної просторової сітки, що виникає в результаті орієнтації молекул полімеру під впливом силового поля частинок наповнювача. Таким чином, виникнення певних структур у наповнених полімерах й обумовлена ними (впливом поверхні наповнювача) зміна властивостей полімерів є одним з найважливіших факторів, що визначають зміцнення полімерів. Поверхня частинок наповнювача завжди неоднорідна, тобто на ній є ділянки з різною ліофільністю, що надає поверхні своєрідну мозаїчну структуру. Структуроутворення здійснюється внаслідок зближення частинок на незначну відстань (приблизно декількох молекулярних діаметрів) зі збереженням тонкого шару дисперсійного середовища. Під час цього має місце взаємодія просторових структур двох типів:

- коагуляційної сітки частинок твердої фази (ця сітка формується за певних кількості частинок і ступеня об'ємного заповнення);
- структурної сітки, утвореної власне дисперсійним середовищем (полімером).

Розглянуті коагуляційні структури найбільш характерні у разі відносно невисокого об'ємного заповнення, але досить великої кількості дисперсних частинок у системі і, особливо, якщо ці частинки анізодіаметричні, а їхня поверхня мозаїчна. Доля поверхні частинок з ліофобними ділянками, тобто коагуляційними центрами, повинна бути невеликою, тому що інакше коагуляція призводитиме не до розвитку пухких каркасів структурної сітки, а до утворення компактних агрегатів дисперсійної фази. В останньому випадку кількість вільних частинок різко зменшуватиметься і їх не вистачатиме для утворення просторової сітки. Це вказує на важливу роль ступеня дисперсності наповнювача в наповнених полімерах. Саме з коагуляційним структуроутворенням пов'язана посилююча дія активних наповнювачів. Якщо об'ємна концентрація наповнювача досить велика, то полімер, адсорбований у вигляді плівки на поверхні, сам може утворювати просторову сітку, що пронизує весь об'єм. У такому випадку не потрібно виникнення пухкої коагуляційної структури із частинок наповнювача. Навпаки ж для зміцнення структури за малих вмістів наповнювача утворення коагуляційної сітки необхідно. Така сітка, неміцна сама по собі, змінюється внаслідок виникнення на ній, як на матриці, плівки зміцнювального полімеру. Таким чином, частинки наповнювача є ніби додатковими вузлами просторової сітки полімеру.

Якщо частинки наповнювача недостатньо ліофільні стосовно наповнюваного середовища, тобто їх адсорбційна взаємодія з певними активними групами макромолекул реалізується належною мірою, то такий наповнювач необхідно активувати шляхом хемосорбції відповідної поверхнево-активної речовини. Але найбільша зміцнювальна дія наповнювача досягається не у разі граничного насичення поверхневого шару, а приблизно за половинного насичення поверхні частинок наповнювача. У цьому випадку можливо утворення коагуляційної структури, завдяки збереженню відносно ліофобних ділянок мозаїчної поверхні частинок наповнювача. Граничне ж заповнення поверхні моношаром полімеру веде до стабілізації частинок і перешкоджає розвитку пухкої просторової сітки. Таким чином, у реальних полімерних системах утворюються комплексні структури, що склада-

ються з первинної, навідної структури наповнювача, і вторинної, наведеної структури адсорбованого й орієнтованого полімеру.

4.2. Механізм дії армуючих і дисперсних наповнювачів у полімерах

Наповнені пластики можна розглядати як систему, що складається з безперервної фази – полімеру, орієнтованого й фіксованого у вигляді тонких плівок на поверхні наповнювача, або як шарувату систему з поперемінно складених шарів наповнювача і орієнтованих адсорбційних шарів полімеру. Тому міцність наповнених пластиків підвищується зі зростанням величини активної поверхні до певного максимуму, що відповідає гранично орієнтованому молекулярному шару зв'язувального. Вплив наповнювача на міцність можна описати з погляду статистичної теорії розподілу внутрішніх дефектів у твердому тілі. Посилююча дія може бути пов'язана зі зміною умов перенапружень на краях мікрodefектів (мікротріщин), з релаксацією напружень і перерозподілом їх на більшу кількість центрів проростання мікротріщин. Це повинно збільшувати середнє руйнівне напруження тіла. Мікротріщина, розвиваючись у наповненому полімері, може «упертися» у наповнювач й, отже, її подальший розвиток буде вимагати збільшення напруження. Чим більше в полімері наповнювача, тим більше створюється перешкод для розвитку тріщин, внаслідок чого відбувається гальмування процесу руйнування. Можна також вважати, що в тонких шарах полімерів, відповідно до статистичної теорії міцності, повинне спостерігатися зменшення кількості дефектів, що призводять до руйнування, й збільшення міцності буде пропорційним зменшенню товщини шару.

Особливим випадком є застосування в якості армуючих матеріалів скляних та інших волокон. У системах такого виду роль зв'язувального зводиться до того, що воно забезпечує рівномірність навантаження й одночасність роботи всіх волокон в армованому полімері. Зв'язувальне склеює волокна й захищає їх від впливу зовнішнього середовища. Отже, першорядного значення набувають процеси взаємодії полімеру й наповнювача й процеси адгезії. У випадку односпрямованого

армованого матеріалу волокна під час накладення навантаження подовжуються й одночасно зазнають поперечне стиснення. У разі деформації у клейкому середовищі, волокно за поперечного стиску повинно або відірватися від навколишньої плівки по всій поверхні, або розтягти цю плівку. Таким чином, подовження за розтягом викликає в площині, перпендикулярній прикладеній силі, розтягне напруження, що перешкоджає подовженню волокна. Ці сили визначаються адгезією зв'язувального до поверхні й властивостями самого зв'язувального. Отже, для руйнування системи під час деформації необхідно здолати не тільки сумарну міцність армуючих волокон, але й сили, що перешкоджають поперечному стиску, які тим вищі, чим міцніша склейка й чим вищі пружні властивості зв'язувального.

4.3. Деякі фізико-хімічні аспекти механізму зміцнення полімерів

Одним з основних факторів, що визначають зміцнення, є структуроутворення наповнювача в середовищі полімеру за рахунок введення в полімер армуючого матеріалу, що має власну структуру й високу міцність. Іншим не менш важливим фактором є зміна стану полімеру на поверхні наповнювача, тому що структура граничних шарів полімеру на поверхні змінюється внаслідок адгезійної взаємодії.

Структура поверхневих шарів і граничного шару в наповнених полімерах є досить важливим фактором, що визначає посилюючу дію, тому що умови деформації полімеру в області контакту з поверхнею наповнювача не збігаються з умовами деформації всього зразка або виробу в цілому. Взаємодія полімеру й наповнювача приводить до різкого обмеження рухливості ланцюгів і надмолекулярних структур. Таким чином, частинки наповнювача, з одного боку, ніби приводять до збільшення жорсткості ланцюгів, а з іншого боку – служать центрами утворення додаткової просторової сітки полімеру.

При армуванні полімерів скловолокном, де важливу роль грає співвідношення модулів пружності наповнювача і затверділого зв'язувального, ефекти зміцнення пов'язані не тільки з високими механічними властивостями самого армуючого матеріалу, не тільки зі зміною умов перерозподілу напружень у системі під

час деформації, але й зі зміною властивостей полімерів у тонких шарах на поверхні внаслідок обмеження їхньої гнучкості й зміни характеру упаковки.

Зміцнення істотно залежить від змочування поверхні наповнювача зв'язувальним, а також умов контакту полімеру й наповнювача, які насамперед визначаються конформацією полімерного ланцюга. Якщо на поверхню наносять не розчин полімеру, а безпосередньо рідку смолу, то змочування нею поверхні й геометрія останньої визначають умови росту ланцюга на поверхні в ході тверднення, від яких залежать властивості полімеру. Протягом тверднення система стає все більш нерівноважною, причому тим більше, чим жорсткіше ланцюг і чим ймовірніше взаємодія полімерної молекули й поверхні. В полімерному матеріалі виникають внутрішні напруження, обумовлені, власне, взаємодією полімеру з поверхнею. Чим гнучкіший ланцюг, тим він краще пристосовується до поверхні, тим більшою є кількість точок контакту, а нерівноважність системи менша, ніж для жорсткого ланцюга. Оскільки процес установаження рівноваги носить релаксаційний характер, є очевидним, що процес тверднення повинен вестися за оптимального співвідношення між швидкостями тверднення і встановлення рівноважного стану полімеру на поверхні. Взаємодія полімеру з поверхнею під час тверднення істотно впливає на виникнення і релаксацію внутрішніх напружень. Тверднення приводить до вповільнення протікання релаксаційних процесів і виникнення менш рівноважних, тобто більш напружених структур.

Якщо полімерні ланцюги в напруженому й рівноважному станах мають різні конформаційні набори, то, мабуть, і величина адгезії (як така, що обумовлена кількістю точок контакту ланцюга з поверхнею) також залежить від форми конформації, тобто від наявності внутрішніх напружень. Чим розвиненіше поверхня наповнювача, тим більша частка внутрішніх напружень припадає на напруження, обумовлені взаємодією з поверхнею. Тому роль таких напружень дуже велика в наповнених пластиках і склопластиках, де поверхня наповнювача розвинена дуже сильно. Збільшення загальної поверхні наповнювача у разі зменшення діаметра скловолокна приводить до різкого ефективного підвищення жорсткості ланцюгів і виникнення більших внутрішніх напружень. Зняття напружень на границі розпо-

ділу фаз, краща пристосовуваність зв'язувального до геометрії поверхні повинні сприяти поліпшенню властивостей матеріалу. Цим обумовлено апретування скловолокна еластомерами й застосування в ряді випадків пластифікаторів, що підвищують гнучкість ланцюгів. Однак у разі збільшення вмісту пластифікатора в наповненому полімері зменшується міцність зв'язків полімерних молекул з поверхнею.

Взаємодія з поверхнею й адгезія залежать не тільки від хімічної природи полімеру й наповнювача, але й від ступеня регулярності ланцюга й молекулярної впорядкованості полімеру в надмолекулярній структурі. Взаємодія цих структур з поверхнею та їхнє взаємне розташування – досить важливий фактор, що визначає фізико-хімічні й фізико-механічні властивості наповненого полімеру.

5. Визначення міцності полімерів

Міцність – властивість тіла, що характеризує його здатність протистояти руйнуванню під дією механічних сил. Для кількісної оцінки цієї властивості встановлено кілька характеристик, однією з яких є значення напруження, за якого в певних умовах відбувається руйнування зразка – σ_p (*межа розривної міцності*).

Границя міцності, крім властивостей полімеру, залежить від температури й часу дії деформуючої сили, тобто від швидкості деформації. Тому для коректного порівняння міцності різних полімерів за значеннями границі міцності необхідно робити визначення цієї величини за однакових умов (температури й швидкості деформації).

Іншою важливою характеристикою міцності є максимальне значення деформації, що розвивається до моменту розриву – *максимальна відносна деформація* ϵ_p . Значення ϵ_p також залежить від виду деформації, швидкості деформації і температури. По величині ϵ_p у певній мері можна судити про те, у якому стані перебував полімер у момент розриву. У разі розриву крихкого тіла значення ϵ_p не перевищує частинок відсотка. Розвитку високоеластичної деформації відповідає значення ϵ_p , що досягає сотень відсотків, а у деяких випадках – тисяч відсотків. У

випадку одноосьового розтягу ε_p визначають як відносне подовження під час розриву.

За умови прогнозованих значень σ_p або ε_p час дії деформуючої сили до руйнування зразка не може бути довільним. Тому міцність характеризують також *довговічністю* τ_p , тобто часом з моменту початку дії деформуючої сили до руйнування зразка. Довговічність визначають переважно за незмінного значення деформуючого напруження. Якщо умова $\sigma = \text{const}$ не виконується, то часову характеристику міцності називають *статистичною утомленістю*.

Під час переробки полімерів, а також в деяких інших випадках, особливого значення набуває визначення питомої роботи деформації до розриву:

$$A_p = \int_0^{\varepsilon_p} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (5.1)$$

Якщо руйнування зразка відбувається у разі удару, то роботу, витрачену на руйнування і віднесену до одиниці поверхні руйнування, називають *ударною в'язкістю*.

5.1. Теоретична й технічна міцність

Максимальні значення характеристик міцності, наприклад величину σ_p , можна розрахувати, визначивши сумарну міцність зв'язків, що перешкоджають розриву зразка. Таким шляхом одержують теоретичне значення міцності $\sigma_{p(\text{теор.})}$.

У розрахунках теоретичних значень механічної міцності твердих тіл використовують залежність потенційної енергії системи W від відстані r між елементами структури і уявлення про відповідність сил притягання й відштовхування у стані рівноваги.

Обчислення енергії хімічної взаємодії звичайно здійснюється за допомогою рівняння Морзе:

$$W = D e^{-2b(r-r_0)} - 2D e^{-b(r-r_0)}, \quad (5.2)$$

де D – енергія дисоціації зв'язку; b – постійна, що дорівнює зворотній величині амплітуди коливань взаємодіючих частинок, помноженої на корінь квадратний із

почетвереного значення фактора ангармонійності $X = \frac{\omega}{4D}$ (ω – частота власних коливань); l_0 – відстань між центрами взаємодіючих частинок у рівноважному стані; $b = \left(\frac{\omega}{D}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{A_0}$; A_0 – амплітуда коливань.

Для того, щоб за значенням енергій визначити значення напруження σ , необхідно продиференціювати W по r :

$$\sigma = \frac{dW}{dr} = 2bDe^{-2b(r-r_0)} + 2De^{-b(r-r_0)}. \quad (5.3)$$

Значення W й σ залежно від r змінюються немонотонно.

Якщо на тіло не діють деформуючі сили, то сили притягання й відштовхування врівноважують одна одну й $\sigma = 0$. Зовнішня деформуюча сила збільшує значення σ . Рівновага між силами притягання й відштовхування й деформуючою силою зберігається до деякої межі напруження σ_{\max} , якому відповідає $r = r_{\max}$. До значення r_{\max} включно сили притягання й відштовхування прагнуть повернути тіло до стану рівноваги. Збільшення зовнішньої деформуючої сили приводить до збільшення відстані між елементами структури. Вона стає більше, ніж r_{\max} , рівновага порушується й відбувається руйнування. Таким чином, σ_{\max} є гранично припустимим напруженням, вище якого виникає розрив твердого тіла. Воно відповідає теоретичному значенню механічної міцності.

Для визначення σ_{\max} знаходять значення r_{\max} і підставляють у рівняння (5.3).

У результаті перетворень одержують:

$$\sigma_{\max} = 2bDe^{-\ln 2} - e^{-2\ln 2} \cong \frac{bD}{2}. \quad (5.4)$$

Значення енергії дисоціації D звичайно обчислюють по теплоті згоряння, а значення b розраховують за спектральними даними. Вважаючи енергію зв'язку С–С і відповідну частоту власних коливань у поліетилені такими ж, як в етані, можна розрахувати теоретичну міцність поліетилену: $\sigma_{C-C} = \frac{bD}{2} \approx 6 \cdot 10^{-4}$ дин/зв'язок, або $6 \cdot 10^{-9}$ Н / зв'язок. Для С–С зв'язку в молекулі поліетилену знайдено $\sigma_{C-C} = 5,7 \cdot 10^{-4}$ дин/зв'язок. Однак треба мати на увазі, що практичний збіг резуль-

татів розрахунків може бути випадковим, оскільки розрахунки носять наближений характер.

Теоретичну міцність можна також розрахувати, користуючись співвідношенням

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta r}{r_0} E, \quad (5.5)$$

де E – модуль пружності. $E = \left| \frac{d\sigma}{dr} \right|_{r=r_0} r_0$.

Використовуючи (5.3), можна одержати для поліетилену $E_{C-C} = 5,6 \cdot 10^{-8}$ Н/зв'язок. Таким чином, величина модуля приблизно в 10 разів перевищує теоретичну міцність валентного зв'язку.

Реальні матеріали мають значно меншу міцність у порівнянні з розрахунковою величиною. Зниження міцності реальних тіл пов'язане з наявністю поверхневих дефектів (мікротріщин) у твердих тіл (теорія Гриффітса). За певного напруження тріщина, перпендикулярна силовій вісі, виходить із рівноважного стану й починає рости. Межа розривної міцності у цьому випадку

$$\sigma_p = \left(\frac{2aE}{\pi l_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.6)$$

де a – питома енергія поверхні, що виникла при розриві; l_0 – довжина мікрodefекту.

Однак, теорія Гриффітса не враховує часового фактора, припускає критичний характер руйнування і допускає, що втрата суцільності відбувається в той момент, коли нормальне або дотичне напруження досягає деякого граничного значення, прийнятого за константу. Руйнування матеріалу, за цією теорією, спричиняє миттєве розповсюдження різноманітних дефектів (раковин, тріщин), у зоні яких виникає перенапруження, що перевищує середнє напруження в матеріалі. Безпосередньо розрив настає через виникнення у вершині хоча б однієї небезпечної тріщини перенапруження, рівного за величиною теоретичній міцності. Тріщини припиняють ріст в момент суцільного руйнування матеріалу. Внаслідок наявності в зразках великої кількості внутрішніх і поверхневих дефектів, технічну міцність виробу визначають, головним чином, його поверхневими дефектами.

Стан поверхні, що залежить від якості обробки зразка, або від природи речовин, що перебувають на його поверхні (наприклад ПАР), може суттєво впливати на умови росту тріщин.

5.2. Статистична теорія міцності полімерів

Одне з основних положень статистичної теорії міцності крихких тіл зводиться до того, що розподіл дефектів у зразку підкоряється законам статистики. Більш небезпечні дефекти зустрічаються рідше, ніж менш небезпечні, а міцність визначається найнебезпечнішим дефектом з тих, які є на поверхні. Тому зразки з малим поперечним перерізом, наприклад тонкі нитки, мають підвищену міцність.

Під час розтягнення зразка, у результаті його стоншення, зростає напруження. Однак, якщо матеріал пластичний, то швидкість зростання напруження сповільнюється внаслідок того, що частинки матеріалу перегруповуються, прагнучи зайняти менш напружені положення. Коли швидкість зростання напружень стає більшою за швидкість зменшення перенапружень, то останні накопичуються на неоднорідностях, що ведуть до розриву. Цю схему можна застосувати і для кристалів: показано, що кристали в певних умовах мають пластичність. Звичайний для фізико-механічних випробувань розкид експериментальних даних наочно підтверджує статистичну природу міцності.

Сукупність значень міцності даного матеріалу можна подати функцією розподілу:

$$P(\sigma_p) = g(\sigma_p) d\sigma_p, \quad (5.7)$$

де $g(\sigma_p) d\sigma_p$ – частка розривів під дією напружень в інтервалі $\sigma_p - (\sigma_p + d\sigma_p)$.

Іноді використовують інтегральний розподіл:

$$p(\sigma_p) = \int_0^{\sigma_p} g(\sigma_p) d\sigma_p, \quad (5.8)$$

де $p(\sigma_p)$ – частина зразків, міцність яких лежить в інтервалі від 0 до σ_p .

Для апроксимації експериментальних даних можна використати теоретичне рівняння Вейбула:

$$p(\sigma_p) \approx \left(\frac{\sigma_p}{3,77}\right)^{0,53} \exp\left[-\left(\frac{\sigma_p}{3,77}\right)^{1,53}\right]. \quad (5.9)$$

Що стосується механізму утворення тріщин, то для різних тіл характерні, очевидно, різні механізми. Для полікристалічних тіл роль тріщин грають ділянки нещільного контакту між окремими кристалічними зернами. У випадку монокристалів слабкими місцями варто вважати місця виходу пластичних зсувів на поверхні. Тріщини можуть виникати також на включеннях або неоднорідностях, механічні властивості яких відмінні від механічних властивостей зразка в цілому.

Однорідність полімерного матеріалу і, отже, розподіл у ньому мікродефектів істотно залежить від характеру і розподілу надмолекулярних утворень у полімері.

Внаслідок наявності в зразках великої кількості внутрішніх і поверхневих дефектів технічна міцність матеріалу має статистичний характер, тобто значення міцності, отримані під час випробування на розтяг певної кількості зразків, будуть деяким чином розподілені в околі деякої величини.

Статистична теорія міцності, крім установлення загальних закономірностей міцності, дає можливість більш точно розрахувати значення опору розриву, які близьки до дослідних значень цієї величини.

6. Типи руйнування полімерів

6.1. Особливості будови полімерів, що впливають на їхні механічні властивості

Полімери відрізняють від звичайних низькомолекулярних речовин, перш за все, їх великою молекулярною масою і ланцюговою будовою макромолекул, при-

чому великі значення молекулярних мас досягаються в результаті послідовних актів приєднання мономерних одиниць або сполучення менших макромолекул.

У результаті полімеризації або поліконденсації, як правило, утворюються ланцюгові молекули, довжина яких набагато перевищує їхні поперечні розміри. Наслідком такої різко вираженої асиметрії молекул є їхня гнучкість. З огляду на те, що навколо кожного зв'язку в ланцюзі макромолекули може здійснюватися обертання, ланцюгові макромолекули є досить гнучкими. Цю загальну специфічну властивість полімерні ланцюги проявляють тим сильніше, чим менше взаємодія їхніх ланок зі своїми сусідами або чим частіше порушується міжмолекулярна взаємодія внаслідок теплового руху.

Залежно від інтенсивності взаємодії між ланками сусідніх молекул або сусідніх ланок однієї молекули за звичайних умов, макромолекули будуть змінювати свою форму або навіть за рахунок теплового руху, або лише під впливом значних зовнішніх сил. До першого випадку мають відношення матеріали, що проявляють при нормальних умовах високу еластичність і поєднані у велику групу із загальною назвою *еластомери*. Якщо ж внаслідок означених вище причин деформація ланцюгових молекул за звичайних умов утруднена, то такі полімери перебувають звичайно у склоподібному або кристалічному стані й проявляють високоеластичні властивості тільки за достатньо високих температур. Однак в усіх випадках високоеластичні властивості проявляють полімери лише з досить високим ступенем полімеризації.

Крім величини молекулярної маси й характеру міжмолекулярної взаємодії, на механічні властивості дуже впливає ступінь розгалуженості ланцюгових молекул.

Велике значення для властивостей полімерів має зміцнення структури за рахунок зшивання макромолекул з утворенням міжмолекулярних зв'язків, взаємодії з активним наповнювачем, або розпушення структури в результаті додавання пластифікаторів, неактивних наповнювачів та ін.

На механічні властивості дуже впливає характер надмолекулярних утворень у полімерах, тобто взаємної упаковки макромолекул. Надмолекулярні утворення в

полімерах можуть мати різноманітну форму. Особливо чітко цей свого роду «поліморфізм» можна спостерігати в кристалічних полімерах. Окремі макромолекули можуть приймати участь в утворенні низки окремих кристалітів з дальнім порядком упорядкування. Однак структуроутворення в полімерах не доходить до виникнення суцільних монокристалів, а лише до утворення так званих ламелей, фібрил, сферолітів та ін. В орієнтованих полімерах легко виникають текстури. Велике значення має співвідношення макромолекул, що увійшли в кристалічну і аморфну фази (остання також завжди присутня у кристалічному полімері). В аморфних полімерах надмолекулярні структури менш чітко виражені. Відповідно до останніх даних, макромолекули утворюють за рахунок окремих сегментів упорядковані угруповання з ближнім порядком і розмірами до декількох десятків нанометрів, у яких сегменти розташовані паралельно один до одного. За різними теоріями, такі надмолекулярні структури називають *доменами*, *кластерами*. Останні за ступенем впорядкованості часто наближаються до відповідних кристалічних структур, що обумовлює здатність до відносно швидкого міжфазового переходу.

Руйнівальне напруження суттєво залежить від міжмолекулярної взаємодії, молекулярної маси, ступеня поперечної зшивки, присутності наповнювачів та ін. Відносне подовження в момент розриву визначають, головним чином, орієнтація, кристалічність і ступень зшивки.

Важливою характеристикою полімеру є його статичний і динамічний модулі, на які впливають переважно міжмолекулярна взаємодія, орієнтація, кристалічність, ступень зшивки, розгалуженість ланцюгових молекул. Цими ж факторами значною мірою визначають крихкість. Ударна в'язкість залежить від незначного вмісту низькомолекулярної фракції полімеру, що має негативний вплив. Пластичність можна підвищити додаванням речовин, що знижують щільність надмолекулярної структури.

Деформованість за високих температур обумовлена головним чином довжиною ланцюгових молекул і їхньою розгалуженістю. На характер зміни деформації і напруження в часі значно впливають: міжмолекулярна взаємодія, кристалі-

чність, ступінь поперечного зшивання і присутність у полімері низькомолекулярних речовин.

Вплив молекулярної маси на властивості полімерів необхідно оцінювати з урахуванням впливу розгалуженості макромолекул. Розрізняють наступні основні типи розгалужень макромолекул:

- головні ланцюги із прищепленими до них бічними нерозгалуженими ланцюгами (короткі й довгі бічні ланцюги);
- ланцюгові молекули з незначним числом розгалужень, довжина яких сумірна з довжиною головного ланцюга;
- макромолекули з великою кількістю розгалужень, у тому числі з'єднаних поперечними хімічними зв'язками, розташованими за законом випадку.

Відомо, що макр властивості поліетилену визначає ступень розгалуження ланцюгових молекул, яка впливає на здатність до кристалізації. Короткі бічні ланцюги перешкоджають кристалізації й у такий спосіб впливають на властивості, що залежать від кристалічної частки. Збільшення числа коротких бічних ланцюгів зменшує густину полімерного матеріалу, знижує температуру плавлення, матеріал легше деформується, більш розчинний і газопроникний. Межа плинності зміщується при цьому в область більш низьких температур. За однакових молекулярних мас більш розгалужені молекули спричиняють менший гідродинамічний опір плинину, тобто розгалуження довгих ланцюгів впливає на в'язко-пружні властивості розплаву, а отже, на умови переробки. Збільшення ступеня розгалуженості спричиняє зменшення опору розриву. Відносно подовження в момент розриву, так само як твердість і теплостійкість, залежать насамперед від числа коротких розгалужень і середньої молекулярної маси. Вищенаведене ілюструє складність проблеми впливу хімічної будови полімерів на їхні властивості.

6.2. Руїнування полімерів у склоподібному стані

Відповідно до гіпотези слабких місць крихкі тіла містять велику кількість дефектів, які впливають на міцність. Ці дефекти можуть бути наслідком пору-

шення регулярності будови речовини, мікротріщинами, а також сторонніми включеннями. Кожен дефект створює можливість концентрації напруження в безпосередній близькості від нього. Найнебезпечніші з цих неоднорідностей є вихідними точками, з яких починається руйнування.

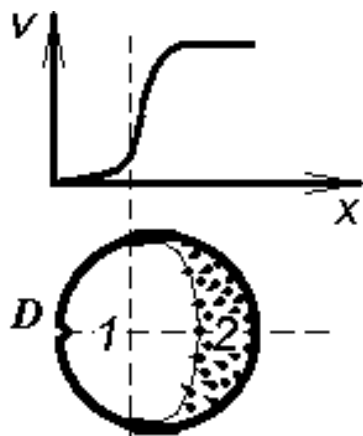


Рис. 6.1. Схема руйнування полімерів у склоподібному стані: 1 – термічна фаза розриву; 2 – атермічна фаза розриву; X і V – відповідно напрямок і швидкість поширення фронту розриву

Процес руйнування звичайно поділяють на дві фази: термічну (початкову) і атермічну (кінцеву) (рис. 6.1). На поверхні розриву розрізняють первинний дефект D , від якого радіально поширюється фронт руйнування – виникає напівкругла гладка дзеркальна поверхня. Фронтом руйнування (розриву) називають геометричне місце точок, що утворюють поверхню, по якій відбувається поділ зразка на частини. Швидкість поширення фронту роз-

риву є функцією пройденого їм шляху. Тепловий рух істотно впливає саме на початкову фазу розриву (термічну фазу). Під час подальшого поширення області розриву тепловий рух не має значення (атермічна фаза). Частину поверхні розриву, що перебуває безпосередньо поблизу вихідного дефекту, зв'язують із розвитком термічної фази руйнування. Інша, шорсткувата частина поверхні розриву, відповідає дуже великій швидкості поширення розриву. Її зв'язують із атермічною фазою руйнування. Розглядаючи процес розриву в часі, вважають, що практично весь час, необхідний для руйнування зразка за даних умов, припадає на термічну фазу. Якщо руйнування зразка почалося, то надалі фронт поширюється атермічно з дуже великою швидкістю у вигляді хвиль.

Час розриву визначають з моменту прикладення навантаження до початку руйнування, що відбувається зі швидкістю звуку. Розрив починається на первинному дефекті (мікротріщині) D (рис. 6.2).

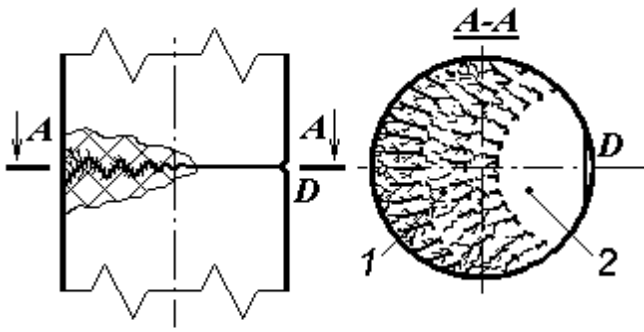


Рис. 6.2. Морфологічна картина розриву циліндричного зразка:

1 – шорстка поверхня; 2 – дзеркальна поверхня

й розташовується в середині поверхні розриву. Елементарний акт розриву надає деформованому тілу імпульс, що викликає розповсюдження у тілі хвиль ультразвукового діапазону. У місцях їх зустрічі з фронтом розриву виникають контур-

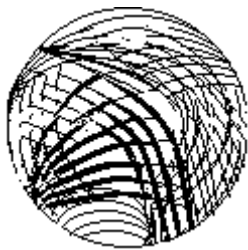


Рис. 6.3. Контур-лінії Валнера

лінії Валнера (рис. 6.3). Якщо вважати швидкість розповсюдження ультразвукових хвиль постійною, то можна, вимірявши валнерови лінії, визначити швидкість розповсюдження фронту розриву.

Механізм початку руйнування доцільно розглянути за допомогою енергетичної діаграми (рис. 6.4). Виділимо два елементи структури, що перебувають на кінці мікротріщини або іншого мікродфекту. Роз'єднання цих елементів спричиняє розростання тріщини у зразку. У положенні А розглянуті елементи структури ще мають достатній зв'язок; у положенні В зв'язок між елементами розірваний і обидва елементи опиняються на протилежних поверхнях тріщини. На рисунку схематично зображена потенційна енергія системи як функція відстані між елементами структури за відсутності зовнішнього напруження.

Потенційні ями A і B знаходяться одна відносно іншої на відстані приблизно $2r_0$. Положення A відповідає абсолютному мінімуму енергії, а енергія в положенні B більше на величину W_S , яка пов'язана з поверхневою енергією γ співвідношенням:

$$W_S = \frac{\gamma}{N}, \quad (6.1)$$

де N – число зв'язків, що припадають на одиницю поверхні.

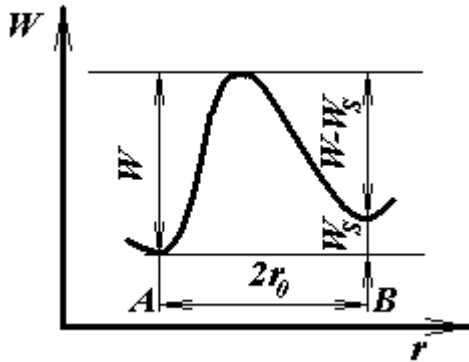


Рис. 6.4. Зміна потенційної енергії зі збільшенням відстані між двома елементами структури в напруженому зразку

Положення A й B розділяє потенційний бар'єр висотою W (енергія активації розриву, віднесена до одного зв'язку). У напруженому зразку енергія активації переходу $B \rightarrow A$ нижче, ніж переходу $A \rightarrow B$. Внаслідок цього тепловий рух має тенденцію знищувати або «заліковувати» тріщини в напруженому зразку.

Під дією макроскопічного напруження σ форма потенційної кривої змінюється. Глибина потенційної ями в положенні A зменшується на величину $\frac{r_0 k \sigma}{N}$, а в положенні B настільки ж збільшується ($\frac{k \sigma}{N}$ – максимальне напруження в мікротріщині, що припадає на кожен зв'язок). Цей механізм руйнування справедливий тільки для крихкого розриву. В інших випадках реалізується специфічна здатність макромолекул деформуватися і має місце додаткова орієнтація матеріалу в області росту розриву. Якщо потенційній ямі B відповідає нижчий рівень енергії, ніж ямі A , то тріщина починає рости й через певний час процес руйнування переходить в атермічну стадію. Таким чином, довговічність зразка визначуть енергія активації W , температура T і напруження σ .

Макроскопічний зразок містить велику кількість дефектів різної величини й орієнтації. Якщо мікротріщини орієнтовані в усіх напрямках абсолютно випадково, то зразок є макроскопічно ізотропним. У процесі деформації такого зразка мі-

кродфекти будуть зростати відповідно до напрямку деформуючого зусилля. Розрізняють три можливі випадки розростання дефектів (рис. 6.5):

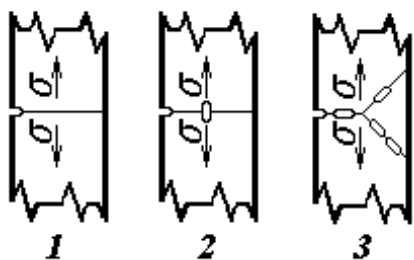


Рис. 6.5. Розростання мікротріщин

1 – розростання мікротріщини не обмежено. Поширення фронту розриву не супроводжується перетинанням сусідніх мікротріщин;

2 – мікротріщина розростається до деякої межі; на певній стадії цього процесу поверхня розриву перетинає іншу мі-

кротріщину, величина й положення якої перешкоджає подальшому розростанню області розриву;

3 – розростання мікротріщини, як і у випадку 1, приводить до руйнування, але фронт розриву зустрічає на своєму шляху багато інших мікродфектів і розростається через них.

Перший випадок має місце, коли кількість мікродфектів у зразку на одиницю об'єму незначна. Під час розриву утворюється зовсім гладка дзеркальна поверхня, що збігається з поверхнею мікротріщини.

У другому випадку первинна тріщина зливається з іншою, менш небезпечною, і процес розростання тріщин на якийсь час припиняється. Однак, надалі розростання тріщин триває, багаторазово припиняючись і починаючись знову, доки зразок остаточно не зруйнується. Таким чином, механізм 2 відповідає необоротній зміні структури тріщин, що передує безпосередньому руйнуванню зразка. Цей механізм ураховує тепловий рух, що відіграє істотну роль на першій фазі руйнування.

Третій механізм, обумовлений великою концентрацією мікродфектів, найближче описує атермічне поширення області розриву. На початку розриву в процесі руйнування беруть участь мікротріщини, що близько прилягають до фронту розриву. Вони розташовані паралельно поверхні розриву і досить небезпечні. У процесі поширення фронту розриву, переріз, що несе навантаження, зменшується, а напруження, що припадає на цей переріз, зростає. Швидкість поширення області

руйнування збільшується стрибкоподібно, що й створює видимість критичного характеру руйнування.

Можна вважати, що під час механічного руйнування полімерних матеріалів відбувається розрив хімічних і фізичних (ван-дер-ваальсових) зв'язків. Співвідношення між числом перших і других залежить від хімічної природи полімеру, від температури, від молекулярної маси та ін.

6.3. Руйнування полімерів у високоеластичному стані

Однією з характерних рис високоеластичного стану є здатність макромолекул змінювати форму під дією зовнішніх сил, тобто здатність до конформаційних перетворень. Завдяки цьому деформація зразків під дією зовнішніх сил досягає сотень, а в деяких випадках – понад тисячу відсотків. Ця деформація оборотна. Під час розтягнення полімерів, що перебувають у високоеластичному стані, спостерігається виділення тепла. Рівновага між напруженням і деформацією досягається із часом. Тому процес розриву полімерів у високоеластичному стані відбувається відповідно до їх характерних механічних властивостей. Так само, як і у разі руйнування полімерів у склоподібному стані, еластичний розрив складають дві стадії – повільна і швидка, але початкова повільна стадія, на відміну від крихкого розриву, супроводжується утворенням шорсткуватої, а швидка – дзеркальної зони на поверхні розриву. Співвідношення поверхонь дзеркальної й шорсткуватої зон залежить від тривалості процесу руйнування. Зменшення статичного і динамічного навантаження або швидкості розтягнення збільшує тривалість процесу розриву. За повільного розриву майже всю поверхню займає шорсткувата зона, а дзеркальна зона практично зникає. У разі швидкого руйнування всю поверхню розриву займає дзеркальна зона, тому що шорсткувата зона не встигає розвинути.

Зниження температури еквівалентно підвищенню швидкості деформації. Відповідно до цього швидкий еластичний розрив еквівалентний низькотемпературному, а повільний – високотемпературному. Під час розриву полімеру у високоеластичному стані у вершині надриву утворюється волокниста структура. Роз-

рив окремих тяжів відбувається в різних місцях у напрямку деформуючої сили. У результаті цього на поверхні розриву утворюються горбки і западинки, що надають поверхні шорсткуватості. Зниження температури змінює характер розриву, тяжі не утворюються, і поверхня розриву – гладка. На початковій стадії руйнування, під час розростання надриву, напруження в зменшуваному перерізі зразка зростає, що викликає додаткову орієнтацію і зміцнення матеріалу. Коли напруження досягає певної величини, надрив швидко поширюється на весь залишковий переріз, утворюючи дзеркальну зону. Таким чином, друга стадія еластичного розриву характеризується великою швидкістю поширення фронту надриву.

6.4. Пластичне руйнування полімерів

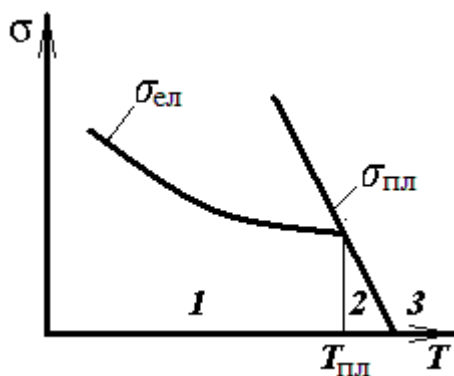


Рис. 6.6. Залежність розривного напруження σ від температури T лінійних полімерів: 1 – температурна область високоеластичної деформації; 2 – температурна область пластичної деформації; 3 – температурна область в'язкоплинного стану; $\sigma_{ел}$ – межа еластичного розриву; $\sigma_{пл}$ – межа плинності

напруження під час високоеластичного розриву) має місце в основному пластична деформація, хоча частково розвивається і високоеластична. У ході пластичної де-

Для лінійних полімерів за температур вище області високоеластичного стану характерна пластична деформація. Відповідно до цього визначають пластичний розрив полімерів. Механізм переходу від високоеластичного розриву лінійних полімерів до пластичного пов'язаний з тим, що з підвищенням температури межа плинності знижується сильніше, ніж еластична міцність (рис. 6.6). За високих температур значення межі плинності стає менше еластичної міцності.

У разі температур вище $T_{пл}$ (цій температурі відповідає рівність значень межі плинності й руйнівного на-

формації утворюється шийка, у якій і відбувається руйнування зразка. Пластичне і вимушено-еластичне руйнування лінійних полімерів мають багато спільного за характером залежності «напруження–деформація». Однак, напруження пластичного розриву звичайно на кілька порядків менше, ніж напруження, що відповідають вимушено-еластичному розриву. Крім того, у разі пластичного руйнування не спостерігається подовження шийки з постійним перерізом. Розрив відбувається за місцем шийки, що стоншується. Найчастіше утворюється декілька послідовних звужень і руйнування відбувається за найнебезпечнішим з них. Залежності руйнувального напруження від швидкості деформації у випадках пластичного й високо-еластичного руйнування відрізняються. Характеристикою міцності за пластичного руйнування є межа плинності. Тип руйнування в лінійному полімері залежить від того, що менше: σ_p або межа плинності. Якщо значення границі плинності менше значення напруження еластичного розриву, то має місце пластичне руйнування, і навпаки.

Межа плинності зменшується з підвищенням температури, і за певної температури дорівнює 0. Вище цієї температури звуження шийки відбувається до капілярних або молекулярних розмірів з наступним поділом її на краплі або з обривом у перетяжці.

Варто зауважити, що найбільше практичне значення має вивчення механізмів руйнування полімерів у склоподібному і високоеластичному станах. Пластичне руйнування в умовах експлуатації виробів з полімерів, очевидно, не є характерним. Переробка пластмас у виробі пов'язана з пластичною деформацією і в'язким плином. Ці види деформації широко використовують для надання форми, яка потім фіксується, але звичайно ці процеси не доводять до руйнування.

Особливий механізм розвитку необоротних деформацій спостерігається у випадку структурованих полімерів, молекули яких з'єднані в єдину сітку. Так, відомо, що під час нагрівання деяких полімерів, наприклад ПВХ, відбуваються хімічні процеси, що ведуть до структурування. За механічного впливу, наприклад під час вальцювання, одночасно відбувається інший процес – механічна деструкція, тобто розрив ланцюгових молекул. Однак виявилось, що внаслідок впливу

механічних напружень розвиваються також процеси структурування. Інтенсивна механічна дія приводить до розриву ланцюгових молекул з утворенням макрорадикалів, які рекомбінують у нових місцях або приймають участь в реакціях передачі кінетичного ланцюга на макромолекули. У суцільній тривимірній сітці, в якій неможливо необоротне переміщення однієї ділянки відносно іншої в результаті звичайного процесу плину, можна домогтися плину під дією великих механічних зусиль. Очевидно, подібні явища мають місце в усіх випадках механічної переробки полімерів, що структуруються. Цей вид плину називають хімічною течією. Дією інгібіторів на вільні радикали, що утворюються в процесі плину, або введенням в таку систему мономерів полімеризаційного типу можна здійснювати принципово нові методи переробки або регенерації полімерів.

6.5. Молекулярні теорії розривної міцності полімерів

Міцність твердих тіл не є постійною величиною. У разі заданої схеми статичного руйнування (найчастіше – за постійного напруження) міцність визначає тривалість навантаження. Часова залежність міцності різних матеріалів за крихкого руйнування (з врахуванням температурного фактору) має назву рівняння Журкова:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{u_0 - \gamma \sigma}{kT}}, \quad (6.2)$$

де τ – довговічність зразка, тобто мінімальний час, що передусь руйнуванню напруженого зразка; σ – постійне напруження, що діє на зразок; u_0 – енергія активації розриву зв'язку за напруженням, наближеним до 0; γ – структурна постійна, що залежить від ступеня орієнтації, технології переробки та ін.; k – константа Больцмана; τ_0 – період теплових коливань атомів, що становить для полімерів 10^{-12} – 10^{-13} с; T – абсолютна температура; kT – міра енергії коливального руху атомів у молекулі.

Рівняння (6.2) має досить суттєвий недолік. Для області малих напружень ($\sigma_p \rightarrow 0$) довговічність виявляється скінченною величиною, що суперечить фізичному змісту, тому що суцільність ненавантаженого тіла повинна бути постійною у

часі. За одним з уточнень залежності (6.2) величина τ_0 є функцією температури і напруження:

$$\tau = \frac{aT}{\sigma} e^{\frac{u_0 - \gamma\sigma}{kT}}, \quad (6.3)$$

де a і γ – коефіцієнти, що залежать від концентрації напружень у вершині тріщини.

З рівнянь (6.2) і (6.3) випливає наступне:

- довговічність суттєво залежить від напруження й температури;
- для розвитку процесу руйнування необхідна енергія активації, що зменшується за наявності напруження розтягу.

Із цими результатами добре узгоджені молекулярні теорії розривної міцності полімерних матеріалів, які називають флуктуаційними теоріями міцності. Наприклад:

$$\sigma = 0,37 \frac{n'}{\delta} [E - kT \ln(\tau\omega)], \quad (6.4)$$

де E – енергія, затрачувана на розрив зв'язку; n' – число кістякових зв'язків у ланцюжках, що перетинають одиницю поперечного перерізу зразка і орієнтованих у напрямку дії сили; δ – приблизне значення деформації зразка перед розривом; ω – частота коливань зв'язку.

Рівняння (6.4) добре узгоджене з експериментальними даними для аморфних склоподібних полімерів. Урахування тріщиноутворення дозволяє записати його у вигляді:

$$\omega\tau = \frac{kT}{\sigma_0\delta} \exp \left[\frac{E}{kT} - 8,4 \frac{\sigma_0\delta}{kT} \right], \quad (6.5)$$

де σ_0 – середнє напруження, що діє на один сегмент.

Тривале статичне навантаження приводить до зміни положення молекулярного ланцюжка. Тому більші напруження в умовах тривалої експлуатації викликають переміщення ділянок ланцюгів, які перебудовуються у бік зменшення напруження, що припадає на них. Число сегментів, що відчують навантаження, або ефективних сегментів згодом зменшується внаслідок релаксації коротких від-

різків ланцюгів. Через це середнє напруження $\bar{\sigma}$, що припадає на один ефективний сегмент ланцюга, поступово зростає відповідно до виразу:

$$\bar{\sigma} = \sigma_0 \left[1 + k \left(\frac{3}{2} \pi^2 \omega' t \right)^{\frac{1}{2}} \right] = \sigma_0 \varphi, \quad (6.6)$$

де – тривалість експерименту; ω' – частота перескоків флуктуацій сегментів під дією напруження розтягу: $\omega' = \omega_0 \exp\left(\frac{a\sigma_0}{kT}\right)$; a – константа, що дорівнює приблизно половині відстані, на яку зміщується сегмент при одному перескоку; ω_0 – частота перескоків при відсутності зовнішньої сили.

Якщо змінити в (6.5) σ_0 на σ із (6.6) і припустити, що тривалість експерименту t без суттєвої помилки можна зрівняти з довговічністю τ , одержимо:

$$\omega\tau = \frac{kT}{\sigma_0 \delta\varphi} \exp\left[\frac{E}{kT} - 8,4 \frac{\sigma_0 \delta\varphi}{kT}\right]. \quad (6.7)$$

У цьому рівнянні часовий фактор врахований множителем φ . Це означає, що саме релаксаційний процес значною мірою визначає міцність полімерного матеріалу. Після перетворень (6.7) можна записати:

$$4,2\sigma_0 = \frac{kT}{a} \ln(\omega_0\tau) + \frac{2kT}{a} Q, \quad (6.8)$$

де Q – величина порядку одиниці; σ_0 – середнє напруження, що діє на сегмент; коефіцієнт 4,2 біля σ_0 враховує вплив тріщин і залежить від розмірів зразка.

Часова залежність міцності для аморфних склоподібних полімерів має крутий характер, тобто невелике збільшення напруження приводить до значної зміни довговічності. Однак, при навантаженні полімерів, деформація яких супроводжується значною високоеластичною деформацією, ця залежність набуває вид більш плавної степеневі функції. Припускають, що в еластиків структурна постійна γ залежить від орієнтаційного фактора, який разом з температурою входить у рівняння стану, що впливає з молекулярно-кінетичної природи високоеластичної деформації.

Підставляючи в рівняння (6.3) замість σ його значення $\sigma = Tf(\lambda)$, одержимо:

$$\tau = \beta_0 \sigma^{-n} e^{\frac{u}{kT}}, \quad (6.9)$$

де $\beta_0 = caE_\infty^n$; c і n – безрозмірні постійні; E_∞ – рівноважний модуль; u – енергія активації.

В (6.9) температурний фактор врахований експоненційним множником, але енергія активації є незалежною від прикладеного напруження.

Для еластичних просторово зшитих полімерів

$$\tau = B\sigma^{-b} \text{ або } \tau = B_0\sigma^{-\frac{b_e u}{kT}}, \quad (6.10)$$

де b і B – постійні, залежні від природи полімеру.

6.6. Вплив молекулярної маси, структури і молекулярної орієнтації на міцність полімерів

6.6.1. Вплив молекулярної маси

Зі збільшенням молекулярної маси за температур вище T_c полімери здобувають високоеластичні властивості й стають досить міцними матеріалами. Слід зазначити, що температура склування не залежить від молекулярної маси полімеру, якщо не брати до уваги низькомолекулярних полімергомологів з молекулярною масою, меншою за масу кінетичного сегмента.

Можна вважати, що твердий аморфний полімер знаходиться у склоподібному стані в одному температурному інтервалі незалежно від молекулярної маси. Температура плинності й межі температурного інтервалу високоеластичності лінійного полімеру залежать від його молекулярної маси, але у просторово-структурованого полімеру, отриманого в результаті зшивання ланцюгів лінійного полімеру, практично від неї не залежать. Якщо молекулярна маса лінійного полімеру досить висока (більше 50000), то вплив її збільшення на міцність полімеру у твердому й високоеластичному станах незначний. Вважають, що полімер з низькою молекулярною масою рветься під час розтягу в результаті ковзання ланцюгів і подолання, головним чином, міжмолекулярних сил. Починаючи з деякого ступеня полімеризації, тим меншого, чим сильніша взаємодія ланцюгів полімеру, в ре-

зультаті розриву хімічних зв'язків макромолекул виникає руйнування полімеру. З подальшим збільшенням молекулярної маси міцність практично не залежить від довжини ланцюга. Розрив полімерних волокон з великою молекулярною масою внаслідок великої в'язкості відбувається не шляхом ковзання ланцюгів, а шляхом прямого розриву хімічних зв'язків.

Міцність полімерів з великою молекулярною масою мало залежить від характеру молекулярно-масового розподілу, а переважно – від величини середньої молекулярної маси. Тобто полідисперсність мало впливає на механічні властивості полімерів з великою молекулярною масою. У той же час для полімерів з низькою й середньою молекулярною масами вона істотно впливає на міцність.

У твердих аморфних полімерів зниження міцності зі зменшенням молекулярної маси пов'язано не тільки зі зростанням ролі міжмолекулярних сил у процесі розриву, але й з підвищенням крихкості за рахунок втрати гнучкості полімерними ланцюгами. За фіксованих температур вище T_c лінійний полімер зі зменшенням молекулярної маси поступово переходить із високоеластичного у в'язкоплинний стан, у якому руйнування матеріалу відбувається за рахунок проковзування ланцюгів відносно сусідніх.

Міцність кристалічних полімерів є значною вже за низьких молекулярних мас (10000–200000), що обумовлено особливостями структури їх кристалічної фази.

6.6.2. Вплив структури

Міцнісні властивості просторово-структурованого полімеру майже не змінюються за температур нижче T_c . Вище T_c мають місце суттєві відмінності міцності від вихідного полімеру, і ці відмінності збільшуються зі зменшенням молекулярної маси останнього. Ця обставина пов'язана з необхідністю утворення більшої кількості поперечних зв'язків у разі зменшення молекулярної маси вихідного полімеру.

6.6.3. Вплив орієнтації і температури

Значна залежність міцності від молекулярної орієнтації є основною відмінністю міцнісних властивостей полімерів від таких же у інших твердих тілах. У високоеластичному стані міцність полімерів зі зниженням температури зростає і досягає максимального значення біля T_c . Приблизно за цієї ж температури полімер досягає максимальної величини витяжки і молекулярної орієнтації. З подальшим зниженням температури міцність знижується, доки за температури крихкості не досягне міцності, характерної для полімерних матеріалів у крихкому стані. Такий характер температурної залежності міцності пояснюють тим, що під час розтягнення відбуваються два процеси: молекулярна орієнтація й ріст тріщин або надривів. Перший процес зумовлює зміцнення, а другий – ослаблення матеріалу. Зі зниженням температури до T_c швидкість росту тріщин і надривів зменшується й процес руйнування сповільнюється. Разом з цим зростає розривна деформація, а отже, збільшується молекулярна орієнтація, що, у свою чергу, ще більше сповільнює ріст тріщин. Все це приводить до різкої температурної залежності міцності матеріалу у високоеластичному стані. У склоподібному стані зі зниженням температури розвиток високоеластичної деформації стає утрудненим і ріст тріщин відбувається в усе менш орієнтованому матеріалі. Тому швидкість росту тріщин збільшується, незважаючи на зниження температури, і міцність падає.

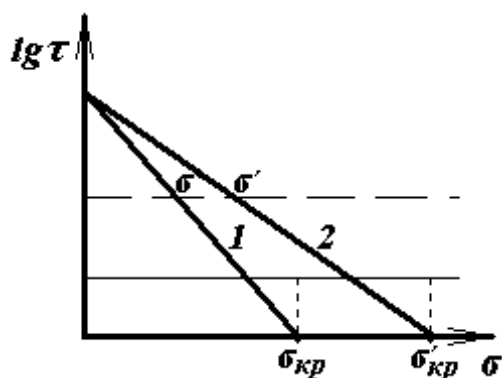
У крихкому стані швидкість росту тріщин і міцність полімеру залежать тільки від температури, причому $T_{кр}$ є умовною границею, що розділяє два міцнісних стани полімеру. За температур, вище $T_{кр}$, процесу руйнування передують розтріскування, побіління зразків, поява мікротріщин (так званого срібла). У перенапружених місцях зразка (неоднорідності, дефекти, тріщини) спостерігається місцева вимушеноеластична деформація, що приводить до додаткової орієнтації матеріалу.

Кристалічні полімери мають підвищену міцність у напрямку орієнтації, але є крихкими і неміцними під дією сил у напрямку, перпендикулярному напрямку

орієнтації. Попередня орієнтація твердих аморфних полімерів розтягненням за температури вище T_c з наступним охолодженням також приводить до значного зміцнення матеріалу в напрямку орієнтації, але до ослаблення у поперечному напрямку. Для аморфних твердих полімерів крихка міцність залежить від ступеня орієнтації, а також від кута між напрямком орієнтації й напрямком розтягнення, і звичайно у значно більшому ступені, ніж границя вимушеної еластичності. Зі збільшенням ступеня витяжки полімер переходить із крихкого до вимушено-еластичного стану. Отже, орієнтація впливає на міцність твердого полімеру так саме, як і підвищення температури.

Висока міцність орієнтованих полімерів обумовлена трьома причинами:

- переходом внаслідок орієнтації ланцюгів від переважного руйнування міжмолекулярних зв'язків до руйнування хімічних зв'язків у ланцюгах полімеру;
- малою швидкістю розвитку тріщин через різницю в значеннях модулів пружності в поздовжньому й поперечному напрямках;
- вирівнюванням концентрацій напружень і «заліковуванням» небезпечних тріщин і дефектів у процесі орієнтації.



ис. 6.7. Часова залежність міцності неорієнтованого (1) і орієнтованого (2) полімеру

Головним у механізмі руйнування твердих полімерів є розрив хімічних зв'язків незалежно від того, перебуває полімер у неорієнтованому чи орієнтованому стані, причому в елементарному акті руйнування рветься приблизно один хімічний зв'язок. Ймовірність розриву хімічних зв'язків залежить від напруження i , згідно з флуктуаційною теорією міцності, визначається величиною енергії активації руйнування ($u_0 - \gamma\sigma$). Чим більше напруження, тим ймовірніший процес розриву. Зменшення енергії активації розриву під дією розтяжних зусиль визначає коефіцієнт γ , чутливий до зміни структури під час орієнтації або пла-

стифікації. Чим менше цей коефіцієнт (нахил прямої довговічності на рис. 6.7), тим міцніший полімер.

У неорієнтованому матеріалі з кожних майже трьох сегментів ланцюгів, що перебувають у даному поперечному перерізі зразка, один розташований уздовж осі розтягнення, а два – поперек. Останні під час розтягнення тільки переміщуються в результаті подолання міжмолекулярних сил, а перший – зазнає розрив по хімічному зв'язку.

У гранично орієнтованому стані всі сегменти розташовані паралельно розтягненню й всі вони рвуться по хімічних зв'язках. Теоретична міцність полімеру дорівнює числу хімічних зв'язків, що рвуться в одиниці площі поперечного перерізу зразка, помноженому на максимальне значення квазіпружної сили F_{\max} хімічного зв'язку. Для гранично орієнтованого стану це визначення достатньо точне, тому що міжмолекулярні зв'язки в розриві практично не беруть участь. У неорієнтованому ж матеріалі рветься не тільки третина хімічних зв'язків, але й частина ван-дер-ваальсових зв'язків. Довговічність за напруженням розтягу, згідно з флуктуаційною теорією міцності, дорівнює:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{u_0 - w\beta\tau}{kT}. \quad (6.11)$$

Так як константи τ_0 й u_0 не залежать від молекулярної орієнтації, то за однакового значення довговічності $\tau = \text{const}$ добутки $w\beta\sigma$ і $w'\beta'\sigma'$ рівні. Отже, в окремому випадку критичного руйнування буде мати місце:

$$\frac{\sigma'_{\text{кр}}}{\sigma_{\text{кр}}} = \frac{w\beta}{w'\beta'}, \quad (6.12)$$

де w , w' – флуктуаційні об'єми; β , β' – коефіцієнти концентрації напружень у вершині тріщини в неорієнтованому й гранично орієнтованому матеріалі.

В орієнтованому стані коефіцієнт концентрації напруження ймовірно буде більшим, ніж у неорієнтованому, тому що в останньому концентрація напружень у вершинах тріщин знижується через вимушеноеластичний плин матеріалу. Отже, відношення міцностей неорієнтованого й орієнтованого полімерів не повинно перевищувати деякої величини, що залежить від гнучкості ланцюгових молекул.

Для аморфних полімерів відношення міцностей орієнтованого і неорієнтованого зразків повинно бути більшим, ніж для кристалічних полімерів, тому що міцність ізотропного аморфного полімеру нижча, ніж ізотропного кристалічного, а міцність гранично орієнтованого полімеру в аморфному й кристалічному станах практично однакова.

6.6.4. Вплив молекулярної маси на орієнтацію полімерів

Молекулярна маса має більш значний вплив на міцність орієнтованих полімерів. Зі збільшенням ступеня витяжки розривне напруження різко зростає, досягаючи максимуму, а потім знижується, але величина максимуму на залежності напруження-деформація зростає зі збільшенням молекулярної маси (рис. 6.8).

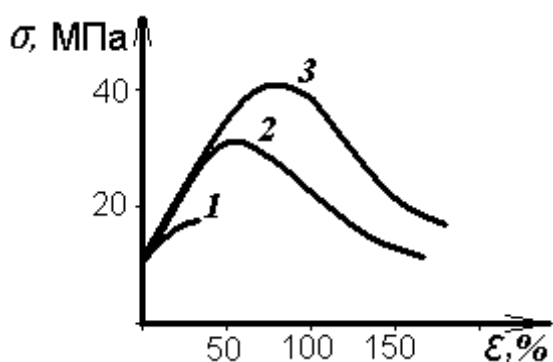


Рис. 6.8. Залежність міцності σ від ступеня витяжки при молекулярних масах: 1 – $1,5 \cdot 10^5$; 2 – $2,5 \cdot 10^5$; 3 – $4,5 \cdot 10^5$

Міцність неорієнтованих полімерів практично не залежить від молекулярної маси, у той час як міцність орієнтованих – підвищується зі зростанням молекулярної маси. Можна припустити, що у разі дуже значних витяжок у полімері відбуваються процеси механічної й термічної деструкції, які обумовлюють утворення мікродфектів. Останні знижують міцність настільки, що це зниження не перекиває зростання ступеня

витяжки полімеру. Енергія активації розриву u_0 і постійна τ_0 не залежать ні від орієнтації, ні від молекулярної маси полімеру. Тому вплив молекулярної маси на міцність обумовлений лише зміною структурного коефіцієнта γ , що входить у рівняння довговічності. Величина γ зменшується як зі збільшенням орієнтації, так і зі збільшенням молекулярної маси полімеру. Отже, часова залежність міцності зі збільшенням молекулярної маси буде змінюватися приблизно так само, як і зі збільшенням орієнтації. Виходячи з вищезначеного, структурний коефіцієнт γ є

найважливішим показником міцнісних властивостей полімерних матеріалів. Чим він менше за величиною, тим більшою за інших рівних умов буде міцність і довговічність матеріалу.

7. Старіння й стабілізація полімерних матеріалів

7.1. Старіння полімерних матеріалів

У процесі експлуатації полімерні матеріали перебувають у контакті з оточуючою їх атмосферою, що характеризується різним складом, змінними значеннями відносної вологості, температури і інтенсивності світлової радіації. Отже, швидкість і характер змін, що відбуваються в полімері, залежать як від числа факторів, що впливають на матеріал, так і від інтенсивності впливу.

Зміни властивостей полімерного матеріалу можуть бути оборотними й необоротними. До оборотних відносяться такі зміни, які після усунення зовнішніх факторів, що викликають ці зміни, зникають практично повністю. До необоротних змін відносять такі зміни у властивостях полімерного матеріалу, які зберігаються після усунення впливу, яким вони викликані. *Старінням* прийнято називати необоротну зміну корисних властивостей полімерних матеріалів, що відбувається із часом в результаті сукупності хімічних і фізичних перетворень в процесі переробки, зберігання й експлуатації.

Схильність полімерного матеріалу піддаватися старінню залежить від хімічного складу й будови макромолекул, молекулярної маси й молекулярно-масового розподілу, а також від складу домішок, тобто від умов одержання, виділення й очищення полімеру.

Всі фактори, що сприяють старінню полімерних матеріалів, можна розділити на зовнішні й внутрішні. До внутрішніх відносять склад й структуру полімеру, молекулярну масу й молекулярно-масовий розподіл, наявність внутрішніх дефектів, обумовлених нерівномірним розподілом наповнювачів і різних добавок, внутрішні напруження. Роль внутрішніх факторів під час подальшого зберігання або

експлуатації виробу може бути зведена до мінімуму за дотримання відповідних вимог на стадії переробки полімерних матеріалів.

Значніший вплив на старіння полімерних матеріалів мають зовнішні фактори, до яких відносять температуру й вологість повітря, світлову й проникаючу радіацію, кисень, агресивні газоподібні домішки, що містяться у повітрі (SO_2 , NO_2 та ін.), механічні навантаження від вітру, динамічної енергії водяних крапель, граду, піску, пилу. З перерахованих факторів можна виділити «агенти», що безпосередньо взаємодіють з полімером, і «активатори», що сприяють такій взаємодії.

Найпоширенішим і практично важливим «активатором», що сприяє старінню полімерів, є температура, яку в окремих випадках можна розглядати і як «агент», що безпосередньо викликає старіння. Виступаючи в ролі «агента» старіння, температура сприяє розвитку так званого фізичного старіння.

Вологість, як і температура, може відігравати роль «агента» і «активатора» старіння. Діючи як «агент» старіння, волога вступає в хімічну взаємодію з полімером, наслідком якої є гідролітичне розщеплення макромолекул і пов'язана з цим зміна властивостей виробу. Однак, дія вологи не обмежується тільки участю у хімічних процесах з полімером. Вона може виступати в якості «агента», дія якого аналогічна дії пластифікаторів. У цьому випадку волога сприяє процесам зміни вторинної структури, релаксації внутрішніх напружень. Найзначніші зміни властивостей полімерних матеріалів під дією вологи відбуваються за температурних переходів від позитивних до негативних значень. До найпоширеніших і практично важливих «агентів», дію яких необхідно враховувати, відносяться вологість повітря, кисень і озон.

Найвагомішим «активатором» старіння є сонячне випромінювання, і особливо його ультрафіолетова частина. Невисока проникливість сонячної радіації позначається на тому, що активовані хімічні реакції (фотоліз, фотоокиснення) є найбільш інтенсивними в тонких поверхневих шарах. «Агентами», що взаємодіють у цьому випадку з полімером, є кисень повітря, домішки промислових газів, а також домішки, що містяться в самому полімері. Під час експлуатації виробів поза при-

міщеннями (світлотехнічні вироби, будівельні конструкції й т.п.) вплив світла може виявитися вирішальним фактором, що визначає застосованість полімерного матеріалу. Ультрафіолетова частина сонячної радіації, що надходить на землю, настільки багата енергією, що здатна зруйнувати практично будь-які зв'язки, що зустрічаються в сучасних полімерах. Іншим ефективним «активатором» старіння є проникаюча радіація, що, на відміну від світлової, здатна ініціювати перетворення в об'ємі полімеру.

До зовнішніх «активаторів» процесів, що приводять до старіння, варто віднести механічні й електричні навантаження. Перераховані зовнішні фактори, що є як «активаторами», так й «агентами» старіння полімерів, можуть сприяти розвитку хімічних, фізичних і змішаних процесів, результатом яких є зміна експлуатаційних властивостей полімерів.

7.2. Стабілізація полімерних матеріалів

Хімічні перетворення мають велике значення для переробки полімерів і експлуатації готових виробів. Процес переробки не обмежується наданням матеріалу певної форми. Це також створення якості, у значній мірі залежної від хімічних процесів, що протікають під дією різних впливів (механічних, теплових, кисню повітря, світла й т.д.). За цим відбувається деструкція, окиснювання полімеру або його структурування. Виникаючі вільні радикали вступають у вторинні реакції, утворюючи розгалуження, сітки. Термоокиснювальні й механохімічні перетворення, неминучі в умовах переробки, викликають різке погіршення якості полімерного матеріалу. Переробка полімерів завжди пов'язана з їхнім частковим руйнуванням, і завдання технолога полягає в тому, щоб по можливості сповільнити хімічні процеси, що приводять до руйнування полімеру. Це можна зробити двома шляхами: застосуванням дуже чистих мономерів або додаванням у полімери спеціальних речовин, які називають стабілізаторами.

Сполуки, застосовувані як стабілізатори, звичайно, є сповільнювачами ланцюгових реакцій розпаду полімерів, тобто акцепторами вільних радикалів. Незва-

жаючи на різноманітність явищ, що відбуваються при руйнуванні полімерів, основна роль належить ланцюговим процесам окиснення й розпаду макромолекул. Всі термоокиснювальні й механохімічні перетворення протікають за механізмом ланцюгових реакцій. Тому всілякі домішки в полімері, що легко розпадаються на вільні радикали або іони, можуть бути ініціаторами цих процесів. Отже, полімери, синтезовані з недостатньо чистих мономерів або не дуже ретельно очищених, завжди погано переробляються. Однак при досить високих температурах всі перераховані вище процеси в тому або іншому ступені мають місце й у дуже чистих полімерах. Область переробки полімеру – це температурна область між плавленням і термічним розкладанням. Необхідно, щоб ця область була якомога ширшою. Розширювати її шляхом зниження температури плавлення або температури склування полімеру недоцільно, тому що це призводитиме до зниження теплостійкості матеріалу й погіршенню його експлуатаційних характеристик. Отже, температурну область переробки варто розширювати, підвищуючи температуру розкладання полімеру, тобто шляхом введення стабілізаторів.

Зараз більшість полімерів переробляють з добавкою стабілізаторів, які в умовах експлуатації полімерних виробів запобігають їхньому старінню, тобто зміні властивостей у часі. Стабілізація в широкому сенсі полягає в збереженні вихідних властивостей полімеру за всіляких впливів. Для кожного полімеру повинні застосовуватися свої специфічні стабілізатори.

Однак, оскільки всі реакції розпаду є ланцюговими реакціями, то для їхнього вповільнення можуть бути використані три методи:

- переривання ланцюгових реакцій, що розвиваються в процесі термо- і термоокиснювальної деструкції;
- створення умов, за яких речовини, що утворюються під час розпаду, перешкоджають більш глибокому розкладанню полімеру;
- створення умов, за яких розпад протікає оборотно.

На практиці в більшості випадків використовують перший метод.

7.3. Прогнозування зміни властивостей полімерних матеріалів під час старіння

Успішне застосування будь-якого полімерного матеріалу за різних умов залежить від його здатності зберігати свої експлуатаційні властивості, тобто від його довговічності. Під довговічністю в цьому випадку варто розуміти економічно доцільну тривалість зберігання або експлуатації, протягом якої наявний рівень властивостей забезпечує працездатність полімеру.

Під впливом зовнішніх факторів у полімерному матеріалі можуть відбуватися процеси деструкції і структурування. Перевага одного із цих процесів на різних стадіях старіння відбивається на виді залежності досліджуваного показника від часу старіння. Приймаючи, що за деякої температури штучного (прискореного) випробування T_y фізико-хімічні процеси зі зміною контрольованої характеристики матеріалу аналогічні процесам, що протікають в умовах зберігання за температури T_x , можна розраховувати термін зберігання:

$$\tau_x = \tau_y \exp \left[\frac{u}{R} \left(\frac{1}{T_y} - \frac{1}{T_x} \right) \right], \quad (7.1)$$

де τ_x , τ_y , T_x , T_y – тривалість і температури зберігання й штучного випробування, відповідно; u – ефективна енергія активації. Для розрахунку за (7.1) температура зберігання приймається постійною. У реальних умовах зберігання в неопалюваному приміщенні температура матеріалу або виробу непостійна, що обумовлено добовими або сезонними коливаннями температури оточуючого повітря. Для врахування добових коливань температури можна використати залежність:

$$T_{\tau_1} = T_0 + A_0 \sin(\omega \tau_1), \quad (7.2)$$

де τ_1 – певна тривалість зберігання матеріалу; T_0 – мінімальна добова температура; A_0 – амплітуда добових коливань температури; ω – кутова швидкість обертання Землі. З огляду на те, що $\omega = \frac{2\pi}{\vartheta}$, де ϑ – період синусоїди, по якій відбувається зміна температури у часі, одержимо:

$$\frac{1}{T_x} = \frac{2}{\pi K} \sum_{i=1}^K \frac{1}{\sqrt{T_0^2 + A_0^2}} \arcsin \frac{\sqrt{T_{0i}^2 + A_{0i}^2}}{T_{0i}}, \quad (7.3)$$

де T_0 – мінімальна температура; A_0 – амплітуда коливань температури; K – тривалість зберігання матеріалу; T_{0i} – максимальна температура; A_{0i} – середня амплітуда коливання температури.

Підставляючи отримані значення $\frac{1}{T_x}$ в рівняння (7.1), можна визначити тривалість зберігання матеріалу, що забезпечує зниження контрольованого параметра на задану величину. Необхідно враховувати, що ефективна енергія активації процесу старіння може змінюватися зі зміною

$$u = u_0 + aT + bT^2 + cT^3 + \dots \quad (7.4)$$

7.4. Прогнозування світло- і погодостійкості полімерних матеріалів

Для прогнозування зміни властивостей полімерних матеріалів в умовах УФ-випромінювання полімерних матеріалів можна використати рівняння Арреніуса. За впливу тільки температури залежність константи швидкості хімічної реакції від температури може бути описана цим рівнянням у його відомій формі:

$$k_0 = Ae^{-\frac{E}{RT}}. \quad (7.5)$$

Якщо полімерний матеріал піддається спільній дії температури й УФ-випромінювання, то енергія активації E повинна бути зменшена на деяку величину BI , де $B = \text{const}$, а I – інтенсивність УФ-випромінювання. Тоді швидкість реакції може бути представлена залежністю виду:

$$v = Ae^{-\frac{E-BI}{RT}}. \quad (7.6)$$

Отже, тривалість служби полімерного матеріалу буде обернено пропорційною швидкості реакції:

$$\frac{1}{v} = L = \frac{1}{Ae^{-\frac{E-BI}{RT}}} = \frac{1}{A} e^{\frac{E-BI}{RT}}. \quad (7.7)$$

Після логарифмування одержимо:

$$\ln L = \ln \frac{1}{A} + \frac{E - BI}{RT} = C + \frac{E - BI}{R} \frac{1}{T}, \quad (7.8)$$

де L – термін служби; $C = \text{const}$.

У разі визначення погодостійкості й, тим більше, її прогнозування необхідно враховувати не тільки температуру навколишнього середовища, але й фактичну температуру зразка (виробу), вищу за навколишнє середовище, причому перегрів відносно навколишнього середовища залежатиме від сонячної радіації.

Прогнозування зміни властивостей полімерів під час старіння під дією світла базується на відомому механізмі окиснювання поліолефінів. Якщо визначення кінетики виникнення карбонільних і гідропероксидних груп у процесі експлуатації не занадто утруднено, то прогнозування обмежується розрахунком зміни ефективної константи α швидкості фоторозпаду гідропероксиду. Ця константа пов'язана з інтенсивністю й спектральним складом падаючого світла наступним співвідношенням:

$$\alpha = 0,39 \cdot 10^{-2} \int_{i=\min}^{\max} I \varepsilon d\lambda_i, \quad (7.9)$$

де I – інтенсивність світла; ε – мольний коефіцієнт поглинання гідропероксиду; λ – довжина хвилі випромінювання.

Під час дослідження фотоокиснення поліпропілену, наприклад, було встановлено, що швидкість фотоокиснення не залежить від ступеня кристалічності й стереорегулярності полімеру. Зміну механічних властивостей поліпропілену не визначає кількість світла, що падає на полімер, а його інтенсивність. Вона залежить від кількості радикалів, що утворюються під час фотоокиснення полімеру. Ймовірно, кінетика зміни властивостей поліпропілену визначається кінетикою радикальних реакцій, що протікають у ньому. Макроскопічні властивості впливають на характер залежності між кількістю радикалів, що утворилися, і кінетикою зміни механічних властивостей.

У разі прогнозування зміни експлуатаційних властивостей будь-якого полімерного матеріалу варто брати до уваги не тільки його хімічний склад, будову й

пов'язану із цим потенційну реакційну здатність, але й надмолекулярну організацію, формування якої в значній мірі залежить від способу й режиму виготовлення реальних виробів.

8. Принципи створення композиційних матеріалів

Кожен компонент у КПМ зберігає індивідуальність, на відміну від компонентів істинного розчину. За певного спрощення можна вважати, що кожен компонент композита займає свій об'єм, тобто перебуває у вигляді окремої фази, і при цьому властивості кожної окремої фази такі ж, як властивості компонента, узятого окремо.

8.1. Класифікація і особливості загальних властивостей композиційних матеріалів

Існують три типи конструкційних матеріалів: метали, кераміка, полімери. Основне призначення конструкційних матеріалів – нести механічне (статичне або динамічне) навантаження, відповідаючи певним вимогам щодо величини навантаження, тривалості його дії, миттєвого модуля пружності й повзучості, тобто до величини початкової й кінцевої деформації (на початку й наприкінці терміну служби), матеріалоемності (масі) виробу, його теплостійкості, тріщиностійкості та ін.

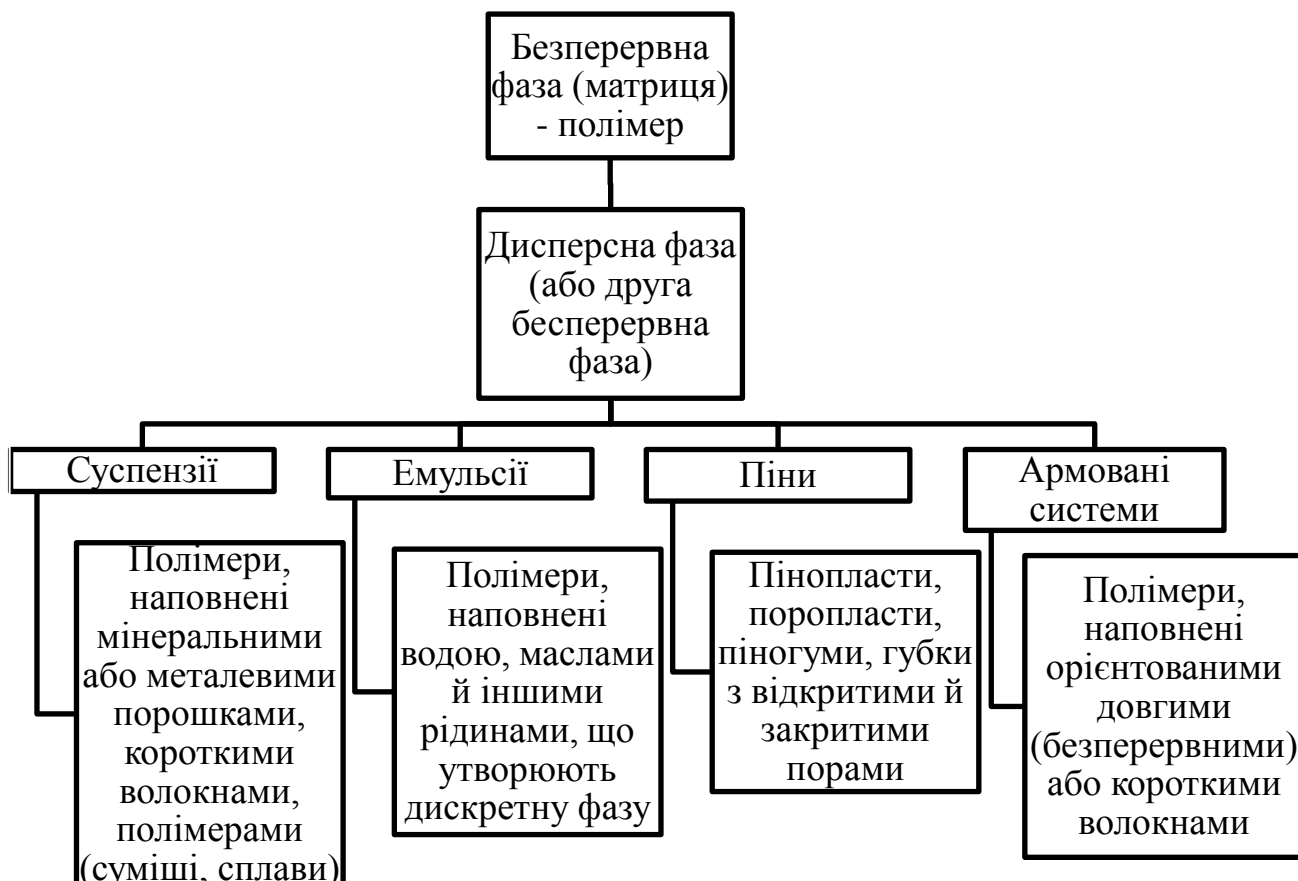
Металеві конструкційні матеріали завжди в основі є сплавами, при цьому включення другого металу в сплав (або частинок керамічного чи іншого наповнювача) часто мають розміри, більші за 10–100 нм, що дозволяє відносити ці матеріали до композитів, тобто до типових гетерофазних систем з вираженою межею поділу.

Керамічні конструкційні матеріали – це технічні стекла (у тому числі зміцнені типи ситалів), саме кераміка (у тому числі пориста) або бетони. При цьому останні два типи є завжди гетерофазними, тобто композиційними. Технічні стекла

також використовуються іноді матрицею для одержання композитів, коли різні порошки або мінеральні волокна служать дисперсною фазою.

Полімерні суміші й сплави, наповнені полімери, пінопласти практично завжди гетерофазні, тому є типовими композитами. До композитів належить переважна більшість сучасних полімерних конструкційних матеріалів.

Види полімерних композиційних матеріалів



Принципові недоліки ПКМ полягають у наступному:

1. Будь-яке включення з модулем, відмінним від модуля матриці, призводить до виникнення перенапружень на межі частинка – матриця. Це справедливо у випадку як твердих, так і газоподібних частинок. Якщо частинка тверда (рис. 8.1, а), тобто модуль частинки (фази) більше модуля матриці ($E_m < E_\phi$), то вона деформується менше, ніж матриця, і найбільші напруження виникають на полюсах частинки. Це значить, що перенапруження навіть для сферичної частинки в 1,5 рази більше за середнє σ_0 , що діє на зразок. Для газоподібної частинки найбільші σ_x ви-

никають в екваторіальних точках (рис. 8.1, б), при цьому $\sigma_x \approx 3 \cdot \sigma_0$. Наявність перенапружень на границі між частинкою й матрицею може призвести до мікроруйнування й наступного розростання тріщини, що руйнує зразок.

. Надлишкове напруження (перенапруження) дорівнює:

$$\sigma_x = \left(\frac{15}{16} + \frac{9}{16} \frac{b}{a} \right) \sigma_0. \quad (8.1)$$

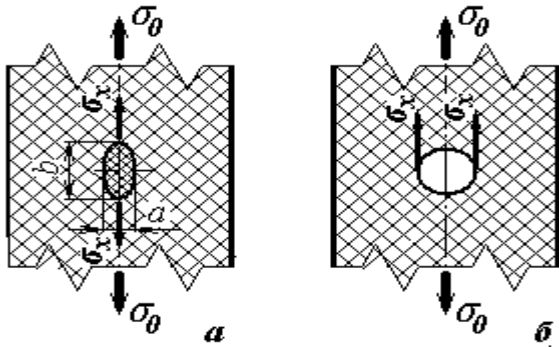


Рис. 8.1. Схема виникнення надлишкових напружень σ_x на границі розподілу між полімером і включеннями: *a* – твердою часткою; *б* – повітряним пухирцем

перепаді температур ΔT тиск P полімерної матриці на частку в результаті охолодження дорівнюватиме:

$$P = \frac{(a_m + a_\phi) \Delta T E_\phi}{(1 + \nu_m) + (1 + \nu_\phi) \frac{E_m}{E_\phi}}. \quad (8.2)$$

Тиск P максимальний в приграничному шарі матриці й зменшується в міру віддалення від нього. При $P < 0$ і при $P > 0$ напруження відповідно стискальні й розтяжні. Таким чином, розходження між α_m й α_ϕ приводить до виникнення термоусадочних напружень, що послабляють матеріал.

3. Введення твердих частинок наповнювача, що помітно не деформуються під навантаженням, приводить до зниження деформованості ПКМ із ростом вмісту наповнювача. Звідси випливає, що у випадку розтягання на однакову довжину полімеру і композита на його основі, в останньому випадку задана деформація

може забезпечуватись лише за рахунок деформації матриці. Тому вона деформується тим більше, в порівнянні з індивідуальним полімером, чим вище ступінь наповнення φ_ϕ :

$$\varepsilon_m = \varepsilon_{ПКМ} \left[\left(\frac{\varphi_\phi}{1 - \varphi_\phi} \right)^{\frac{1}{3}} + 1 \right]. \quad (8.3)$$

Якщо полімер ненаповнений ($\varphi_\phi = 0$), то $\varepsilon_m = \varepsilon_{ПКМ}$. Якщо композит містить 50 % об. частинок наповнювача ($\varphi_\phi = 0,5$), тоді $\varepsilon_m \approx 2 \cdot \varepsilon_{ПКМ}$, тобто при розтягненні такого ПКМ удвічі матриця буде змушена деформуватися приблизно в 4 рази. Зрозуміло, що для багатьох пластмас це приведе до руйнування композита. Підвищена деформація матричного полімеру, разом з виникненням перенапружень на границі матриця – частинка, може спричинити відшарування полімеру, утворення пористості, тобто призвести до виникнення нових мікродефектів у композиті.

4. Введення менш міцного наповнювача (наприклад еластомеру) у тверду пластмасу послабляє переріз, у якому діють напруження, і знижує опір руйнуванню. Найбільш типовим випадком є введення газоподібних частинок, тобто формування піни, міцність якої в перерахунку на загальний переріз завжди нижче, ніж міцність монолітного матричного полімеру.

Введення наповнювача у дійсності поліпшує деякі властивості ПКМ. Тому повинні існувати фактори поліпшення властивостей, ефект яких більш виражений, ніж ефект вищезазначених негативно діючих факторів.

Фактори, що приводять до поліпшення властивостей ПКМ:

1. Відповідно до теорії крихкого руйнування (теорія Гриффітса) міцність визначається питомою енергією a новоутвореної поверхні руйнування:

$$\sigma_p = \left(\frac{2aE}{\pi l_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (8.4)$$

де E – модуль пружності матеріалу; l_0 – початкова довжина мікродефекту, з якого бере початок тріщина.

Якщо руйнування неідеально крихке і у вершині росту тріщини встигає розвинути помітна деформація, то питома енергія утворення нової поверхні багаторазово

зово зростає через наявність мікроорієнтаційних процесів (зміцнення полімеру у вершині тріщини, дисипація енергії у вигляді тепла). Якщо до того ж шлях поширення тріщини викривлений, то фактична площа руйнування набагато більша, ніж обумовлена геометрією поперечного перерізу зразка (за сучасними уявленнями говорять про фрактальний характер утворюваної поверхні). Вищезазначені обставини обумовлюють збільшення значень α і σ_p .

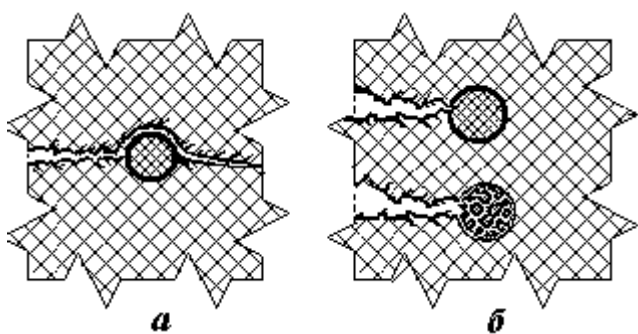


Рис. 8.2. Схема розповсюдження тріщини у середовищі з наповнювачем: *а* – велика міцність МФШ; *б* – мала міцність МФШ

Тріщина, зустрівшись із часткою твердого наповнювача, може або обігнути її, або зруйнувати. У першому випадку (рис. 8.2, а) значно викривляється шлях тріщини, а в другому – (рис. 8,2, б) тріщина проходить через частку з більш високою енергією поверхневого руйнування. В обох випадках різко зростає величина α , а отже, і міцність.

2. Поширення тріщини може призупинитися або зовсім зупинитися при зустрічі з міжфазним шаром (МФШ) полімеру на поверхні твердої частинки. Поверхня активних наповнювачів, а саме технічного вуглецю, аеросилу, ультрадисперсного каоліну та ін., має високу адсорбційну здатність, тому фіксація на поверхні частинки певної кількості сегментів молекулярного клубка приводить до його деформації і орієнтації нефіксованих сегментів у напрямку від частинки в об'єм полімеру. Виникає впорядкований, частково орієнтований граничний або міжфазний шар полімеру, де перенапруження у вершині тріщини релаксують і її ріст припиняється. У другому випадку, коли взаємодія полімеру з поверхнею наповнювача слабка, МФШ ослаблений. При зустрічі тріщини з таким шаром перенапруження у вершині тріщини швидко релаксують, але у цьому випадку – за рахунок полегшеної деформації полімеру в МФШ або навіть за рахунок відшарування полімеру від поверхні частинки. Цей ефект особливо виражений у пінопластах з некрихкого полімеру, де тріщина припиняє ріст при зустрічі з газовим пухирцем.

3. Наявність ослабленого МФШ забезпечує не тільки релаксацію перенапружень у вершині тріщини, але й релаксацію внутрішніх залишкових напружень, у тому числі й термоусадочних. Особливо це характерно для сумішей полімерів зі звичайним для них протяжним МФШ. Такий шар забезпечує менші напруження при формуванні ПКМ і повнішу їхню релаксацію при охолодженні виробу. Зниження залишкових напружень і збільшення міцності можуть бути досягнуті також незначним підвспінюванням матеріалу, особливо крихкого або високонаповненого.

4. Величина МФШ істотно залежить від інтенсивності взаємодії полімеру із твердою поверхнею. Особливістю МФШ у полімерах взагалі є їхня значна протяжність. Це особливо притаманно кристалічним полімерам, де поверхня наповнювача може ініціювати кристалізацію при охолодженні розплаву, і тоді вся маса полімеру виявиться дрібнокристалічною у порівнянні з полімером без наповнювача. В аморфних полімерах сильна зміна надмолекулярної структури в зоні контакту із частинкою викликає (завдяки великій довжині макромолекул) певні зміни структури в більш віддалених шарах.

Відстань між частинками залежить від їхньої кількості в одиниці об'єму. Остання тим більша, чим більша об'ємна частка наповнювача в полімері й менший розмір частинок. Відстань між частинками дорівнює їхньому діаметру вже при вмісті наповнювача 8 % об'ємних, якщо діаметр частинок 10 мкм. Отже, протяжні МФШ можуть перекриватися вже при відносно малому вмісті наповнювача, і їхня змінена структура стає характерною для всього об'єму.

Виникнення термічних напружень при охолодженні ПКМ також приводить до зміни надмолекулярної структури. Особливо це характерно для системи склоподібна матриця – частинки еластомеру, наприклад в ударотривких пластиках типу АБС, УПС. Обидві фази в УПС мають приблизно однаковий коефіцієнт теплової усадки при $T > T_c$ ($\alpha_{\text{ПС}} = \alpha_{\text{Ел}} = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). При $T < T_c$ $\alpha_{\text{ПС}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, а $\alpha_{\text{Ел}} = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Тому при охолодженні в умовах $T < T_c$ частинки еластомеру стискаються швидше, ніж матриця ПС. Якщо є хімічні зв'язки між ПС та еластомером на межі поділу, що забезпечують міцний контакт фаз, то інтенсивне стискання частинок еластомеру приводить до об'ємного розтягання (дилатації) приля-

гаючого шару ПС (матриці). У такому шарі замість звичайної тріщини, що виникає при ударі, утворюються мікротріщини. При цьому відбувається сильна дисипація енергії удару, що веде до росту ударної в'язкості.

5. Взаємний вплив контактуючих фаз на властивості кожної фази може мати місце внаслідок чисто поверхневого ефекту «заліковування» мікродефектів на поверхні наповнювача за рахунок змочування поверхні полімером. У результаті змочування твердої поверхні рідиною (полімером) знижуються перенапруження у вершинах мікротріщин у наповнювачі, внаслідок чого зростає реальне значення міцності наповнювача й ПКМ. Цей ефект має місце в армованих пластиках. Так міцність армуючих скляних волокон і ниток у ПКМ виявляється в 1,5–2,2 рази вище, ніж у не покритих полімером.

8.2. Вплив фазової структури полімерних композиційних матеріалів на їхні властивості

Фазова структура композитів з дисперсними наповнювачами визначається трьома основними параметрами: вмістом наповнювача в ПКМ, розміром і формою частинок наповнювача, міжфазною взаємодією (властивостями МФШ).

8.2.1. Вміст наповнювача

Модуль пружності ПКМ. На рис. 8.3 крива 1 показує зміну відносного модуля ПКМ в інтервалі вмісту наповнювача $\varphi_{\text{ф}}$ від 0 до 100 %. При $\varphi_{\text{ф}} = 100$ % модуль ПКМ дорівнює модулю наповнювача (другого полімеру): $G = G_{\text{ф}}$. Модуль ПКМ при малому $\varphi_{\text{ф}}$ визначається властивостями матриці й помірно зростає з ростом $\varphi_{\text{ф}}$. Модуль починає швидко зростати при $\varphi_{\text{ф}} = 20\text{--}30$ %, коли відстані між частинками стають менше діаметра, що збільшує ймовірність їхнього безпосереднього контакту. При подальшому рості $\varphi_{\text{ф}}$ відбувається обернення фаз: другий компонент утворює другу безперервну фазу, а при $\varphi_{\text{ф}} > 70\text{--}80$ % структура ПКМ відповідає оберненій дисперсії (частинки першого полімеру в матриці другого).

Прогнозувати значення модуля пружності суміші полімерів шляхом розрахунку можна лише орієнтовно, оскільки змішання полімерів приводить до утворення несферичних частинок одного полімеру в іншому при наявності широкого розподілу частинок по розмірах.

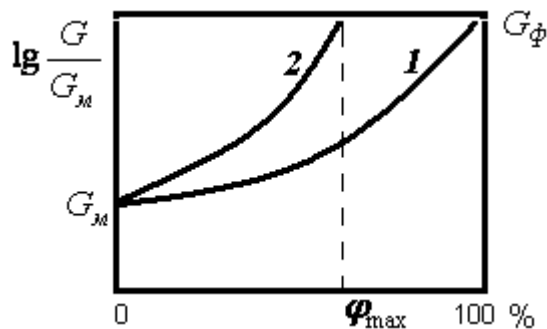


Рис. 8.3. Залежність відносного модуля G/G_M від вмісту наповнювача: 1 –

розрахункова крива, що не враховує наявності граничної упаковки частинок;

2 – крива з урахуванням наявності граничної упаковки φ_{\max}

φ_{\max} у матриці полімеру. Очевидно, що чим менший φ_{\max} , тим більш виражений ефект наповнення при тому самому значенні φ . Так, якщо ПКМ містить 15 % наповнювача при $\varphi_{\max} = 60$ %, то це малонаповнена система, але при тих же 15 % наповнення іншим наповнювачем, у якого $\varphi_{\max} = 20$ %, ПКМ є високонаповненим.

Формули для розрахунку модуля ПКМ із матрицею, що деформується, і наповнювачем, що не деформується, повинні враховувати величину φ_{\max} . Наприклад, формула Муні має вигляд:

$$\ln \frac{G}{G_M} = \frac{k_E \varphi_\phi}{1 - \frac{\varphi_\phi}{\varphi_M}} \quad (8.5)$$

де k_E – коефіцієнт Ейнштейна, рівний 2,5 для сферичних частинок. Формула Муні придатна для розрахунку ПКМ із матрицею, що деформується, у якій коефіцієнт

Крива 2 (рис 8.3) показує ріст модуля зі збільшенням вмісту недеформованих сферичних частинок наповнювача в інтервалі $\varphi_\phi = 0 - \varphi_{\max}$. Тут φ_{\max} відповідає граничному (максимально щільному) заповненню системи частинками наповнювача. При φ_{\max} модуль прямує до величини модуля самого наповнювача.

При введенні агрегованого наповнювача в полімер частина агрегатів руйнується залежно від умов змішування, тому значення φ_{\max} такого наповнювача зменшується порівняно з розрахованим

Пуассона $\nu_m = 0,5$. Такою є, наприклад, епоксидна смола в області високоеластичності, що містить скляні сфери. Модуль ПКМ із матрицею, що мало деформується коли $\nu_m \neq 0,5$, можна розрахувати за рівнянням Корнера:

$$\frac{G}{G_m} = \frac{G_\phi \varphi_\phi / [(7 - 5\nu_m)G_m + G_\phi] + \varphi_m / [15(1 - \nu_m)]}{G_m \varphi_m / [(7 - 5\nu_m)G_m + (8 - 10\nu_m)G_\phi] + \varphi_m / [15(1 - \nu_m)]}, \quad (8.6)$$

де G – модуль зсуву ПКМ; ν – коефіцієнт Пуассона; індекс «м» відноситься до матриці, індекс «ф» – до дисперсної фази. Такою є, наприклад, епоксидна смола, наповнена склосферами при $T < T_c$.

В'язкість ПКМ. В'язкість ПКМ часто залежить від вмісту наповнювача, подібно модулю. Якщо матриця ПКМ, що деформується, наповнена твердими частинками, то при деформації зсуву або при малому розтязі об'єм ПКМ не змінюється і $\nu_m = 0,5$. Тоді

$$\frac{G}{G_m} = \frac{\eta}{\eta_m}, \quad (8.7)$$

тобто зміну в'язкості можна розраховувати за тими ж формулам, що і зміну модуля. Якщо модуль матриці порівняльний з модулем наповнювача, що характерно для твердих матриць, то відносний модуль значно менший, ніж відносна в'язкість, і тоді справедливе рівняння, що враховує відхилення коефіцієнта Пуассона від 0,5:

$$\frac{\eta}{\eta_m} - 1 = \frac{2,5(8 - 10\nu_m)}{15(1 - \nu_m)} \left(\frac{G}{G_m} - 1 \right). \quad (8.8)$$

В'язкість розплавів високонаповнених композитів може бути також розрахована за теорією вільного об'єму. Розрахунок заснований на певній аналогії структури суспензії й структури ПКМ при φ близькому до φ_{max} . З рис. 8.3 видно, що при граничній упаковці (а) в суспензії є значний об'єм, незайнятий частинками. Він може перевищувати 30 %, але система буде не здатною до плинності. Така ж особливість властива і засклованій рідині. Розсовування частинок при розведенні або при нагріванні засклованої рідини (б) приводить до появи плинності. При цьому плинність (величина, зворотна в'язкості) тим більша, чим більша відстань між частинками, тобто чим більше вільний об'єм:

$$\frac{1}{\eta} = k\varphi_{\text{в}}^n, \quad (8.9)$$

де k – коефіцієнт консистенції; n – індекс плинності; $\varphi_{\text{в}} = \varphi_{\text{max}} - \varphi$.

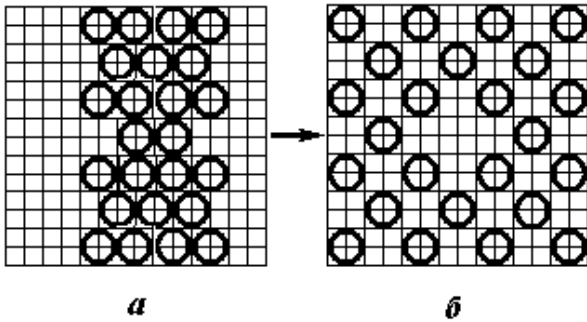


Рис. 8.4. До пояснення застосування теорії вільного об'єму: $a - \varphi = \varphi_{\text{max}}$; $\varphi_{\text{вільн}} = 0$; $b - \varphi < \varphi_{\text{max}}$; $\varphi_{\text{вільн}} > 0$

ється з ростом φ . При збільшенні відносного ступеня наповнення до 0,2–0,3 перенапружені області навколо частинок починають перекриватися, що полегшує розростання тріщин і міцність різко знижується. Міцність при стисненні, яка для твердих не наповнених полімерів приблизно у два рази більша за міцність при розтязті, менш чутлива до наявності мікрodefektів. Міцність при стисненні високонаповнених термореактивних смол помітно зменшується при $\varphi \rightarrow \varphi_{\text{max}}$, коли зв'язувального недостатньо для заповнення простору між частинками й у ПКМ зростає поруватість.

Міцність при розтязті й стисненні знижується зі зменшенням міцності зв'язку на границі полімер – наповнювач і зі збільшенням розміру частинок при постійному φ .

Твердий наповнювач знижує міцність склоподібних полімерів. Термічний коефіцієнт розширення полімерів значно більший, ніж мінеральних наповнювачів, тому подальше охолодження застислої матриці приводить навіть до її розтріскування поблизу частинок наповнювача.

Малі кількості наповнювача при $\varphi \leq 0,05$ іноді забезпечують ріст міцності в кристалічних полімерах як за рахунок упорядкування розмірів кристалів, так і за

Рівняння (8.9) справедливо для ПКМ із довільною формою частинок і при їхньому широкому розподілі по розмірах. Як і у формулі Муні, для розрахунків по (8.9) необхідно знати φ_{max} для даного наповнювача в даній матриці.

Міцність ПКМ. При наявності досить міцного зв'язку на межі поділу матриця – наповнювач, коли матриця не є крихкою, міцність ПКМ збільшується з ростом φ .

рахунок уповільнення релаксаційних процесів, яке приводить до більш досконалої орієнтації молекул при деформації.

8.2.2. Розмір і форма дисперсних частинок

Розмір частинок дисперсної фази в різних ПКМ коливається в межах декількох порядків. Так, найбільш високодисперсний наповнювач – аеросил (колоїдний кремнезем SiO_2), має розміри частинок, близькі до 10 нм, а найбільші – такі, як органічні порожні мікросфери, – 20–130 мкм. Форма частинок коливається від ідеально сферичної із гладкою або пористою поверхнею (технічний вуглець) до анізотричної (лусочки слюди, волокна азбесту), або до гранично анізотричної (армуючі безперервні волокна). Зі зменшенням розміру частинок різко зростає їх загальна питома поверхня, зменшуються відстані між частинками наповнювача в ПКМ і зростає їхня здатність до утворення агломератів.

Відстань між частинками наповнювача в ПКМ зменшується зі зменшенням розміру частинок, оскільки збільшується кількість частинок в одиниці об'єму при даному ступені наповнення. Взагалі не спостерігається прямої пропорційності між розміром частинок і відстанню між ними. При розмірі частинок, меншому за 10 мкм, помітно різке зменшення відстані між частинками у певному діапазоні φ . Чим менший розмір частинок, тим менший φ , при якому досягається задане значення середньої відстані між частинками a . Коли a досягає величини, при якій стикаються МФШ сусідніх частинок, то при цьому звичайно досягається найбільший посилюючий ефект.

Збільшення здатності до агломерації при зменшенні розміру частинок із наступним ростом розмірів агломератів є наслідком збільшення не тільки питомої поверхні, але і її адсорбційної здатності. Чим більше схильність до агломерації, тим менша величина φ_{max} , тим інтенсивніше змінюються властивості ПКМ із ростом φ . Істотною негативною особливістю при цьому є небажане «загущення» розплавів полімерів. При введенні наповнювача, схильного до агломерації, вже при малому його вмісті різко зростає в'язкість і пружність розплаву (розбухання екст-

рудату на виході з голівки, тиксотропні ефекти, ріст залишкових напружень і т.п.), внаслідок чого ускладнюється переробка і зростають енерговитрати.

При сильному зменшенні розміру частинок істотно збільшується частка граничного шару. Граничний шар виникає під впливом поверхневих сил. В процесі дроблення матеріалу при одержанні дисперсного наповнювача, внаслідок множинних мікроруйнувань, що накопичуються в граничному шарі, питома поверхня частинок наповнювача збільшується. Це впливає як на властивості матричного полімеру, так і на властивості самих частинок. Частинки розміром, набагато меншим за 1 мкм, як правило, одержують не в результаті здрібнювання, а навпаки, – синтезу (укрупнення) з газовій або рідкій фазі. Типовий приклад – технічний вуглець, частинки якого виникають в результаті росту кластерів елементарного вуглецю в газовій фазі з подальшим утворенням конденсованої фази.

8.2.3. Міжфазна взаємодія і властивості міжфазового шару

Інтенсивність міжфазної взаємодії відіграє важливу роль у формуванні властивостей ПКМ. Певний об'єм полімеру-матриці, що прилягає безпосередньо до межі поділу полімер – наповнювач, має структуру й властивості, що відрізняються від таких в об'ємі. Границя поділу визначає інтенсивність цієї взаємодії через два структурних фактори:

- пряму адгезійну взаємодію контактуючих фаз;
- модифікацію структури матричного полімеру в зоні контактів.

Очевидно, що структура й властивості МФШ для даного ПКМ цілком визначаються величиною адгезійної взаємодії. У той же час зміна структури й властивостей полімеру в об'ємі МФШ змінює адгезійну взаємодію на поверхні контакту.

Складна структура МФШ із наявністю в ній дефектів приводить до того, що при руйнуванні ПКМ тріщина, як правило, проходить не саме по межі поділу фаз, а по МФШ або по матриці поблизу частинки. Лише при дуже слабкій адгезійній взаємодії відбувається відшарування матриці від частинок безпосередньо по межі

контакту. Це особливо характерно для поруватих наповнювачів або наповнювачів із шорсткуватою поверхнею.

Інтенсивність міжфазної взаємодії залежить від часу контакту фаз. Через певний час контакту опір відшаровуванню досягає граничного значення. Ріст зусилля розшаровування супроводжують наступні процеси:

затікання: полімерна матриця під притискним зусиллям деформується, розвиваються реологічні процеси переносу полімеру в заглибини й пори на поверхні, що приводить до росту фактичної площі контакту полімеру з наповнювачем і сприяє встановленню адгезійної взаємодії (змочування);

адсорбція: супроводжується зміною надмолекулярної структури суміжного шару матриці, а також адсорбцією (накопиченням на межі поділу) низькомолекулярних фракцій полімеру, домішок або добавок, що вводяться спеціально: отверджувачів, стабілізаторів і т.п. Все це приводить до формування МФШ;

взаємодифузія: найбільш характерна для сумішей полімерів, коли відбувається взаєморозчинення сегментів несумісних полімерів й утворюється шар сегментальної сумісності як частини МФШ;

релаксація: цей процес приводить до зниження локальних перенапружень поблизу поверхні розподілу і до обмеженої повзучості. Звичайно перенапруження навколо частинки, у тому числі термоусадочні, не релаксують повністю, проте процеси релаксації приводять до росту опору відшаровуванню.

У цілому міцність ПКМ збільшується з ростом міжфазної взаємодії. Це спостерігається на прикладі як склопластиків, так і дисперсно-наповнених полімерів, де введення домішок, що збільшують зусилля відшаровування, приводить до росту міцності. Підвищується міцність сумішей полімерів зі зростанням взаємної термодинамічної спорідненості компонентів і їхньої сумісності, що пов'язане з ростом товщини МФШ.

Для збільшення міжфазної взаємодії в ПКМ вводять спеціальні домішки – апрети – для систем полімер – наповнювач, і суміщувальні домішки – компатибілізатори – для сумішей полімерів. Найпоширенішими є силанові апрети типу RSiX_3 , де органічний радикал R забезпечує взаємодію з полімерною матрицею, а

SiX_3 утворює зв'язки із групами $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ | \end{array}$ поверхні наповнювача. Застосовують також алкоксититанати і фосфатотитанати, що грають також роль «агентів» сполучення двох різнорідних фаз, і інші речовини для збільшення, а іноді для деякого зниження міцності зв'язку фаз, залежно від хімічної природи компонентів.

Регулювання міцності зв'язку полімер – полімер у ПКМ типу сумішей і сплавів полімерів досягають введенням на межу поділу сполучних домішок – блокспівполімерів, у яких кожен блок макромолекули є сполучним з одним з компонентів ПКМ. Таким чином, блокспівполімер, кожен блок якого перебуває в одній з контактуючих фаз, забезпечує гарну міжфазну взаємодію.

Збільшення міжфазної взаємодії можливо за рахунок хімічної реакції, наприклад при нагріванні, між компонентами ПКМ, якщо в них є реакційноздатні функціональні групи.

8.3. Композити з армуючим наповнювачем

Є два типи ПКМ, в яких використовують волокнисті армуючі матеріали: композити, що містять короткі волокна, і композити, що містять довгі безперервні волокна. Обидва типи наповнювачів є армуючими, оскільки при однаковому вмісті дисперсних і волокнистих наповнювачів останні забезпечують більше підвищення міцності.

8.3.1. Волокнисті наповнювачі

Короткі волокна характеризуються відношенням довжини до діаметра l/d і у вихідних гранулах ПКМ орієнтовані в основному хаотично. При одержанні виробів у процесі плину розвиваються зсувні зусилля, що приводять до деякої орієнтації волокон, особливо в тих частинах виробу, де при заповненні форми швидкості зсуву максимальні. Існують технологічні прийоми, що дозволяють забезпечити

переважну орієнтацію коротких волокон в одному напрямку і одержати ПКМ із орієнтованим коротковолокнистим наповнювачем.

Безперервні волокна – це волокна з довжиною, рівною або більшою за довжину виробу або напівфабрикату. Для них $l/d \rightarrow \infty$. Вони завжди орієнтовані в одному або декількох фіксованих напрямках. Це вироби, одержувані протягуванням або намотуванням на барабан заданої форми і просоченням рідкими термоактивними полімерами з наступним твердненням полімеру при нагріванні.

Питома поверхня волокнистого наповнювача (у тому числі й коротковолокнистого) істотно більше, ніж у сферичної частинки наповнювача тієї ж маси. Це приводить до утворення протяжних поверхонь поділу і розвинених МФШ. Тому розтягувальні або зсувні зусилля, передані полімером-матрицею на частинку наповнювача, виявляються незначними у випадку сферичної частинки й різко зростають для анізотричних частинок з ростом l/d . При великому l/d матриця ефективно передає напруження на волокно навіть у разі недостатньо високої міцності зв'язку матриці й волокна.

При деякому критичному значенні довжини $l_{кр}$ напруження σ_{ϕ} у середині волокна досягає граничного значення, тобто стає таким же, як й у довгому волокні. Це значить, що волокно сприймає максимально можливу частку напруження, що діє в матриці. Якщо міцність (межа плинності) матриці в умовах зсуву на границі полімер–волокно, або зсувна міцність полімеру в МФШ дорівнює τ , тоді критична довжина волокна може бути оцінена за формулою:

$$\frac{l_{кр}}{d} = \frac{\sigma_{\phi}}{2\tau}. \quad (8.10)$$

Чим більше довжина волокна перевищує $l_{кр}$, тим більша частка його довжини несе граничне навантаження, тоді як кінці волокна залишаються недовантаженими. При $l < l_{кр}$ уся довжина волокна недовантажена й армуючий ефект відсутній. Рівняння (8.10) справедливо для волокон, орієнтованих у напрямку дії сили. Із цього рівняння випливає, що чим вища міцність зв'язку полімер–волокно, тим меншою є $l_{кр}$ (тобто τ є більшим). При цьому армуючий ефект досягається і при введенні більш коротких волокон. Міцність ПКМ із односпрямованими коротки-

ми волокнами росте з ростом відносної довжини волокна $l/l_{кр}$. Уже при $l \geq 6l_{кр}$ міцність ПКМ із короткими волокнами досягає 95 % від міцності ПКМ із безперервним армуючим каркасом довгих волокон. З урахуванням недосконалості адгезійного зв'язку на межі полімер–волокно, а також наявності дефектів структури волокна й матриці l/d коротковолокнистих наповнювачів коливається в інтервалі 10–1000. Якщо в напрямку розтягнення орієнтовані довгі волокна (наприклад, у виробі, отриманому намотуванням), то аж до руйнування ПКМ (розвитку плинності, розриву й т.п.) волокно деформується так само, як матриця. При цьому діючі напруження в ПКМ розраховуються за простим правилом адитивності:

$$\sigma = \sigma_{\phi} \varphi_{\phi} + \sigma_m(1 - \varphi_{\phi}). \quad (8.11)$$

У ряді випадків розрахунок міцності за (8.11) дає можливість визначити, наскільки повно дана технологія забезпечує оптимальні міцнісні показники.

У більшості ПКМ короткі волокна орієнтовані хаотично. Це значить, що лише частина волокон, саме та, що орієнтована у напрямку дії зовнішнього навантаження, працює як армуючий наповнювач. Інші волокна створюють додаткові дефекти структури в ПКМ і не є армуючими.

Міцність такого композита знижена, вона може бути приблизно оцінена за формулою, в якій зниження внеску волокон у загальну величину міцності враховується введенням коефіцієнтів k і n :

$$\sigma = nk\sigma_{\phi} \varphi_{\phi} + \sigma_m(1 - \varphi_{\phi}), \quad (8.12)$$

де k – коефіцієнт, що враховує зниження напружень на кінцях волокон ($k < 1$); n – коефіцієнт, що враховує зниження армуючого ефекту за рахунок хаотичної орієнтації волокон: для хаотичної орієнтації в об'ємі $n = 0,167$; для хаотичної орієнтації в площині (тонкий аркуш) $n = 0,375$.

Особливістю механічних властивостей ПКМ, що містять короткі волокна, є також підвищений опір багаторазовим деформаціям (опір втоми). Це пояснюється тим, що є великою ймовірність зустрічі виниклих тріщин з волокнами. У процесі втоми тріщина росте відносно повільно, і перенапруження в її вершині встигають релаксувати, що запобігає руйнуванню матеріалу.

Застосування апретів звичайно не підвищує опору втомі, але значно збільшує стійкість до дії води й інших агресивних середовищ.

Із зазначеного випливає, що у випадку коротких волокон посилюючий ефект тим більший, чим більша довжина волокна (тобто за умови $l \gg l_{кр}$). Це особливо характерно для хаотично орієнтованих волокон. Значне збільшення l обмежується, однак, наступними двома причинами:

– з ростом l збільшується в'язкість, і ефект «загущення», що виникає за цим, може утруднити переробку. Тому хаотично орієнтовані довгі волокна характерні для препрегів, де матрицею є рідкий олігомер, а довжина волокон – від десятків міліметрів і більше;

– при введенні волокон з великим l/d в розплави термопластів відбувається руйнування волокон. Якщо в змішувач надходять волокна однакової довжини, то після змішання, грануляції й лиття під тиском збільшується розподіл по розмірах і значна частина волокон стає коротшою, ніж $l_{кр}$.

При руйнуванні пластику, наповненого волокном з $l < l_{кр}$, спостерігається висмикування коротких волокон з полімерної матриці, тобто пластик руйнується по границі волокно – полімер. Волокна з $l > l_{кр}$ руйнуються самі й повністю реалізують всю міцність у полімерній матриці. Міцність полімеру, наповненого волокном з $l > l_{кр}$, значно більша, ніж для волокон з $l < l_{кр}$.

Значення $l_{кр}$ волокна можна розрахувати за формулами:

$$l_{кр} = \frac{(\sigma_p)_в d}{2\tau} = \frac{(\sigma_p)_в \sqrt{3}d}{2\sigma_m}; \quad (8.13)$$

$$\frac{l_{кр}}{d} = 1,15 \frac{1 - \varphi_H^{0,5}}{\varphi_H^{0,5}} \left(\frac{E_в}{G_M} \right)^{0,5}, \quad (8.14)$$

де d – діаметр волокна; τ – напруження зсуву на границі волокно – полімер; φ_H – вміст волокна в полімері; $E_в$ – модуль пружності волокна; σ_m , G_M – границя пластичності й модуль зсуву матриці.

Критична довжина волокон залежно від їхньої природи змінюється від 100 мкм (вуглецеве волокно) до 400 мкм (скловолокно). Значення $l_{кр}$ скляних волокон для різних полімерних матриць наступне (мм): ПЭ – 1,8; ПП – 0,6;

ПС – 0,36; ПА – 0,26; ЭС, що стверднена – 0,15. Чим менше значення $l_{кр}$ волокна, тим ефективніше волокно з $l > l_{кр}$ зміцнює полімерну матрицю.

Теоретично показано, що при $l > l_{кр}$ волокно в полімері сприймає на себе до 90% зовнішнього навантаження; на практиці значення l зростає приблизно до 100 $l_{кр}$. Збільшення довжини волокна (більше $l_{кр}$) приводить до зміцнення полімерів, однак, одночасно із цим, зменшується φ_{max} , зростає в'язкість наповнених композицій, знижується плинність, погіршується їх здатність до переробки і змінюється метод формування виробів. У зв'язку із цим вибір волокна вимагає оптимізаційного підходу.

Волокна довжиною 3–12 мм (короткі волокна) використовують для одержання конструкційних литтєвих й екструзійних термопластичних матеріалів; довжиною менше 1–2 мм – для заливальних компаундів з малою усадкою; довжиною від 15 до 70 мм (довгі волокна) – для прес-матеріалів (волокнитів і преміксів на основі фенолоформальдегідних і поліефірних смол); безперервні волокна ($l \rightarrow \infty$) використовують для створення високоміцних, високомодульних конструкційних ПКМ.

Основні види волокон (вуглецеві, скляні) випускаються з круглим перерізом діаметром 8–20 мкм, а також трикутної, ромбічної й інших форм перерізу. Оптимальне значення діаметра волокна залежить від його природи й полімерної матриці: $d_{opt} \leq a \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_b} - 1 \right)$, де a – відстань між волокнами (становить 1–5 мкм); ε_m і ε_b – деформація при розриві полімеру й волокна.

Вибір діаметра волокна залежить від методу формування і розмірів виробу. При формуванні виробу методом намотування, наприклад, волокна згинаються на оправці й радіус R безпечного (без руйнування) вигину волокон розраховується як $R \leq \frac{E_b d}{2\sigma}$, де σ – розтягувальне напруження; E_b – модуль волокна.

Значення параметра φ_{max} для безперервних волокон можна збільшити, використовуючи волокна різних діаметрів (щільні склади), а також різних профілів перерізів. Полімерні й металеві волокна ущільнюються і перепрофілюються під тиском, й значення φ_{max} може досягати ≈ 1 . Пластики, армовані в одному напрямку,

мають максимальні значення міцності при $\varphi_H = 0,65-0,75$ для твердих волокон і $\varphi_H = 0,5-0,6$ для полімерних волокон.

8.3.2. Листові наповнювачі

Листові (плівкові) наповнювачі із заданою структурою у вигляді тканин різного плетива (сатинові, саржеві, полотняні), паперу, шпону, стрічок, полотен, сіток і нетканих матеріалів використовують для одержання шаруватих пластиків. Із шаруватих пластиків найбільше поширення одержали текстоліти. Для виготовлення текстолітів застосовують легкі (масою до 150 г/м^2), середні (до 300 г/м^2) і важкі (більше 300 г/м^2) тканини різного плетива і неткані волокнисті матеріали масою до 820 г/м^2 . Широко використовуються бавовняні (бязь, бельтинг, шифон) і синтетичні тканини (віскозні, ацетатні, поліамідні, поліефірні). Найпоширенішими наповнювачами є скло- і вуглецеві тканини (матеріали на їхній основі – склотекстоліти й карботекстоліти).

Природу волокна, вид плетива, масу, поруватість листових наповнювачів вибирають залежно від вимог, пропонованих для виробів. Так для склотекстолітів конструкційного призначення використовують тканини з алюмоборосилікатного скла марки Е; для високонавантажених деталей – тканини з високомодульних, високоміцних волокон марок ВМ і Т; для виробів, що працюють в агресивних середовищах (аккумуляторні баки, труби, резервуари) – тканини зі скла марки А; для матеріалів, що працюють при підвищених температурах ($300-350 \text{ }^\circ\text{C}$) – тканини із кварцових волокон; для діелектриків – тканини з боросилікатних стекел.

У порівнянні зі склотекстолітами (густина $1600-2100 \text{ кг/м}^3$) органотекстоліти мають меншу густину ($1300-1400 \text{ кг/м}^3$) і теплопровідність, краще піддаються механічній обробці, не уступають їм за міцністю, тепло- і хімічною стійкістю. Для виробництва гетинаксу у якості наповнювачів використовують папери різної природи, маси, пористості, міцності. Гетинакс електротехнічного призначення одержують на основі сульфатно-целюлозного паперу, декоративний гетинакс – із па-

перу на основі сульфїтної або суміші сульфатної й бавовняної целюлози. Для виготовлення аркушів і плит товщиною 1–20 мм із гетинаксу використовують просочений пористий папір, а для труб, циліндрів, втулок – намотувальний, менш пористий папір.

У декоративних пластиків для зовнішніх покривних аркушів використовуються папери з різними малюнками, наприклад, що імітують коштовні породи дерева.

У якості зв'язувальних для одержання гетинаксів і текстолітів застосовують в основному термореактивні полімери: феноло-формальдегідні, епоксидні, поліефірні, поліїмідні й кремнійорганічні смоли, рідше – термопластичні полімери: ПЭ, ПВХ, ПП, поліефірорсульфони і т.п.

Наповнювачі у вигляді сіток використовують для армування полімерних матеріалів у двох напрямках, а також для одержання антифрикційних стрічкових матеріалів. Матеріалом для виготовлення сіток найчастіше служать металеві, скляні, вуглецеві й полімерні волокна.

Частина II.

ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

9. Основні терміни і визначення, класифікація полімерних композиційних матеріалів

ПКМ складаються з двох і більше компонентів: одного або декількох наповнювачів – дрібнодисперсних речовин, волокон або інших армуючих складових, зв'язувальної матриці та ін., і мають специфічні властивості, відмінні від суми окремих властивостей їхніх складових компонентів. Метою створення ПКМ є саме одержання матеріалу з новими заданими властивостями й характеристиками. Не можна визначити властивості цих матеріалів тільки за компонентами, не враховуючи їхньої взаємодії. Складові компоненти в ПКМ не повинні розчинятися або реагувати один з одним, добре сполучатися.

ПКМ класифікують, звичайно, за видом армуючого наповнювача на волокнисті, шаруваті й наповнені. Наповнені пластики, у свою чергу, можуть бути розділені на насипні і кістякові (початкові структури, заповнені зв'язувальним). Наповнювальними компонентами можуть бути різні волокна, порошки, мікросфери, кристалічні «вуси» з органічних, неорганічних і металевих матеріалів або кераміки. Розрізняють такі ПКМ і напівфабрикати для них:

- армовані волокном формувальні композиції (ВКП);
- склонаповнені композиції для пресування (СКП);
- листові формувальні матеріали (ЛФМ);
- скловолокнисті композиційні матеріали (СВКМ);
- волоконнаповнені композиційні матеріали (ВКМ).

Зв'язувальні підрозділяються на термопластичні, здатні розм'якшуватися і твердіти при зміні температури, – **термопласти**, і термореактивні, зв'язувальні, у

яких при нагріванні відбуваються необоротні структурні й хімічні перетворення, – **реактопласти**. До термопластів належать: поліаміди, фторвуглеводневі пластики, полікарбонати, акрилові пластики, ацеталі, поліолефіни (поліетилен, поліпропілен, полістирол, АБС-пластик та ін.). До реактопластів належать смоли: ненасичені поліефірні феноло-формальдегідні, епоксидні й компаунди; кремнійорганічні, алкіні, мелаїноформальдегідні і т.п. Зараз більш поширеними є термореактивні зв'язувальні.

Найпоширенішими армувальними матеріалами для КМ є скляні, поліамідні, азбестові волокна, папір (целюлозні волокна), бавовна, сизаль, джут й інші натуральні волокна. Все більше значення в технології виробництва композитів набувають такі матеріали, як вуглецеві, графітові, борні, сталеві волокна і «вуси» (дуже короткі армуючі волокна, частіше кристалічні). Вибір того або іншого армуючого наповнювача визначається ціною, складом, технологічними та іншими вимогами, що висуваються до властивостей армованих пластиків.

Велика кількість склопластиків застосовується в автомобілебудуванні, приладобудуванні, в електротехніці й т.д. Одним з основних напрямків використання таких конструкційних матеріалів є виробництво ракет, літаків, надводних і підводних обшивок кораблів. Скловолокно є основним видом армуючого матеріалу для зміцнення різних пластиків.

Бавовняні волокна об'єднують у собі високі міцнісні характеристики, погодостійкість, технологічність і достатню твердість. Товщина й маса матеріалу можуть мінятися залежно від того, які властивості хочуть надати КМ.

Поліамідні (нейлонові) волокна для армування звичайно використовуються у вигляді тканин. Вони утворюють прекрасні електроізолюючі шаруваті матеріали, застосовувані в електронній промисловості. Ці волокна характеризуються гарною стійкістю до стирання і хемостійкістю.

Азбестові волокна мають міцність, вогне-, тепло-, хемостійкість.

Сизаль і джут використовуються як у сполученні зі скловолокном, так і окремо, для зниження вартості матеріалів.

Вуглецеві та графітові волокна мають ряд особливостей щодо фізико-технічних і хімічних властивостей: високі межі міцності й модуль пружності за розтягом, що визначає їхню практичну цінність.

У якості наповнювачів використовуються: алюмінієві порошки (окис алюмінію), азбест, карбонат і силікат кальцію, склосфери, граніт, слюда, кварц, карбід кремнію, окис титану, карбід вольфраму та ін. Вибір наповнювача визначається вимогами до матеріалу й технології одержання армованих пластиків.

Позитивний ефект застосування наповнювачів виражається в збільшенні міцності й твердості матеріалів, поліпшенні теплопровідності й теплостійкості, підвищенні зносостійкості й ударної в'язкості, зменшенні коефіцієнта лінійного розширення й пористості, а також здешевленні матеріалів.

Недоліками використання наповнювачів є те, що вони накладають ряд обмежень на технологію одержання КМ і скорочують «живучість» деяких зв'язувальних.

10. Готування композицій

В основі одержання композиційних матеріалів лежить процес змішування їхніх компонентів:

- в розплаві, коли в розплав полімеру вводяться рідкі або/та тверді порошкоподібні добавки;
- двох рідких компонентів (олігомерів, розплавів полімерів);
- порошоків і т.п.

Усі компоненти, призначені для змішування, повинні бути відповідним чином підготовлені (подрібнені, висушені, нагріті й т.д.).

10.1. Основні компоненти композиційних матеріалів

До складу звичайних композицій входять: полімерне зв'язувальне (термопластичне або термореактивне), армуючий матеріал, наповнювач, змащувач для

форм, пігмент (барвник), отверджувач, загусник і, в окремих випадках, добавки, що знижують об'ємну усадку й шорсткість поверхні.

10.1.1. Зв'язувальні

На термореактивне зв'язувальне накладаються певні вимоги. В'язкість смоли в ідеальному випадку повинна бути настільки низькою, щоб забезпечити легкість змішування з усіма компонентами, і в той же час досить високою, щоб не відбувалося розшарування компонентів під час плинущої композиції у формі. Смола повинна швидко тверднути, мати після тверднення високу міцність у нагрітому стані, щоб деталь не ушкоджувалася при вилученні з форми, й одночасно бути достатньо пружною, щоб деталь мала здатність до незначного деформування без розтріскування.

Поліефірні смоли. Більшість поліефірних смол, призначених для армованих формувальних композицій, мають в'язкість у межах 2,5 Па·с, хоча застосовуються смоли з в'язкістю від 1 до 250 Па·с. Перемішування смол з в'язкістю до 600 Па·с може проводитися у звичайних змішувачах без застосування розчинників, що знижують в'язкість, але які потім потребують видалення.

Тверднення поліефірних смол відбувається в результаті реакції розкриття подвійних зв'язків з утворенням просторових структур. При цьому не утворюється ніяких побічних продуктів. Разом з такими смолами застосовуються співмономери. Найчастіше використовується стирол, який взаємодіє з реакційно здатними подвійними зв'язками полімерних ланцюгів, зшиваючи їх у міцну тривимірну структуру. Реакція тверднення проходить із виділенням теплоти, що у свою чергу сприяє більш повному протіканню процесу (звичайно при твердненні смоли в реакцію вступає близько 90% наявних у полімері подвійних зв'язків).

а) Поліефірні смоли загального призначення. Ці смоли, звичайно, одержують етерифікацією пропіленгліколя сумішшю фталевого й малеїнового ангідридів (у співвідношенні від 2:1 до 1:2). Отриману поліефірну алкідну смолу змі-

шують зі стиролом у співвідношенні 2:1. Застосовують такі смоли для виготовлення піддонів, човнів, цистерн для води й т.д.

б) Еластичні поліефірні смоли. Якщо замість фталевого ангідриду використовувати лінійні двохосновні кислоти (наприклад адипінову або себацінову), то утворюватиметься еластичніша та м'якша ненасичена поліефірна смола в порівнянні зі смолами загального призначення. Використовувані діетилен- або дипропіленгліколи замість пропіленгліколя також надають смолам еластичність. Додавання таких смол до твердих смол загального призначення зменшує їх крихкість і спрощує переробку. Еластичні смоли можна одержати й при заміні частини фталевого ангідриду одноосновними кислотами талового масла, які створюють гнучкі групи на кінцях полімерних ланцюгів. Такі смоли часто використовують для декоративного лиття.

в) Пружні поліефірні смоли. Ці смоли займають проміжне положення між твердими смолами загального призначення й еластичними. Для одержання таких смол замість фталевого ангідриду використовують ізофталевою кислоту. Процес ведуть у декілька стадій. Спочатку реакцією ізофталевої кислоти із гліколем одержують поліефірну смолу з низьким кислотним числом, потім додають малеїновий ангідрид і продовжують етерифікацію. В результаті одержують поліефірні ланцюги з переважним розташуванням ненасичених фрагментів на кінцях молекул або між блоками, що складаються із гліколь-ізофталевого полімеру. У цьому типі етерифікації фталевий ангідрид менш ефективний у порівнянні з ізофталевою кислотою, тому що утворений моноефір фталевої кислоти схильний до зворотного перетворення в ангідрид при тих високих температурах, які використовуються при одержанні поліефірних смол високої молекулярної маси. Застосовуються поліефірні смоли цього типу для виготовлення виробів, стійких до ударних навантажень (деталі автомобілів, літаків і т.д.).

г) Поліефірні смоли з малою усадкою. При формуванні армованого скловолокном поліефіру відмінність усадок смоли й скловолокна приводить до появи раковин на поверхні виробу. Використання поліефірних смол з малою усадкою нівелює цей ефект, і отримані в такий спосіб литі вироби, не вимагають додатко-

вого шліфування перед фарбуванням, що є перевагою при виготовленні деталей автомобілів і побутових електроприладів.

Поліефірні смоли з малою усадкою містять у собі термопластичні компоненти (полістирол або поліметилметакрилат), які тільки частково розчиняються у вихідній композиції. При твердненні, супроводжуваному зміною фазового стану системи, відбувається утворення мікропорожнин, що компенсують звичайну усадку полімерної смоли.

д) Поліефірні смоли, стійкі до атмосферного впливу. Ці смоли не повинні жовтіти під впливом сонячного світла, для чого до їхнього складу вводять поглиначі ультрафіолетового випромінювання. Стирол може бути замінений метилметакрилатом, але тільки частково, тому що він погано реагує з подвійними зв'язками фумарової кислоти, що входить до складу поліефірної смоли. Ці смоли використовують при виготовленні покриттів, зовнішніх панелей і ліхтарів дахів.

е) Хімічно стійкі поліефірні смоли. Ефірні групи легко гідролізуються лугами, що є принциповим недоліком поліефірних смол. Збільшення вуглецевого «кістяка» вихідного гліколю приводить до зменшення частки ефірних зв'язків у смолі. Так смоли, що містять продукт взаємодії бісфенолу А з окисом пропилену (бісгліколь) або гідрований бісфенол А, мають значно меншу кількість ефірних зв'язків, ніж відповідна смола загального призначення. Такі смоли використовують у виробництві деталей хімічного устаткування: корпусів хімічних реакторів і ємностей, трубопроводів і т.п.).

ж) Вогнестійкі поліефірні смоли. Вироби й шаруваті пластики з армованих скловолокном поліефірних смол є горючим матеріалом, але мають порівняно низьку швидкість горіння. Збільшення стійкості смоли до горіння досягається при використанні замість фталевого ангідриду галогенованих двоосновних кислот, наприклад, тетрафторфталевої, тетрабромфталевої й хлорендикової (продукту приєднання гексахлорциклопентадієну до малеїнового ангідриду, ще відомої як хет-кислота). Подальше підвищення вогнестійкості досягається введенням у смолу різних інгібіторів горіння, таких як ефіри фосфорної кислоти й окис сурми. Вогнестійкі поліефірні смоли використовуються при виробництві деталей електрич-

ного устаткування, будівельних виробів, а також для виготовлення корпусів деяких видів військово-морських судів.

Смоли на основі діефірів вінілкарбонових кислот (ДВК) є терморективними полімерами, що є продуктами етерифікації олігогліколів акриловою або метакриловою кислотами. Ці смоли іноді відносять до поліефірних, хоча вони є складними діефірами, які залежно від будови основного ланцюга молекул полімеру містять також повторювані прості ефірні зв'язки. Основні ланцюги молекул цих смол складають переважно епоксидні, а також поліефірні, поліуретанові або інші сегменти. ДВК можна використовувати як у чистому вигляді, так й у суміші з іншими інгредієнтами. В останньому випадку смола може містити реакційноздатний вінілвмісний співмономер (стирол, вінілтолуол, триакрилат триметилпропану), або нереакційноздатний «розріджувач» (метилетилкетон, толуол). Як правило, смоли на основі ефірів метакрилової кислоти містять стирол і використовуються у виробництві хімічно стійких СВКМ. Інгредієнти вводять у ці смоли безпосередньо перед переробкою. Використовують для покриттів і типографських фарб, що тверднуть під дією УФ-випромінювання.

Полібутадієнові смоли. Зв'язувальні цього типу – високомолекулярні вуглеводні терморективні смоли. Вони мають відмінні електричні властивості, значну хімічну стійкість, досить високу термічну стійкість, низьке вологопоглинання й легко тверднуть у присутності перекісних ініціаторів. Ці смоли можна використовувати для переробки компресійним і литтєвим пресуванням, литтям під тиском, методом мокрого викладення у форму.

Епоксидні смоли. Епоксидні смоли є одними з кращих видів зв'язувальних для волокнистих композитів, що обумовлюється наступними причинами:

- великою адгезією до більшості наповнювачів і армуючих компонентів;
- великим асортиментом доступних епоксидних смол і отверджувачів, що дозволяють одержувати матеріали із широким спектром властивостей;
- відсутністю побічних продуктів процесу тверднення, і відповідно низькою усадкою матеріалів;
- хімічною стійкістю, гарними електроізоляційними властивостями.

Епоксидні смоли використовують при одержанні різних композиційних матеріалів і конструкційних деталей. Вони також застосовуються в якості капсулюючих і герметизуючих компаундів, прес-порошків і для виготовлення клеїв.

Термостійкі смоли. Термостійкі смоли являють собою лінійні або зшиті гетероароматичні полімери, що мають високу T_c і здатні витримати на повітрі тривале нагрівання понад 590 К без помітних змін структури. Незважаючи на процес термоокиснювальної деструкції, що неминує протікає в цих умовах, розкладання таких полімерів іде відносно повільно. Крім того, передбачається, що фрагменти, на які розпадаються ці полімери, відносно стабільні, що збільшує «живучість» матеріалу при підвищених температурах.

У цей час використовують конструкційні поліімідні волокнисті композиційні матеріали, що експлуатуються при температурі близько 600 К.

Крім наведених, у якості зв'язувальних застосовуються фенолоальдегідні смоли (резольні й новолачні) і аміносмоли (меламіноформальдегідні, сечовиноформальдегідні, аніліноформальдегідні).

10.1.2. Армуючі матеріали

Для армування ВКМ використовують скляне, азбестове, вуглецеве, арамідне та інші види волокон (табл. 10.1).

Більшість вироблюваних у промисловому масштабі скловолокон одержують зі стекол типу А, С і Е: скло А – лужне з масовою часткою M_2O більше 10 %, де М – лужний метал; скло С – малолужне, що містить до 10 % M_2O ; скло Е – безлужне боросилікатне, що містить до 2 % M_2O .

Скловолокно застосовують у таких видах: рубана склопряжа – штапельоване волокно, рубаний кручений ровінг – короткі волокна, виконані у вигляді відрізків ниток, і покрита смолою рубана склопряжа довжиною волокна 6,4 і 12,7 мм. Листові формувальні матеріали (ЛФМ) звичайно армують рубаним склоровінгом довжиною 12,7–76,2 мм, але найчастіше – 25,4 мм. Залежно від обробки, розріз-

няють волокна двох типів: тверді й м'які. Твердий ровінг легко рубається, добре формується, але погано просочується смолою. М'які ровінги сутужніше рубаються, гірше формуються, дають погану поверхню, але легко просочуються смолою й надають матеріалу більш високі механічні характеристики.

Таблиця 10.1

Фізико-механічні характеристики волокон

Волокна	Густина, кг/м ³	Діаметр, мкм	Руйнівне напруження при розтягненні, ГПа	Модуль пружності при розтязі, ГПа	Відносне подовження при розриві, %	Температура плавлення, °С
Металеві (сталеві)	7600	50–100	2–3	200	5–10	1200
Скляні (марки Е)	2540	10–15	3,5	785	4,8	840
Вуглецеві, у т.ч.: високоміцні	1800	10–20	7,2	300	2,4	1000 *
високомодульні	1850	10–20	3,2	735	0,4	1000 *
Борні	2370	90–200	2,5–4,0	420		2070
Керамічні (карбідні)	3500	10	4,0	420	0,2	1800
Полімерні, у т.ч.: арамідні (кевлар)	1450	100–200	3,2	184	1,5	200
поліамідні (капрон)	1140	100	0,7	3,5	20	190
поліпропіленові	900	100	0,5	5,0	30	150
поліетиленові	970	100	2–3,5	50–125	3–6	98

Примітка: * – експлуатаційна температура

Скловолоконні ровінги. Ці матеріали являють собою об'єднання безперервних і паралельних стренг (джгутів) або елементарних волокон. Традиційний ровінг виробляється спільним прядінням декількох простих стренг, число яких визначається вимогами подальшої переробки. Окрема стренга (джгут) складається з об'єднаних елементарних скловолокон. Елементарні волокна витягають із бушинга, число отворів у якому відповідає числу ниток у джгуті, що у свою чергу визначається потребою подальшої переробки. Ровінг одержують в основному з волокон діаметром 9,0 й 13,0 мкм. Розважування ровінга лежить в основному в межах 3600–450 м/кг або 276–2222 текс (текс – міра товщини волокна або маса 1000 м волокна в грамах).

Текстильна скловолоконна пряжа (пряжа – нитка, що складається з відносно коротких текстильних волокон, з'єднаних за допомогою скручування) – це зібрані разом одиночні паралельні волокна або стренги, які надалі можуть бути перероблені в текстильний матеріал. Безперервні одиночні джгути (стренги), отримані безпосередньо з бушинга, являють собою найпростішу форму текстильної скловолоконної пряжі, відомої як «проста пряжа». Для використання такої пряжі в текстильній переробці її звичайно піддають незначному крученню. Однак для певних типів тканин необхідна більш товста пряжа, ніж та, що отримують безпосередньо при витягці з бушинга. Таку пряжу отримують методом скручування й трощення. Типовим прикладом є скручування двох або більше простих стренг разом з одночасним трощенням, тобто подальшим скручуванням двох або більш уже попередньо скручених джгутів. Наприклад, ЕН 1090 2×2 – волокно з Е-скла, безперервна нитка діаметром 90 текс. Пряжа складається з 2 стренг, скручених удвічі.

Текстильна скловолоконна пряжа (проста або трощена) може бути піддана дії струменя повітря, що викликає випадкове, але контрольоване руйнування елементарних скловолокон, розташованих на поверхні пряжі, і «розпушення» пряжі. Цей процес називається *текстурування* або *створення об'ємної пряжі*. Ефект текстурування контролюється тиском повітря й швидкістю подачі пряжі. Хоча від-

бувається руйнування поверхневих елементарних волокон, просочуваність такої пряжі підвищується. Використання текстурованої пряжі в тканинах найвигідніше тоді, коли необхідне сполучення максимальної міцності з низьким вмістом зв'язувального в композиті.

Тканини зі скловолокон. Властивості й умови одержання склотканин залежать від будови цих тканин, щільності переплетення, звитості пряжі, щільності вихідної пряжі й від умов ткацтва. Щільність ниток в основі й утоці визначається числом ниток в одному сантиметрі тканини відповідно в поздовжньому й поперечному напрямках. Основа – це пряжа, розташована у напрямі довжини тканини, а утік перевиває тканину в поперечному напрямку. Отже, щільність тканини, її товщина й міцність за розривом пропорційні числу ниток і типу пряжі, використуваної при ткацтві.

Існують різні види переплетень основи й утока для створення міцних тканин. Варіюючи вид тканини, можна створити різноманітні армуючі структури, що впливають деякою мірою на властивості композитів.

Наповнювачі. Застосовувані наповнювачі за хімічним складом можна розділити на 4 групи: кремнеземи і силікати, карбонати, сульфати, окиси (табл. 10.2). У першу групу входять: азбест, тальк, каолін, двоокис кремнію (пісок), діатомова земля й вулканічний попіл; у другу – різні типи карбонату кальцію; у третю – сульфати барію (барити) і кальцію; у четверту – окиси алюмінію, титану, цинку та ін. До цих груп відносяться так названі природні матеріали, які доводять до потрібного стану «мокрим» або сухим здрібнюванням або хімічним осадженням. Густина наповнювачів коливається в межах від 2000 (у діатомової землі) до 4450 кг/м³ (у баритів), а у найчастіше застосовуваних матеріалів (каоліну, карбонатів кальцію) – 2600–2700 кг/м³.

До наповнювачів, що збільшують об'єм, належать в основному глини й карбонати кальцію. Останні мають найнижче маслопоглинання, що дозволяє вводити їх у композицію в більших кількостях. Але при цьому погіршується текучість матеріалу. Композиції, наповнені глиною, мають покращену текучість, а вироби з них – більш високі значення багатьох показників, крім якості фарбування. Засто-

сування суміші глини з карбонатом кальцію часто дозволяє збільшувати вміст наповнювачів у композиції, не погіршуючи її текучості.

Властивості дисперсних наповнювачів для полімерів

Наповнювач	Хімічна формула	Щільність, кг/м ³	pH водної витяжки	Твердість по Моосу	Температура, °C	Модуль пружності, ГПа	Коефіцієнт Пуассона	Коефіцієнт термічного розширення	Питомий об'ємний опір, Ом·м	Форма частинок
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Каолін	$\text{Al}_4(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_8$	2600	4,5	1	1000 (T _p)	–	–	0,53	$10^7\text{--}10^{12}$	пластинчаста
Тальк	$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{OH}$	2788	8,1-9,6	1	1500 (T _{пл})	3,5	0,4	0,4	$1,6 \cdot 10^9$	луската
Слюда (мусковіт)	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}) \times (\text{OH F})_2$	2834	7,5	2,5-3,5	1290 (T _p)	0,25	0,25–0,35	1,95	10^{16}	луската
Крейда	CaCO_3	2600-2900	9,2	3	920 (T _p)	6–9	0,28–3,0	0,4	$10^8\text{--}10^{14}$	зерниста
Кварц (скло)	SiO_2	2248	6–7,5	7-7,5	1600 (T _{пл})	6,7–8,0	0,07–0,15	0,045	10^{16}	зерниста

Властивості дисперсних наповнювачів для полімерів

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Барит	BaSO ₄	4480	6,5–7,0	3–3,5	1143 (T _p)	5,9–6,1	0,25–0,32	1,8	4,5	зерниста
Аеросил	SiO ₂	2350	4	4–6	1400 (T _{пл})	6,5	0,15	0,1	10 ¹⁰	зерниста
Азбест (хризати- ловий)	Mg ₆ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₈	2100– 2800	2,5	–	1100 (T _{пл})	16	–	0,8	–	волокини- ста
Біла сажа	SiO ₂ ×H ₂ O	2100– 2200	8–10	–	1200 (T _{пл})	4,5–5,5	0,3	0,4	10 ¹²	зерниста
Технічний вуглець ПМ-15	C	1820	8,5	3	1000 (засто- сування)	–	0,35	0,8	10 ⁻¹	зерниста
Літопон	ZnS – 30 % BaSO ₄ – 70 %	2500– 3500	–	3–4	1200 (T _p)	5,5	0,35	1,8	–	пластин- часта
Гідроксид алюмінію	Al(OH) ₃	4200	7	6–7	420 (T _{раз})	–	–	6,2	10 ⁵ –10 ¹²	зерниста

Властивості дисперсних наповнювачів для полімерів

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Рутил	TiO ₂	4200- 4300	6-7	6,7-7,2	1980 (T _{пл})	29	0,28	0,78	4·10 ²	зерниста
Гіпс	CaSO ₄ ×2H ₂ O	2317	8	2	550 (T _p)	1,4	0,22-0,34	2,42	10 ⁸ -10 ¹⁴	зерниста
Корунд	Al ₂ O ₃	3900- 4000	6-7	9	2000 (T _{пл})	37-52	0,13-0,2	0,6	4·10 ¹⁵	зерниста

Введення в композицію, що вже містить карбонат кальцію, невеликої кількості тальку, що характеризується високим маслопоглинанням, також поліпшує її текучість і лише незначно погіршує колір.

Ряд добавок, застосовуваних для спеціальних цілей, також можна класифікувати як наповнювачі. Так, наприклад, для збільшення вогнестійкості вводять суміш Sb_2O_3 з галоїдвмісними смолами або іншими речовинами, для хімічного загущення – окис MgO і $Ca(OH)_2$, а для зниження усадки – тонкодисперсний поліетилен.

Серед вимог до наповнювачів, використовуваних в армованих пластиках, відмічаються: низька густина; мале маслопоглинання; відсутність пор; неабразивність; низька вартість; легка диспергованість без агломерації; хімічна чистота й білизна; полідисперсність (1–15 мкм при середньому поперечному розмірі частинок 5 мкм).

10.1.3. Антиадгезійні речовини

Внутрішнє антиадгезійне змащення вводиться в усі композиції. Найбільш широко застосовуються стеарати цинку, кальцію й алюмінію, а при формуванні при низьких температурах – стеаринова кислота.

10.1.4. Барвники

Широко застосовується введення дисперсій пігментів у сумісні смоли, але іноді економічно доцільніше використовувати у ВКМ більш дешеві сухі барвники. Інтенсивні методи змішування, застосовувані у виробництві ВКМ, забезпечують високоякісне змішування великої кількості сухих пігментів. Деякі пігменти проявляють прискорювальну або, навпаки, інгібуючу дію на реакційну здатність смол. Тому при виборі пігментів необхідно враховувати їхній вплив на стабільність смол при зберіганні й тривалість їх тверднення.

10.1.5. Отверджувачі та інгібітори

Інгібітори, крім свого основного призначення – стабілізувати ненасичені смоли, використовуються для підвищення стабільності композицій при зберіганні, запобігання драгливанню і, в окремих випадках, для регулювання швидкості тверднення. Хінони (гідрохінон, бензохінон та ін.) стабілізують композиції, майже не впливаючи на швидкість тверднення. Їх уводять у дуже малих кількостях – від 0,005 до 0,02 % масових. Для кожного виду смоли використовується відповідний тип отверджувача. Для поліефірних смол, наприклад, використовуються перекисні сполуки, для епоксидних смол – аміни, ангідриди кислот, кислоти Льюїса (наприклад $\text{VF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) і т.п.

10.1.6. Загусники

Загусники – це речовини або системи, які збільшують в'язкість композиції, не спричиняючи її тверднення. Загусник виконує дві функції. По-перше, переводить композицію в такий стан, щоб з нею було зручно поводитися, тобто робить її сухою, не липкою, такою, що легко ріжеться й формується. По-друге, підтримує в'язкість матриці на такому рівні, щоб при затіканні композиції у форму зберігалася гомогенність суміші армуючий матеріал – наповнювач – пігмент – смола. Оптимальний загусник – це така речовина, дія якої не проявляється, поки смола повністю не просочить всі інгредієнти до рівноважного стану, після чого згущення швидко відбувається до досягнення заданої в'язкості, що зберігається до початку формування.

Переважно в якості загусників використовують окисли і гідроокиси металів Па групи періодичної таблиці: MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$. На жаль, всі окиси й гідроокиси металів починають згущувати композицію відразу ж після перемішування зі смолою, причому цей процес не припиняється навіть тоді, коли його швидкість сильно сповільнюється й настає період часу, протягом якого композиція зберігається в найбільш прийнятному для формування стані.

10.1.7. Добавки для зниження усадки

Для цієї мети застосовуються термопласти: поліетилен (ПЕ), полістирол, акрилати, ацетобутират целюлози, полівінілхлорид, полівінілацетат й ін.

Тонкодисперсний порошкоподібний ПЕ, що використовувався для зменшення розміру пор, покращання погодостійкості й електричних властивостей, виявився речовиною, що сприяє зниженню усадки. Стандартними антиусадковими добавками вважають акрилові гомополімери, з якими звичайно порівнюють решту. Деякі добавки впливають на швидкість згущення, причому частіше збільшують її. А окремі, як, наприклад, модифікований полівінілацетат, викликають згущення незалежно від типу смоли.

10.1.8. Речовини, що збільшують ударну в'язкість

Більшість синтетичних каучуків збільшують ударну міцність і подовження при розриві формувальних композицій, знижуючи, однак, їхню міцність при вигині й твердість. Аналогічно діють і деякі термопластичні домішки, що вводять у композицію для зниження усадки. Одним з основних недоліків термореактивних армованих пластмас є їхня крихкість. Тому використання цих добавок, навіть при невеликому зменшенні крихкості, виявляється корисним у багатьох відносинах.

10.2. Складання рецептури. Вимоги до рецептури і компонентів

Складання рецептури – це технологічне завдання, метою якого є одержання композиції, що може бути досить легко перероблена у виріб з необхідним комплексом властивостей. Склад композиції повинен бути підібраний таким чином, щоб забезпечити міцність, твердість, ударну в'язкість, електроізоляційні властивості, корозійну стійкість, вогнестійкість і т.д., або будь-які комбінації цих властивостей матеріалу, але насамперед і найголовніше – його технологічність.

Термін «технологічність» узагальнює наявність у рецептури наступних якісних характеристик:

- здатність повністю заповнювати форми складної конфігурації, у тому числі з ребрами жорсткості й т.п.;
- відсутність розтріскування і утворювання спаїв;
- гладкість поверхні й легкість відокремлювання від ґрата;
- можливість завантажуватися у форму й вивантажуватися з неї, а також формуватися у заготовки механічними способами;
- здатність швидко тверднути, перероблятися литтям під тиском і литтєвим пресуванням; забезпечувати як однорідність виробів по всій масі, так й ідентичність всіх деталей даного типу.

Текучість композиції є функцією ступеня адсорбування смоли наповнювачем і армувальним матеріалом. Кожен сухий компонент має свою власну, характерну для даної смоли адсорбційну здатність, або впливає на динаміку висушування смоли. Наприклад, із двох стандартних наповнювачів каолін більш ніж у двоє перевершує карбонат кальцію по адсорбційній здатності. Зі збільшенням довжини волокон їхня здатність усмоктувати смолу знижується, а у підшліхтованій пряжі вона нижче, ніж у звичайного волокна. Чим сухіше композиція, тим менше її пластичність або текучість. Комбінування невеликих кількостей наповнювачів з високою адсорбційною здатністю, таких як каолін й азбест, з наповнювачем, що має низьку адсорбційну здатність, наприклад карбонатом кальцію або двоокисом кремнію, дозволяє вирішувати проблеми, пов'язані з регулюванням текучості й гомогенності.

Компаунд, що складається з термореактивного зв'язувального, наповненого волокнистим наповнювачем, називається **препрегом**. Залежно від виду армуючого волокнистого матеріалу розрізняють препреги на основі: тканин і паперів, матів з рубаного волокна, а також орієнтованих ниток, джгутів і стрічок. Відповідно до ГОСТ Р 50443-92, препрег – це готовий до переробки продукт попереднього просочення зв'язувальним зміцнювальних матеріалів тканної або нетканної структури.

Термореактивна формувальна композиція, армована волокном, що не потребує додаткового сушіння, загущення або інших технологічних операцій, і готова для переробки на литтєвому пресі, називається **преміксом**. Формування відбувається без утворення побічних продуктів при накладенні тиску, достатньому для необхідних текучості й ущільнення матеріалу. Для виготовлення преміксів найчастіше використовують поліефірні смоли, тому що вони характеризуються низькою в'язкістю розплаву і невеликою усадкою при твердненні. Відповідно до ГОСТ Р 50443-92, премікс – це готовий до переробки продукт попереднього змішання зв'язувального і рубаних зміцнювальних волокон, отримуваний у вигляді гомогенної маси.

На всі компоненти рецептур для виготовлення композиційних матеріалів накладаються певні вимоги.

Смоли. Масовий вміст смоли в композиції може мінятися від 18 % до 50 %, але найчастіше необхідне сполучення властивостей у матеріалі досягається при 30 % вмісту смоли й при використанні наповнювачів з дуже низьким поглинанням, наприклад карбонатів кальцію. Композиція, що добре формується, може бути отримана при малому вмісті смоли. Якщо необхідне застосування наповнювача, що має дуже високою абсорбційну здатність, як то азбест, то вміст смоли буде на верхньому припустимому рівні.

Наповнювачі. Вміст наповнювача в композиції обернено пропорційний кількості армуючого матеріалу, необхідного для одержання виробу із заданими механічними характеристиками. При складанні електроізоляційних або вогнестійких композицій діє протилежний принцип. Для забезпечення комплексу заданих властивостей спочатку вводиться необхідна кількість наповнювача, наприклад гідрату окису алюмінію, а потім – максимально можлива в цьому випадку кількість армуючого матеріалу. Вміст наповнювача – 15–52 %.

Армуючі матеріали. Масовий вміст скловолокна в СКМ може коливатися в межах від 5 % до 50 %. Введення волокна у кількостях менш ніж 5 % не сприяє поліпшенню конструкційних властивостей ПКМ, а при додаванні понад 75 % виникають труднощі при формуванні. Якщо вміст волокна не перевищує 20 %, то компози-

ції придатні до екструдувannya або пресування. При великому вмісті скловолкна утворюються пухкі пружні композиції, які погано ущільнюються.

При високому вмісті смоли композиції, навпаки, стають надмірно вологими і липкими. Композиції для ЛФМ звичайно містять близько 30 % рубаного скловолкна довжиною 25 мм. ЛФМ можна одержувати із вмістом армуючого матеріалу не менше 18 %. У той же час застосовуються композиції, що містять до 65 % короткого волокна або до 75 % безперервного, або суміші волокон обох типів. При введенні безперервного волокна застосовуються не тільки скляні, але й інші типи волокон: вуглецеве і арамідне.

Пігменти. Концентрація пігментів (до 5 %) може змінюватися в широких межах залежно від необхідної глибини забарвлення, і дуже важко вказати фактичний максимальний рівень, вище якого деякі пігменти починають поводитися як наповнювачі.

Внутрішнє антиадгезійне змащення. До цієї групи інгредієнтів відносяться стеарати алюмінію, кальцію і цинку, а також стеаринова кислота. Вони застосовуються в кількості від 1 % до 3 %. Надлишок цих речовин може призвести до погіршення властивостей, тому їхня кількість повинна бути мінімальною.

Отверджувачі. Концентрація каталізатора пропорційна кількості смоли й звичайно виражається в процентах відносно останньої. Середні значення концентрації отверджувачів стандартних поліефірних смол – від 0,2 до 0,8 %. Часто застосовують комбінації перекисів, з яких одна – «пускова», тобто вступає в реакцію при менших температурах.

Вміст реакційноздатних отверджувачів в композиції залежить від хімічної будови смоли і самого отверджувача.

Загусники. Вміст найрозповсюдженіших загусників – MgO і $Mg(OH)_2$ – становить 1–1,5 % і 3–5 % від маси смоли відповідно. MgO швидше згущує смоли, але з $Mg(OH)_2$ композиція залишається в прийнятному для формування стані протягом більшого часу.

Домішки, що знижують об'ємну усадку. Більшість домішок, що знижують об'ємну усадку (наприклад акрилові смоли, полістирол, полівінілацетат), застосовують у вигляді 30–40 %-го розчину в стиролі. Цей розчин додають у композицію в кількості 50 % від маси основної смоли. Низькомолекулярний дрібнодисперсний поліетилен звичайно вводиться безпосередньо в композицію в кількості 3–5 % від вмісту смоли.

10.3. Аналіз технологічних властивостей сировини

Компоненти для виробництва ПКМ як правило піддаються випробуванням з метою контролю якості сировини – зв'язувальних, отверджувачів й армуючих матеріалів. Допоміжні матеріали звичайно не піддаються випробуванням у зв'язку зі складністю їхнього аналізу.

10.3.1. В'язкість

В'язкість зв'язувальних може змінюватись в залежності від наступних факторів:

- зміни технологічного режиму під час синтезу;
- наявності домішок у складі;
- умов зберігання;
- зміни співвідношення вихідних компонентів.

Значення в'язкості особливо важливі при просоченні армувальних структур, при одержанні намотувальних виробів, при застосуванні техніки розплавного формування і для регулювання процесу тверднення. Для визначення в'язкості використовуються капілярні й ротаційні (типу циліндр у циліндрі) віскозиметри.

Будь-який процес переробки полімерів у вироби – це процес, пов'язаний з наданням форми й утворенням необхідної якості цих виробів. За невеликим винятком, для надання полімеру форми його переводять у в'язко-плинний або високоеластич-

ний стан. Тому необхідною умовою переробки є наявність певних температурних інтервалів фізичних станів (рис. 10.1).

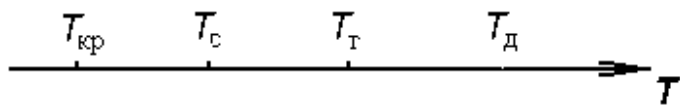


Рис. 10.1. Температурні інтервали фізичних станів полімеру: $T_{кр}$ – температура крихкості; T_c – температура склування; T_t – температура в'язкоплинності; T_d – температура деструкції

пілену $T_t = 170$ і $T_d = 300$, $\Delta T = 130$; для полівінілхлориду $T_t = 165$ і $T_d = 170$; $\Delta T = 5$; для поліаміду -66 $T_t = 220$ і $T_d = 260$, $\Delta T = 40$.

Величина температурного інтервалу $T_t - T_d$ обумовлює технологічність процесу переробки полімерів з розплаву. Полімери з вузьким температурним інтервалом в'язкоплинного стану в чистому виді практично не переробляються, тому що в цьому випадку досить складно підтримувати необхідний режим. Для переробки таких полімерів в них додають стабілізатори, які трохи підвищують T_d , і пластифікатори, які знижують T_t . Таким чином розширюється інтервал переробки. Вид і кількість стабілізаторів і пластифікаторів визначається природою полімеру, його надмолекулярною структурою й механізмом деструкції. Крім того, дуже важливе значення має в'язкість розплаву, її залежність від температури й тиску, що визначається будовою полімеру, його молекулярною масою й має нелінійний характер:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = K\dot{\gamma}^{n-1}, \quad (10.1)$$

де K – коефіцієнт консистенції розплаву полімеру; n – індекс плинності розплаву полімеру; $\dot{\gamma}$ – швидкість зсуву; τ – напруження зсуву. Для ньютонівських рідин $n = 1$ і $K = \eta$; для псевдопластичних – $n < 1$, для дилатантних – $n > 1$.

Енергія активації в'язкого плинності і в'язкість розплаву зв'язані залежністю:

Фізичні перетворення в полімерах відбуваються в інтервалі $T_c - T_d$, а хімічні – починаючи з T_d . Більшість методів виготовлення виробів базується на переробці полімерів у в'язкоплинному стані, тому температурним інтервалом переробки буде $T_t - T_d$. Наприклад ($^{\circ}\text{C}$), для поліетилену $T_t = 110$ і $T_d = 300$, $\Delta T = 190$; для поліпропілену $T_t = 170$ і $T_d = 300$, $\Delta T = 130$; для полівінілхлориду $T_t = 165$ і $T_d = 170$; $\Delta T = 5$; для поліаміду -66 $T_t = 220$ і $T_d = 260$, $\Delta T = 40$.

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right). \quad (10.2)$$

Температурна залежність в'язкості:

$$\eta = K \exp[-b(T - T_0)]. \quad (10.3)$$

Вирішуючи рівняння для двох температур за умови $\dot{\gamma} = const$, одержимо:

$$E = RT_1 T_2 \frac{\ln \frac{\eta_1}{\eta_2}}{T_1 - T_2}. \quad (10.4)$$

Звідси можна розрахувати, до якої температури T_2 необхідно нагріти розплав полімеру, щоб одержати в'язкість η_2 для забезпечення необхідної швидкості плинину при переробці.

Залежність в'язкості від тиску P при $\dot{\gamma} = const$ описується рівнянням:

$$\eta = \eta_0 \exp(\beta P), \quad (10.5)$$

де η_0 – в'язкість розплаву при атмосферному тиску; β – стала, залежна від природи полімеру й швидкості зсуву (для ПЕ – $1,2 \cdot 10^{-8}$ – $1,4 \cdot 10^{-8}$ Па⁻¹; для ПС – $3,2 \cdot 10^{-8}$ Па⁻¹).

Текучість – це здатність розплаву полімеру реалізувати в'язкий плин під дією зусилля, що спричиняє напруження зсуву. Текучість адекватна величині, зворотній в'язкості розплаву полімеру.

Експрес-методи визначення текучості засновані на визначенні показника плинності розплаву $ППР$ (г/10 хвилин) – для термопластів, і плинності за Рашигом (мм) – для реактопластів. Ці методи використовуються:

- для оцінки можливості переробки полімеру у в'язкоплинному стані;
- для розрахунку і конструювання устаткування й технологічного оснащення;
- при виборі методу й режиму переробки полімеру.

Для визначення технологічних параметрів текучість представляють у вигляді реологічної залежності:

$$\dot{\gamma} = \frac{\left(3n + \frac{1}{n}\right) ППР}{600 \rho \pi R^3}, \quad (10.6)$$

де R – радіус каналу, через який продавлюється полімер.

ППР має бути: для виготовлення труб і кабельних покриттів – від 0,3 до 1,2; для плівок, листів – від 1,0 до 4,0; для екструзії з роздувом – від 1,5 до 7,0; для ламінування – від 7 до 12 ; для лиття під тиском – від 0,8 до 20,0; для екструзії – від 0,3 до 12; для нанесення покриттів – 7. *ППР* залежить від молекулярної маси:

$$ППР = \exp\left(C - \frac{\bar{M}_n}{B}\right), \quad (10.7)$$

де \bar{M}_n – середньочислова молекулярна маса; C і B – постійні, які залежать від будови полімеру (C) і швидкості плинину (B).

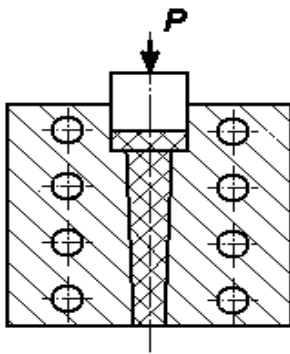


Рис. 10.2. Визначення текучості реактопластів за Рашигом

Метод визначення текучості реактопластів за Рашигом полягає у визначенні максимально можливого шляху протікання розплаву під дією зусилля P у конусоподібному капілярі, нагрітому до стандартизованої температури. Текучість визначається довжиною відпресованого стрижня (рис. 10.2). При визначенні текучості реактопластів за Рашигом, на відміну від *ППР*, відбувається тверднення матеріалу. Отримана величина ві-

дносна, тому що вона істотно залежить від реакційної здатності реактопласту. Якщо довжина відпресованого стрижня від 0 мм до 150 мм, то матеріал придатний для компресійного пресування, якщо від 90 мм до 180 мм – для литтєвого пресування.

10.3.2. Контроль швидкості й глибини тверднення реактопластів

У процесі одержання виробів такий контроль дозволяє регулювати їхню структуру і властивості, оптимізувати технологічні параметри. Для контролю швидкості і глибини тверднення зв'язувальних використовують різні методи:

- оцінку зміни в'язкості реакційної системи;
- визначення ступеня конверсії функціональних груп;

- визначення вмісту гель-фракції (або золь-фракції) екстракцією в розчиннику;
- визначення ступеня тверднення по щільності полімерної сітки й т.д.

Однак, реактопласти являють собою складні гетерогенні системи, у яких водночас із процесами тверднення протікають адсорбційні процеси на поверхні наповнювачів, дифузійні процеси та інші, що не дозволяють однозначно переносити інформацію про кінетику тверднення чистого зв'язувального на тверднення композиційного матеріалу. Тому найбільший інтерес для технологічного контролю тверднення реактопластів мають ті методи, які дозволяють оцінювати кінетику процесу в присутності наповнювачів і добавок-модифікаторів, а також моделювати умови, що виникають при виготовленні виробів. До таких методів належать:

- ротаційна віскозиметрія;
- оцінка деформаційної теплостійкості;
- диференційно-термічний аналіз.

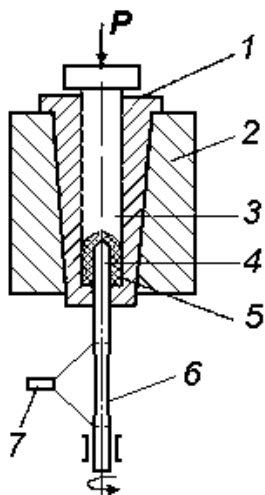


Рис. 10.3. Принципова схема ротаційного пластометра:

1 – матриця камери тверднення; 2 – корпус камери тверднення; 3 – пуансон; 4 – ротор; 5 – випробуваний зразок; 6 – торсіонний пристрій; 7 – датчик-вимірник

Принцип дії ротаційних віскозиметрів (ротаційних пластометрів) (рис. 10.3) ґрунтується на вимірюванні опору зсуву випробовуваного матеріалу, що перебуває в робочому зазорі між двома коаксіально розташованими циліндрами при постійних температурі, тиску й швидкості деформації (прилади ПВР -1; «Полімер» Р-1).

Для запобігання прослизання матеріалу на поверхнях, що оформлюють випробуваний зразок, нанесені рифлення. Ротор пов'язаний з торсіоном і приводиться в обертання електродвигуном. Визначення крутного моменту здійснюється по зміні кутових переміщень торсіона,

які реєструються датчиком При проведенні випробувань отримують кінетичну криву тверднення реактопласту в координатах крутний момент – час. Величина крутного моменту M_K характеризує опір зсуву, що розвивається у випробуваному зразку

при його деформуванні з постійною швидкістю. Після прогріву матеріал переходить у в'язкопластичний стан, при якому виконується співвідношення:

$$M_K = K\eta\omega, \quad (10.8)$$

де K – константа приладу, обумовлена геометричними розмірами вимірювальної прес-форми; η – ефективна в'язкість полімеру; ω – частота обертання.

Дотичні напруження зсуву розраховуються за значенням крутного моменту:

$$\tau = M_K C, \quad (10.9)$$

де C – константа, що залежить від геометричних розмірів прес-форми.

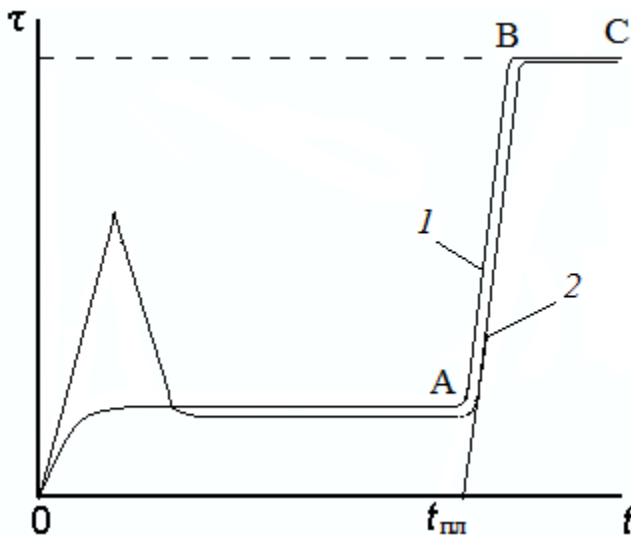


Рис. 10.4. Кінетичні криві тверднення реактопласту при швидкостях зсуву: 1 – $0,015 \text{ с}^{-1}$; 2 – $1,5 \text{ с}^{-1}$

Типові кінетичні криві в координатах напруження зсуву τ – час t наведені на рис. 10.4. Початкова ділянка OA відповідає стадії в'язкопластичного стану матеріалу й характеризується напруженням зсуву $\tau_{пл}$ й часом $t_{пл}$. На ділянці AB напруження зсуву швидко зростає, що відбиває утворення зшитої просторової структури полімерного зв'язувального. Третя стадія тверднення (ділянка BC) протікає з малою швидкістю. Значення напруження зсуву, досягнуте до

початку цієї стадії, можна прийняти за максимальне (τ_{max}), хоча процес тверднення не можна вважати закінченим.

Кінетичні криві для напруження зсуву при $t \geq t_{пл}$ описуються наступним рівнянням:

$$\tau = \tau_{max} \{1 - \exp[-k(t - t_{пл})]\}, \quad (10.10)$$

де τ_{max} – максимальне значення напруги зсуву; k – константа швидкості процесу; $t_{пл}$ – термін в'язкопластичного стану.

Константа швидкості k може бути обчислена як:

$$k = \left(\frac{1}{\tau} - t_{пл} \right) \ln \frac{\tau_{max}}{\tau_{max} - \tau}. \quad (10.11)$$

У випадку, якщо процес тверднення носить сталий характер, то значення k може бути визначене за трьома значеннями τ на ділянці тверднення (АВ на рис. 10.4):

$$k = \left(\frac{2}{t_3 - t_1} \right) \ln \frac{\tau_2 - \tau_1}{\tau_3 - \tau_2}, \quad (10.12)$$

де τ_1, τ_2 і τ_3 – значення напруження зсуву в моменти часу t_1, t_2 і t_3 (причому t_1 відповідає початку підйому кривої тверднення; $t_2 = (t_1 + t_3)/2$; при t_3 напруження зсуву наближається до τ_{max}).

З ростом температури константа швидкості процесу збільшується і для її практичних розрахунків можна використовувати вираз:

$$k = k_c \exp[-\beta(T_{ст} - T)], \quad (10.13)$$

де k_c – константа швидкості тверднення при температурі стандартного випробування $T_{ст}$; β – температурний коефіцієнт; T – температура.

Пластометричні випробування дозволяють визначити температурно-часові режими виготовлення виробів. Якщо визначено час тверднення по пластометру $t_{ст}$ при температурі стандартних випробувань $T_{ст}$, то час тверднення $t_{ТВ}$ при T можна розрахувати за формулою:

$$t_{ТВ} = v(t_{ст} - t'_н) \exp[\gamma(T_{ст} - T)], \quad (10.14)$$

де $t'_н$ – час прогріву матеріалу в пластометрі до температури T ; v – температурний коефіцієнт, що має значення: для фенопластів – 0,85, для амінопласті – 0,9; γ – коефіцієнт; $T_{ст}$ для фенопластів – 170 °С, для амінопластів – 150 °С. Значення коефіцієнтів рівнянь приводяться в описах приладів.

10.4. Технологічні властивості наповнених полімерів

Методи переробки дисперсно-наповнених пластмас засновані на їхній здатності до плинущу й деформування.

В'язкість розведених суспензій ($\varphi_n < 6\%$ об.) з твердими частинками приблизно описується рівнянням Ейнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + k_c\varphi_n), \quad (10.15)$$

де η_0 – в'язкість полімеру; k_c – коефіцієнт форми частинок.

При концентраціях до 15 % об. використовується рівняння Смолвуда–Гута:

$$\eta = \eta_0(1 + k_c\varphi_n + \beta\varphi_n^2), \quad (10.16)$$

де β – коефіцієнт, що враховує взаємодії частинок і дорівнює 14,7.

Для середніх концентрацій ($\varphi_n \leq 30\%$ об.) в'язкість наповнених полімерів розраховується по рівнянню Муні:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{k_c\varphi_n}{1 - \frac{\varphi_n}{\varphi_{\max}}}, \quad (10.17)$$

де φ_{\max} – максимальна частка наповнювача при щільному впакуванні частинок.

Якщо вміст наповнювача перевищує 30 % об., то пропонуються наступні залежності:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(\frac{1 - \varphi_{\max}}{\varphi_{\max}} \right)^{-2,5}; \quad (10.18)$$

через вільний об'єм наповнювача φ_f в дисперсній системі:

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)^{-m} = k(\varphi_{\max} - \varphi_n) = k\varphi_f; \quad (10.19)$$

через параметр Q :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = Q^{-m}, \quad (10.20)$$

де Q – вільна частка полімеру, витрачена на розсунення частинок наповнювача; m – коефіцієнт (для кулеподібних частинок – 2,5).

У високонаповнених полімерах спостерігається наявність границі плинності $\tau_{пл}$. При напруженні нижче $\tau_{пл}$ такі системи не мають плинності, а при напруженні вище $\tau_{пл}$ плин системи описується рівнянням:

$$\tau^{0,5} = \tau_{пл}^{0,5} + k_i\dot{\gamma}^{0,5}, \quad (10.21)$$

де τ – напруження зсуву; k_i – константа.

Наповнені полімери характеризуються більш низьким значенням *ППР* і їх переробляють при температурі на 20–30 °С вище, ніж вихідні полімери, а також при більших тисках. Для зниження в'язкості наповнених полімерів у їхній склад вводять змащення і пластифікатори. У якості твердих змащень використовують тверді наповнювачі пластинчастої структури: графіт, дисульфід молібдену, нітрит бору і диселеніди металів у кількостях не більш 3 % мас.

Збільшення довжини волокна, ріст k_c і зниження φ_{\max} приводять до росту в'язкості, а композиції, що містять волокна довжиною більш 10 мм, переробляють практично тільки методом пресування.

Полімери, армовані безперервними волокнами, тканинами, папером і т.д., не мають текучості, і форма виробу надається шляхом деформування.

Тверді частинки наповнювача знижують технологічну усадку при охолодженні полімерів з розплаву, коливання усадки й підвищують розмірну точність виробів. Теплопровідні наповнювачі (метали, кераміка) підвищують теплопровідність полімерів і сприяють швидкому охолодженню і нагріванню.

10.5. Технологічні стадії готування полімерних композиційних матеріалів

10.5.1. Підготовка компонентів композиційних матеріалів до змішування

До підготовчих операцій у першу чергу належать: здрібнювання, просівання, усереднення партій, сушіння (зволоження), розчинення, таблетування, гранулювання.

Здрібнювання. При виготовленні виробів із пластмас використовується дрібнодисперсна сировина у вигляді гранул розміром 1,5–5 мм або технологічного порошку з розміром частинок 0,5–2 мм. У вигляді гранул переробляються практично всі термопласти, а у вигляді порошку – прес-порошки з реактопластів. Здрібнювання використовується й при переробці вторинних полімерних матеріалів (вторинний матеріал може додаватися до вихідного полімеру в кількості від 5 % до 30 %). На цей час розпочатий випуск гранульованих реактопластів.

Іноді виникає необхідність здрібнювання не полімерних компонентів (наповнювачів, барвників, стабілізаторів й т.п.). Ефективність здрібнювання полімерів залежить від співвідношення їхньої пластичності й крихкості: пластичні подрібнюють шляхом зрізу, а крихкі – шляхом удару (ножові, роторні, молоткові дробарки). Для більш тонкого розмелу застосовують струминні і колоїдні млини.

Просівання. Ця операція є однією з найважливіших при підготовці сировини до змішування, її призначення – очищення матеріалу від сторонніх включень. Крім того, просівання використовується для відбору фракцій полімеру, наповнювача або зв'язувального з необхідним гранулометричним складом. Просіяний матеріал характеризується коефіцієнтом однорідності:

$$K_0 = \sqrt{\sum n_i / \sum (n_i V^2)}, \quad (10.22)$$

де $\sum n_i$ – сума всіх частинок в одиниці об'єму; V – різниця між розміром частинок d_i і середнім розміром частинок B усього спектра:

$$V = d_i - B = \sum n_i d_i / \sum n_i. \quad (10.23)$$

Усереднення (укрупнення) партій. Полімерні матеріали, особливо прес-порошки, можуть поставлятися на завод дрібними (відносно маси виробів) партіями. Наприклад, прес-порошки фенопластів випускаються партіями по 0,5–2,0 тонни. Для забезпечення умов переробки без переналадження устаткування й оснащення, а також без зміни режимів, дрібні партії усереднюються – змішуються в змішувачах барабанного типу. Після змішування укрупнена партія аналізується й для неї встановлюються режими переробки.

Сушіння (зволоження). Зволоження використовується для прес-порошків і спрямоване на зниження в'язкості розплаву полімеру. Прес-матеріал, що містить менше 1,5 % вологи, відрізняється високою в'язкістю й, отже, низькою плинністю, внаслідок чого можливий брак – недопресовка. Тому сировину зволожують водою або витримують у парових камерах, після чого перевіряють вміст вологи.

Порошкоподібні наповнювачі: барвники, концентрати, гранульовані або порошкоподібні полімери, надходять на виробництво в упакованому вигляді, що захи-

щає від зволоження. Технологічний процес повинен бути організований так, щоб матеріали після розтарювання і транспортування зі складу до устаткування не встигали поглинути зайву кількість вологи.

На практиці сушіння здійснюють у тих випадках, коли наявність вологи помітно погіршує властивості виробів. При підвищеній вологості в цеху застосовують підігрів безпосередньо в завантажувальному бункері для усунення конденсованої й адсорбованої вологи, а також для інтенсифікації процесу переробки. Сушіння ведуть при максимально можливій температурі, при якій не повинно відбуватися злипання гранул або частинок порошку.

Сушіння термопластів ведеться до вмісту вологи у соті частки відсотка. Припустимий вміст вологи в порошках реактопластів може досягати 2,5–3,5 %. Реактопласти досушуються в процесі попереднього підігріву й таблетування. Надлишкова волога приводить до збільшення пористості, появи міхурів, зниження термостійкості (особливо ПК, ПЕТФ), погіршення фізико-механічних властивостей. Найбільш гігроскопічні термопласти – поліаміди.

Розчинення. Для виготовлення плівок, клеїв, лаків, покриттів, а також, іноді, армованих пластиків, застосовуються розчини полімерів або олігомерів. При розчиненні вирішуються два основні завдання:

- підбір розчинника, виходячи з хімічної будови, фазових властивостей і термодинамічних умов;
- прогнозування властивостей розчину й виробів з нього.

Вибір розчинника здійснюють за подобою хімічної будови й полярності з полімером, що можна визначити з урахуванням термодинамічних закономірностей розчинів полімерів. Для цього використовують ізобарно-ізотермічний потенціал ΔG :

$$\Delta G = RT \ln(P/P_0), \quad (10.24)$$

де P_0 і P – парціальні тиски пари відповідно над чистим розчинником і над розчином. Мимовільне розчинення має місце за умови $\Delta G \leq 0$, тобто $P/P_0 < 1$. При $\Delta G = 0$ ($P/P_0 = 1$) спостерігається необмежене набрякання – полімер може примусово перей-

ти в розчин при підвищенні температури або інтенсивному механічному диспергуванні. Якщо $\Delta G > 0$ ($P_0 / P_0^0 > 1$) $\Delta G > 0$ ($P / P_0 > 1$), розчин не утворюється.

Якість виробу, отриманого з розчину, залежить від багатьох факторів, основними з яких є:

- фізико-хімічна взаємодія між розчинником і полімером, що у більшому або меншому ступені впливає на конформацію макромолекул, а отже, і на надмолекулярну структуру полімеру у виробі;

- питома теплота випаровування розчинника;

- швидкість випаровування, що впливає на фізико-механічні властивості плівки: висока швидкість ускладнює технологічний процес і сушіння, оскільки утворюється захисна поверхнева кірка.

10.5.2. Змішання компонентів полімерних композицій

Змішанням називається процес, що зменшує композиційну неоднорідність полімерних матеріалів, оскільки механічні, фізичні й хімічні властивості, а також зовнішній вигляд виробів істотно залежать від їхньої композиційної однорідності. При готуванні сумішей звичайно розрізняють два основних процеси змішання і диспергування, які практично здійснюються майже одночасно. Для характеристики змішання вводять поняття однорідності суміші.

Простим змішанням називається процес, в результаті якого збільшується рівномірність розподілу частинок у суміші без зменшення їхнього вихідного розміру. У процесі простого змішання ентропія суміші збільшується й досягає максимуму при встановленні статистичного безпорядку в розташуванні частинок. На практиці визначають, однак, не ентропію суміші, а ті імовірнісні критерії, які можна безпосередньо виміряти, наприклад дисперсію (варіацію) концентрації того або іншого компонента по об'єму суміші.

Змішання з диспергуванням називають процес, у результаті якого відбувається зменшення розмірів частинок до граничних і збільшення поверхні поділу фаз, а також зростання однорідності складу системи.

Для визначення однорідності суміші використовують коефіцієнт неоднорідності:

$$K_H = \left(\frac{100}{C_0}\right) \sqrt{\sum_{i=1}^n (C_i - C_0)^2 / (n - 1)}, \quad (10.25)$$

де C_0 – концентрація диспергованої речовини в полімерній фазі при ідеальному змішанні; C_i – концентрація в i -й пробі змішаної фази; n – кількість відібраних проб.

Одержання наповнених композицій безперервним змішанням. Для одержання наповнених термопластів найбільш поширеним є метод введення наповнювача в розплав полімеру безпосередньо в екструдері. Скловолокно в екструдер можна вводити у вигляді ровінгу або різаного штапельного волокна. При цьому у двочерв'ячних машинах досягається краща гомогенізація суміші. З метою зменшення зношування шнеків і циліндра екструдера волокно вводять у зону розплаву, у якій воно відразу обволікається розплавленим полімером.

На рис. 10.5 наведена технологічна схема установки для введення в розплав полімеру різаного скловолокна. У зону завантаження екструдера 1 стрічковим дозатором 2 з бункера завантажуються гранули термопластичного полімеру, що пластикується в екструдері. Різане волокно довжиною 6–8 мм із бункера дозатором 3 і вертикальним шнеком, встановленим у завантажувальному бункері, завантажуються в зону гомогенізації, в якій воно просочується розплавом. Середня довжина волокна в отримуваному грануляті від 0,1 мм до 1,0 мм.

Екструдер має одну або дві зони дегазації летких компонентів. Після дегазації гомогенна суміш надходить у гранулятор 5. Гранули відокремлюються від води у водовіддільнику 7 і на віброситі 8, і потім надходять у сушарку з киплячим шаром 9, після чого пневмотранспортом вони подаються в цех на впакування.

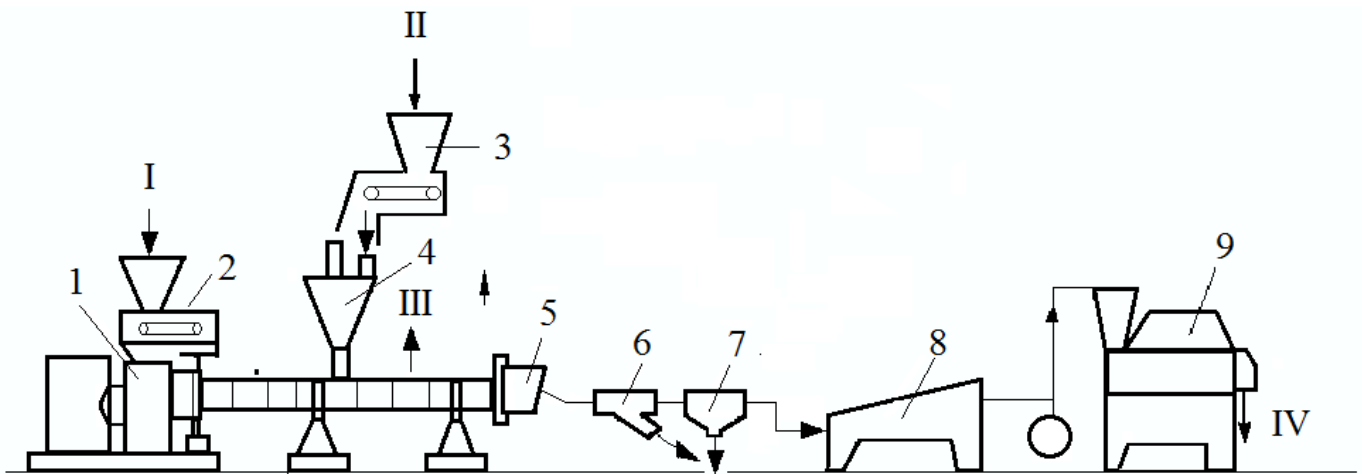


Рис. 10.5. Схема одержання наповнених термопластів: I – термопласт із добавками; II – різане волокно; III – легкі компоненти; IV – наповнений термопласт; 1 – екструдер; 2 – стрічковий ваговий дозатор; 3 – дозатор волокна; 4 – бункер; 5 – гранулятор; 6 – заслінка; 7 – водовіддільник; 8 – вібросито; 9 – сушарка

На рис. 10.6 показана технологічна схема установки для одержання термопластів, армованих скловолокном шляхом введення у двочерв'ячний екструдер ровінгу з подальшою стренговою грануляцією.

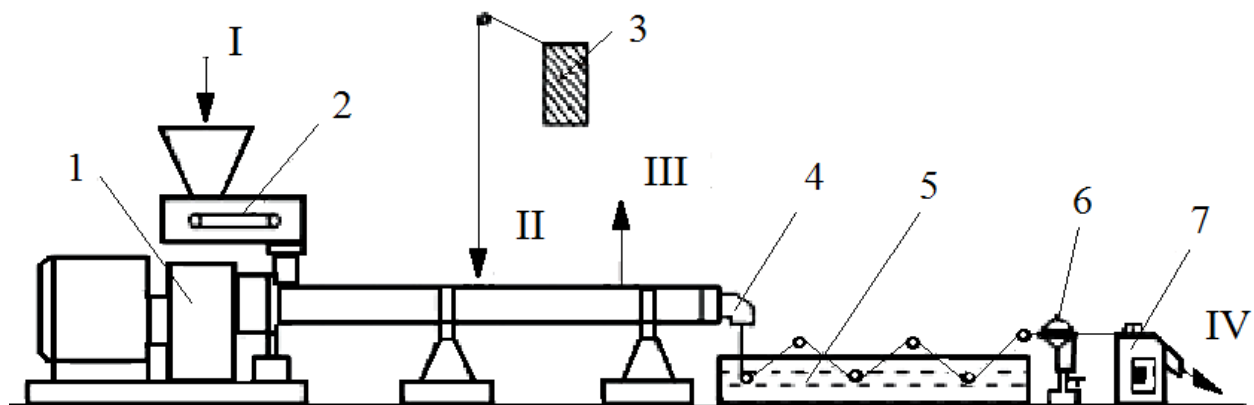


Рис. 10.6. Схема установки для одержання термопластів, армованих скловолокном: I – термопласт із добавками; II – скловолокно; III – легкі компоненти; IV – наповнений термопласт; 1 – екструдер; 2 – стрічковий дозатор; 3 – бобіни для ровінгу; 4 – голівка; 5 – охолоджувальна ванна; 6 – обдувочний пристрій; 7 – гранулятор стренговий

Ровінг змотується з бобін, установлених над екструдером. Нитки ровінгу вручну заправляють через дегазаційний патрубок шнека, а потім бобіни розмотуються за рахунок натягу ниток. Ровінг уводять у розплав у зону гомогенізації. Здрібнювання волокна в екструдері здійснюється лівозахідними елементами шнеків. Після дегазації суміш гранулюється. Стренги охолоджуються у водяній ванні й ріжуться фрезою на гранули розміром 2×2 мм. Вологі гранули сушать у киплячому шарі гарячим повітрям до залишкової вологості 0,5 % (мас) і направляють на упакування. Довжина волокна в отриманих таким методом гранулах відповідає довжині гранул.

З метою зниження вартості термопластів і поліпшення фізико-механічних властивостей їх наповнюють крейдою, каоліном, тальком та іншими мінеральними наповнювачами. Вміст наповнювача може становити до 60 % від маси полімеру. Наповнення здійснюється у двочерв'ячних екструдерах. Суміш термопластів з наповнювачем і різними добавками (стабілізаторами, барвниками й т.д.) одержують попередньо у швидкісному змішувачі, або готують безпосередньо в завантажувальному бункері екструдера, оснащеному перемішувальним пристроєм. Суміш дозується в екструдер вертикальним шнеком-живильником. Наповнювачі, що мають абразивну дію, уводять в екструдер безпосередньо в пластикований розплав полімеру (як і рубане скловолокно).

Технологічна схема установки для одержання гранул поліпропілену, наповненого крейдою, каоліном або тальком від 20 % до 60 % мас. показана на рис. 10.7. Попереднє змішання поліпропілену з наповнювачем й іншими компонентами відбувається у швидкісному змішувачі безперервної дії 1. Отримана суміш надходить у бункер черв'ячного дозатора 2, що подає її в завантажувальний бункер екструдера, обладнаний вертикальним шнеком-живильником 3, за допомогою якого суміш подається в екструдер. В екструдері відбувається додаткове перемішування суміші, диспергування наповнювачів і пластикація полімерної матриці. У процесі змішання з матеріалу виділяються леткі компоненти, які видаляються через дегазаційний патрубок. На виході з екструдера наповнений розплав гранулюється в грануляторі 5. Гра-

нули відокремлюються від води у водовіддільнику 7, і потім сушаться гарячим повітрям у сушарці 8.

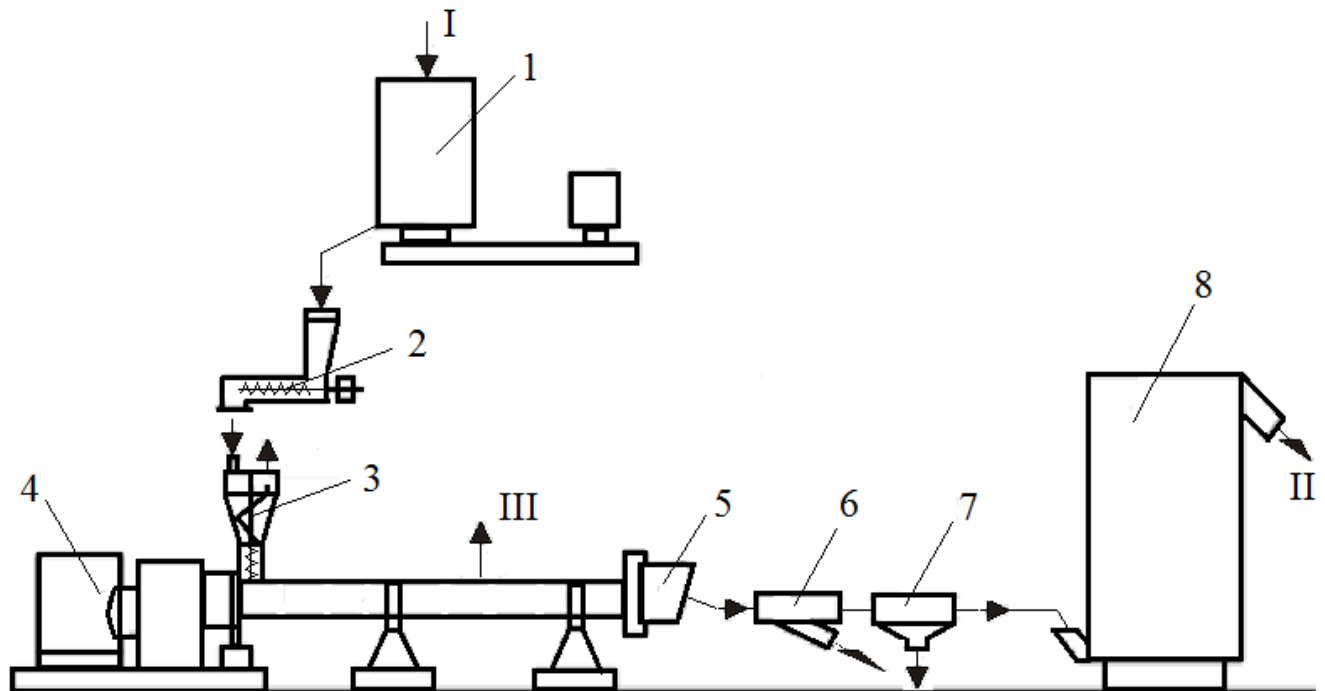


Рис. 10.7. Схема установки для одержання гранул наповненого поліпропілену:

I – завантаження поліпропілену, наповнювачів і присадок; II – вихід готових гранул на упакування; III – вихід летких; 1 – швидкісний змішувач; 2 – дозуючий шнек; 3 – шнек-живильник; 4 – екструдер; 5 – гранулятор; 6 – напрямна заслінка; 7 – водовіддільник; 8 – сушарка

Технологічна схема безперервного процесу одержання склонаповнених композицій на основі реактопластів показана на рис. 10.8. При безперервному змішуванні в змішувачі зі зведеним потоком сухі компоненти подаються стрічковими ваговими дозаторами, волокнистий армуючий матеріал – рубальною машиною з регульованою продуктивністю, а рідини – дозуючими насосами.

Очевидно, що така установка повинна бути забезпечена спеціальною системою керування для точного регулювання подачі всіх речовин, і не може використовуватися при частих змінах продуктивності або співвідношення компонентів. Практично не існує дійсно безперервних процесів, у яких всі вихідні компоненти подавалися б розді-

льно. Каталізатори, антиадгезійні змащення, загусники й пігменти звичайно вводять попередньо в той або інший з основних компонентів у змішувачах періодичної дії.

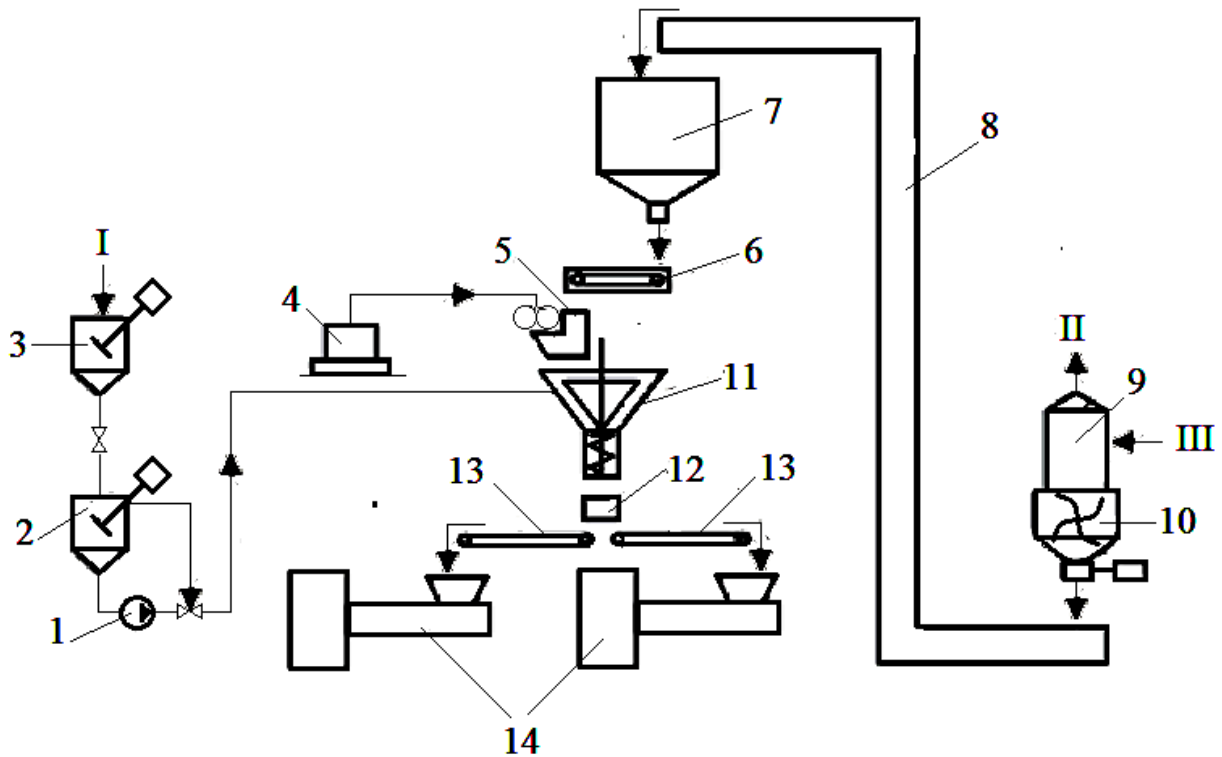


Рис. 10.8. **Схема безперервного процесу змішання:** I – завантаження поліефірної смоли, каталізатора й пігменту; II – повітря з пилом на очищення; III – завантаження наповнювачів; 1 – насос для подачі смоли; 2 – ємність для завантаження смоли; 3 – ємність для змішання смоли з добавками; 4 – бобінотримачі; 5 – машина для рубання скловолокна; 6 – живильник-дозатор; 7 – бункер для наповнювача; 8 – ковшовий елеватор; 9 – пиловловлювач; 10 – змішувач порошкоподібних матеріалів зі стрічковою гвинтовою лопатою; 11 – змішувач композиції; 12 – двосторонній дільник; 13 – стрічкові транспортери; 14 – литтєві машини

Безперервний процес одержання ЛФМ. Такий процес звичайно складається із двох стадій:

- одержання пастоподібної суміші смоли з добавками для виробництва ЛФМ;
- суміщення пастоподібної композиції з волокном.

Схема технологічного процесу безперервного змішання пастоподібної суміші, аналогічна зображеній на рис. 10.9 і заснована на використанні вагових дозаторів для сухих компонентів і дозуючих насосів для рідин. У цьому процесі застосовують-

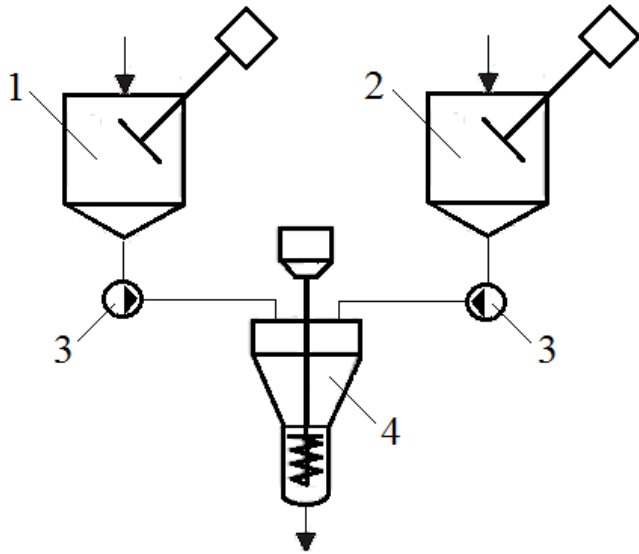


Рис. 10.9. **Схема періодично-безперервного змішання композицій для ЛФМ:** 1 – загусник і добавка для зниження усадки; 2 – смола, наповнювач, каталізатор й антиадгезійне змащення; 3 – дозуючі насоси; 4 – змішувач

вмістом скловолокнистого наповнювача; листових формувальних композицій з діагональним переплетенням волокон.

Машини для виготовлення стандартних ЛФМ мають багато модифікацій, принцип дії яких однаковий. Дві поліетиленових стрічки безперервно покриваються пастою смоли, а армуюче волокно безупинно рубається й осідає на одній з покритих пастою плівок (рис. 10.10). Плівки пропускаються разом через ряд валків таким чином, щоб рубане волокно опинилося між ними й просочилося пастоподібною смолою. Одержуваний матеріал намотується на приймальний валок 1.

ся дві змішувальні ємності, в одну з яких завантажують суміш загусника з компонентом композиції, що не густіє, наприклад з розчином добавки для зниження усадки. В іншу ємність подають основну смолу й відповідну кількість основних інгредієнтів. Після перемішування в змішувачі 4 матеріал через статичний змішувач надходить у заданому співвідношенні в дозуючий вузол машини для одержання ЛФМ. Для безперервної роботи цієї машини застосовують два комплекти ємностей 1 й 2.

У цей час застосовуються три основних різновиди машин для одержання ЛФМ: стандартних; з підвищеним

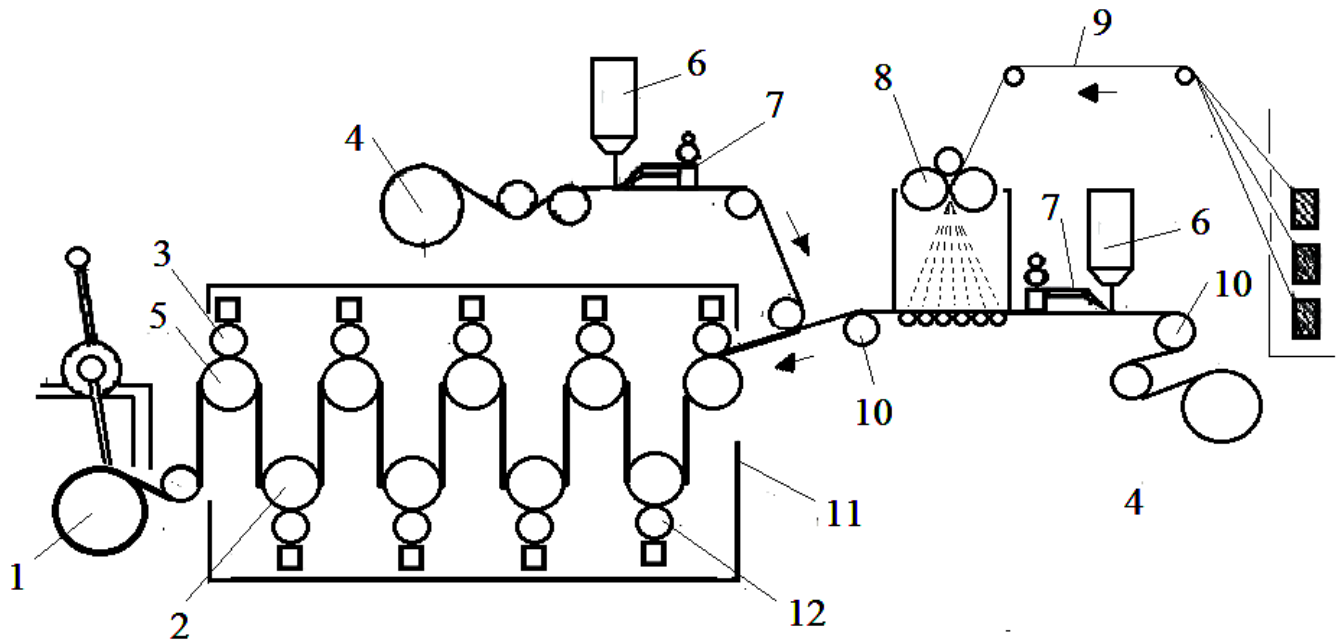


Рис. 10.10. **Схема машини для одержання ЛФМ:** 1 – намотувальний вузол; 2, 5, 10 – розширювальні валки; 3, 12 – натискувальні валки; 4 – рулони плівки з ПЕ; 6 – подача композиції; 7 – ракля і прилад для вимірювання товщини; 8 – ножі рубальної установки; 9 – ровінг скловолокна; 11 – блок валків

Машини для виготовлення ЛФМ с підвищеним вмістом скловолокна (рис. 10.11). Пастоподібна смола перебуває між двома обертовими назустріч один одному просочувальними валками 3. Скловолокно 4 рубається, попадає безпосередньо в пасту й перемішується з нею під дією валків. Отримана композиція проходить між валками, наноситься на поверхню поліетиленової плівки 1, одночасно покривається другою плівкою 8 й пропускається крізь стрічково-роликовий конвеєр, де товщина матеріалу регулюється зміною положення роликів і швидкості стрічки. На цих машинах можна одержувати листи товщиною до 51 мм і змінювати продуктивність. З іншого боку, на них не можна збільшити міцність матеріалу ні підвищенням вмісту волокна, ні введенням орієнтованого волокна.

Перед переробкою у виробі ЛФМ підлягають дозріванню. Дозрівання – це витримка після компаундування, протягом якого матеріал переходить у придатний для формування, не липкий і зручний у поводженні стан. Тривалість дозрівання зале-

жить від типу і кількості використовуваного загусника що, у свою чергу, визначається умовами змішання і періодом, протягом якого композиція повинна залишатися у здатному до формування стані. Цей період може змінюватися від 24 годин до 7 діб.

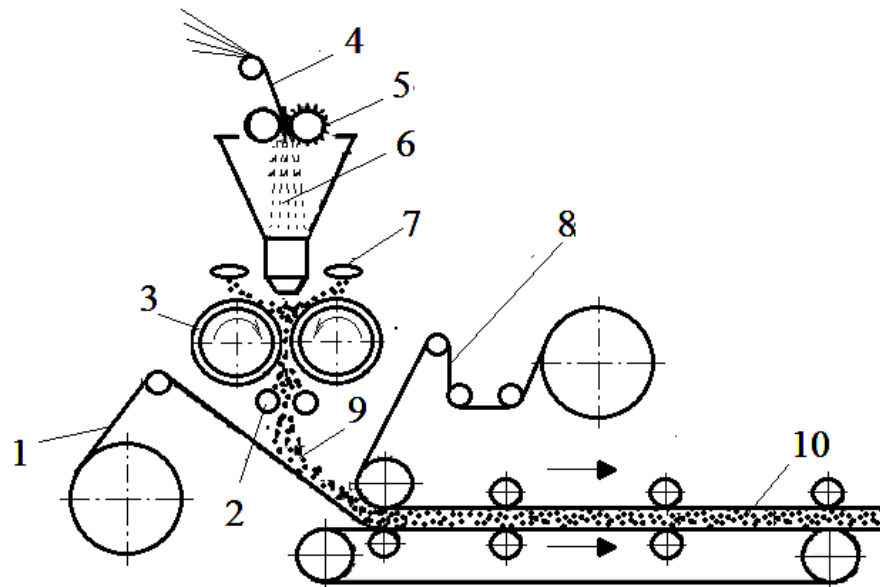


Рис. 10.11. Схема машини для одержання композицій з підвищеним вмістом скловолокна: 1, 8 – поліетиленова плівка; 2 – протиральні валки; 3 – просочувальні валки; 4 – скловолокна; 5 – різальна машина; 6 – рубане скловолокно; 7 – подача композиції смоли; 9 – композиція смоли й скловолокна; 10 – готова композиція з підвищеним вмістом скловолокна

Періодичний процес одержання ВКМ і пастоподібної суміші смоли для виробництва ЛФМ. ВКМ загального призначення складається з наступних операцій:

- завантаження у однолопатевий змішувач смоли, отверджувача, антиадгезійного змащення й барвника з подальшим перемішуванням 10 хв.;
- додавання 50 % наповнювача й перемішування 5 хв.;
- перенесення замісу у змішувач з дволопатевою мішалкою;
- додавання решти наповнювача і перемішування 10 хв.;
- введення армуючого матеріалу і перемішування 5 хв.;
- перенесення композиції в герметичний контейнер для запобігання втрати мономера;
- витримка 4 години при 25 °С (дозрівання композиції).

Якщо утворена композиція є густою, то готову суміш потрібно переробляти екструзією або каландруванням відразу ж після вивантаження зі змішувача. У протилежному випадку необхідна для формування в'язкості буде досягнута поза формуючим інструментом.

Перша стадія періодичного процесу одержання пастоподібної суміші смоли з добавками для виробництва ЛФМ практично така ж, як і при одержанні ВКП, з тією різницею, що в ЛФМ завжди вводять загусник. При використанні швидкодіючого загусника порція переміщуваного матеріалу повинна бути розрахована на не більш ніж 1 годину роботи формувальної машини (до 900 кг пасти). Періодичний процес одержання пасти із смоли і наповнювача для композицій ЛФМ складається, як правило, з наступних операцій:

- завантаження в однолопатевий змішувач смоли, каталізатора, антиадгезійного змащення, пігменту і добавок, що знижують об'ємну усадку й шорсткість поверхні, і перемішування композиції не менш 10 хв.;
- введення наповнювачів і перемішування 15–20 хв.;
- додавання загусника і перемішування 5 хв.;
- перенесення отриманої пасти в дозуючий вузол машини для одержання ЛФМ.

11. Технологія одержання виробів із полімерних композиційних матеріалів

11.1. Технологія одержання виробів з термопластичних композицій

11.1.1. Екструзія

Екструзія – метод формування виробів або напівфабрикатів необмеженої довжини продавлюванням розплаву полімеру через формуючу голівку з каналами необхідного профілю. Машини, використовувані для реалізації цього методу, називаються екструдери (черв'ячні, дискові, комбіновані).

Більшість термопластів і композицій на їхній основі можуть перероблятися екструзією. Для цього достатньо, щоб час перебування розплаву в екструдері при даній температурі був меншим, ніж час термостабільності полімеру за тієї ж температури. Найширше застосовується екструзія великотоннажних полімерів: поліолефінів, полікарбонатів, поліамідів, ПВХ, ПЕТФ, а також їхніх сумішей з неорганічними й органічними наповнювачами, та складних композицій на їхній основі. Технологічність полімеру визначає основні технологічні параметри екструзії, а також вид одержуваного виробу. Найпоширенішими виробами, одержуваними методом екструзії, є плівки, листи, труби, профілі різного перерізу й конфігурацій, сітки, а також дискретні вироби, що виготовляють екструзією розплаву з наступним роздувом у формі.

З малов'язких розплавів неможливо сформувати безперервну екструзійну заготовку. При занадто високій в'язкості розплаву одержувати вироби методом екструзії важко через великий опір плинину розплаву, виникнення нестійкого режиму руху потоку. Підвищення температури переробки може привести до термодеструкції розплаву, а збільшення тиску або потужності приводу при нижчих температурах – до механодеструкції. Тобто для екструзії розплавів повинні застосовуватися полімери з досить вузьким інтервалом коливання в'язкості.

Екструдат, що виходить з голівки, повинен мати формостійкість. Вона залежить від температури й молекулярної маси полімеру. Вимоги до формостійкості залежать від деформації розплаву у вільному стані або в калібрувальній пристрої. Тому для різних видів виробів рекомендується переробляти розплави з відповідними *ППР*.

11.1.2. Лиття під тиском

При введенні скловолокон у термопласти зростає в'язкість розплаву й змінюються характеристики текучості в процесі формування виробу. В'язкість збільшується зі збільшенням вмісту й довжини скловолокна. В умовах плинину розплавів у машинах для лиття під тиском волокна мають тенденцію до самоорієнтування в матеріалі. Можливі випадки роз'єднання волокна й зв'язувального. Усадка наповнених

пластиків нижча за усадку вихідних зв'язувальних, тому орієнтація частинок наповнювача може привести до анізотропії усадки. Для виробництва полімерів зі склонаповнених термопластів литтєві машини повинні відповідати наступним вимогам:

- тиску у матеріальному циліндрі – до 170 МПа;
- наявності оперативного контролю витрати і температури;
- можливості регулювання тиску розплаву в межах 70–140 МПа;
- наявності не менш трьох зон нагріву у матеріальному циліндрі й незалежного нагріву сопла;
- мати коротке самозамикальне сопло із прямим і, наскільки то можливо, великий діаметр отвору.

Литтєві форми для одержання виробів зі склонаповнених термопластів повинні задовольняти наступним вимогам:

- центральний ливниковий канал повинен бути конічним, добре полірованим і коротким;
- розвідні канали повинні мати великий круглий або трапецієподібний переріз, бути короткими й добре відполірованими;
- літники повинні бути збалансовані, щоб уникнути перекосів. Звичайно вони розташовуються в центральній частині потоку. Розміри літника визначаються видом вихідної сировини. Вони повинні бути більші, ніж для вихідного полімеру;
- для більш швидкого заповнення форми необхідно мати газовідвідний канал з отвором більшим, ніж при литті вихідного термопласта;
- для легкості вилучення відливки необхідно передбачати більші технологічні ухили;
- необхідно точне регулювання температури знаків і оформлювальних поверхонь.

Технологія переробки наповнених термопластів вимагає більш високих тисків впорскування і температури, ніж при литті під тиском вихідних термопластів. У ряді випадків тиск повинен бути підвищений на 75 %. Однак з підвищенням тиску зменшується доза впорскування матеріалу, що знижує продуктивність таких машин. Зменшен-

ня дози до 50–75 % від вихідної є звичайним явищем. Значення температур технологічних процесів переробки наповнених і вихідних термопластів наведені в табл. 11.1.

Таблиця 11.1

Температура переробки наповнених і вихідних термопластів

Вихідний термопластичний полімер	Температура переробки, °С	
	вихідного полімеру	склонаповненого полімеру
АБС	200–260	260–280
Поліацеталь	175–200	200–230
Поліамід 66	250–290	260–305
Поліамід 6	215–260	215–280
Поліамід 612	230–290	280–305
Поліамід 12	175–180	175–180
Поліфеніленоксид	275–305	300–325
Полікарбонат	260–375	280–345
Поліетилен ВП	215–230	230–250
Поліпропілен	175–230	240–260
Полістирол	200–235	240–280

Впорскування розплаву з максимальною для машин швидкістю забезпечує швидке заповнення литтєвої форми, запобігає утворенню зварних швів, зменшує тенденцію переважної орієнтації волокон і поліпшує поверхню виробу. Висока швидкість обертання гвинта й високий тиск у впускному каналі дозволяють зберегти гомогенність набраної порції без такого навантаження на компаунд, яке може спричинити руйнування волокон.

Звичайною практикою є добавка в бункер литтєвих машин вторинної сировини (відходів виробництва), що не повинно призводити до зміни вмісту компонентів і

погіршенню властивостей виробів. Як правило, кількість відходів, що додають, не повинна перевищувати 25 % мас. Однак для поліамідів, армованих довгими скляними волокнами, це правило неприйнятно.

11.1.3. Формування твердих термопластів

Метод формування твердих термопластів (наприклад ПММА) полягає в тому, що листовий матеріал нагрівається до розм'якшення (рис. 11.1). Потім лист формується під вакуумом або під тиском, або під вакуумом з попередньою механічною витяжкою, після чого охолоджується й твердішає. Отримані заготовки поміщають у спеціальні пристосування, напиляють на них рубане волокно, смолу і ущільнюють зворотну сторону заготовок. Для цих цілей застосовують спеціальні смоли, що мають адгезію до поліакрилатного листа, завдяки чому після тверднення лист й армована волокном смола утворюють суцільний матеріал. У такий спосіб формується міцний шаруватий пластик, у якому термопластичний лист утворює поверхню деталей і виконує роль зовнішнього шару і (або) лакофарбового покриття. Серед термопластів найбільше застосування знаходять листи із ПММА, ПВХ і полікарбонату (лексану).

Описаний процес у дещо зміненому виді використовується для формування хімічно стійких ємностей для корозійних хімічних речовин. Він полягає в тому, що листи із ПВХ, ПП, полівінілфториду або полівініліденфториду (тедлару) у нагрітому стані з'єднують із підкладкою зі склотканини, на яку напилюванням або ручним укладанням наносять поліефірну або епоксидну смолу, армовану скловолокном. Хімічно стійкий зовнішній шар формують на оправці, краї зварюють, проводять тверднення по заданому режиму, і після зняття з оправки шви між панелями, включаючи зовнішній шар, зварюють зсередини. Контроль якості кожного шва виконується методом високовольтного іскрового розряду.

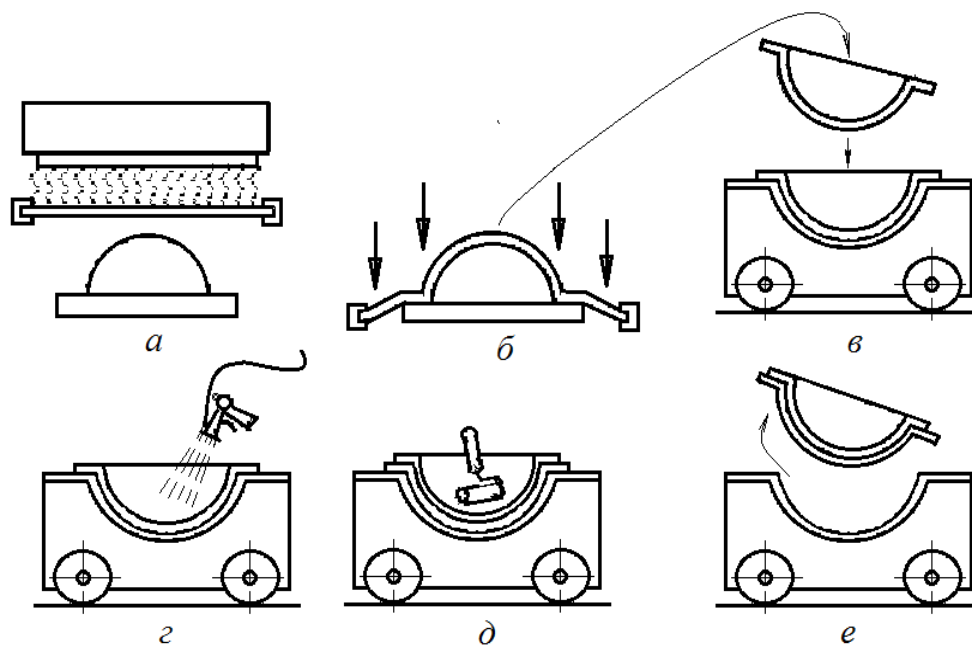


Рис. 11.1. Схема процесу формування кожуха з покриттям: *a* – нагрівання поліакрилатного листа; *б* – вакуумне формування; *в* – установка заготовки у формувальний пристрій; *г* – напилювання смоли й скловолокна; *д* – прокатка і тверднення; *е* – вилучення виробу й обрізка кромки

11.1.4. Пресування термопластів

Пресування термопластів використовують для виготовлення невеликих партій товстих листів і блоків, деяких виробів зі спінених термопластів, виробів з високонаповнених абразивними наповнювачами термопластичних матеріалів з низьким *ППР*, а також при переробці високов'язких та високоплавких ароматичних поліамідів. На відміну від пресування реактопластів, при пресуванні термопластів хімічних процесів у матеріалі не відбувається. Матеріал у вигляді гранул або заготовок поміщають у нагріту прес-форму, температура якої трохи вище, ніж $T_{пл}$ для кристалічних і T_T для аморфних полімерів, витримують у формі до переходу у в'язкоплинний стан, потім під тиском преса форма заповнюється, матеріал ущільнюється й виріб охолоджується під тиском разом з формою до температури, що забезпечує його формостійкість. При пресуванні термопластів виділення летких не відбувається, тому під-

пресування не потрібно. Зважаючи на те, що термопласти мають низьку в'язкість розплаву, прес-форми виготовляють із меншими зазорами, ніж для реактопластів, а також облаштовують їх вузкими повітряними каналами.

Вироби, отримані пресуванням з термопластів, характеризуються більшою однорідністю структури й меншим рівнем внутрішніх напружень, чим виготовлені литтям під тиском.

11.2. Технологія одержання виробів з термореактивних композицій

Найбільш зручною класифікацією методів формування виробів з армованих пластиків є класифікація за тиском у формуючому інструменті: без тиску, з малим (від 0,5 до 2,5 МПа), середнім (до 7 МПа) і високим (до 30 МПа) тиском.

До формування без тиску варто віднести методи контактного формування (ручне викладення) і напилювання. Ущільнення матеріалу в цих методах досягається в більшості випадків вручну за допомогою накочувальних валиків, які використовуються головним чином для видалення повітря з формувального матеріалу, який ущільнюється локально.

До формування з малим тиском належать методи формування за допомогою еластичної діафрагми, відцентрового формування й намотування. За цими методами в процесі формування матеріал ущільнюється по всьому об'єму виробу. Тиск при цьому невеликий, але в деяких випадках може досягати 2,5 МПа.

До формування з середнім тиском відносяться методи просочення наповнювача в замкненій формі з наступним пресуванням.

Формування з високим тиском здійснюється при литті під тиском і пресуванні.

11.2.1. Ручне викладення і напилювання (контактне формування)

Найбільш простими способами формування виробів із склопластиків є формування ручним укладенням і напилюванням (рис. 11.2).

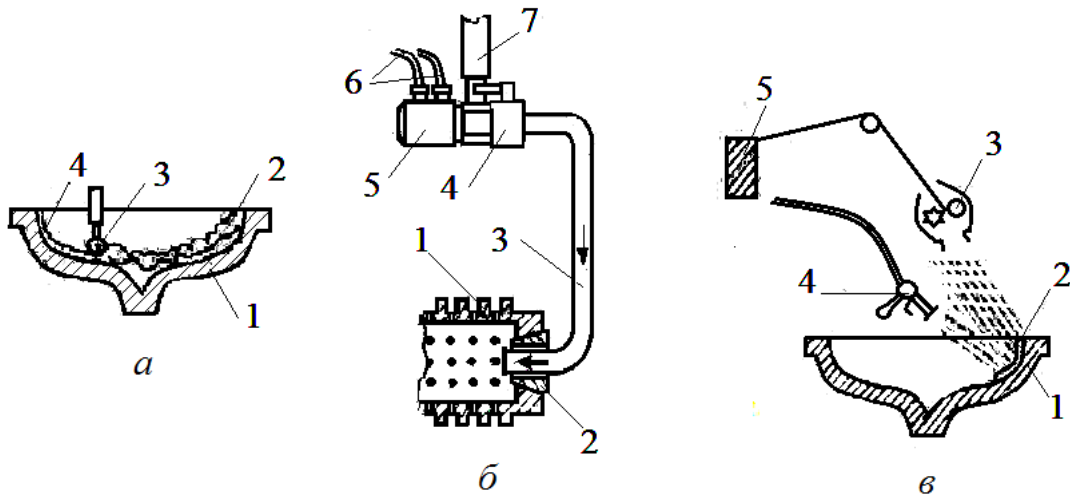


Рис. 11.2. Контактне формування з ручним укладанням і напилюванням:

a – ручне укладання: 1 – форма; 2 – виріб, що формується, до ущільнення; 3 – накочувальний валик; 4 – виріб після ущільнення; *б* – конструкція валика: 1 – валик; 2 – опорний пристрій; 3 – труба; 4 – кран; 5 – змішувальна камера; 6 – шланги для подачі зв’язувального; 7 – рукоятка; *в* – формування напилюванням: 1 – форма; 2 – шар композиції; 3 – ріжучий пристрій; 4 – форсунка (пістолет) для зв’язувального; 5 – складжгут

При формуванні ручним укладанням застосовують скловолокно у вигляді матів з рубаної склопряжі, тканини або ровінгової тканини. Смолу й каталізатор або попередньо змішують у якій-небудь ємності, після чого наносять кистю чи гумовим валиком, або напилюють за допомогою спеціального розпилювача, причому змішання компонентів відбувається в момент розпилення.

При формуванні напилюванням скловолокно попередньо подрібнюється на короткі відрізки й у процесі розбризування одночасно перемішується зі смолою й каталізатором. Після того як ця суміш попадає у форму, її ущільнюють рифленими металевими валиками.

На практиці часто комбінують методи ручного укладення й напилювання, чергуючи шари напиленого здрібненого волокна із шарами тканини або тканого ровінга.

Для одержання виробів «сендвічової» структури із центральним шаром іншого, навіть не полімерного, матеріалу (пінопласт, фанера й т.п.) застосовуються обид-

ва методи: ручне укладання й напилювання. Усі технологічні параметри, крім прийомів укладання волокна, в обох методах формування, звичайно, однакові.

При виготовленні виробів зі склопластиків методом напилювання можуть використовуватися форми позитивного й негативного типу, які принципово не відрізняються від форм для методу контактного формування.

Формування за допомогою еластичної діафрагми додатково ущільнює поверхню виробу, притискаючись до неї під тиском (рис. 11.3,а) або під вакуумом (рис. 11.3,б).

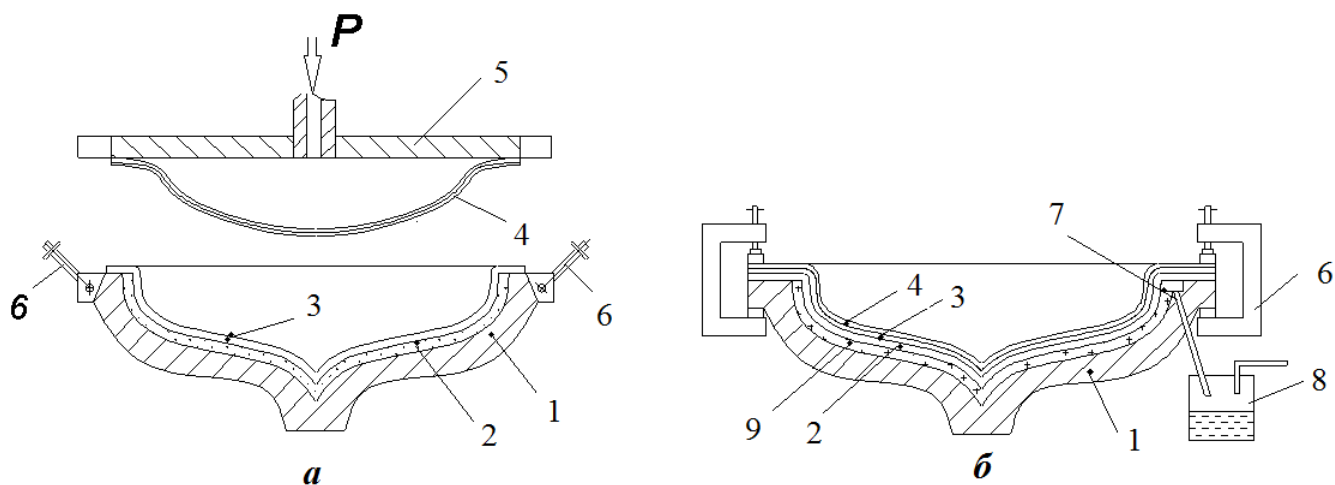


Рис. 11.3. Формування виробів зі склопластиків за допомогою еластичної діафрагми під тиском (а) і під вакуумом (б)

Діафрагма виготовляється з гуми й за формою близька до контурів виробу.

Під час формування під тиском виріб 2 у формі 1 покривають розподільним шаром-плівкою 3. Плита 5 із закріпленою діафрагмою 4 за допомогою струбцин 6 з'єднується з формою. При подачі стисненого повітря P через отвір у плиті (рис. 11.3, а) діафрагма обжимає вільну поверхню виробу, ущільнюючи його.

У разі формування під вакуумом (рис. 11.3, б) діафрагма 4 за допомогою струбцин 6 герметично закріплюється по периметру форми 1. Поверх виробу, що формується, 2 наносять розділювальний 3 і спеціальний дренажний 9 шари. По канавці 7 через уловлювач 8 з порожнини форми відкачується повітря. Діафрагма обжимає поверхню виробу, ущільнюючи його. Надлишок зв'язувального збирається в уловлювачу 8. Під

вакуумом полегшується видалення повітря й летких з композиції. Дренажний шар (тканина великого плетива, пористий картон) сприяє повному видаленню летких з усієї поверхні виробу. Максимальний тиск при ущільненні склопластикової композиції під вакуумом не перевищує 0,8 ат, а за допомогою стисненого повітря – 5 ат. Якщо форма з діафрагмою міститься в автоклаві, то тиск може досягати 25 ат.

11.2.2. Відцентрове формування

Відцентрове формування звичайно здійснюється в два етапи. Перший етап – ущільнення наповнювача на стінках обертової форми, другий – заливка зв'язувального. Зв'язувальне, залежно від діаметра ($80\div 120 \times 5$ мм) і довжини (до 6 м) труби, що формується, можна подавати або рівномірно по всій довжині форми, або з одного або двох кінців форми, звідки воно під дією відцентрових сил розтікається по всій поверхні форми.

В останньому випадку швидкість подачі зв'язувального у форму, а отже, і швидкість переміщення фронту просочення уздовж осі форми, повинна бути погоджена з живучістю зв'язувального.

У конструктивному відношенні машини для відцентрового формування труб можуть відрізнятися системою опорного пристрою для відцентрової форми. Використовуються як рознімні по осі, так і нерознімні сталеві форми. Перші значно полегшують знімання виробів, але досить складні за конструкцією й в обслуговуванні. Найбільш раціональною варто вважати конструкцію форми із системою знімання (рис. 11.4). Кріплення зйомних фланців здійснюють тут за допомогою відцентрових затворів.

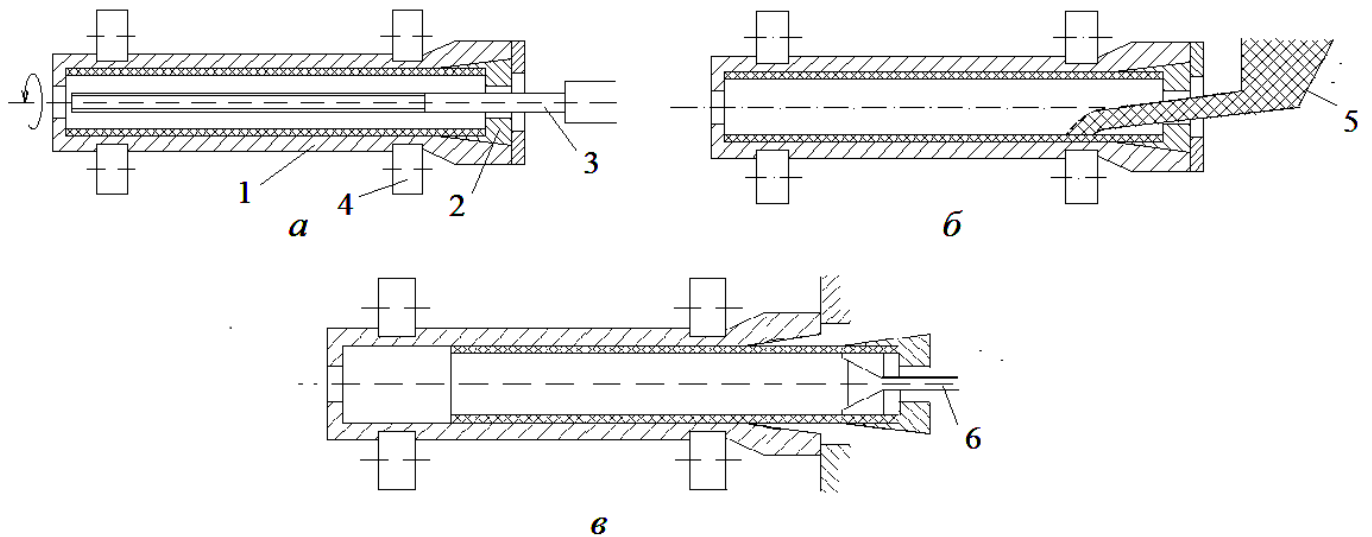


Рис.11.4. Схема відцентрового формування склопластикових труб:

а – ущільнення наповнювача; *б* – заливання зв’язувального; *в* – знімання виробу; 1 – форма; 2 – зйомний фланець; 3 – штанга для уведення наповнювача; 4 – роликостанція; 5 – живильник для подачі зв’язувального; 6 – механізм вилучення труби

11.2.3. Пултрузія і намотка

Пултрузія – метод виробництва конструкційних профільних виробів з одно-орієнтованих волокнистих пластиків безперервним способом, що є аналогією екструзії термопластів. Швидкість пултрузії лежить у межах від 4,6 до 6,1 м/хв.

За одним з модифікованих методів, отриманий пултрузією, профіль має жолобок з однієї сторони й виступ з іншої. Відформований профіль подається назад у машину для пултрузії, де два перших витки зчіплюються разом відповідно до заданого діаметру виробу, після чого кожен наступний виток з’єднується з попереднім по спіралі до досягнення заданої довжини виробу. Зв’язувальна смола в заданій кількості подається в канавку, а виступ проходить через ємність із отверджувачем. Безперервне накладення цих двох смуг приводить до зчеплення матеріалу в єдину конструкцію. Профіль формується через керамічну голівку й отверджується струмом високої частоти.

Намотка. Метод намотки є одним з найбільш перспективних методів формування виробів із армованих пластиків, тому що він дозволяє створювати орієнтовану структуру наповнювача у виробках з урахуванням їх форми й особливостей експлуатації. Використання у якості наповнювачів джгутів, стрічок, ниток забезпечує високу міцність і низьку вартість виробів.

Сутність методу намотки (рис. 11.5) полягає в намотуванні джгута 1, просоченого зв'язувальним, на обертову оправку 4.

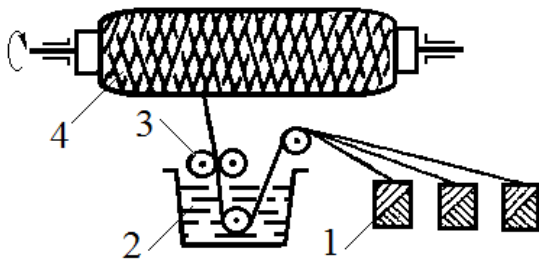


Рис. 11.5. **Схема виготовлення виробу зі склопластику намотуванням:** 1 – складжгут; 2 – ванна із зв'язувальним; 3 – віджимні валики; 4 – оправка

Для того щоб забезпечити певну орієнтацію джгута на поверхні оправки, швидкість переміщення розкладача, роль якого виконують віджимні валки 3 у ванні 2, узгоджують зі швидкістю обертання оправки 4. Вміст компонентів у системі смола – волокно регулюється також віджимними валиками. На відміну від описаного «мокрого» методу намотки, сухий метод полягає в намотуванні на оправку попередньо просоченого й висушеного наповнювача. Для мокрої намотки використовуються звичайно поліефірні й епоксидні зв'язувальні, а для сухої – головним чином зв'язувальні на фенольних смолах.

Обов'язкова стадія процесу – тверднення намотаної на оправку заготовки. Заготовка може бути додатково ущільнена за допомогою вакуумного або надувного мішків. Термообробка зв'язувального може проводитися як у спеціальних камерах, так і за рахунок нагрівачів, розміщених на оправці.

Висока міцність виробів, отриманих намотуванням, досягається за рахунок орієнтованого укладання наповнювача, його високого вмісту в матеріалі виробу. При однонаправленому укладанні об'ємний вміст складжгута може досягати 90 %, а руйнівальне напруження при розтязі склопластика – 3000 МПа, у той час як для такого ж укладання склотканини об'ємний вміст наповнювача, навіть при пресуванні, не

перевищує 75 %, а для склохолсту – 50 % при показнику міцності склопластика не вище 500–700 МПа (руйнівальне напруження при розтягу склопластиків з неорієнтованою структурою наповнювача, отриманих методом напилювання, становить тільки 100–150 МПа).

Однак, метод намотки застосовується тільки для виробів оболонкового типу, причому переважно для тіл, що мають форму обертання. Найбільше застосування метод намотки знайшов в авіа- і ракетобудуванні для формування корпусів ракет і ракетних двигунів, а також елементів фюзеляжів літаків, у хімічній промисловості для виготовлення апаратів, ємностей і трубопроводів. Вироби, отримані методом намотки, можуть мати досить великі розміри (наприклад залізничні цистерни об'ємом 60 м³ і більше).

При намотуванні ступінь ущільнення наповнювача визначається величиною контактного тиску, що залежить від натягу волокна, геометричної форми виробу й твердості оправки. Величина рекомендованого за технологією натягу повинна становити 30–50 % від показника міцності матеріалу наповнювача. При намотуванні наповнювача з більшим натягом під впливом розтяжних навантажень у ньому можуть відбуватися деякі зміни, зокрема, при натязі крученої нитки зменшується її діаметр, при натязі тканної стрічки за рахунок розпрямлення ниток основи зменшується її ширина.

Істотним фактором, що визначає стабільність властивостей одержуваних структур при намотуванні, є температура. Коливання температури змінює в'язкість зв'язувального, що, у свою чергу, може викликати коливання ступеня ущільнення наповнювача. Зменшення в'язкості зі збільшенням температури дозволяє поліпшити стабільність ущільнення наповнювача і якість його просочення, однак це зменшення має певну межу, обумовлену життєздатністю зв'язувального. При сухому формуванні важливою є якість попереднього просочення наповнювача в просочувально-сушильному агрегаті. При мокрому формуванні точність витримки заданого співвідношення компонентів залежить від методу введення зв'язувального.

Ущільнення матеріалу склопластикового виробу, крім натягу, досягається за допомогою спеціального накочувального ролика. У цьому випадку контактний тиск,

вимірюваний зусиллям, що передається на оправлення одиницею довжини склонитки або джгута, становить 0,05–0,15 МПа. Додаткове ущільнення щодо простих за формою виробів може здійснюватися при спіральному намотуванні металевих або пластмасових стрічок з натягом.

Метод намотки в поєднанні з іншими методами (наприклад пресуванням) доцільно використовувати для формування виробів складних контурів. Отже, при виготовленні корпусу човна на оправку зі спеціально розрахованим твірним профілем намотується просочений матеріал, після чого заготовку розрізають по твірній і кожну половину по черзі поміщають у прес-форму. Показник міцності матеріалу корпусу готового човна після пресування досягає 1200 МПа при об'ємному вмісті скловолокнистого наповнювача до 80 %.

Формування оболонкових виробів, що мають увігнуті зовнішні поверхні (наприклад днища), може проводитися на надувній опуклій оправці з наступним обпресуванням її у твердій формі по зовнішньому контуру. Особливу увагу при намотуванні оболонок подвійної кривизни варто приділяти точності укладання скловолокнистих ниток на поверхні форми. Як відомо, рівноважне положення ниток збігається з геодезичними лініями, тобто лініями, що з'єднують найкоротшою відстанню будь-які дві точки поверхні. Однак, вести намотування по геодезичних лініях не завжди доцільно з погляду забезпечення фізико-механічних властивостей матеріалу виробів. Необхідне відхилення від геодезичних ліній при намотуванні скловолокна може бути досягнуто завдяки тертю між ниткою й поверхнею форми або шарами намотаного матеріалу.

При формуванні тонкостінних (до 1,5 мм) оболонок на відносно нежорстких оправках контактний тиск звичайно не перевищує 0,5 МПа. Формування товстостінних оболонок сухим методом на твердих оправках вимагає, щоб величина контактних тисків була близько 1,5 МПа.

У виробництві труб метод намотки дозволяє повністю механізувати технологічний процес і зробити його безперервним. Труби мають гладку внутрішню поверхню, характеризуються високими міцнісними показниками. Однак герметичність їх

значно менша, ніж труб, отриманих методом відцентрового формування. Для усунення цього недоліку при формуванні звичайно застосовують різні додаткові методи ущільнення стінки труби: намотування стрічок з різних матеріалів, обпресування в прес-формах та ін. В останньому випадку доцільно використовувати надувну оправку, що забезпечує ущільнення внутрішніх шарів труби.

Найраціональніше проблема герметичності вирішується виготовленням біпластмасових труб, у яких зовнішній шар зі склопластику несе силове навантаження, а внутрішній шар з термопластичного матеріалу (наприклад з полівінілхлориду) забезпечує необхідну герметичність і високу хімічну стійкість труби. Останнім часом так саме роблять не тільки труби, але й різну хімічну апаратуру. Перспективним є метод намотки джгута на тонкостінну оболонку з термопласта, отриману методом екструзії рукава з наступним його роздувом.

Конструкції намотувальних верстатів досить різноманітні (рис. 11.6). Найпростіші за будовою (рис. 11.6, а) – верстати з обертовою оправкою і розкладачем, що рухається поступально, з якого наповнювач подається на оправку. У верстатах планетарного типу (рис. 11.6, б) розкладач обертається в площині, що майже збігається з віссю оправки, що обертається, звичайно, з дуже малою швидкістю. У великих верстатах такого типу розкладач іноді рухається по замкненій напрямній. У верстатах третього типу, застосовуваних звичайно для формування невеликих виробів, оправка обертається у двох площинах (рис. 11.6, в). У цьому випадку розкладач нерухомий.

Ці машини можуть бути також використані для одержання високоміцних скловолокнистих листових матеріалів на основі безперервного волокна. Найпростіший спосіб одержання ЛФМ з діагональним переплетенням волокон полягає в пропущенні волокна через ванну зі смолою з подальшим намотуванням його на оправку за заданою схемою. Після досягнення необхідної товщини ($\leq 9,6$ мм на оправці діаметром 762 мм) матеріал обмотують захисною плівкою, зрізують із оправки й розрізняють для зберігання й дозрівання. Для надання заданих властивостей матеріалу в різних напрямках змінюють кут нахилу волокна при намотуванні (переважно він

становить 85°), а для збільшення міцності в поперечному напрямку додають коротке рубане волокно (до 60% від загальної кількості волокна).

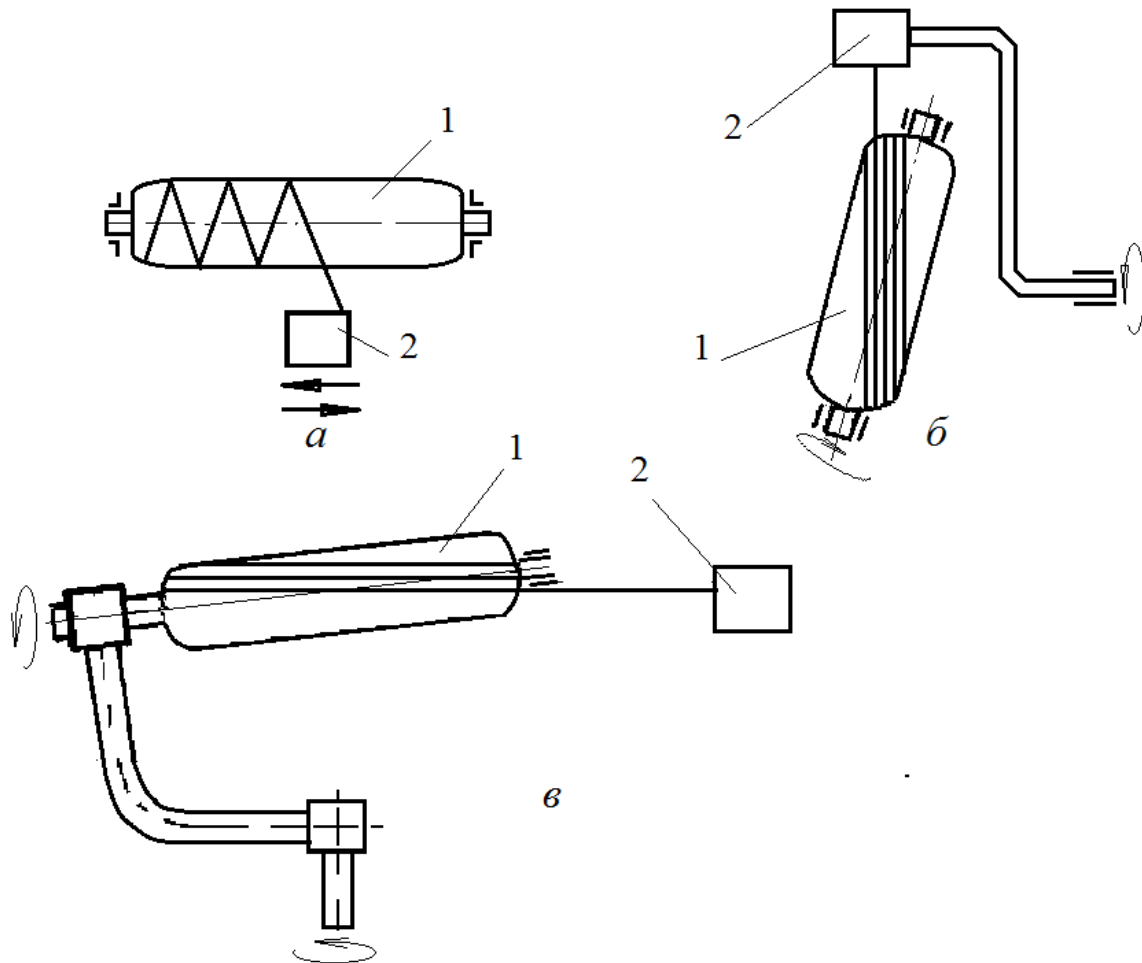


Рис. 11.6. Схеми різних типів намотувальних верстатів для виробів зі склопластиків з обертними у двох площинах оправками:

a – зворотно-поступальний рух розкладача; *б* – обертний рух розкладача; *в* – нерухомий розкладач; 1 – оправка; 2 – розкладач

Для виробництва циліндричних оболонок, армованих джгутами і стрічками, застосовуються установки періодичної й безперервної дії. У перших установках оправка нерухома, а розкладач рухається по спіралі, у других оправка рухається поступально, а розкладач – у кільцевому напрямку, по окружності.

На рис. 11.7 показана принципова схема періодичного формування оболонок при обертанні оправки між трьома валиками. Контактний тиск формування визнача-

ється вагою оправки, а також зусиллям, переданим на верхній рухомий притискний валик. Опорні валики оснащені підігрівом. Зв'язувальне отверджується в термокамері, куди поміщається оправка з намотаною і ущільненою трубою.

У випадку більших габаритів виробів, коли довжина виробу, що формується,

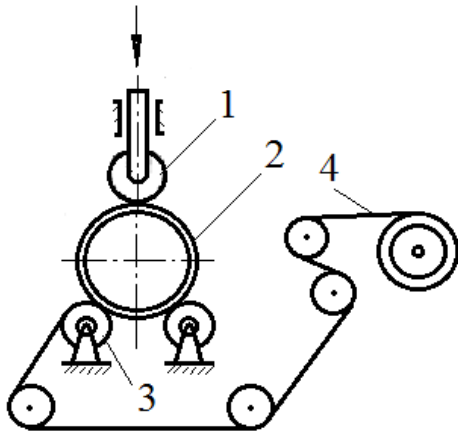


Рис. 11.7. Схема формування циліндричних склопластикових оболонок намотуванням із притискним валиком:

1 – притискний валик; 2 – оправка; 3 – опорні валики; 4 – армуючий матеріал

перевищує ширину полотна армуючого матеріалу, при намотуванні наповнювача утворюються стики. Для того щоб стики не спричиняли виникнення послаблених перерізів, одночасно варто намотувати не один, а два або більше шарів з рознесеними по шарах стиками. При намотуванні одного шару, складеного з двох або більше полотнищ, вплив стиків може бути зменшений, якщо вести намотування з невеликим відхиленням від окружного напрямку.

Тоді місця стиків не накладаються один на іншій. Це досягається за рахунок того, що привод верстата забезпечує, крім обертання оправки, її зворотно-

поступальне переміщення уздовж осі на 5–10 мм.

При формуванні циліндричних склопластикових оболонок може застосовуватися і поздовжнє армування, коли джгут або стрічки розташовуються уздовж твірної. Таке армування, звичайно, забезпечує необхідну міцність оболонки в осьовому напрямку, однак іноді може мати й технологічне значення (наприклад, при безперервному виробництві труб дозволяє переміщати ще неотверджену трубу по оправці).

Циліндричні великогабаритні оболонки з поздовжньо-поперечним армуванням кордними стрічками виготовляються на установці, схема якої представлена на рис. 11.8. На оправку 5, закріплену в центрах стояків 1, укладаються поздовжні стрічки з котушки

2 за допомогою захватів 8, установлених на рухомій каретці 10, і напрямних 3. Поздовжні стрічки фіксуються по кінцях оправки затискачами 4. Потім з обертової планшайби 7, установленої на каретці 10, здійснюється радіальне намотування скловолокнистої стрічки з котушки 6. Кінці стрічки, так само як і при поздовжньому армуванні, фіксуються по кінцях форми. За допомогою механізму 9 оправка повертається на деякий кут, і цикл повторюється. Поворот оправки необхідний для того, щоб уникнути впливу стиків поздовжньо покладених стрічок на якість одержуваної оболонки. Співвідношення й загальна кількість поздовжньої й поперечної арматур можуть варіюватися в широких

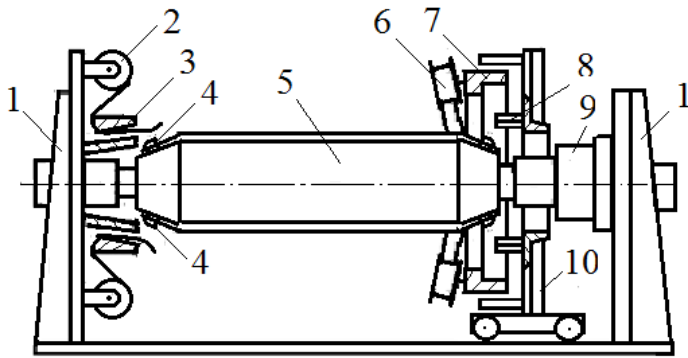


Рис. 11.8. Схема установки для формування циліндричних оболонок з поздовжньо-поперечним армуванням:

1 – стояки; 2, 6 – котушка зі склострічкою; 3 – напрямні; 4 – затискачі; 5 – оправка; 7 – планшайба; 8 – захват; 9 – механізм повороту оправки; 10 – каретка

межах і залежати від необхідних міцнісних характеристик виробу.

Установки вертикального типу призначені для виробництва труб (рис. 11.9). Вони дозволяють спростити просочення наповнювача зв'язувальним й виключити деформацію оправки під впливом її власної ваги. При формуванні труби на цій установці комбінується спіральне перехресне намотування склострічки й джгутів з поздовжнім укладанням останніх. При безперервному процесі намотування здійснюється на оправку, рухому знизу уверх і зістиковану із шестиметрових сталевих полірованих труб. Оправка приводиться в рух за допомогою центрувальних валиків – подавальних 2 і приймальних. Установка має шість столів, через які проходить оправка (зображені умовно). При проходженні через еластичну діафрагму (що утворює дно бака зі зв'язувальним), розташовану на першому столі 3, оправка покривається шаром зв'язувального, і потім на цей шар при обертанні стола намотується скловолокниста стрічка 4. Розташована в центрі другого стола 5 еластична діафрагма 6 віджи-

має надлишки зв'язувального, і на поверхню оправки намотується складжгут 7, просочений у кільцевій ванні. Аналогічний процес відбувається при проходженні оправки через третій стіл 8, але цей стіл обертається в протилежну сторону.

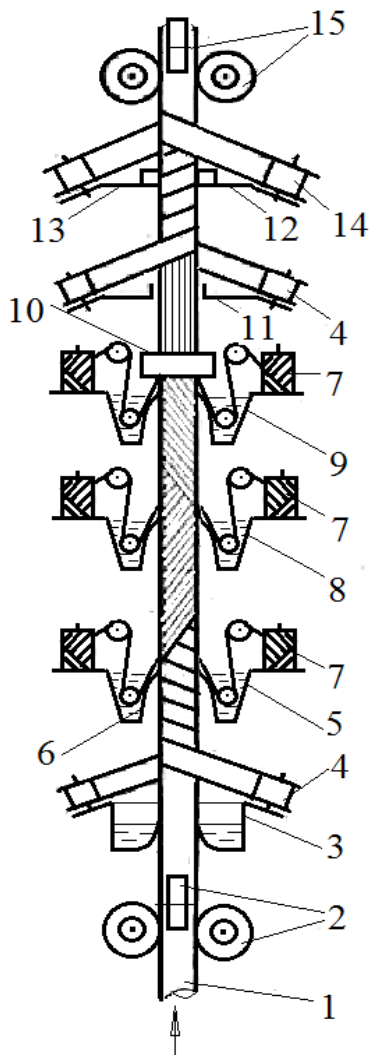


Рис. 11.9. Схема вертикальної установки для формування склопластикових труб на рухомій оправці

них пристосувань. Внутрішній діаметр труб на установках такого типу варіюється від 50 до 150 мм, довжина труб 6 м. Установка монтується у вежі висотою 22 м.

Для одержання труб неперервної довжини необхідно забезпечити рухливість труби, що формується, відносно пристрою для намотування. Існує ряд установок, де

На четвертому, не обертовому, столі 9 відбувається укладання поздовжніх арматур. При цьому просочений складжгут, що утворює цей шар, проходить через напрямний пристрій 10, що забезпечує рівномірний розподіл джгута навколо труби. На п'ятому столі 11 намотується зовнішній шар скловолокнистої стрічки подібно тому, як це робиться на першому столі, але із протилежним напрямком обертання. Намотування здійснюється під натягом стрічки, що сприяє видаленню надлишків зв'язувального і ущільненню стінки труби, що формується. На шостому обертовому столі 12 за допомогою дерев'яних лопаток 13 знімаються напливи смоли й здійснюється намотування целофанової стрічки з котушок 14. Після виходу з центрвальних валків 15 незатверділа труба розрізається в місцях стику оправок і відправляється у вертикальні циліндричні парові сушарки для полімеризації зв'язувального. Стверджені труби знімаються з оправок за допомогою спеціальних пристосувань.

осьове переміщення труби здійснюється за рахунок послідовного переміщення елементів складної оправки (у вигляді неперервної сталеві стрічки або рухливих сегментів і т.д.). Установки зі складними оправками не знайшли значного поширення. Завдання виготовлення таких труб досить просто вирішується при випуску біпластмасових труб: термопластична труба, що виходить із екструдера, після охолодження служить рухомою оправкою для намотки зовнішніх шарів зі склопластику. Таким методом випускаються труби діаметром до 1000 мм.

В установках для формування склопластикових труб безперервним методом (рис. 11.10) використовується принцип планетарного намотування на нерухому оправку 1. Осьове переміщення труби, що формується, здійснюється без порушення її структури на стадії формування і тверднення завдяки використанню поздовжніх стрічок зі склотканини 2, які надходять на оправку через напрямні 3. З обертових планшайб 4 здійснюється спіральне намотування скловолонисті стрічки 5, що становить основні шари труби. Особливістю цієї установки є використання струму високої частоти (СВЧ) для тверднення зв'язувального. Продуктивність установки – до 3 м/хв. Установки залежно від призначення й діаметра труб випускаються стаціонарними і пересувними, змонтованими на візках. Довжина машини 12–14 м.

Конструкції оправок для одержання виробів методом намотки достатньо різноманітні: від простих стрижнів і труб до надзвичайно складних розбірних оправок, призначених для виготовлення нециліндричних оболонок з поперечними розмірами до 10 м.

Одна з основних вимог до оправки – можливість легкого видалення з неї готового виробу. Крім того, оправка повинна забезпечити задану точність розмірів і чистоту поверхні виробу. З огляду на те, що при намотуванні оправка певним чином деформується внаслідок прикладених до неї зусиль, точність розмірів оправок (зовнішніх) приймається на 1–2 квалітети вище, ніж точність відповідних розмірів виробу. Шорсткість формуючих поверхонь оправок повинна бути не нижче $R_z 3,2-0,8$ мкм (8–10 клас за ГОСТ 2789-59).

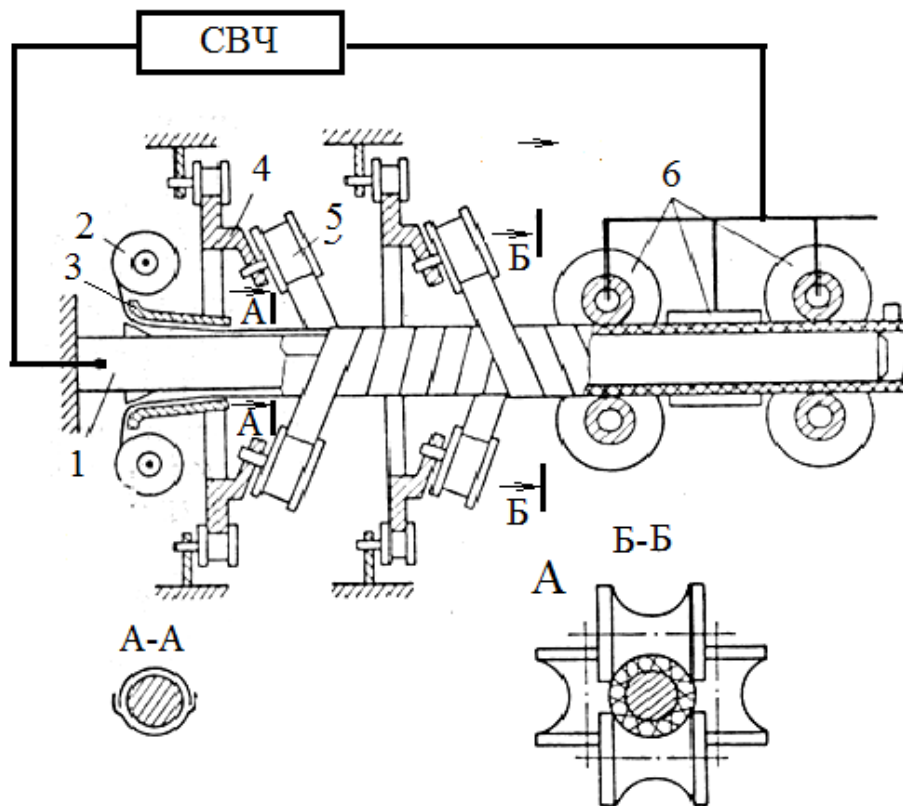


Рис. 11.10. Схема установки для формування труб на нерухомій оправці:

1 – оправка; 2 – склострічка для поздовжнього армування; 3 – напрямні для поздовжнього армування; 4 – обертова планшайба; 5 – склострічка для спірального намотування; 6 – формуючі ролики-електроди

В залежності від способу зняття готового виробу оправки поділяються на: нерозбірні; розбірні; такі, що руйнуються, витоплюються або розчиняються; еластичні. Відомі конструкції, що сполучають у собі елементи декількох вищезазначених типів.

Розбірні оправки, як правило, мають досить складну конструкцію. Це дозволяє після тверднення виробу витягати елементи оправки частинами або всю оправку цілком, але її зовнішні розміри повинні зменшуватися за рахунок перебудови її складових елементів. Прикладом є оправка з окремих сегментів, які при зніманні виробу складаються у вигляді пелюсток. Особливу увагу при роботі з такими оправками варто приділяти стикам елементів, у які може потрапити зв'язувальне. Застосування

розбірних оправок доцільно тільки при серійному виробництві через порівняно високу їхню вартість.

У дрібносерійному й одиничному виробництві частіше застосовуються оправки, що руйнуються повністю. Для полегшення руйнування великих оправок у них заформовується дротова спіраль або промаслена мотузка, при натязі якої оправка руйнується послідовно ділянка за ділянкою.

Еластичні порожні оправки можуть застосовуватися як для полегшення зняття готових виробів, так і для їхнього наступного обпресування шляхом подачі стисненого повітря на стадії тверднення. Обпресування потрібно, якщо при намотуванні неможливо досягти необхідних контактних тисків. Еластичні оправки на стадії намотування звичайно забезпечуються внутрішніми стрижнями або каркасами для збільшення твердості, проте вироби, що формуються, не мають потрібної стабільності розмірів. Крім того, через малу твердість таких оправок величини розвинутих контактних тисків є обмеженими.

Виплавлені й розчинювані оправки застосовують у тому випадку, коли порожній виріб має дуже малі отвори. Матеріалом для виплавлених оправок служать воскові композиції й евтектичні сплави легкоплавких металів. Температура плавлення матеріалу оправки повинна бути вище температури тверднення зв'язувального, але не перевищувати температуру його термодеструкції. Для розчинних й вимивних оправок застосовують сплави солей, а також деякі полімерні композиції.

Матеріалом оправок може служити вміст майбутньої оболонки, наприклад твердопаливні ракетні заряди, на які намотується склопластиковий корпус.

11.2.4. Пресування

Метод пресування належить до закритих методів формування. Він дозволяє досить точно фіксувати окремі розміри й забезпечує одержання високоякісної поверхні всього виробу.

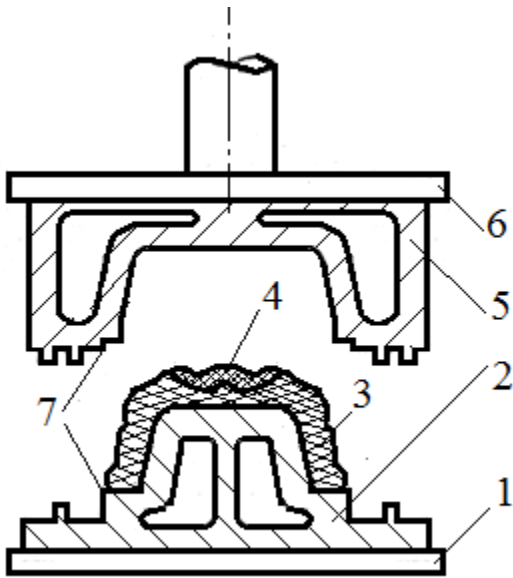


Рис. 11.11. Схема пресування
склопластиків:

1 – нерухома плита преса; 2 – пуансон; 3 – скловолокнистий наповнювач; 4 – зв'язувальне; 5 – матриця; 6 – рухома плита; 7 – прес-канти

Схема пресування зрозуміла з рис. 11.11. На нерухомій плиті 1 преса кріпиться пуансон 2, на який спочатку укладається необхідна кількість шарів наповнювача 3, а потім виливається доза зв'язувального 4. При змиканні форми її матриця 5, установлена на рухливій плиті 6 преса, розподіляє зв'язувальне по всій порожнині форми, сприяючи рівномірному просоченню наповнювача. Надлишки наповнювача (облой) по периметру виробу відрізаються прес-кантом 7 після того, як обидві половини форми замикаються до упорів, висота яких гарантує забезпечення заданої товщини стінки виробу. Надлишок зв'язувального видавлюється з порожнини форми через зазор між прес-кантами 7. Точність змикання ма-

триці й пуансона забезпечується напрямними втулками й колонками (докладніше особливості конструкцій прес-форм розглядаються наприкінці даного розділу). При формуванні складних виробів перед пресуванням попередньо виготовляють об'ємні заготовки. Це дозволяє механізувати виробничий процес, схема якого показана на рис. 11.12.

Джгут 1, розмотуючись із бобини, надходить у ріжучий пристрій 2; рубані нитки довжиною до 50 мм захоплюються потоком повітря від вентилятора 3 і направляються на перфоровану форму 6 з контурами відповідно до контурів майбутнього виробу. Діаметр отворів перфорації звичайно – 3 мм, загальна поверхня перфорації – 40 %.

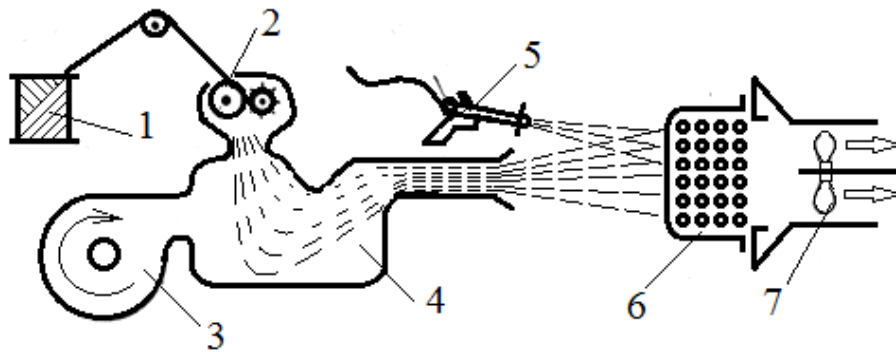


Рис. 11.12. Схема попереднього формування склопластикової заготовки:

1 – джгут; 2 – ріжучий пристрій; 3 – вентилятор; 4 – повітровід; 5 – пістолет-розпилювач; 6 – перфорована форма; 7 – ексгаустер

Під формою за допомогою ексгаустера 7 створюється розрідження. Одночасно на перфоровану форму з пістолета-розпилювача 5 подається зв'язувальне в кількості, необхідній для зчеплення скловолокон між собою. Створивши в такий спосіб заготовку необхідної товщини, її поміщають разом з перфорованою формою в термокамеру й після певної витримки знімають із форми. Поверхню перфорованих форм покривають силіконовим змащенням або фторопластовою емульсією, що полегшує знімання заготовок. Товщина одержуваних заготовок в 2–3 рази перевищує товщину майбутнього виробу, але повинна бути не більше 6–10 мм. Товстостінні вироби доцільно одержувати з декількох заготовок, вкладених одна в іншу.

Використання нетканих скловолокнистих заготовок, отриманих методом попереднього формування, а також об'ємно-тканих заготовок, отриманих на спеціальному текстильному устаткуванні, дозволяє значно спростити процес зборки заготовок перед пресуванням. Установки для попереднього формування заготовок випускаються із закритою камерою напилування.

Найбільше поширення метод пресування одержав при виготовленні виробів з попередньо просочених фенольними смолами склополотен і склотканин. Зборка заготовки майбутнього виробу здійснюється при цьому з попередньо розкросених

по шаблонам кусків тканини або полотна з додаванням невеликої кількості інертного розчинника або рідкого зв'язувального для склеювання кусків між собою. Такий метод зборки заготовок вимагає додаткового часу для їхнього підсушування перед пресуванням і не завжди зручний з погляду максимального використання можливостей формувального обладнання.

Пресування преміксів здійснюється при тиску 3,5–35 МПа залежно від конфігурації виробу. Труднощі переробки преміксів обумовлюються недостатньою текучістю матеріалу у формі, яка значно поліпшується при попередньому нагріванні матеріалу до 90 °С. Маса виробів із преміксів може досягати 30–35 кг. Вибір температури пресування преміксів залежить не тільки від типу зв'язувального і його вмісту в композиції, але і від барвників та інших компонентів, здатних прискорювати або сповільнювати процес тверднення композиції.

Пресування препрегів дозволяє одержувати вироби досить складної форми з товщиною стінки до 0,075–0,125 мм. Це досягається завдяки тому, що при пресуванні препрегів під тиском 2–9 МПа рухливість має не тільки зв'язувальне, але й рубаний скловолокнистий наповнювач.

Пресування поліефірних склопластиків при тиску 0,2–1 МПа і температурі 20 °С одержало назву холодного. Воно найбільш ефективно при випуску великогабаритних виробів серіями в 100–7000 шт. Перевагою методу холодного пресування є зручність регулювання співвідношення наповнювача і зв'язувального. Метод придатний для одержання товстостінних виробів, при цьому процес проводиться в кілька стадій до досягнення повної товщини виробу з наступним остаточним його твердненням.

Пресування виробів зі склопластиків – найбільш продуктивний метод, і по технологічному оформленню близький до звичайного методу пресування реактопластів. Однак, специфічні особливості, обумовлені властивостями перероблюваних матеріалів, знаходять висвітлення в конструкції пресів і формуючого інструмента. У найпоширеніших конструкціях пресів для виробів зі склопластиків використовується декілька синхронно працюючих циліндрів для переміщення рухомої плити,

й, отже, вимоги до жорсткості плит преса можуть бути трохи знижені. Також у конструкції преса повинна бути передбачена система регулювання швидкості й тиску змикання преса, що важливо для тих пресів, де зв'язувальне вводиться локально й просочує наповнювач у процесі змикання форми. Практично регулювання швидкості здійснюється за рахунок зміни за спеціальною програмою продуктивності насоса, що подає масло в циліндр. У найпростішому випадку регулювання швидкості змикання досягається за допомогою установленої на рухомій плиті преса лекальної лінійки, що обкатується роликком механізму, який змінює продуктивність насоса. Продуктивність насоса, а отже, і швидкість змикання може змінюватися за рахунок зміни величини протитиску пресованого матеріалу при змиканні форми.

Преси для виготовлення виробів зі склопластиків відрізняються більшою різноманітністю конструкцій і звичайно мають спеціальне призначення. Вони можуть оснащуватися висувними столами для полегшення монтажу форм і знімання виробів, а також великогабаритними пресформами. Наприклад, прес для формування корпусів човнів має площу плит 2500×8200 мм при розніманні 1000 мм. Випускаються преси рамного й колонного типів, верхнього й нижнього тиску, з верхнім і нижнім розташуванням гідроагрегату. Преси для холодного пресування в 4–5 разів дешевше пресів для гарячого пресування.

Залежно від габаритів виробу і особливостей технології виготовлення пресові установки обслуговують до трьох операторів. Найскладніша частина технології – зборка заготовки із сухої склотканини, особливо при формуванні виробів подвійної кривизни. Зборку таких заготовок при максимальному розмірі виробу до 3–5 м проводять не менш як два–три оператори. На стадії розкрою надійний притиск шаблону, що запобігає зміщенню склотканини, здійснюють один або два оператори. Викладення розкрової тканини на поверхні форми, щоб уникнути сповзання окремих кусків при їхній взаємній фіксації, повинні виконувати два або три оператора. Аналогічно збирають великогабаритні заготовки при формуванні виробів методом просочення під тиском у замкненій формі.

Однією з особливостей формувального інструмента для пресування виробів зі склопластиків є прес-канти (рис. 11.13а) або віджимні кромки (рис. 11.13б).

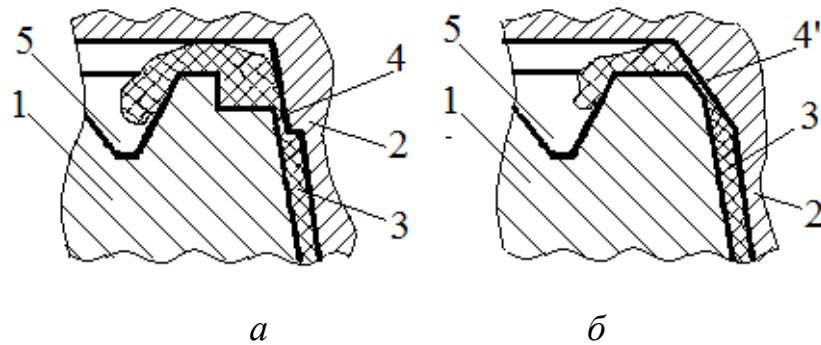


Рис. 11.13. Конструкція прес-кантив і віджимних кромок: 1 – матриця; 2 – пуансон; 3 – скловолокниста заготовка; 4 – прес-канти; 4' – віджимні кромки; 5 – канавка для стоку надлишків зв'язувального

Прес-канти піддаються сильному абразивному зношуванню, тому при виготовленні форми з конструкційних сталей твердість за Роквелом цих елементів повинна бути не менш 58–60. Практикою встановлений оптимальний зазор між прес-кантами матриці 1 і пуансоном 2 – приблизно 0,05–0,10 мм, що забезпечує задовільну обрізку заготовки 3 і разом з тим створює достатній опір, що перешкоджає витіканню смоли з форми і дозволяє розвинути в порожнині форми необхідний тиск формування. Довжина зазору при повному змиканні форми становить 1,5–3 мм (залежно від товщини виробу). У формах з м'яких металів або пластмас прес-канти, як правило, не роблять і облой після тверднення виробу видаляють механічною обробкою. Віджимні кромки, зазор між якими повинен бути приблизно 0,3 товщини виробу, лише перешкоджають витіканню зв'язувального. Кромки, як і канти, є найбільш навантаженими елементами форм. Ширина кромки для форм із м'яких металів не менша за 25 мм, для форм із пластмас – не менша 35–50 мм. Надлишок зв'язувального, що витікає при змиканні форми, заповнює канавку 5. Відсутність цієї канавки може призвести до стікання зв'язувального на стіл преса або, що ще гірше, до затікання в напрямні елементи форми. Обов'язковими елементами форм для пресування виробів зі склопластиків є упори.

Застосування систем виштовхувальних шпильок при виготовленні тонкостінних великогабаритних виробів нераціонально. Найчастіше для цих цілей використовують пневмовиштовхувачі (повітряні клапани, поверхня яких зрівняна з поверхнею матриці або пуансона залежно від того, де залишаються вироби). Пневмовиштовхувач вставляють у форму на конічній поверхні, що практично виключає попадання зв'язувального під клапан. Для знімання виробу подають стиснене повітря через конічний зазор між клапанами й формою, створюючи виштовхувальне зусилля по всій поверхні виробу. У формах з полімерних композицій сідло клапана виконують металевим і заформовують його при виготовленні форми.

Обігрів прес-форм може здійснюватися електронагрівачами, рідкими теплоносіями або парою. Сталеві форми звичайно обігріваються тенами, поміщеними в отвори матриці й пуансона. Литі чавунні порожні форми мають сильно розвинену внутрішню поверхню, тому для їхнього обігріву використовується комбінована система: внутрішня порожнина матриці або пуансона заповнюється теплостійкою рідиною, у яку занурені електронагрівачі. Інший спосіб обігріву таких форм полягає у подачі у внутрішню порожнину пари. Монолітні литі форми з м'яких металевих сплавів оснащують змійовиками із залізних або мідних трубок, по яких може циркулювати рідкий теплоносій. Вони заливаються по контуру порожнини. Такий тип обігріву найбільш бажаний з погляду забезпечення заданого температурного режиму на всіх стадіях формування й тверднення виробу. У формах з полімерних композицій (ці матеріали є гарними діелектриками) у процесі виготовлення можуть установлюватися ніхромові або графітові елементи опору.

На відміну від звичайного методу пресування, де матриця, як правило, закріплюється на нижній плиті преса, при формуванні виробів зі склопластиків на нижній плиті розташовують пуансон для полегшення зборки скловолокнистої заготовки.

Вертикальні стінки матриці й пуансона повинні мати технологічні ухили, набагато більші, ніж при звичайному методі пресування. Необхідність ухилів визначається не тільки особливостями витягу виробів з форми, але й тим, що при змиканні напівформ наповнювач повинен бути значно ущільнений (у ряді випадків в

2–3 рази). У середньому величина ухилів становить 2–5°; ухили повинні збільшуватися з висотою виробу. Варто уникати при конструюванні форм утворення гострих кутів на формуючих поверхнях, тому що це погіршує умови ущільнення й просочення.

11.2.5. Просочення під тиском у замкненій формі

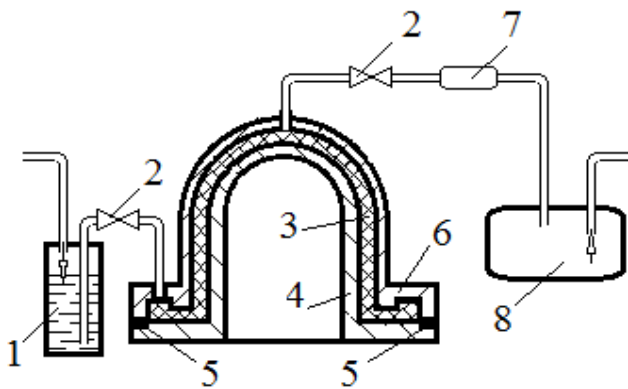


Рис. 11.14. Схема просочення скловолокнистого наповнювача під тиском у замкненій формі:

1 – бак зі зв'язувальним; 2 – кран; 3 – скловолокнистий наповнювач; 4 – пуансон; 5 – ущільнення; 6 – матриця; 7 – оглядове скло; 8 – пастка для зв'язувального

Одною з переваг методу просочення під тиском у замкненій формі (рис. 11.14) є те, що одержувані вироби майже не містять повітряних включень. Метод знайшов застосування при формуванні різних оболонок, кузовів автомобілів, ємностей й інших виробів.

Сутність методу полягає в наступному. Непросочений сухий наповнювач 3 викладають окремими шарами на пуансон 4, після чого пуансон і матрицю замикають. Герметичність порожнини форми досягається установкою ущільнення 5. Завдяки розрідженню, створюваному в порожнині форми, зв'язувальне засмоктується з бака й просочує наповнювач. Величина залишкового тиску у формі може досягати 0,1–0,2 ат, вона залежить від кількості летких компонентів зв'язувального. Інтенсивність просочення регулюється за рахунок тиску в баку, створюваному стисненим повітрям. Звичайно величина тиску становить 3–5 ат, однак у ряді випадків тиск може досягати 20–25 ат. Верхня межа тиску визначається компресійними властивостями наповнювача, тобто можливістю його зсуву у формі під дією пото-

ку зв'язувального. На початковій стадії просочення обмеження тиску необхідно й для того, щоб забезпечити заповнення зв'язувальним всього вільного простору між окремими волокнами. Вірний вибір технологічних режимів (тиску й швидкості просочення) і використання вакуумної техніки дозволяють одержувати вироби з мінімальною пористістю, що не перевищує 0,5–0,7 %. Закінчення процесу просочення спостерігають через оглядове скло 7. Надлишок зв'язувального збирається в пастці 8. Регулюючи перепад тисків у формі між точками введення й виведення зв'язувального, можна змінювати тривалість просочення. При постійному перепаді тиску швидкість переміщення фронту просочення в міру віддалення від місця введення зв'язувального швидко падає. Тому практично процес проводиться при східчастому зростанні тиску.

Час просочення є одним з найважливіших параметрів процесу. При обмеженому часі життєздатності зв'язувального час просочення повинен бути ще меншим. Цей показник залежить від габаритів і форми виробу, щільності скловолоконистої заготовки і характеру орієнтації волокон відносно напрямку руху зв'язувального при просоченні, а також від в'язкості зв'язувального. Крім того, істотний вплив на час просочення може мати розташування точок подачі й стоку зв'язувального. Схема просочення повинна передбачати можливість руху зв'язувального в напрямі зменшення поперечного перерізу фронту просочення, що дозволяє за інших рівних умов зменшити час просочення. При декількох точках вводу і стоку зв'язувального бажано, щоб відстані між ними для різних частин форми були приблизно однаковими на всіх ділянках.

Коливання часу просочення при випуску серії однакових виробів, навіть якщо витримується режим тиску, може бути обумовлено:

- коливанням в'язкості зв'язувального (наприклад, через коливання температурного режиму або співвідношення компонентів і їхніх властивостей у зв'язувальному);

- деякими змінами структури скловолокнистої заготовки (наприклад, через коливання щільності вихідних скловолокнистих матеріалів, а також неповного змикання форми і допущених відхилень від технології зборки заготовки).

Отже при формуванні склотекстолітових оболонок, що містять 36–38 % склонаповнювача, в результаті відхилень товщини стінки на 2–3 % через неповне змикання форми час просочення змінювався в 2,5–3,1 рази. В 2–4 рази змінюється час просочення пакету зі склотканини по основі й по утоку при відносно невеликому розходженні в числі ниток у зазначених напрямках.

Скорочення часу просочення наповнювача при забезпеченні високої якості виробів є основою подальшого розвитку цього методу. У зв'язку із цим перспективними є комбіновані методи формування, де просочення наповнювача під тиском у замкненій формі поєднується з пресуванням і ущільненням композиції за допомогою еластичної діафрагми. У першому випадку просочення наповнювача здійснюється в неповністю зімкненій формі, у якій передбачена можливість поступового ущільнення з наступним повним змиканням напівформ і видавлюванням надлишків зв'язувального з порожнини форми. У другому випадку просочення наповнювача здійснюється між твердою формою й еластичною діафрагмою, під якою покладений пористий дренажний шар, що легко деформується. На першому етапі просочення дренажний шар швидко насичується смолою, а потім при збільшенні тиску на еластичну діафрагму зв'язувальне передавлюється з нього в скловолокнистий наповнювач.

Завдяки драпірувальним властивостям склополотен і склотканин можлива механізація процесу зборки заготовок при формуванні склопластикових оболонок подвійної кривизни методами просочення під тиском у замкненій формі з наступним пресуванням.

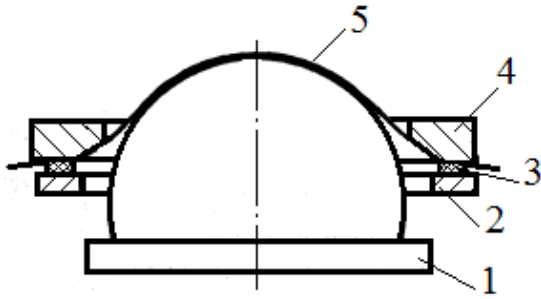


Рис.11.15. Схема формувального пристрою для виготовлення оболонок просоченням під тиском у замкненій формі з наступним пресуванням:

1 – форма; 2 – притискне кільце; 3 – прокладка; 4 – формувальне кільце; 5 – пакет склотканини

Схема найпростішого формувального пристрою для виготовлення зазначених виробів представлена на рис. 11.15. Пакет склотканини затискається між формуючим і притискним кільцями через прокладки й натягається на пуансон. При цьому матеріал витягується в діагональному напрямі й прослизає в напрямку армування. При витяжці пакета, у якому шари зміщені на 45° (необхідна умова, якщо виріб експлуатуватиметься при вісесиметричних навантаженнях), формувальний пристрій повинен забезпечити особливо ретельне фіксування діагональних напрямів кожного шару.

Здатність до витяжки може використатися при формуванні виробів як із сухого пакету, так і з пакету, зібраного з попередньо просочених тканин. В останньому випадку пакет перед формуванням повинен бути підігрітий за допомогою інфрачервоних або інших нагрівачів. Витяжка значною мірою стабілізує властивості одержуваних виробів.

Неминучі зміни в структурі композиції, обумовлені ущільненням і зміною орієнтації наповнювача, повинні враховуватися при виборі технологічних режимів просочення й пресування. Рухливість зв'язувального у формі на стадії просочення значною мірою визначається фільтрувальними характеристиками наповнювача, які залежать від його орієнтації й об'ємного вмісту. При формуванні напівсферичних оболонок з витяжкою проникність наповнювача в екваторіальному (окружному) напрямі різко падає з віддаленням від місця живлення. Це варто враховувати при технологічному оформленні процесу. У меридіональному напрямі проникність змінюється дуже мало, оскільки збільшення об'ємного вмісту наповнювача

компенсується більш сприятливою орієнтацією його стосовно напрямку меридіонального просочення.

Метод просочення наповнювача під тиском у замкненій формі дозволяє одержувати вироби досить значних габаритів зі стабільними фізико-механічними й діелектричними показниками. Він достатньо продуктивний і рекомендується при випуску виробів середніми й великими партіями. Устаткування для формування виробів цим методом включає системи для підготовки й транспортування зв'язувального і саме форми, конструкції яких залежно від типу і розмірів виробів можуть бути досить різноманітними.

Для полегшення ущільнення і витягу готових пакетів матриці можуть виконуватися складеними. Оскільки експлуатація форм зв'язана зі значними механічними навантаженнями, що виникають при стисненні наповнювача і просочення його зв'язувальним, при проектуванні форм варто приділити особливу увагу жорсткості конструкції і надійності систем змикання форм. Для фіксації зімкнених напівформ можуть використовуватися струбцини, відкидні болти, швидкодіючі клинові затвори й т.д. При особливо великих габаритах виробів для змикання форм необхідно застосовувати пневматичні й гідравлічні затиски. Для виготовлення виробів підвищеної точності форми виконують із легких сплавів у вигляді товстостінних оболонок, які потім механічно обробляються. Товстостінні форми звичайно мають канали для внутрішнього обігріву рідким теплоносієм. Тонкостінні форми обов'язково забезпечуються ребрами жорсткості.

При експлуатації форм необхідно приділяти особливу увагу стану базових поверхонь, по яких здійснюється контакт напівформ. Забруднення або задирки цих поверхонь неприпустимі. Площу контактних поверхонь звичайно розраховують, виходячи із зусилля змикання напівформ, що визначається по найбільш навантаженому стану форми, що відповідає кінцю процесу просочення, коли тиск зв'язувального поширюється по всьому об'єму форми й накладається на розпірне зусилля стисненого наповнювача.

Особливості технології виготовлення склопластикових виробів просоченням наповнювача під тиском у замкненій формі можна розглянути на прикладі виробу у вигляді сферичного сегменту з циліндричною обичайкою діаметром 300 мм, висотою 85 мм, із товщиною стінок 1,7–2,4 мм, армованого склотканиною з металевою сіткою.

Матрицю і пуансон форми виконують із листової сталі Ст 20. Відхилення формуючих поверхонь від поверхні шаблону не повинне перевищувати 0,05 мм. Чистота обробки робочих поверхонь – R_z 10 мкм (6 клас за ГОСТ 2789-59). Штуцери для введення й відведення зв'язувального герметизують за допомогою прокладок із фторопласту-4. Герметизація форми при змиканні матриці й пуансона досягається за допомогою гумового прокладочного кільця.

Склотканину обов'язково піддають сушінню при 120–130 °С протягом 2–3 годин. Після сушіння тканину варто зберігати в поліетиленових мішках. Склотканину, підсилену металевим дротом, щоб уникнути зім'яття, варто зберігати намотаною на дерев'яний або металевий сердечник діаметром 80 мм і більше. Тканину розкрояють по шаблону на столі з текстолітовою підкладкою гострим ножом. Розкрій армованої металевим волокном склотканини проводиться тільки ножицями, тому що при розкрої іншим інструментом може бути порушений шаг між волокнами.

При підготовці оснащення поверхні, що формують, ретельно зачищають від залишків смоли за допомогою мідних шкребків і шпильок. Потім їх обробляють змоченою в бензині дрібнозернистою шкуркою № 200 або спеціальною полірувальною пастою. Особливу увагу приділяють зачищенню площин опорних й ущільнюючих фланців, а також площин контакту пуансона і матриці. Після зачищення поверхні форми ретельно промивають ацетоном і бензином, далі вони просушуються при 18–25 °С протягом 1,5–2 ч, а потім прогріваються в печі до 80–100 °С.

На чисту, суху й прогріту поверхню форми наносять за допомогою тканинного тампона тонкий шар змащення з полівінілового спирту (ПВС) з таким складом: ПВС – 0,1 кг, вода – 1 кг, етанол – 0,8 кг. Зважену кількість ПВС заливають

теплою (40–60 °С) водою, після чого на водяній бані суміш витримують до утворення драглеподібної маси, а потім суміщають при перемішуванні з підігрітим до 40–60 °С етиловим спиртом. Отриману однорідну сиропоподібну масу охолоджують і зберігають при 18–23°С у посудині із щільно притиснутою кришкою. Час сушіння змащення – 40–60 хв. Змащення наносять двічі.

Формування заготовки з металевими арматурами проводиться на пуансоні форми з витяжкою попередньо зібраного плоского пакета. До складу пакета входить шість шарів тканини ТС 8/3-250. Розмір кожного шару 600×600 мм. Кожен наступний шар тканини при зборці пакета зміщається на кут 45° відносно попереднього. Зборка пакета починається з укладання шарів армованої тканини, при цьому металеві волокна орієнтуються по мітках складального пристосування. Потім укладають три шари склотканини. Далі до складу пакета додають армуючу сітку, після чого укладають три шари решти склотканини.

Витяжка плоского пакета здійснюється за допомогою форми з формувальним кільцем (рис. 11.15). Наповнювач після витяжки обрізають по контуру кільця. Периферійні частини пакета втримуються за допомогою спеціальних притискних кілець, що забезпечують витяжку шарів пакета в діагональному напрямі. Потім установлюють матрицю, форму замикають і герметизують. Готування зв'язувального варто починати безпосередньо перед заповненням форми.

Для просочення наповнювача зв'язувальне подається у форму по канавці, розташованій на периферійній частині форми. Тиск у початковий період, біля 10 хвилин, не повинен перевищувати 0,05 МПа, потім він збільшується до 0,1 МПа. Поява зв'язувального в центральному штуцері не свідчить про закінчення процесу просочення. Тільки тоді, коли із цього штуцера буде виходити смола без повітряних пухирців, процес просочення можна вважати закінченим. Закривши центральний вихідний штуцер, продовжують нагнітання зв'язувального ще 2–5 хвилин для вирівнювання тиску по всій порожнині форми, після чого закривають периферійні штуцери, а комунікації промивають ацетоном. Тверднення зв'язувального проводиться при нагріванні форми до 60–80 °С протягом 4–5 годин. Після самопливного

оохолодження форми до 30 °С виріб знімають із форми. З поверхні виробу видаляють мастильну плівку, роблять механічну обробку кромки.

12. Композиційні матеріали на основі полімерної матриці, армованої волокнистими наповнювачами

12.1. Склопластики

Склопластики – армовані скловолокнами композити на основі термореактивних і термопластичних зв'язувальних – є конструкційними матеріалами, що набули широкого використання в інженерній практиці. Параметри компонентів і процесів одержання композита визначають різні властивості й експлуатаційні характеристики готового матеріалу.

Промисловість випускає скловолокно двох основних видів: безперервну нитку і штапельне (різане) волокно. Вихідним технологічним процесом для одержання всіх видів скловолокон є процес витяжки ниток з розплаву. Прийнято декілька стандартів на товщину моноволокон: від 3,8 до 13,0 мкм.

Скло є аморфним матеріалом, що займає за своїми фізико-механічними властивостями проміжне положення між твердим тілом і рідиною. З однієї сторони воно не має кристалічної структури твердого тіла, з іншої – не має текучості, що проявляється в рідинах. За хімічним складом скла мають кремнеземну основу у вигляді полімерних ланцюжків SiO_2 . Однак діоксид кремнію, тобто кварц, потребує високих температур для розм'якшення й витягування. Тому його необхідно модифікувати для зниження температури розм'якшення до в'язкості, що дозволяє проводити витяжку ниток, наприклад шляхом компонування хімічного складу.

Високолужні композиції – вапняно-натрієві скла, відомі під маркою А-стекло, використовуються для одержання волокон, що мають високу хімічну стійкість. Але через високий вміст лугу ці скла мають невисокі діелектричні властивості.

Гарні електроізоляційні властивості притаманні стеклам на основі низьколужних композицій – алюмоборосилікатам, що одержали найменування Е-стекло. У цей час із цих стекло виготовляють більшість асортименту текстильних скловолокон.

Коли потрібна особливо висока хімічна стійкість, може бути використано волокно із С-скла (нітроборосилікатного).

Для створення волокон з високими міцнісними характеристиками, наприклад для матеріалів несучих конструкцій у літако- і ракетобудуванні використовують S-стекла (магнійалюмосилікатні).

Скловолокна мають дуже високу границю міцності при розтязі, що перевищує міцність інших текстильних волокон. Питома міцність волокон – відношення міцності при розтягу до густини) перевищує аналогічну характеристику сталевого дроту. Скловолокна не горять і не підтримують горіння. Висока температура плавлення скловолокон дозволяє використовувати їх при високих температурах. Скловолокна не реагують з більшістю хімікатів і не руйнуються під їхнім впливом. Вони стійкі до грибків і бактерій, не сорбують вологу і не руйнуються під її впливом, зберігають свої високі міцнісні властивості в середовищі з підвищеною вологістю. Скловолокна мають низький коефіцієнт лінійного розширення і великий коефіцієнт теплопровідності, що дозволяє експлуатувати їх при підвищених температурах. Вони мають високі діелектричні властивості.

Армовані композити, у яких скловолоконні пасма викладені паралельно, мають максимальну механічну міцність уздовж волокон. Таке армування використовується при одержанні матеріалів методом пултрузії й при деяких видах намотки.

Одним з розповсюджених видів армування є прямокутне (перпендикулярне) посилення, тобто створення структури, у якій одна половина пасом лежить перпендикулярно іншій. Максимальна міцність такого композита буде уздовж їхніх осей орієнтації, але менша, ніж у випадку односпрямованого уздовж осі армування.

Поворот по черзі шарів з односпрямованим армувальним компонентом відносно переважних поздовжнього і поперечного напрямків на $\pm 45^\circ$ приводить до подальшого зменшення міцності композита в порівнянні з односпрямованими зразками.

Але при цьому підвищується міцність СВКМ у напрямках $\pm 45^\circ$. Так звані збалансовані тканини з однаковим розподілом пряді по основі й утку мають порівнянні, але не обов'язково однакові властивості в напрямку основи й утку. Тканини з щільною, міцною основою й рідким утком, що забезпечує тільки формування тканини, дають сталі результати, як при односпрямованих матеріалах. Такі композити мають максимальну міцність у напрямку орієнтації максимальної кількості орієнтованої пряді. Склопластики, що не мають переважного напрямку армування (наприклад СВКМ, армовані різаними волокнами), мають приблизно однакові механічні властивості у всіх напрямках (ізотропія механічних властивостей). Отримані в такий спосіб композити мають порівняно низькі механічні характеристики.

Високотемпературотривкі кремнеземні, алюмокремнеземні, алюмосилікатні і кварцові наповнювачі можуть використовуватися разом з більшістю зв'язувальних. Вони легко піддаються просоченню на будь-якому традиційному обладнанні як по вертикальній, так і горизонтальній схемі.

Попередньо просочені тканини із цих матеріалів легко ріжуться (як по основних напрямках, так і навскіс) при намотуванні стрічкою або ручному викладенні. На ділянках деталей зі складним профілем звичайно використовують більш легкі тканини з великою гнучкістю. Виготовлення деталей може проводитися також різаними квадратами або литтям компаунда зі здрібнених тканин або різаних волокон.

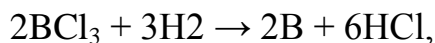
Високотемпературотривкі скловолокна звичайно використовують без обробки й без нанесення додаткових зв'язувальних. Кварцові тканини піддаються в основному хімічній обробці для поліпшення сумісності з використовуваними зв'язувальними. Такі обробки поліпшують фізичні властивості пластиків і зменшують вологопоглинання. Для підвищення сумісності з фенольними, епоксидними, поліефірними й іншими зв'язувальними використовуються стандартні промислові обробки.

12.2. Боропластики

Боропластики – армовані борними волокнами композити на основі термореактивних і термопластичних зв'язувальних – є конструкційними матеріалами, використовуваними переважно в авіаційній та космічній техніці. Для боропластиків притаманні високі значення модуля пружності, втомної міцності та інших механічних властивостей, мала повзучість у напрямку орієнтації ниток (до 0,2 %), стійкість до тривалої дії води, мастильних матеріалів, атмосферних факторів.

Наповнювач використовують у вигляді мононитки (\varnothing 90–200 мкм, σ_p 2500–4000 МПа, модуль пружності 280–420 ГПа), джгутів з декількох таких ниток, оплетених допоміжною скляною або полімерною нитками, а також тканин і стрічок, у яких борні нитки або джгути переплетені з іншими нитками.

Борні волокна можуть бути отримані осадженням кристалічного бора з газової фази на вольфраміві або вуглецеві волокна під час відновлення воднем галогенідів бора за схемою:



або розкладанням диборану B_2H_6 при 1000–1500 °С. Звичайний діаметр вольфрамового волокна 12,5 мкм, а діаметр боровольфрамових волокон – 100 мкм, 140 мкм і 200 мкм. Діаметр боровуглецевих волокон – до 120 мкм. За цим тільки приблизно 2% BCl_3 розкладається з осадженням бора на основу. Непрореагований BCl_3 конденсують при температурі мінус 80 °С, HCl відокремлюють від H_2 , а водень або випускають в атмосферу, або повертають у технологічний цикл. Для одержання високоякісного волокна потрібно дуже точно дотримуватись температури у реакторі: для вольфрамової основи – 1350° С, а вуглецевого волокна – 1300–1350° С. Продуктивність діючих установок невелика – приблизно 130 г бору на добу.

Більшість борних волокон для ВКМ випускають у вигляді безперервних ниток або матів, просочених епоксидними зв'язувальними. Безперервні бороепоксидні препреги виготовляють у вигляді стрічок або листів завширшки 0,064 м, 0,076 м, 0,152 м або 0,219 м. Борні волокна, орієнтовані уздовж осі препрегів, складають зви-

чайно близько 50% об'єму стрічок. Типова щільність укладання становить 78,7 моноволокон на 1 см. Масова частка зв'язувального складає 30–35 %. Просочені стрічки перекладаються шарами тонких скляних полотен. Це запобігає бічному злипанню при викладенні, а також дозволяє зберігати паралельне положення борних волокон при створенні ВКМ. Боропоксидні препреги можуть зберігатися при температурі мінус 18 °С протягом декількох років без втрати властивостей.

Формування панелей і профілів здійснюють методом контактного пресування при надлишковому тиску 345–586 Па. Часткове зниження міцності й твердості матеріалу відбувається за рахунок погіршення властивостей самого волокна і руйнування волокна в шарах. Найчастіше використовуються композиції з орієнтацією армувальної компоненти $0 \pm 45^\circ$ і 90° .

12.3. Базальтопластики

Одним із альтернативних шляхів покращання споживчих характеристик композиційних матеріалів є використання для армування полімерів базальтових волокон. До переваг базальтових волокон, у першу чергу, належать досить проста технологія їх виробництва і доступність сировини. Базальтові волокна отримують одностадійним способом. Це дає можливість спростити технологічний процес у цілому.

Базальтові волокна мають ряд переваг у порівнянні зі скляними волокнами. Як свідчать дані табл. 12.1, базальтові волокна за рядом властивостей перевищують скляні волокна. Базальтові волокна більш ефективні, ніж скляні, у виготовленні нетканих армуючих матеріалів. Їх використовують у вигляді однонаправлених волокон, джгута, рулонних нетканих матеріалів, жорстких і м'яких полотен із рубаних ниток та ін. Хімічний склад скляних і базальтових волокон наведений у табл. 12.2.

Порівняльна характеристика скляних і базальтових волокон

Волокно	Міцність при розтязі, МПа	Модуль пружності, ГПа	Гігроскопічність, %	Гранична температура застосування, °С
Скляне алюмоборосилікатне	1750–2150	70,65	1,0	500
Базальтове (Берестовецьке родовище, Україна)	1750–1950	113,80	0,5	650
Базальтове (Марнеульське родовище, Грузія)	1850–2050	93,20	0,5	650
Базальтове із піроксенового порфіриту (Хавчозірське родовище)	1850–2150	96,15	0,5	700

Відомо, що властивості мінеральних волокон в основному визначаються хімічним складом, умовами формування і тепловими режимами подальших стадій виробництва, діаметром елементарного волокна, складом покриття їх поверхні. Порівняння хімічного складу скляних і базальтових волокон показує, що базальтові волокна містять компоненти, які звичайно вводяться у склад стекол спеціального призначення. Наприклад, додавання Al_2O_3 збільшує в'язкість розплаву і хімічну стійкість; FeO і Fe_2O_3 змінюють параметри плавлення, впливають на теплопровідність; оксиди кальцію, магнію і титану підвищують водостійкість і стійкість до агресивних середовищ. Базальтові волокна найбільш широко використовують для армування термореактивних полімерних матеріалів, також їх можна застосовувати замість скляних волокон при армуванні термопластичних полімерних матеріалів.

Склад скляних і базальтових волокон

Волокна	Масовий вміст, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	FeO
Скляні:										
А	72,00	0,60	–	10,00	2,50	–	14,20	–	–	–
Д	74,50	0,30	сліди	0,50	–	22,00	1,00	1,50	–	–
Е	54,00	14,00	0,20	17,50	4,50	8,00	–	0,50	–	–
Базальтові:										
Марнеульське родовище	52,00	17,73	2,82	8,75	5,30	–	3,78	1,08	1,54	6,34
Берестовецьке родовище	51,03	15,16	6,19	8,97	5,42	–	2,22	0,91	2,75	7,67

12.4. Вуглепластики

Метод піролізу вихідних органічних волокон виявився переважним в промисловому виробництві вуглецевих волокон (ВВ), ніж метод хімічного осадження піролітичного вуглецю. Потенційно застосовувані для піролізу органічні волокна повинні задовольняти наступним вимогам:

- суцільності волокон, яка зберігається на всіх стадіях виробництва ВВ;
- волокна не повинні утворювати розплаву на всіх стадіях виробництва;
- кількість летких у процесі піролізу повинна бути якомога малою;
- атоми вуглецю в процесі піролізу повинні переважно утворювати графітові площинні структури, що визначають оптимальні властивості ВВ.

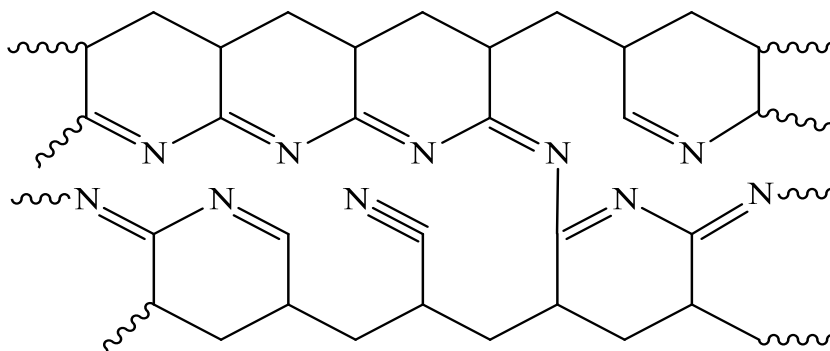
Найкращі властивості мають високоорієнтовані графітізовані волокна. Основними вихідними матеріалами для виробництва ВВ є віскозні й поліакрилонітрильні (ПАН) волокна, а також пеки. Процес переробки ПАН у ВВ включає наступні стадії:

- формування вихідного ПАН волокна;
- попередня витяжка;
- стабілізація при 220 °С на повітрі під натягом (тобто структурна перебудова волокна, що максимально сприяє графітізації полімерного субстрату);
- карбонізація при 1500 °С у атмосфері інертного газу;
- графітізація при 3000 °С у атмосфері інертного газу.

ПАН – атактичний лінійний полімер з максимальним ступенем кристалічності до 50 %. T_c цього полімеру досить висока – близько 120 °С, що пов'язано з міжмолекулярною взаємодією полярних нітрильних груп. Для зменшення міжмолекулярної взаємодії в макромолекулярну структуру ПАН вводять шляхом співполімеризації інші мономерні ланки. Часто використовують співполімери 94 % акрилонітрилу з 6 % метилакрилату або вінілацетату. Введення другого мономеру знижує температуру склування й дозволяє вести витяжку волокон у киплячій воді. Полімер розчиняють у полярному розчиннику, і прядильний розчин, пройшовши через філь'єру в осаджувальну ванну, утворює волокно. Потім волокно піддається промивці і сушці. Макромолекули ПАН утворюють щільні просторові структури фібрилярного типу, які спостерігаються і у набряклих волокнах. Вони є передумовою подальшого утворення ламелярної просторово структурованої графітової сітки внаслідок термообробки. Довжина ламелей залежить від температури осаджувальної ванни. Нижча температура приводить до збільшення щільності структури. Змінюючи швидкість формування, параметри осаджувальної ванни й швидкість прийому волокна, можна впливати на утворення надмолекулярної структури ПАН волокон. Орієнтація фібрил може бути підвищена додатковою витяжкою волокна після осаджувальної ванни в гарячій воді, що підвищує механічні властивості волокна.

Стабілізація після витяжки необхідна для запобігання релаксаційних процесів, щоб орієнтована структура волокна зберігалася після карбонізації. Під час цього

зменшується гнучкість макромолекул ПАН за рахунок внутрішньомолекулярної циклізації або міжмакромолекулярних зшивок:



Під карбонізацією розуміють, звичайно, процес піролізу стабілізованого ПАН волокна, під час якого відбувається його перетворення у вуглецеве волокно. Карбонізація проводиться в середовищі інертного газу при температурі 1000–1500 °С. За цієї температури з волокна видаляються майже всі елементи, за винятком вуглецю, вміст якого складає 80–95 %. Терміном «графітові» позначаються вуглецеві волокна, що містять ~ 99 % вуглецю, а саме, вуглецеві волокна складаються лише з вуглецю.

Одержання ВВ з віскозних волокон включає три основні стадії: низькотемпературну стабілізаційну термообробку, карбонізацію при 1300 °С і витяжку з графітизацією при 2800–3000 °С. Низькотемпературна термообробка здійснюється на повітрі при 400 °С для стабілізації надмолекулярної структури волокна перед карбонізацією.

Одержання препрегів із безперервних ВВ і термопластів для ВКМ здійснюють за чотирма основними процесами:

- нанесенням зв'язувального з розчину;
- ламінуванням плівкою;
- каландруванням в розплаві;
- одержанням тканин на основі ВВ і термопластичних волокон.

У першому процесі безперервне ВВ пропускають через розчин термопласту з наступним випарюванням розчинника. Таким методом можуть бути отримані препреги з орієнтованих вуглецевих стрічок, а також із тканин на основі ВВ. Отримані листи препрегів можуть бути з'єднані методом пресування при підвищеній темпера-

турі. Перевагою таких препрегів є те, що вони подібні до епоксидних, але з істотно більшою життєздатністю. Недоліком є те, що частина розчинника залишується в пряжі, що приводить до нестабільності вмісту зв'язувального у ВКМ. Крім того, розчинники горючі й токсичні.

Процес ламінування полягає в дублюванні матеріалу з безперервними ВВ плівкою під тиском при підвищеній температурі. Ця процедура забезпечує низьку пористість і добре контрольований вміст зв'язувального. До її недоліків слід віднести обмеження розміру матеріалу розмірами плит пресу й особливостями самої термопластичної плівки.

Процес каландрування здійснюється на трьохвалкових каландрах. Розплав термопласта захоплюється в зазор між двома валками, куди одночасно надходить безперервний матеріал на основі ВВ. Остаточне формування здійснюється пропусканням через серію холодних валків з наступним розрізуванням КМ на куски потрібної довжини.

Тканини на основі ВВ із включенням, наприклад поліпропіленових волокон, фактично є аналогом препрегів. ВКМ із цієї тканини можуть бути отримані методом пресування. Перевагою їх є підвищена хімічна стійкість, контрольованість вмісту зв'язувального, а також легкість переробки.

Технологія виробництва ВКМ на основі коротких (різаних) волокон з використанням термопластів багато в чому схожа з аналогічною технологією для скляних волокон. Розміри одержуваних гранул складають 6,4–12,7 мм і дорівнюють довжині волокна. Процес переробки здійснюють методом екструзії, литтям під тиском і пресуванням.

12.5. Гібридні матеріали

До гібридних відносять такі матеріали, в яких використовуються шари із двох і більше типів волокон, що підвищують ті або інші властивості матеріалу. Існує п'ять основних типів гібридних композитів:

- усереднені – волокна рівномірно розподілені по всій масі композиту;
- внутрішньшарові – волокна в кожному шарі регулярно чергуються;
- міжшарові – кожен шар композиту містить волокна одного виду;
- такі, що містять окремі підсилювальні елементи (зв'язки, ребра жорсткості) і волокна різних видів;
- супергібриди, тобто такі, що містять шари з органічною матрицею і металевою матрицею у вигляді фольги, що покладені в певній послідовності.

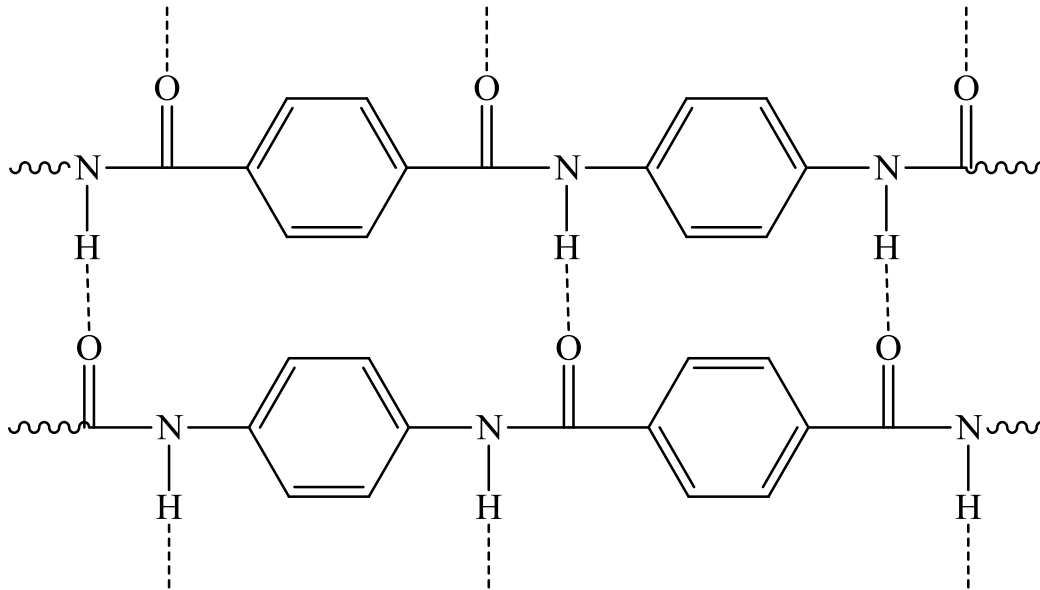
12.6. Органопластики

Органопластики виготовляють із застосуванням різноманітних органічних волокон і матеріалів на їх основі. Вони застосовуються в авіації, ракетобудуванні, у виробках військового призначення, спортивному спорядженні, для виготовлення різних оболонок, кабелів і канатів, армування шин і інших гумовотехнічних виробів, для виробництва кулезахисного одягу і броні та ін.

Найцінніші органопластики отримують з використанням ароматичних поліамідних (так званих арамідних) волокон. Це лінійні полімери з амідними ланками в макромолекулярному ланцюзі, що містяться переважно між двома ароматичними кільцями. Їх отримують поліконденсацією діамінів і галогенангідридів дикарбонових кислот у розчині при низькій температурі.

При формуванні волокон розчин очищеного полімеру у відповідному розчиннику, наприклад концентрованої сірчаній кислоті, екструдуються через філь'єру при температурі 51–100 °С, і після проходження повітряного прошарку товщиною 5–19 мм попадає в осаджувальну ванну з холодної (0–4 °С) водою. Після ретельного промивання матеріал висушують на бобінах.

Волокно з продукту поліконденсації терефталоїлхлориду і *n*-фенілендіаміну – полі-*n*-фенілентерефталаміду – має назву кевлар. Це кристалізований полімер, хімічну будову і міжмолекулярну взаємодію можна зобразити так:



Макромолекулярні ланцюги орієнтовані у напрямі осей волокна і зчеплені між собою водневими зв'язками. Відмінність енергій поздовжніх ковалентних і поперечних водневих зв'язків обумовлює високу анізотропію механічних властивостей волокон кевлар. Ароматичні кільця, що надають макромолекулам високу жорсткість, також сприяють орієнтації макромолекул, в результаті чого виникають протяжні щільні міцелярні структури. Це зменшує дефектність і визначає високу міцність волокон. Наявність ароматичних кілець у структурі макромолекул обумовлює також високу хімічну стабільність волокна. Кристалічна природа полімеру забезпечує високу термічну стабільність волокна. Волокно кевлар не отримує значних ентропійних змін при нагріванні аж до розкладання при високій температурі. Кевлар має меншу пластичність при відносно високих температурах і істотно меншу крихкість, ніж більшість сітчастих полімерів. Він випускається у вигляді пряжі, ровінга і тканин.

Властивості одновісноорієнтованих листових композитів на основі волокна кевлар і різних епоксидних зв'язувальних можуть сильно змінюватися залежно від вибору зв'язувального й умов формування. Найчастіше це волокно застосовують для виготовлення резервуарів, здатних витримувати значні внутрішні тиски. ВКМ на основі кевлара виготовляють переважно методом намотки з використанням епоксидних зв'язувальних.

Текстоліти з текстильних матеріалів на основі кевлара виготовляють на епоксидних або поліефірних зв'язувальних.

Композиційні матеріали з використанням кевлара мають досить низькі зсувні характеристики. Ця проблема вирішується включенням до складу ВКМ інших волокон, наприклад вуглецевих, тобто шляхом створення гібридних композитів. Арамідні й вуглецеві волокна звичайно добре сполучаються в матеріалі, завдяки близьким значенням коефіцієнтів лінійного розширення. Використання арамідних волокон у гібридних композитах з вуглецевими волокнами поліпшує ударну в'язкість ВКМ, у порівнянні з вуглепластиками. Але при цьому спостерігається деяке зниження міцності й твердості.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Липатов, Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров – К. : Наукова думка, 1967. – 231 с.
2. Кулезнев, В. Н. Основы технологии переработки пластмасс / под ред. В. Н. Кулезнева и В. К. Гусева. – М. : Химия, 1995. – 526 с.
3. Гуль, В. Е. Прочность полимеров. – М.-Л. : Химия, 1964. – 228 с.
4. Любин, Дж. Справочник по композиционным материалам: в 2 кн. / под ред. Дж. Любина; пер. с англ. А. Б. Геллера, М. М. Гельмонта. – М. : Машиностроение, 1998. – 448 с.
5. Кулезнев, В. Н. Основы технологии переработки пластмасс / под ред. В. Н. Кулезнёва и В. К. Гусева. – М. : Химия, 2006. – 726 с.
6. Пахаренко, В. А. Переработка полимерных композиционных материалов / В. А. Пахаренко, Р. А. Яковлева, А. В. Пахаренко. – К. : Изд. комп. «Воля», 2006. – 552 с.
7. Суберляк, О. В. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів: підручник / О. В. Суберляк, П. І. Баштанік. – Львів : Вид-во "Растр-7", 2007. – 376 с.
8. Адаменко, Н. А. Конструкционные полимерные композиты: учеб. пособие / Н. А. Адаменко, А. Ф. Фетисов, Г. В. Агафонова. – Волгоград: ВГТУ, 2010. – 99 с.
9. Буланов, И. М. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов: учеб. для вузов / И. М. Буланов, В. В. Воробей. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1998. – 516 с.
10. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – Изд. 4-е, перер. и дополн. – М. : Научный мир, 2007. – 576 с.