І. О. Мікульонок

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

І. О. Мікульонок

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

3-тє видання,
перероблене та доповнене

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра
за освітніми програмами «Інжиніринг паковань та пакувального обладнання»
спеціальності 131 Прикладна механіка
та «Інжиніринг обладнання виробництва полімерних та будівельних
матеріалів і виробів» спеціальності 133 Галузеве машинобудування*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2024

УДК 678.6/.7.02(075.8)
М59

Рецензент: *Пєтухов А. Д.,* д-р техн. наук, проф., с.н.с.

Відповідальний редактор *Сокольський О. Л*., д-р техн. наук, доц.

Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 2 від 31.10.2019 р.) за поданням Вченої ради інженерно-хімічного факультету (протокол № 8 від 23.09.2019 р.)

Електронне мережне навчальне видання

Мікульонок Ігор Олегович, д-р техн. наук, проф., с.н.с.

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Технологічні основи перероблення полімерних матеріалів [Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня бакалавра за освітніми програмами «Інжиніринг паковань та пакувального обладнання» спеціальності 131 Прикладна механіка та «Інжиніринг обладнання виробництва полімерних та будівельних матеріалів і виробів» спеціальності 133 Галузеве машинобудування / І. О. Мікульонок. 3-тє вид., переробл. та доповн. ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 3,29 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024. – 296 с. – Бібліогр.: с. 290–291.

Викладено основні відомості про полімери і матеріали з їх застосуванням, а також їхні технологічні та експлуатаційні властивості. Докладно розглянуто основні процеси технології перероблення полімерів, пластмас і гумових сумішей: підготовчі, формоутворювальні та заключні, зокрема перероблення полімерних відходів, змішування, вальцювання й каландрування, екструзія, лиття під тиском, вакуум- і пневмоформування, методи формування реактопластів, а також складання виробів з полімерів і пластмас (у тому числі зварювання і склеювання), їх механічне оброблення та металізація.

Для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за спеціальністю «Галузеве машинобудування». Матеріал також може бути корисним для студентів, які навчаються за спеціальністю «Хімічні технології та інженерія».

© І. О. Мікульонок, 2017
© І. О. Мікульонок, 2024, зі змінами
© КПІ ім. Ігоря Сікорського (ІХФ), 2024

ВСТУП

Полімери і матеріали з їх застосуванням мають комплекс унікальних властивостей, які забезпечують ефективні експлуатаційні характеристики виробів і рентабельність їх виробництва. До основних переваг полімерних матеріалів належать:

– висока технологічність, завдяки якій з виробничого циклу можна виключити трудомісткі й дорогі операції механічного оброблення заготовок й напівфабрикатів;

– низька енергоємність, обумовлена тим, що температури перероблення цих матеріалів зазвичай не перевищують 150–250 °С, що суттєво нижче, ніж у металів і кераміки;

– можливість одержання за один цикл формування відразу декількох виробів, у тому числі складної конфігурації, а в разі виробництва безперервних виробів (рулонних, плівкових, погонних) вести процес на високих швидкостях;

– майже всі процеси перероблення полімерних матеріалів автоматизовані, що дає змогу істотно знизити собівартість продукції й підвищити її якість.

Внаслідок зазначених особливостей полімерні матеріали набули винятково широкого поширення та ефективно використовуються майже у всіх галузях промисловості та побуті. При цьому величезна номенклатура виробів з полімерних матеріалів передбачає і різноманітність методів їх перероблення у вироби, а також відповідного технологічного й допоміжного обладнання, пристроїв та оснащення.

У пропонованому навчальному посібнику наведено основні відомості про полімери і пластичні маси, а також методи їх перероблення у вироби.

Навчальний посібник підготовлено на основі лекцій, які автор багато років читав студентам кафедри машин та апаратів хімічних і нафтопереробних виробництв, кафедри хімічної технології композиційних матеріалів, а також продовжує читати студентам кафедри хімічного, полімерного та силікатного машинобудування Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Усі зауваження і пропозиції щодо поліпшення навчального посібника будуть сприйняті автором із вдячністю.

1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ПОЛІМЕРИ І МАТЕРІАЛИ З ЇХ ЗАСТОСУВАННЯМ

1.1. Основні відомості про полімери

Натепер майже немає галузі економіки, де б не використовувалися полімери або матеріали з їх застосуванням. Це пояснюється їхніми особливими експлуатаційними властивостями, ефективними методами перероблення у вироби, наявністю значних запасів сировини (нафти, природного газу, кам'яного вугілля тощо), а також можливістю одержання композиційних матеріалів на базі полімерів та їх сумішей.

В основі класифікації хімічних сполук лежить молекулярна маса, залежно від якої їх поділяють на низькомолекулярні (молекулярна маса не більше 5000) і високомолекулярні (понад 5000). Молекули високомолекулярних сполук складаються з численних атомів, тому їх називають макромолекулами, а відповідні сполуки – високомолекулярними.

Природні органічні високомолекулярні сполуки – білки й полісахариди (крохмаль, целюлоза) – основа живої природи.

Речовини, молекули яких складаються з багатьох елементарних ланок однакової структури, називають полімерами.

За походженням і способом одержання полімери поділяють на природні, штучні й синтетичні. Природні полімери – це речовини, виділені з природних матеріалів, наприклад, целюлоза, шелак, каніфоль. Штучними називають сполуки, одержані хімічною модифікацією природних полімерів, наприклад, ефіри целюлози. Синтетичні ж полімери синтезують з низькомолекулярних сполук – мономерів.

Мономери – це низькомолекулярні сполуки, які мають кратні (подвійні, потрійні) зв'язки або функційні групи ($–CH_2OH$, $–NH_2$, –COOH та ін.) і можуть взаємодіяти не менше, ніж з двома іншими молекулами мономерів. У результаті хімічних реакцій утворюється послідовність мономерних одиниць – макромолекула полімеру.

Властивості високомолекулярних сполук (полімерів) залежать від хімічного складу макромолекул, їхньої молекулярної маси, структури і взаємного розміщення складових макромолекули та їх сукупності (наприклад, чим довший ланцюг макромолекули, тим за інших однакових умов вища механічна міцність полімеру).

З середини минулого століття річний обсяг виробництва полімерів і матеріалів на їхній основі збільшився з 0,35 млн т у 1950 році до 359 млн т у 2018 році, при цьому на початку третього тисячоліття за галузями застосування полімерні матеріали розподілялися так: тара та упаковка – 34,0 %; будівництво – 18,0 %; транспорт – 10,0 %; електроніка й господарські товари – по 8,0 %; меблі – 7 %; сільське господарство – 2,6 %; одяг – 2,0 %; інше – 10,4 %.

Головна особливість полімерів полягає в специфічній ланцюговій будові макромолекул, що складаються з багаторазово повторюваних структурних угруповань (ланок), які між собою з'єднані в ланцюзі хімічними зв'язками.

Макромолекулою називають молекулу полімеру, молекулярна маса (ММ) якої визначається ступенем полімеризації мономерів, тобто кількістю (n) мономерних ланок з молекулярною масою (M) в одиничній ланці

$$MM = nM,$$

де n – кількість елементарних ланок, що утворюють макромолекулу; іноді цю величину називають ступенем полімеризації.

Залежно від значень M и n молекулярна маса полімерів може змінюватися в досить широких межах від $3 \cdot 10^2$ до $5 \cdot 10^6$ одиниць.

За молекулярною масою полімери зазвичай поділяють на такі групи:

– олігомери (рідше – смоли*) – $MM \le 5 \cdot 10^3$ (кількість повторюваних структурних ланок у молекулі олігомеру становить від 2 до 9 (ДСТУ 3699));

– полімери – $5 \cdot 10^3 < MM \le 5 \cdot 10^5$;

– надвисокомолекулярні полімери – $MM > 5 \cdot 10^5$.

До другої групи належить абсолютна більшість полімерів, що переробляються в промислових масштабах.

Властивості олігомерів істотно залежать від молекулярної маси й, отже, від ступеня полімеризації. Залежність властивостей полімерів від кількості мономерних ланок у ланцюзі значно менша. Основні фізичні параметри полімерів (міцність, теплопровідність, дилатометричні характеристики, характеристичні температури) залишаються майже постійними. Молекулярна маса впливає на реологічні показники їх розплавів, на термодеформаційні й низку експлуатаційних властивостей. Вона істотно залежить від способу одержання полімерів, тобто від обладнання й технології їх синтезу. У зв'язку із цим під час опису фізико-хімічних властивостей полімерів значення молекулярної маси дається в порівняно широких межах, наприклад, для ПЕВТ** – $(1{,}9 \ldots 4{,}8) \cdot 10^4$.

Молекулярно-масовий розподіл (ММР) характеризує неоднорідність полімеру за розмірами ланцюгів і, отже, за молекулярною масою складових його макромолекул.

Значення ММР прямо залежить від технології виробництва полімеру, що характеризується енергетичними відмінностями умов хімічної реакції

---

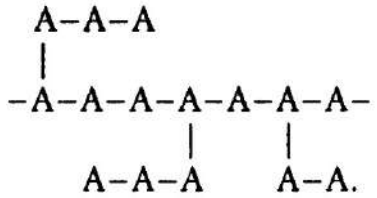
* *Синтетичні смоли* – синтетичні полімери порівняно невеликої молекулярної маси, здатні в результаті хімічної реакції отвердіння утворювати нерозчинні й неплавкі продукти. До синтетичних смол належать алкідні, карбамідні, феноло-альдегідні, поліефірні, епоксидні та інші смоли. Синтетичні смоли широко застосовують у виробництві пластмас, лакофарбових матеріалів, клеїв, герметиків, а також для оброблення тканин, паперу, модифікації інших полімерів тощо.

** Умовні позначення найбільш поширених полімерів надано в п. 1.3.

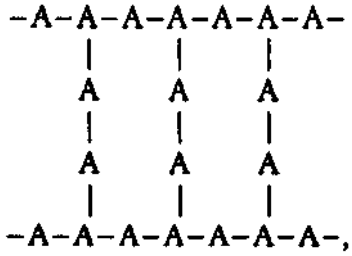
з’єднання мономерних ланок (різна на різних ділянках апарата синтезу температура, тривалість реакції, тиск). Будь-який промисловий полімер представлений набором окремих фракцій, що складаються з макромолекул, які відрізняються молекулярною масою. Так, у ПЕВТ із середньою $MM = 50000$ присутні фракції макромолекул з ММ у 20000, 30000, 70000 і навіть 100000.

Співвідношення фракцій в об’ємі полімеру впливає на комплекс його властивостей. Чим вужчий ММР, тобто чим менше полідисперсність полімеру, тем вужча дисперсія значень його властивостей і більш прогнозовані його технологічні та експлуатаційні характеристики.

За фізичною організацією макромолекули поділяють на лінійні (схематично позначувані як –А–А–А–А–) і розгалужені, що мають бічні відгалуження



Якщо сусідні макромолекули з’єднані хімічними зв’язками або ланцюгами за схемою



те таку структуру називають сітчастою або зшитою.

Відповідно полімери з тією або іншою фізичною організацією макромолекул називають лінійними, розгалуженими або сітчастими.

Фізична організація макромолекул полімерів формує найважливіші поняття, що визначають домінантні особливості полімерів, а саме термопластичність і термореактивність.

Термопластичні полімери (термопласти) складаються з макромолекул, з’єднаних між собою тільки фізичними зв’язками. Енергія розриву фізичних зв’язків невелика й становить від 12 до 30 кДж/моль. Під час нагрівання фізичні зв’язки зникають, а під час охолодження – відновлюються. Енергія розриву хімічних зв’язків, що з’єднують мономерні ланки в ланцюгову макромолекулу, багаторазово перевищує зазначені значення й становить 200–460 кДж/моль. Тому в разі нагрівання термопластів до температури плавлення фізичні зв’язки зникають, а хімічні (ковалентні) зберігаються, і, отже, зберігається незмінним хімічна будова полімеру. У разі охолодження і твердннення такого розплаву фізичні зв’язки й основні фізичні властивості термопластичної поліме-

рної речовини відновлюються. Таким чином, термопласти, по-перше, допускають формування виробів з розплаву з його наступним охолодженням і твердненням і, по-друге, можуть перероблятися багаторазово. Це, у свою чергу, дає змогу повертати у виробничий цикл відходи виробництва, брак, а також вироби, що втратили споживчі властивості.

Термореактивні полімери (реактопласти) складаються з макромолекул, з'єднаних поперечними ковалентними, тобто хімічними зв'язками. Утворена сітчаста хімічна структура необоротна. Необмежене нагрівання сітчастих полімерів призводить не до розплавлювання, а до руйнування просторової сітки, що супроводжується термодеструкцією. З погляду практики це означає, що реактопласти допускають лише одноразове перероблення у вироби, які формуються в результаті хімічної реакції отвердднення. Технологічні та інші відходи виробництва майже не піддаються рециклінгу. Разом з тим сітчаста молекулярна структура надає полімерам низку особливих властивостей, які не мають термопласти. Так, густосітчасті термореактивні полімери, наприклад, поліепоксиди, характеризуються підвищеними значеннями модуля пружності, твердості й теплостійкості; рідкосітчасті реактопласти, основними представниками яких є еластомери, характеризуються значною оборотною деформованістю, стійкістю до стирання й підвищеним коефіцієнтом тертя.

Співполімери містять в основному макроланцюзі ланки із двох або більш різних мономерів. Якщо ланки, наприклад, двох мономерів А й В з'єднані в макроланцюзі безладно:

–A–B–A–B–B–B–A–A–,

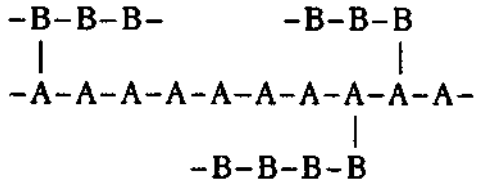
то такий співполімер (співолігомер) називають статистичним.

Якщо ланки мономерів А й В згруповані в окремі блоки, що чергуються

–A–B–A–B–A–B–A–B–,

то такий співполімер називають блокспівполімером (блокспіволігомером).

Якщо блоки одного з мономерів приєднані у вигляді розгалужень до макроланцюга, складеного з іншого мономера



то такий співполімер (співолігомер) називають привитим.

Співполімеризація дає змогу змінювати властивості одержуваних полімерів у широких межах, цілеспрямовано формувати ті або інші характеристики. Наприклад, введення в макроланцюг фторолефіну ланок або блоків етилену приводить до одержання матеріалу, який на відміну від фторопласта (ФП) набуває здатність плавитися, а отже й перероблятися у вироби подібно ПЕ. При цьому співполімер зберігає низку властивостей, характерних як для ФП

(підвищена теплостійкість, низький коефіцієнт тертя та ін.), так і набуває низку характеристик ПЕ (технологічність, універсальність застосування). Прикладом більш складного співполімеру є АБС-пластик, одержуваний співполімеризацією стиролу з акрилонітрилом і бутадієном. Завдяки низці цінних властивостей АБС-пластики широко застосовуються в автомобілебудуванні.

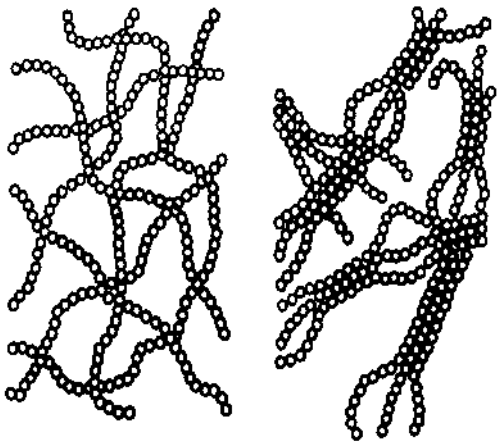
У результаті дії міжмолекулярних сил у полімерах виникає надмолекулярна структура (НМС). Чим більше гнучкість макромолекул, тем глибше в полімері проходить процес формування НМС і тим різноманітніше її морфологія.

Гнучкі макромолекули можуть утворювати надмолекулярні мікрооб'єми з анізотропними властивостями, що називаються кристалітами. У макромолекул з малою рухливістю здатність до формування кристалітів як різновидів НМС або обмежена, або повністю відсутня. За цією ознакою полімери, у достатньому ступені приблизно, поділяють на три групи:

– полімери, що кристалізуються; у них уміст кристалічних НМС становить понад 70 %;

– полімери, що частково кристалізуються; вони містять кристалічну фазу в кількості 25–60 %;

– аморфні полімери; у них кристалічна НМС або відсутня повністю, або її вміст не перевищує декілька відсотків (рис. 1.1).



а *б*

Рис. 1.1. Схематичне зображення макромолекул аморфного (*а*) і частково-кристалічного (*б*) полімерів

Полімери з високою рухливістю лінійних макроланцюгів здатні до утворення розвиненої кристалічної структури (наприклад, поліетилент низького тиску (ПЕНТ), поліпропілен (ПП), фторопласт (ФП), поліформальдегід (ПФ) і деякі види поліамідів (ПА)).

Полімери з розгалуженою будовою макромолекул, тобто з ускладненою рухливістю лінійних макроланцюгів, утворюють аморфно-кристалічну структуру. Наприклад, ПЕВТ, у головних ланцюгах якого присутні численні відгалуження, може містити до 70 % аморфної фази.

Полімери, що кристалізуються або частково кристалізуються, можуть бути тільки термопластичними.

Аморфна НМС характерна для всіх сітчастих полімерів, а також і для низки широко розповсюджених термопластів. До них належать, наприклад, поліметилметакрилат (ПММА), полікарбонат (ПК), полістирол (ПС).

Морфологічні різновиди НМС, які спостерігаються в термопластах, наведено на рис. 1.2.

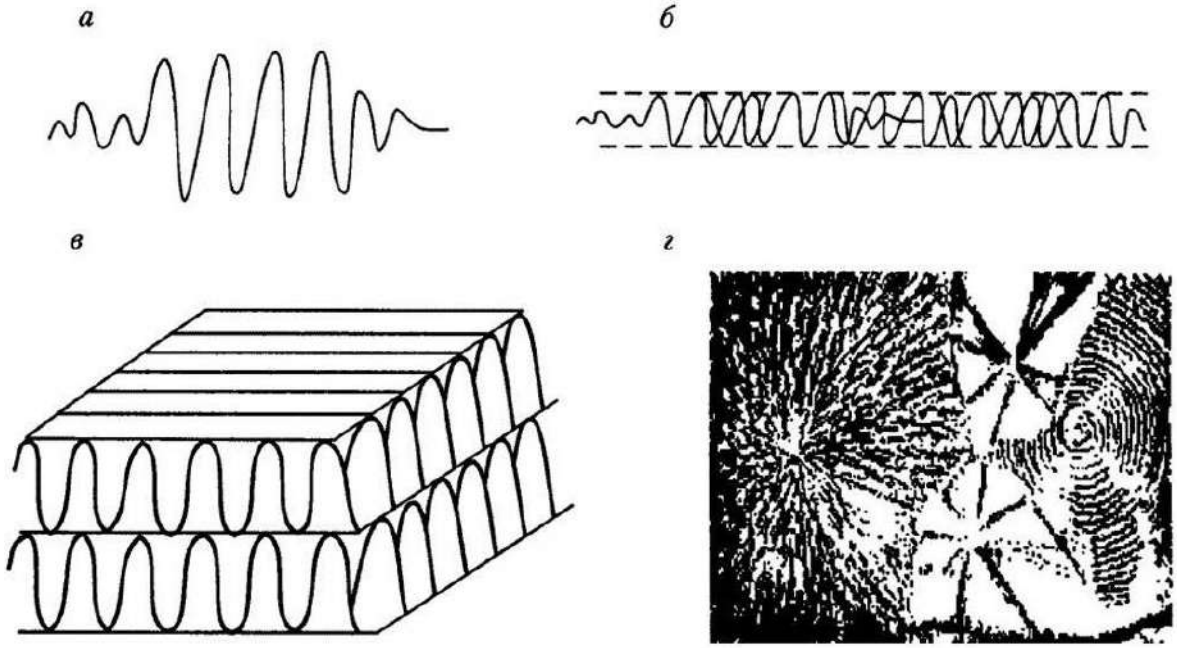


Рис. 1.2. Схема паралельного укладання макромолекул і подальшого формування НМС: *а* – пачка; *б* – фібрила; *в* – ламель; *г* – радіальні й кільцеві сфероліти

Пачки – це перша стадія формування НМС. Їхні розміри не перевищують часток нанометра. Вони можуть бути присутніми в будь-яких термопластах. Агрегування пачок у фібрили, фібрил у ламелі або сфероліти приводить до утворення розвиненої кристалічної НМС.

Для практики важливо те, що формування НМС супроводжується утворенням структурної мікрогетерогенності, сутність якої полягає в такому.

Густина полімеру в кристалах внаслідок більш щільного укладання макромолекул виявляється вище, ніж у міжструктурних зонах, заповнених невпорядкованими прохідними макроланцюгами, і вище, ніж в аморфних областях. Значення середньої густини (ρ), кристалічної ($\rho_{кр}$) та аморфної ($\rho_{ам}$) густини деяких полімерів складових наведено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1. Густина полімерів та їхніх структурних областей (кг/м^3)

Полімер	ρ	$\rho_{кр}$	$\rho_{ам}$	Полімер	ρ	$\rho_{кр}$	$\rho_{ам}$
ПЕВТ	920–930	990	850	ПЕТФ	1380	1450	1330
ПЕНТ	940–960	1000	850	ПФ	1400	1500	1250
ПВХ	1140	1450	1100				

З наведених відомостей випливає ряд практичних міркувань:

– кристалічні утворення характеризуються значною дефектністю, особливо міжструктурних зон, обумовленою ланцюговою будовою макромолекул, їхніми хімічними особливостями й молекулярною полідисперсністю;

– оскільки густина полімеру в міжкристалічній зоні нижче, ніж у самого кристаліта, то під впливом зовнішнього механічного поля руйнуванню зазнають саме ці ослаблені ділянки;

– структурна гетерогенність полімерів не сприяє поліпшенню їхніх деформаційно-міцнісних і деяких інших властивостей.

В аморфних термопластах структуроутворення зазвичай завершується на рівні «пачок», сформованих або під час складання макромолекули, або в результаті квазіпаралельного розташування сегментів сусідніх макромолекул.

Надмолекулярна структура твердих реактопластів виражається у вигляді згущень і розряджень просторової макромолекулярної сітки (рис. 1.3). Згущення, тобто мікрозони зі збільшеною щільністю сітки, мають ізометричну форму й тому називаються глобулами. Розміри глобул не перевищують 10–12 нм (100–120 Å); вони розділені ділянками з меншою щільністю просторової сітки. Зрозуміло, що утворення глобул, з одного боку, не порушує ізотропності полімеру, а з іншого, – не сприяє його зміцненню, оскільки руйнування густосітчастих реактопластів завжди відбувається по міжглобулярному простору.

Збільшення ступеня кристалічності сприяє підвищенню міцності й теплостійкості полімеру, яке збільшує його жорсткість. Процесу утворення кристалічних областей прп цьому сприяє зменшення швидкості охолодження.

Залежно від температури полімери можуть перебувати в різних фізичних станах: твердому, розм'якшеному і в'язкотекучому. Характер переходу з одного стану в інший залежить від хімічної будови полімеру, його фізичної організації й наочно демонструється у вигляді усереднених термомеханічних кривих (ТМК), знятих у певних умовах і побудованих у функції «деформація – температура» (ε–*T*) (рис. 1.4).

Отже, ТМК полімеру, що кристалізується, має вигляд кривої *а* (див. рис. 1.4), а для аморфного термопласту крива має вигляд *б* (див. рис. 1.4). На ній чітко спостерігається ділянка (плато) високоеластического стану. Крива *в* (див. рис. 1.4) відбиває властивості густосітчастого аморфного полімеру, нелімітоване нагрівання якого завершується термомеханічною деструкцією ($T_{\text{тмд}}$). За умови $T < T_{\text{р}}$ усі полімери перебувають у твердому стані, за умови $T \geq T_{\text{пл}}$ термопласти стають рідкими (в'язкотекучими), а в інтервалі температур $T_{\text{р}} < T < T_{\text{пл}}\left(T_{\text{тмд}}\right)$ полімерні матеріали розм'якшені.

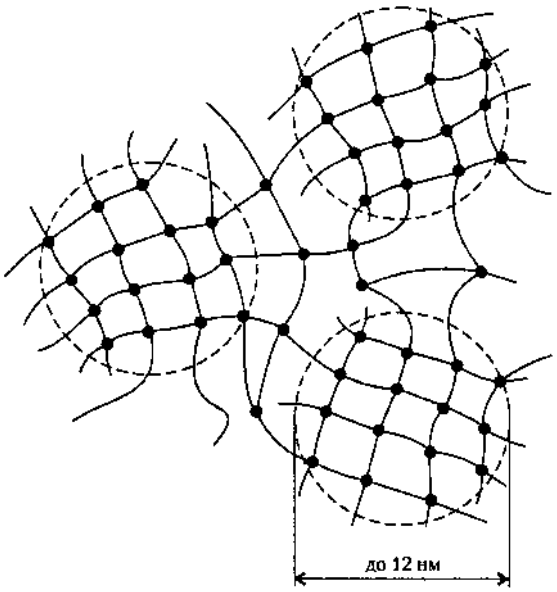


Рис. 1.3. Схема надмолекулярної організації термореактивного густосітчастого полімеру

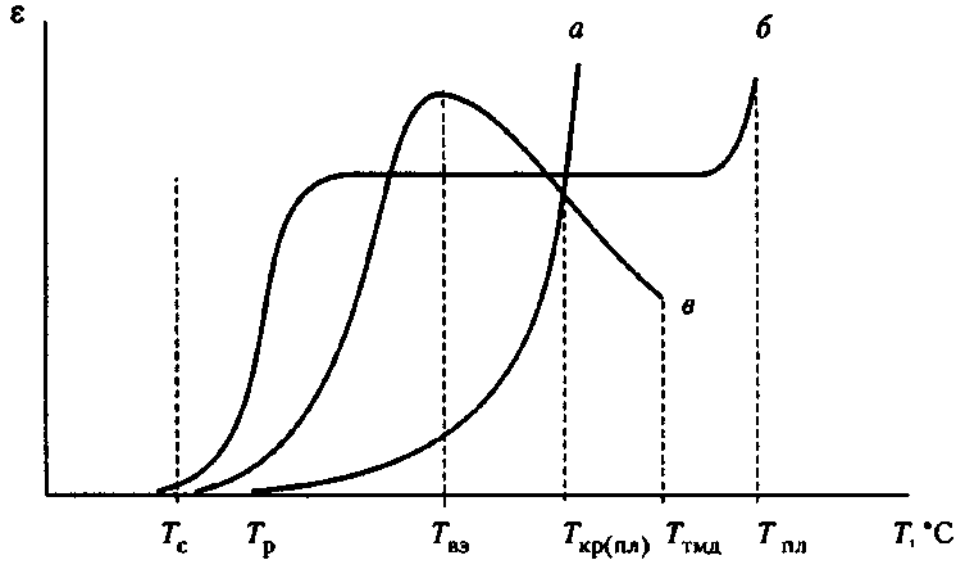


Рис. 1.4. Термомеханічні криві полімерів (*а* – такого, що кристалізується; *б* – аморфного; *в* – аморфного сітчастого) і температури переходів ($T_с$ – склування; $T_р$ – розм'якшення; $T_{ве}$ – високоеластичності; $T_{кр}$ – кристалізації (плавлення); $T_{тмд}$ – термомеханічної деструкції; $T_{пл}$ – плавлення)

Залежно від ступеня еластичності серед полімерів вирізняють *еластомери* – полімери, що за звичайної температури мають високоеластичні властивості, тобто здатні до значних (сотні відсотків) оборотних деформацій розтягу. Типові еластомери – каучуки й гуми.

Каучуки – еластичні, здебільшого синтетичні полімери, які можуть бути перетворені на гуму (гума – еластичний матеріал, що утворюється в результаті вулканізування каучуку; на практиці гуму одержують з гумових сумішей, що крім каучуку й вулканізувальних агентів містять різноманітні добавки).

Також вирізняють *термоеластопласти* – полімери, що за звичайної температури мають властивості гум, а за підвищеної температури здатні перероблятися як термопласти (до термоеластопластів належать, наприклад, деякі поліуретани, пластифікований ПВХ і співполімери бутадієну зі стиролом).

1.2. Основні відомості про синтез полімерів

Для синтезу полімерів використовують мономери або олігомери, здатні взаємодіяти не менше, ніж з двома іншими молекулами. У результаті хімічних реакцій полімеризації, поліконденсації або реакцій полімераналогічних перетворень утворюється послідовність мономерних одиниць – макромолекула полімеру.

У випадку реакцій полімеризації утворення макромолекул здійснюється внаслідок розкриття кратних хімічних зв'язків (тобто полімер складається із структурних ланок, що відповідають елементарному складу мономерів), а у випадку поліконденсації – при взаємодії функційних груп з утворенням крім макромолекули полімеру також низькомолекулярних сполук, які потім видаляються з полімеру тим чи іншим методом (тобто полімер складається із структурних ланок, що відмінні від елементарного складу мономерів). У випадку же реакцій полімераналогічних перетворень одержують хімічно модифіковані природні полімери, наприклад, ефіри целюлози.

Найбільш поширеним методом одержання полімерів є *ланцюгова полімеризація*, за допомогою якої синтезують карболанцюгові полімери.

Згідно з теорією ланцюгових хімічних реакцій процес полімеризації складається з трьох фаз: утворення активного центра, зростання ланцюга та його обриву. При цьому, коли активними центрами є вільні радикали, то полімеризацію називають радикальною, а якщо іони – іонною (у свою чергу іонна, або каталітична, полімеризація буває катіонною та аніонною).

Розрізняють такі способи полімеризації:

– полімеризація в розчиннику; буває двох типів, коли в розчиннику розчиняється лише мономер, і коли в розчиннику розчиняється як мономер, так і полімер (так звана лакова полімеризація); по закінченні реакції реакційну масу виливають в іншу рідину, яка змішується з розчинником, але не розчиняє полімер; у цій рідині полімер осаджується у вигляді порошку або гранул, які виділяють фільтруванням; іноді полімер не виділяють, а утворений розчин полімеру (лак) застосовують безпосередньо;

– емульсійна полімеризація; у цьому разі мономер диспергують у рідині (зазвичай воді), у якій він не розчиняється, на частинки в декілька сотих часток мікрона; після закінчення процесу полімеризації одержують водну дисперсію полімеру – латекс, з якого полімер виділяють додаванням електроліту;

– суспензійна полімеризація; цей вид полімеризації аналогічний емульсійний, але частинки утворюваного полімеру зазвичай мають розмір від 1 мкм

до 1 мм, що на два-три порядки більше, ніж у результаті емульсійної полімеризації; у разі одержання відносно великих частинок (близько 1 мм), які мають форму гранул або бісеру, суспензійну полімеризацію називають гранульною або бісерною;

– полімеризація у твердій фазі; особливістю цього виду процесу є те, що полімеризація здійснюється за температури, нижчої від температури плавлення мономерів;

– полімеризація в газовій фазі; особливістю цього виду процесу є те, що мономер під час полімеризації перебуває в газоподібному стані; перевага цього процесу – відсутність розчинника й потреби в подальшому виділенні полімеру з реакційної маси.

Іншим видом полімеризації є *ступінчаста полімеризація*. Відповідну реакцію називають ступінчастою тому, що процес полімеризації відбувається ступінчасто, тобто внаслідок поступового приєднання молекул мономеру одна до одної та до утворюваних проміжних продуктів реакції, які достатньо стійкі та які можна виділити з реакційної маси.

У результаті *співполімеризації* одержують привиті співполімери та блоксполімери.

У результаті *поліконденсації* одержують полімери з відносно невеликою молекулярною масою (зазвичай від 500 до 8000). Процес поліконденсації проводять у розплаві або розчині, на межі поділу фаз, а також у твердій і газоподібній фазах.

Якщо для поліконденсації взяти декілька різних мономерів з однаковими функційними групами, то можна одержати співполімер. Цей процес синтезу – сумісна поліконденсація – широко використовується для одержання змішаних поліефірів і поліамідів (наприклад, змішаний поліамід з підвищеною температурою плавлення одержують у результаті сумісної поліконденсації гексаметилендіаміну, а також адипінової та терефталевої кислот).

1.3. Основні види полімерів і каучуків та галузі їх застосування

1.3.1. Поліолефіни

Поліолефіни є найбільш поширеним типом полімерів, які одержують з ненасичених мономерів, що мають у своєму складі тільки вуглець і водень. Мономерами для одержання поліолефінів є олефіни (етилен, пропілен, бутилен та ін.) із загальною формулою C_nH_{2n}. Сировиною для одержання поліолефінів є природний газ і нафта. Поліолефіни мають переважно лінійну будову макромолекул і належать до класу термопластів.

Найбільшого застосування набув поліетилен (ПЕ), який залежно від методу виробництва поділяють на поліетилен високого тиску (ПЕВТ), поліетилен низького тиску (ПЕНТ) і поліетилен середнього тиску (ПЕСТ).

Поліетилен – це полімер етилену зі складовою ланкою, що має таку структурну формулу

$$[-CH_2-CH_2-]$$

Поліетилен високого тиску одержують радикальною полімеризацією етилену за тиску 100–350 МПа. Відповідно поліетилен низького тиску одержують полімеризацією етилену, що відбувається згідно з іонно-координаційним механізмом за тиску 1,5–3,3 МПа. ПЕВТ і ПЕНТ розрізняються за властивостями: густиною, температурою плавлення, твердістю, міцністю тощо. ПЕНТ має більший ступінь кристалічності і, відповідно, більшу густину, тому його ще називають поліетиленом високої густини (ПЕВГ). Це пояснюється меншою кількістю бічних розгалужень порівняно з ПЕВТ, а отже і більш щільною упаковкою макромолекул. ПЕВТ у зв'язку з цим називають також поліетиленом низької густини (ПЕНГ). Температура перероблення ПЕНТ приблизно на 30 °С вища за температуру перероблення ПЕВТ.

Також застосовують поліетилен середнього тиску (ПЕСТ), одержуваний полімеризацією етилену в розчиннику в присутності кобальту, молібдену й ванадію за тиску 3,5–4,0 МПа.

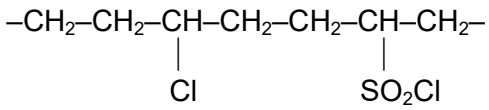
Поліетилен не змочується водою та іншими полярними розчинниками, не розчиняється за низьких температур, має досить високу хімічну стійкість. Недоліками поліетилену є схильність до термоокиснювальної деструкції (старіння), утворення тріщин під час перебування протягом значного часу в напруженому стані, недостатня в ряді випадків механічна міцність і повзучість.

Поліетилен застосовують для виробництва плівок і листів, які виготовляють як із ПЕНТ, так і з ПЕВТ рукавним методом або екструзією крізь плоскощілинну головку. Більша частина плівок використовується як пакувальний матеріал, у сільському господарстві для парників, з них виробляють предмети побуту та інші вироби. З поліетилену також виготовляють значну кількість труб, профільних виробів, а також низку порожнистих виробів, які одержують видувним методом (каністри, пляшки та ін.), пневмо- та вакуумформуванням (ванни, піддони тощо), а також методом лиття під тиском.

Співполімери етилену з пропіленом (СЕП) мають підвищену еластичність, тепло- та морозостійкість, кращі механічні характеристики.

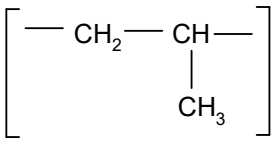
Співполімери етилену з вінілацетатом (СЕВА, СЕВІЛЕН) більш міцні та еластичні, ніж поліетилен, мають більшу прозорість. Їх використовують для виробництва плівок, листів, медичних і фармацевтичних товарів, а також у поліграфічній промисловості. Застосування СЕВА визначається вмістом вінілацетату (ВА): за вмісту ВА від 5 до 20 % (за мас.) із СЕВА виготовляють плівки, листи, труби, медичні й фармацевтичні вироби, профілі; від 20 до 30 % (за мас.) – вироби технічного призначення, у тому числі термоусадні плівки, плівки сільськогосподарського призначення, дитячі іграшки; від 45 до 60 % (за мас.) – вироби із властивостями еластомерів.

Поліпшення властивостей поліетилену в ряді випадків досягається його модифікацією. Так, наприклад, у хлорсульфованому поліетилені (ХСПЕ) частина атомів водню заміщується атомами хлору і хлорсульфідною групою



ХСПЕ має високу атмосферостійкість. Деякі замісники сприяють утворенню поперечних зв'язків (зшивці), що приводить до підвищення міцності й теплостійкості.

Поліпропілен (ПП) одержують реакцією полімеризації в розчині за низького тиску в присутності каталізаторів аналогічно виробництву ПЕНТ. Це полімер пропілену зі складовою ланкою, що має таку структурну формулу



За властивостями ПП більш легкий, жорсткий і прозорий, ніж поліетилен. ПП має досить високу міцність, особливо при згині, ступінь його кристалічності може досягати 95 %, але недоліками поліпропілену є відносно низька морозостійкість і здатність до окиснення за підвищених температур. Крім того, як і більшість полімерів, поліпропілен схильний до старіння (рис. 1.5).

Рис. 1.5. Результат старіння заповнених кварцовим піском поліпропіленових тканих мішків під впливом природних чинників впродовж п'яти місяців (фото автора 24.07.2022)

З поліпропілену виготовляють труби, плівки, листи, а високомолекулярний ПП застосовується і для виробництва волокон. Також з нього виготовляють деталі автомобілів, побутової техніки, футляри, пляшки, каністри та інші

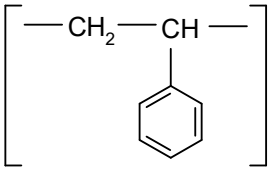
вироби побутового призначення. Значна кількість ПП використовується для виробництва деталей литтям під тиском, пневмо- та вакуумформуванням.

Поліетилен і поліпропілен мають високі діелектричні властивості, а тому ці полімери широко застосовують як електроізоляційні матеріали.

1.3.2. Полістирол і його співполімери

Мономером для виробництва полістиролу є стирол з хімічною формулою $CH_2=CH–C_6H_5$, що у своєму складі містить бензольне кільце. Сировиною для одержання стиролу є етилен і бензол. Полістирол одержують за реакцією полімеризації в масі (блочний полістирол), суспензії або емульсії.

Полістирол (ПС) – це полімер стиролу зі складовою ланкою, що має таку структурну формулу



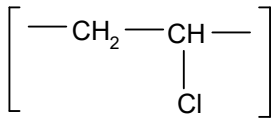
Полістирол – твердий, жорсткий і прозорий полімер, має високу водостійкість, стійкість до розчинів кислот, лугів, солей, високі діелектричні властивості. Добре перероблюється екструзією, литтям під тиском, але його недоліком є підвищена крихкість за ударних навантажень, відносно низька термостійкість, схильність до старіння. З полістиролу виготовляють деталі електронної апаратури, фурнітуру, офісні та галантерейні вироби тощо.

Значно ширшого застосування набули співполімери стиролу з метилметакрилатом ($CH_2=C(CH_3)–COOH$), акрилонітрилом ($CH_2=CH–CN$), бутадієновим і полібутадієновим каучуком. Ударостійкий полістирол (УПС) є співполімером стиролу й бутадієнового або полібутадієнового каучуку, має кращі механічні властивості (передусім ударну в’язкість). Значне поширення має також співполімер акрилонітрилу, бутадієнового каучуку та стиролу, так званий АБС-пластик. Залежно від співвідношення компонентів готують різні марки АБС-пластику. Високі механічні властивості обумовили його широке застосування для виробництва конструкційних матеріалів, деталей електроапаратури, холодильників, автомобілів, тари, сантехніки, будівельних деталей.

1.3.3. Полівінілхлорид і його співполімери

Полівінілхлорид (ПВХ) разом з поліетиленом є найбільш поширеним полімером. ПВХ одержують полімеризацією вінілхлориду (хлорвінілу) з хімічною формулою $CH_2=CHCl$, сировиною для виробництва якого зазвичай є етилен. Синтез ПВХ здійснюється полімеризацією в масі, емульсії або суспензії. Метод одержання ПВХ впливає на його властивості, які при цьому змінюються в широкому діапазоні.

Полівінілхлорид – це полімер вінілхлориду зі складовою ланкою, що має таку структурну формулу



Полівінілхлорид – термопластичний полімер з лінійною структурою макромолекул, який має досить щільну їх упаковку завдяки електростатичній взаємодії атомів хлору з атомами водню сусідніх ланцюгів, що обумовлює його високу механічну міцність, обмежену розчинність і мале лінійне подовження під час розтягу. Істотним його недоліком є термодеструкція при нагріванні до 140 °С з виділенням хлористого водню, який одночасно діє як каталізатор подальшого процесу деструкції. ПВХ нестійкий до дії кисню, повітря і світла, тому в нього вводять термо- і світлостабілізатори.

Полівінілхлорид має невисокий ступінь кристалічності й належить до аморфних полімерів. Його властивості можна змінювати в широких межах введенням пластифікаторів і різних добавок, а також хімічною модифікацією.

Розрізняють такі полімерні матеріали на основі полівінілхлориду:

– вініпласти;

– пластикати;

– пластизолі.

Вініпласти – це жорсткі пластмаси на основі ПВХ, які містять стабілізатори та мастильні добавки. Це ефективні конструкційні матеріали, які мають високі міцнісні характеристики, хімічну стійкість і водостійкість, завдяки чому вініпласти використовуються в машинобудуванні. Завдяки негорючості й високим електроізоляціним властивостям він застосовується в електротехніці, а завдяки нетоксичності – у харчовій промисловості та медицині.

Пластикати – м’які матеріали на основі стабілізованого й пластифікованого ПВХ. Залежно від призначення пластикати можуть містити різні види й кількість пластифікаторів. Зазвичай використовують пластифікатори на основі фталатів, себацінатів, трикрезилфосфат та інші висококиплячі рідини та їхні суміші. Загальна частка пластифікаторів і мастил у пластикаті може досягати 50 %.

Введення пластифікаторів знижує в’язкість розплаву ПВХ, підвищує його еластичність, морозостійкість (до мінус 50 °С).

Пластикати використовуються для виготовлення виробів технічного, медичного призначення, пакування (у тому числі для харчових продуктів), а також лінолеуму.

Електричні характеристики при введенні пластифікаторів дещо знижуються, проте ці матеріали в значних обсягах використовуються для виготовлення електроізоляційних покриттів (кабельні пластикати). Крім того, вони негорючі. У той же час уведення великої кількості пластифікаторів знижує міцнісні характеристики й теплостійкість матеріалу.

Пластикати ПВХ мають більш низькі, ніж жорсткий ПВХ, температури перероблення, що знижує ймовірність початку термо- і механодеструкції. Вони добре перероблюються всіма методами перероблення термопластів, а також склеюються й зварюються.

Пластифікований ПВХ (пластикат) випускається у вигляді гранул, плівок, профільних виробів, шлангів і використовується для нанесення електричної ізоляції в кабельних лініях.

Потрібно розрізняти терміни «пластифікація» і «пластикація».

Пластифікація полімерів – процес введення в полімери важколетких низькомолекулярних речовин (пластифікаторів), які підвищують їхню пластичність та (або) еластичність. Відповідно пластифікатор – висококипляча органічна рідина або тверда речовина, що служить для зменшення крихкості та збільшення пластичності матеріалу (ДСТУ Б А 1.1-18); або модифікатор, що збільшує пластичність та (або) еластичність склопластику (ДСТУ 2241); або інгредієнт гумової суміші, що підвищує рухливість макромолекул каучуку (див. також ДСТУ 3642).

Пластикація полімерів – процес зменшення високоеластичного та збільшення пластичного складника деформації каучуків, здебільшого внаслідок деструкції макромолекул; або процес розм'якшення (плавлення) полімеру в умовах, що унеможливлюють деструкцію макромолекул. Пластикація відбувається під час нагрівання та (або) інтенсивного механічного оброблення матеріалу. У результаті пластикації полегшується перероблення полімерів у вироби. Аналогічний термін вживається і в технології перероблення гумових сумішей: пластикація каучуку – збільшення пластичного та зменшення високоеластичного складників деформації каучуку під дією механічних сил чи (та) теплоти для його подальшого перероблення (див. також ДСТУ 3642).

Пластизолі (пасти) – це дисперсії ПВХ (емульсійного) у рідких пластифікаторах (диплазолі).

Вміст пластифікаторів (діалкилфталатів, складних ефірів адипінової, себацінової, фосфорної кислот) у пластизолях становить від 30 до 80 %.

За звичайних температур частинки ПВХ майже не набухають у зазначених пластифікаторах, що робить пластизолі стабільними. Під час же нагрівання до температури 35–40 °С у результаті прискорення процесу набрякання (желатинізація) пластизолі перетворюються на високов'язкі маси, які після охолодження переходять у пластичні матеріали. Властивості цих матеріалів аналогічні властивостям інших пластмас на основі ПВХ.

Пластизолі використовуються для виготовлення штучних шкір, клейонки. Заливанням у форми виготовляють медичні вироби, взуття, іграшки і т.д.

При введенні у ПВХ газотвірних добавок одержують пінопласти із закритими порами, або поропласти з відкритими порами, які застосовують для теплозвукоізоляції в авіа- та автомобілебудуванні, суднобудуванні тощо.

Оскільки вище за 130–140 °С ПВХ піддається деструкції, то усунення цього недоліку під час його перероблення в нього додають стабілізатори. Також однією з добавок є лубриканти зовнішньої, внутрішньої й комбінованої дії (лубрикант зовнішньої дії – це речовина, що зменшує тертя між розплавом

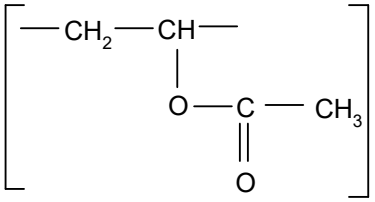
й поверхнею переробного обладнання; лубрикант внутрішньої дії – це речовина, що поліпшує текучість розплаву; лубрикант комбінованої дії – це речовина, що проявляє властивості лубрикантів зовнішньої та внутрішньої дії). Наприклад, стеарат кальцію або гліцериновий ефір зазвичай проявляють властивості внутрішнього лубриканту, стеарат цинку або парафіновий віск – зовнішнього, а ефірний віск – комбінованого.

При співполімеризації ПВХ з іншими полімерами (вініліт, хлорвініт, вініліденхлорид та ін.) утворюються співполімери з підвищеними фізико-механічними властивостями. Наприклад, при співполімеризаціїї вінілхлориду з вініліденхлоридом утворюються співполімери, з яких виготовляють жорсткі вироби (арматура, корпуси акумуляторів, жорсткі труби, листи). При введенні пластифікатору одержують еластичні матеріали, наприклад, плівки типу «саран», які вирізняються прозорістю, мають низьку газопроникність і застосовуються як пакувальні матеріали для харчових продуктів і хімікатів.

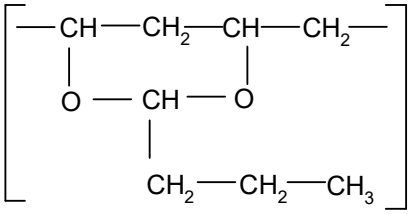
1.3.4. Полівінілацетатні полімери

Найважливішими з полівінілацетатних полімерів є полівінілацетат, полівінілбутираль і полівініловий спирт.

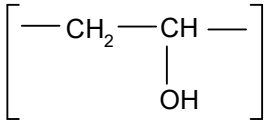
Полівінілацетат – це полімер вінілацетату зі складовою ланкою, що має таку структурну формулу



Полівінілбутираль – це полівінілацеталь зі складовою ланкою, що має таку структурну формулу



Полівініловий спирт – це полімер гіпотетичного вінілового спирту зі складовою ланкою, що має таку структурну формулу



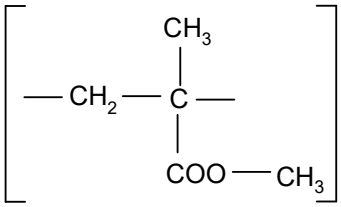
Сировиною для виробництва полівінілацетату є вінілацетат $CH_2{=}CHOCOCH_3$, який одержують з вінілового спирту та оцтової кислоти.

Полівініловий спирт одержують при реакції полімераналогічного перетворення (омилення) полівінілацетату в середовищі спиртів із застосуванням лужних або кислотних каталізаторів. Полівінілацеталі утворюються під час ацеталювання полівінілового спирту альдегідами (мурашиним, оцтовим, масляним) у присутності каталізатора. Важливе значення має полівінілацеталь на основі масляного альдегіду, який називається полівінілбутиралем (ПВБ). Плівка із ПВБ широко застосовується як проміжний шар для виготовлення скла типу «триплекс» для скління літаків, автомобілів, броньованих вікон тощо.

1.3.5. Поліметилметакрилат

Полімери, які одержують на основі акрилової CH_2=CH–COOH і метакрилової CH_2=C(CH_3)–COOH кислот, називають поліакрилатами. Найбільше значення має поліметилметакрилат (органічне скло), який одержують з метакрилату CH_2=C(CH_3)–$COOCH_3$ полімеризацією в масі, емульсії або суспензії.

Поліметилметакрилат (ПММА) – це поліакрилат зі складовою ланкою, що має таку структурну формулу

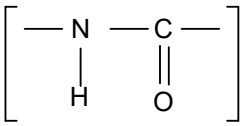


Поліметилметакрилат (тривіальні назви – плексиглас, органічне скло) – це термопластичний полімер, стійкий до дії багатьох речовин за нормальних температур. Розчиняється в ацетоні, оцтовій і мурашиній кислотах. Важливою властивістю поліметилметакрилату є його прозорість. Він пропускає до 99 % сонячного світла, а також до 73 % ультрафіолетових променів (у той час як силікатне скло – лише 1–3 %), а тому застосовується як конструкційний матеріал у будівництві, для скління рухомого транспорту, виготовлення прозорих огороджень, окулярів, виробництва предметів побутового призначення.

1.3.6. Поліаміди

До поліамідів належать природні й синтетичні полімери, які у своєму складі мають амідну групу (–$CONH_2$) або (–CONH). Одержують поліаміди з амінокислот, дикарбонових кислот, диамінів реакцією поліконденсації з виділенням води.

Поліамід – це гетероланцюговий полімер, складові ланки якого з’єднано амідним зв’язком



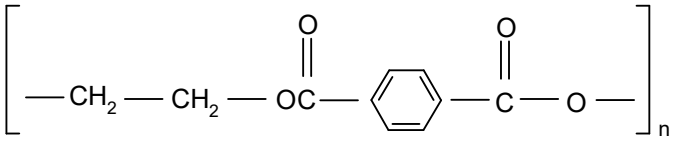
Поліаміди виробляються з різними назвами (капрон, нейлон тощо) і їх переробляють екструзією, литтям під тиском, пресуванням та іншими методами. Поліаміди мають високу міцність, особливо відносно динамічних навантажень, низький коефіцієнт тертя, досить високі діелектричні показники. З точки зору формування виробів поліаміди мають істотний недолік – високу (200–250 °С) температуру перероблення залежно від марки і вузький інтервал (5–10 °С) плавлення, що пов'язано зі значною концентрацією кристалічної фази, а також відносно невисоку в'язкість розплаву, що має істотне значення в процесах екструзії.

Поліаміди широко застосовуються для виробництва волокон у текстильній промисловості, а також плівкових матеріалів, які мають високі фізико-механічні властивості. У машино- й приладобудуванні з поліамідів та їхніх композицій виготовляють підшипники ковзання, шестерні, елементи шарнірних з'єднань, крильчатки насосів, шланги і т.п. Наповнені та склонаповнені поліаміди використовують для виготовлення конструкційних деталей.

1.3.7. Поліетилентерефталат

Поліетилентерефталат (ПЕТФ; тривіальна назва – лавсан, отримана від назви місця розробки (рос.) – **ЛА**боратория **В**ысокомолекулярных **С**оединений **А**кадемии **Н**аук) одержують реакцією поліконденсації з терефталевої кислоти та етиленгліколю. ПЕТФ нерозчинний у звичайних органічних рідинах, стійкий до дії низки кислот, але сірчана, соляна та азотна кислоти руйнують його тією чи іншою мірою. У твердому стані ПЕТФ може бути аморфним і частково кристалічним і має досить високу температуру плавлення (255–260 °С) з відносно невисокою в'язкістю розплаву.

ПЕТФ – це складний поліефір терефталевої кислоти та етиленгліколю



ПЕТФ використовується для одержання хімічних волокон, з яких виготовляють тканини технічного призначення, морські канати, риболовні сітки. Тонкі плівки з ПЕТФ використовуються для виготовлення конденсаторів в електротехнічній промисловості, виробництві фото- та кіноплівки, магнітної стрічки, ізоляції провідників.

1.3.8. Фторполімери

Фторполімери – високомолекулярні сполуки, у макромолекулах яких містяться атоми фтору.

До фторполімерів передусім належать політетрафторетилен, полівініленфторид і полівінілфторид, які характеризуються високою хімічною й термічною стійкістю, у тому числі атмосферостійкістю.

Політетрафторетилен (ПТФЕ, недопустима назва «Фторопласт-4») – полімер тетрафторетилену зі складовою ланкою, що має таку структурну формулу

$$[–CF_2–CF_2–]$$

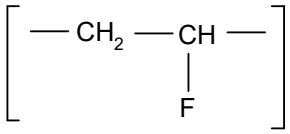
Політрифторхлоретилен (ПТФХЕ; недопустима назва «Фторопласт-3») – полімер трифторхлоретилену зі складовою ланкою, що має таку структурну формулу

$$[–CF_2–CFCl–]$$

Полівініленфторид (ПВДФ; недопустима назва «Фторопласт-2») – полімер віниліденфториду зі складовою ланкою, що має таку структурну формулу

$$[–CH_2–CF_2–]$$

Полівінілфторид (ПВФ; недопустима назва «Фторопласт-1») – полімер вінілфториду зі складовою ланкою, що має таку структурну формулу



Найбільшого поширення серед фторполімерів ПТФЕ набув завдяки не лише високій хімічній й термічній стійкості, але й високим фізико-механічним властивостям, низькому коефіцієнту тертя, можливості виготовлення з нього високоточних деталей (у тому числі на металорізальних верстатах).

Оскільки ПТФЕ не переходить під час нагрівання у в'язкотекучий стан, то його переробляють у вироби за температури 370±10 °С спіканням таблеток, попередньо спресованих з порошку за температури 20–25 °С. Із ПТФЕ виготовляють труби та трубопровідну арматуру, апаратуру й насоси (або їхні елементи) для використання в хімічній промисловості, а також деталі підшипників для роботи без мастильного матеріалу.

1.3.9. Полікарбонат

Полікарбонат (ПК) – складний поліефір вугільної кислоти і діоксисполук

$$[–O–R–O–CO–O–R–]_n$$

ПК зазвичай одержують міжфазною поліконденсацією розчину фосгену в метиленхлориді з лужним розчином 2,2-(4-окси-феніл)пропану в присутності каталізатора.

Молекулярна маса ПК від 35 до 100 тис. Регулярна будова макромолекул забезпечує ступінь кристалічності до 10–40 %. ПК кристалізується дуже повільно й під час перероблення залишається майже аморфним і прозорим.

ПК стійкий до дії розчинів кислот і слабких лугів; розчиняється в хлорованих вуглеводнях, фенолах, кетонах, тетрагідрофурані, диметилформаміді, диоксані, частково розчинний в ароматичних вуглеводнях; розкладається в сильних лугах, амінах і нижчих спиртах, проте ПК водо-, масло- і бензостійкий. Він нетоксичний, інертний до фізіологічних середовищ, широко застосовується для виготовлення медичних виробів і тари для харчових продуктів.

ПК належить до термопластів інженерно-технічного призначення. Це теплостійкий жорсткий міцний матеріал, що вирізняється високою стійкістю до удару, стабільністю властивостей і розмірів у широкому діапазоні температур (морозостійкість нижче мінус 100 °С). Стійкий до ультрафіолетового та іонізуючого випромінювань. Це гарний діелектрик, що має здатність до самозатухання.

Незважаючи на високу в’язкість, ПК переробляється литтям під тиском, екструзією, пневмоформуванням. Тонкі плівки й волокна одержують поливанням з розчину, вони добре склеюються й зварюються. ПК застосовується для виготовлення прецизійних, оптично прозорих, ударостійких виробів в електротехніці, медицині, приладобудуванні та інших галузях промисловості.

1.3.10. Пентапласт

Пентапласт (ПТП) – простий поліефір, полімер 3,3-біс(хлорметил)оксициклобутану.

ПТП одержують полімеризацією 3,3-біс(хлорметил)оксициклобутану в середовищі органічних розчинників (наприклад, метиленхлориді) у присутності каталізаторів іонного типу. Промисловість випускає ПТП у вигляді марок А й Б, що різняться за в’язкістю розчину в циклогексані й відповідно за середньою молекулярною масою.

Молекулярна маса ПТП від 250 до 400 тис. Вміст зв’язаного хлору 45,5 %. ПТП повільно кристалізується з утворенням сферолітів. Температура плавлення ПТП – близько 180 °С, температура склування – близько 0 ° С. Ступінь кристалічності не перевищує 22–30 %, його легко одержати в аморфному виді. Під час стрімкого охолодження в холодній воді виходить низькомодульний матеріал, близький за властивостями до каучуків. Густина ПТП – 1320–1410 кг/м^3. На відміну від інших хлорвмісних термопластів хлороводень не відщеплюється навіть до 280 °С.

ПТП – слабополярний полімер, стійкий до дії лугів, кислот і більшості органічних розчинників. За підвищених температур він розчиняється в циклогексаноні, хлорбензолі, диоксані, диметилформаміді. Нестійкий до сильних окиснювачів.

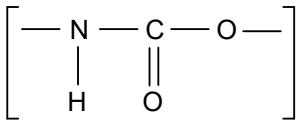
ПТП є конструкційним термопластом. Це високоміцний матеріал, що добре витримує статичні та ударні навантаження. Відмітною рисою ПТП є збереження або навіть збільшення міцнісних властивостей зі збільшенням температури. За цим показником він перевершує більшість термопластів.

ПТП – гарний антифрикційний матеріал з підвищеною стійкістю до стирання. Він має високу хімічну стійкість і низьке водовбирання й використовується як антикорозійний матеріал, у тому числі для покриттів. ПТП – гарний діелектрик, вогнестійкий і нетоксичний.

Морозостійкість ПТП невелика (0 °С). Він має невисоку в'язкість розплаву, широкий температурний діапазон перероблення, низьку технологічну усадку. Добре переробляється литтям під тиском, екструзією, пресуванням, добре зварюється. З нього виготовляють деталі, що працюють у вузлах тертя, листи, труби, плівки, антикорозійні покриття.

1.3.11. Поліуретани

Поліуретан (ПУР) – гетероланцюговий полімер, складові ланки якого з'єднано уретановим зв'язком. Це простий поліефір зі складовою ланкою, що має таку структурну формулу



Поліуретани можуть мати як лінійну, так і просторову будову (зшиті поліуретани).

Лінійні поліуретани мають кристалічну структуру, їхня температура плавлення близько 170 °С, а за температури 220 °С вони починають розкладати (піддаватися термічній деструкції). Поліуретани атмосферостійкі й морозостійкі, стійки до розведених лугів і кислот, гарячої води, багатьох розчинників, кисню та озону.

Поліуретани з молекулярною масою 13000–15000 можуть перероблятися у волокна. Під час витягування за рахунок орієнтації молекул волокна зміцнюються, й у них збільшується ступінь кристалічності. Текстильне волокно придатне для виготовлення кабельної ізоляції, фільтрувальних і парашутної тканин. Лінійні поліуретани з більшою молекулярною масою переробляються у вироби й плівки литтям під тиском за температури 180–185 °С. При цьому вироби можуть працювати тривалий час в умовах високої вологості та за температури 100–110 °С.

Уретанові еластомери (поліуретанові еластомери) – продукти взаємодії ді- або поліізоціанатів зі сполуками, які містять не менше двох активних атомів водню; розрізняють уретанові еластомери: ливарні, вальцьовані, а також термоеластопласти. Поліуретанові гуми (вулканізовані еластомери) мають високу стійкість до окиснення, дії нафти й нафтопродуктів, високий опір стиранню; зберігають еластичність до мінус 35 °С. З них виготовляють шини, конвеєрні стрічки, підошви для взуття тощо.

На основі поліфункційних ізоціанатів виготовляють клеї для склеювання металів, дерева, скла й інших матеріалів.

Здебільшого поліуретани використовуються для виготовлення еластичних і твердих пінопластів.

Пінополіуретан – пінопласт, жорстка матриця якого містить уретанові, карбамідні, ізоціануратні та інші характерні для поліуретанів структури.

Еластичні пінополіуретани (поролон) – типові поропласти. У структурі жорстких і напівжорстких пінополіуретанів переважають закриті комірки. Уявна густина пінополіуретанів – 0,015–0,045 кг/м^3.

Пінополіуретани за своїми властивостями перевершують піноматеріали, одержувані з полістиролу й полівінілхлориду. Пінополіуретани застосовуються як легкий заповнювач, для виробництва амортизувальних матеріалів, м'яких меблів, губок, іграшок, спортивного інвентарю тощо, а також як тепло- і звукоізоляційний матеріал.

Зшиті ПУ мають як аморфну, так і кристалічну структуру. Здатність їх до кристалізації визначається будовою й молекулярною масою олігомерного блоку. На відміну від інших реактопластів фізичні зв'язки (ван-дер-ваальсові й водневі) у ПУ становлять 50–90 % від загальної кількості поперечних зв'язків в об'ємі полімеру. Тому структура ПУ навіть у зшитому стані має здатністю руйнуватися й перебудовуватися під час нагрівання, механічного навантаження, тобто здатна «самозаліковувати» дефекти, утворені в результаті деформації.

1.3.12. Кремнієорганічні полімери

Кремнієорганічний полімер (КО) – полімер, складова ланка якого містить атоми кремнію і вуглецю; це синтетичний полімер, який містить у макромолекулі атоми кремнію та вуглецю.

Примітка. Найважливіші з кремнієорганічних полімерів – поліорганосилоксани

$$[–O–Si(R, R')–]_n$$

Кремнієорганічні полімери і пластмаси використовуються як тепло- і морозостійкі матеріали, діелектрики, ущільнювальні й мастильні матеріали, лакофарбові жаростійкі покриття, водовідштовхувальні засоби та ін.

На основі кремнієорганічних смол одержують прес-порошки, волокнисті прес-матеріали, склотекстоліти й пінопласти, каучуки й рідини.

Кремнієорганічні полімери і пластмаси на їхній основі широко застосовують в авіаційно-ракетній техніці, радіоелектроніці. електротехніці та в інших галузях промисловості.

1.3.13. Поліоксиметилен (поліформальдегід)

Поліоксиметилен (ПОМ, поліформальдегід; недопустимий термін *поліметиленоксид*) – простий поліефір, що складається зі складових ланок формальдегіду

$$[-CH_2-O-]$$

Поліоксиметилен (поліформальдегід) належить до гетероланцюгових простих ефірів, що містять в основному ланцюзі ефірний зв'язок –С–О–С–. Це продукт полімеризації чистого зрідженого формальдегіду. Макромолекули поліформальдегіду мають лінійну будову.

Поліоксиметилен – матеріал білого кольору, непрозорий, легко фарбується й має високий ступінь кристалічності (близько 75 %). Переробляють його переважно екструзією, литтям під тиском та пресуванням.

Найбільше практичне значення мають полімери з молекулярною масою 30000–100000.

Поліоксиметилен – один з найбільш жорстких матеріалів, що мають значну морозостійкість (до мінус 40 °С) і високу стійкість до стирання (друге місце після поліаміду), завдяки чому він широко використовується як конструкційний матеріал у вузлах тертя (підшипники, шестірні, кулачки та ін.). За утомними властивостями поліоксиметилен значно перевершує інші термопласти. Завдяки високій водостійкості виробу з поліоксиметилену вирізняються стабільністю розмірів.

Поліоксиметилен – гарний діелектрик, тому з нього виготовляють електро- і радіотехнічні деталі. Комплекс високих фізико-механічних, теплофізичних, електричних і хімічних властивостей дає змогу застосовувати поліоксиметилен як конструкційний, антифрикційний та електротехнічний матеріал у виробництві деталей для автомобільної, приладобудівної, радіо- та електротехнічної промисловості, а також виробів народного споживання.

1.3.14. Феноло-альдегідні полімери

Феноло-альдегідні полімери – це продукти поліконденсації фенолу з альдегідами. Для одержання різних типів феноло-альдегідних полімерів використовується як сам фенол, так і його гомологи. До фенольної сировини належать: фенол, крезоли, ксиленоли, двохатомний фенол – резорцин, а також анілін. З альдегідів найбільше застосування має формальдегід, іноді використовуваний у

вигляді його полімеру – параформальдегіду (параформу); у невеликих кількостях застосовується гетероциклічний альдегід – фурфурол.

На основі феноло-альдегідних смол випускається великий асортимент лаків і клеїв, смол, хімічно стійких мас і пресувальних матеріалів у вигляді композицій.

Феноло-альдегідні смоли і пластмаси на їхній основі є найважливішими поліконденсаційними пластичними масами.

Тривимірна структура феноло-альдегідних смол у затверділому стані надає фенопластам твердість, неплавкість і нерозчинність. Завдяки наповнювачам фенопласти набувають важливих технічних властивостей: механічної міцності (волокнити*, текстоліти), хімічної стійкості (фаоліт), високих діелектричних показників, високої теплостійкісті (азботекстоліт, склотекстоліт). Завдяки зазначеним властивостям феноло-формальдегідні смоли й пластмаси на їхній основі набули широкого застосування як у промисловості, так і побуті.

Залежно від кількісного співвідношення основної сировини й каталізатора одержують два види феноло-альдегідних смол: новолачні й резольні.

За надлишку формальдегіду утворюються термореактивні резольні смоли (резоли), а за надлишку фенолу – тверді й крихкі термопластичні так звані новолачні смоли (новолаки; «новолачними» ці смоли було названо відповідно до їхнього первісного застосування в лаковій промисловості замість більш дорогих природних смол). При цьому для одержання міцних і термостабільних виробів з новолачних смол останні за допомогою спеціальних добавок переводять у резит.

Якість смол і лаків визначається такими властивостями як температура розм'якшення й температура краплепадіння, в'язкість розчину, час желатинізації, вміст фенолу, сухий залишок і вологість, густина та ін. Ці властивості важливі під час використання смол для виробництва прес-матеріалів і застосування лаків як зв'язуючого й покриттів.

На основі феноло-альдегідних смол випускається великий асортимент промислової продукції:

– *лакові смоли* (*лаки бакелітові*); застосовуються для покриття й просочення різних матеріалів. Покриття стійки до дії розчинів кислот, солей і деяких органічних розчинників. Окремі марки лаків застосовуються для склеювання фанери, у виробництві деревних пластиків, як електроізоляційні покриття, для просочення тканин під час виготовлення текстоліту, для покриття срібної амальгами дзеркал та ін.;

– *водорозчинні й водно-емульсійні смоли*; застосовуються як зв'язуюче для одержання скловати й шлаковати, для виготовлення теплоізоляційних ма-

* Волокнити – 1) прес-матеріали, які складаються з коротких волокон наповнювача, просочених полімерним зв'язуючим (до складу волокнітів може входити також порошкоподібний наповнювач); 2) армовані волокнистим наповнювачем композиційні матеріали.

теріалів, як зв'язуюче для виготовлення азбофрикційних виробів, для одержання клею холодного отвердіння, для склеювання деревини, як зв'язуюче для виготовлення абразивних виробів, для склеювання фанери, для виготовлення емульсійним способом електроізоляційних прес-порошків і волокниту, для просочення бавовняних тканин у виробництві текстоліту, у виробництві деревноволокнистих плит та ін.;

– *тверді резоли*; використовуються для одержання електроізоляційних прес-порошків, фрикційних матеріалів і гумоазбестових виробів;

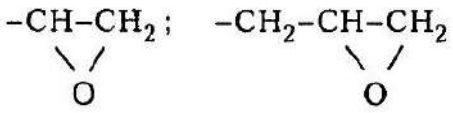
– *новолачні смоли*; використовуються як зв'язуюче під час виробництва прес-порошків різного призначення та абразивних виробів, під час виготовлення оболонкових форм для лиття металів та ін.;

– *антикорозійні матеріали*; на основі рідких резольних фенолоформальдегідних смол одержують фаоліт – кислототривку пластичну масу та арзаміт – корозійностійкі й водонепроникні замазки, що твердіють на холоді, а також деякі інші хімічно стійкі продукти;

– *пінофенопласти* – жорсткі пінопласти, одержувані з феноло-альдегідних смол (застосовуються як тепло- і звукоізоляціоні матеріали; пінофенопласти можуть мати закриті й відкриті пори; уявна густина пінофенопластів – 0,01–0,1 кг/м^3 і більше).

1.3.15. Епоксидні полімери

Епоксидні полімери є поліефірами і представляють собою великий клас синтетичних речовин, у молекулі якої не менше ніж дві складові ланки містять епоксидну або гліцидилову групу:



Маючи високу реакційну здатність, епоксидна або гліцидилова група легко вступає у взаємодію з такими речовинами як феноли, спирти, кислоти, аміни та ін. Найбільшого поширення набули епоксидні полімери на основі епіхлоргідрину й дифенілолпропану (діану).

Залежно від співвідношення вихідних компонентів одержують рідкі або твердіепоксидні полімери (смоли – ЕП) з різною молекулярною масою (від 400 до 3000).

Колір епоксидних полімерів – від світло-жовтого до коричневого. Рідкі полімери мають значну в'язкість. Епоксидні смоли термопластичні. У разі введення отверджувачів вони тверднуть, утворюючи сполуки тривимірної (сітчастої) структури. Отверджувачами є аміни, ангідриди кислот, багатоатомні спирти. Залежно від отверджувача епоксидні смоли тверднуть за кімнатної або підвищеної температури. Стверджені полімери мають високі міцнісні по-

казники, водостійкість, дуже високу адгезію до металу, деревини, кераміки, деяких пластмас, стійкість до дії води, лугів і низки розчинників.

В електротехнічній промисловості епоксидні полімери використовують як електроізоляційні, заливальні й просочувальні лаки, компаунди і клеї, у лакофарбовій промисловості – як ґрунти, лаки та емалі (плівки на основі епоксидних полімерів мають гарну адгезію, вони еластичні, тверднуть без виділення летких, вирізняються механічною міцністю, хімічною стійкістю та атмосферостійкістю), у виробництві склопластиків – як зв'язуючі, що мають гарну змочуваність та адгезію до скловолокна, а також здатність тверднути на холоді й давати невелику усадку. Епоксидні полімери також застосовують для виготовлення клеїв, замазок, шпаклівок, інструментального оснащення, штампів. Вони утворюють еластичній й стійкий шов, а також дають змогу усувати нещільності під час зварювання й клепання.

Епоксидні смоли добре сполучаються з різними полімерами. Наприклад, широке застосування знаходять співполімери епоксидних олігомерів з резольними феноло-формальдегідними продуктами, а також продукти взаємодії новолачних феноло-формальдегідних олігомерів з епіхлоргидрином. Достатньо цікавими є циклоаліфатичні епоксидні смоли, одержані на основі дициклопентадієну, вінілциклогексену та ін. Ці смоли мають високу термостабільність і теплостійкість (робочі температури від мінус 90 до 250 °С), високі діелектричні властивості, що не змінюються навіть за високих температур, високі дугостійкість та атмосферостійкість тощо.

У промисловості освоєне виробництво прес-матеріалів на основі епоксидних зв'язуючих, а також порошків для напилювання, епоксидних пінопластів і низки інших видів епоксидних матеріалів, що характеризуються підвищеними фізико-механічними, діелектричними показниками й поліпшеними технологічними властивостями.

На відміну від інших полімерів епоксидні смоли під час отвердіння мають малу усадку, високу адгезію до багатьох матеріалів, вільні від внутрішніх напружень, вирізняються високими діелектричними властивостями й стійкістю до розчинників, лугів і солоної води. Неотверджені епоксидні смоли розчинні в деяких ефірах, кетонах, целозольві, хлорованих вуглеводнях. Отверджені смоли менш крихкі й більш еластичні, ніж феноло-формальдегідні полімери.

1.3.16. Каучуки й матеріали на їхній основі

Каучуки – це натуральні або синтетичні еластомери, що характеризуються еластичністю, водонепроникністю та електроізоляційними властивостями та з яких вулканізацією одержують гуми та ебоніти.

Розрізняють природний і синтетичні каучуки.

Природний каучук – це високомолекулярний вуглеводень $(C_5H_8)_n$, цис-полімер ізопрену. Він міститься в молочному соку (латексі) гевеї, кок-сагизу (ба-

гаторічна трав'яниста рослина роду кульбабових) та інших каучуконосних рослин. Природний каучук розчиняється у вуглеводнях та їхніх похідних (бензині, бензолі, хлороформі, сірковуглеці та ін.). У воді, спирті, ацетоні натуральний каучук майже не набухає й не розчиняється. Уже за кімнатної температурі натуральний каучук приєднує кисень, що призводить до окисної деструкції (старіння каучуку), при цьому зменшується його міцність та еластичність. За температури вище 200 °С натуральний каучук розкладається з утворенням низькомолекулярних вуглеводнів. У разі його взаємодії із сіркою, хлористою сіркою або органічними пероксидами відбувається з'єднання через атоми сірки довгих макромолекулярних зв'язків з утворенням сітчастих структур (тобто відбувається процес вулканізації). Це надає каучуку високої еластичності в широкому інтервалі температур. Натуральний каучук переробляють на гуму. У сирому виді застосовують не більше 1 % натурального каучуку (здебільшого у вигляді гумового клею). Понад 60 % натурального каучуку використовують для виготовлення автомобільних шин. У промислових масштабах натуральний каучук одержують в Індонезії, Малайзії, В'єтнамі й Таїланді.

Першим *синтетичним каучуком*, що набув промислового значення, був полібутадієновий (дивініловий) каучук, який одержали за методом С. В. Лебедєва (одержання з етилового спирту бутадієну з наступною аніонною полімеризацією рідкого бутадієну в присутності натрію). У 1932 році в Ярославлі (Російська Федерація, СРСР) було запущено завод СК-1, який працював за цим методом і став першим у світі заводом з виробництва синтетичного каучуку в промислових масштабах.

Основні типи синтетичних каучуків:

– ізопренові;
– бутадієнові;
– бутадієн-стирольні й бутадієн-метилстирольні;
– бутилкаучуки (ізобутілен-ізопренові співполімери);
– етилен-пропіленові;
– бутадієн-нітрильні (бутадієн-акрилонітрильні співполімери);
– хлоропренові;
– фторкаучуки;
– уретанові;
– акрилові;
– силоксановий;
– полісульфідні;
– тіоколи.

Ізопренові каучуки – це синтетичні каучуки, одержувані полімеризацією ізопрену в присутності каталізаторів – металевого літію, перекісних сполук. На відміну від інших синтетичних каучуків ізопренові каучуки, як і натуральний каучук, мають високу клейкість і незначно поступаються йому в еластичності.

Натепер більша частка одержуваних синтетичних каучуків є бутадієн-стирольні або бутадієн-стирол-акрилонітрильні співполімерми.

Хлоропренові каучуки (неопрен) – полімери 2-хлорбутадієну – характеризуються високою стійкістю до дії розчинників, паливно-мастильних матеріалів, сонячного світла, але мають гірші механічні властивості.

У менших масштабах одержують полісульфідні каучуки – тіоколи.

Найбільш масове застосування каучуків – це виробництво гум для пневматичних і масивних шин.

З каучуків також виготовляються спеціальні гуми для ущільнення елементів гідравлічної, пневматичної й вакуумної техніки, а також для тепло-, звуко-, повітро- і гідроізоляції різноманітних конструкцій.

Каучуки використовують для електроізоляції, виробництва медичних приладів, медичних і захисних рукавичок, а також засобів контрацепції.

У ракетній техніці синтетичні каучуки використовуються як полімерна основа для виготовлення твердого ракетного палива, у якому вони відіграють роль пального, а як наповнювач застосовується порошок калійної або аміачної селітри чи перхлорату амонію, які в паливі відіграють роль окисника.

Найбільшого поширення каучуки набули як основа різноманітних гум.

Гума – це еластичний матеріал, одержуваний вулканізацією каучуку.

Гуму одержують з натурального або синтетичного каучуку методом вулканізації – змішуванням з вулканізувальною речовиною (зазвичай із сіркою) з наступним нагріванням.

За ступенем вулканізації гуми поділяють на м’яку (0,8…4,0 % сірки), напівтверду (напівебоніт; 12…20 % сірки) і тверду (ебоніт; 30…50 % сірки).

Гума використовується у виробництві шин різних транспортних засобів (автомобілів, літаків, сільськогосподарських і дорожньо-будівельних машин, мотоциклів, мопедів, велосипедів), а також гумотехнічних виробів (транспортерні стрічки, приводні паси, напірні й напірно-всмоктувальні рукави (зокрема дюритові рукави – гумові шланги, армовані волокнистим або дротовим обплетенням), технічні пластини, гумові кільця різних ущільнювачів, віброізоляторів і демпферів, гумових покриттів підлог, а також гумового взуття і спеціального одягу.

У хімічній промисловості для ущільнення елементів обладнання, а також трубопроводів і трубопровідної арматури застосовують ущільнювальні прокладки з пароніту, одержуваного змішуванням термостійкої гуми з неорганічними наповнювачами (азбестові волокна, оксид свинцю), який випускають у вигляді листів завтовшки від 0,2 до 6 мм.

Розрізняють такі види гум:

– маслобензостійкі;

– кислотостійкі;

– агресивостійкі;

– теплостійкі;
– температуростійкі;
– озоностійкі.

Ебоніт (давньогрецьк. ἔβενος – чорне дерево) – високовулканізований каучук з великим умістом сірки (30–50 % за мас.), зазвичай темно-бурого або чорного кольору; хімічно інертний, має високі електроізоляційні властивості.

На відміну від м'якої гуми, ебоніт не проявляє високої еластичності за звичайних температур і нагадує тверду пластмасу. Ебоніт стає високоеластичним за температури понад 55 °С. Він руйнується сильними окисниками, ароматичними та хлорованими вуглеводнями. Також ебоніт окиснюється на яскравому світлі, набуваючи зеленуватого відтінку.

Натепер ебоніти майже витиснуті пластмасами, що перевершують ебоніти за діелектричними властивостями, хімічною й температурною стійкістю (ебоніти застосовувалися як електроізолятори й кислотостійкі матеріали у виробництві електроізоляційних деталей приладів, для гумування ємностей для агресивних рідин та ін.; також ебоніти використовувалися як замінники дорогих матеріалів типу чорного дерева, слонячої кістки, рога або черепахового панцира).

1.4. Основні відомості про пластмаси й полімерні композиційні матеріали

1.4.1. Загальні відомості про пластмаси

Пластмаси представляють собою складні за складом системи, побудовані на полімерній основі. Властивості систем визначаються видом, кількістю й співвідношенням компонентів. У переважній більшості випадків полімер поєднує компоненти в єдине ціле й тому називається зв'язуючим. Як зв'язуюче можуть використовуватися всі різновиди полімерів, тобто термопластичні й термореактивні, олігомери й співолігомери, полімери, співполімери й високополімери.

Зв'язуюче визначає основні термодеформаційні й технологічні властивості пластмас. Крім полімеру до складу пластичної маси зазвичай входять складові, вміст яких може змінюватися в різних межах (табл. 1.2).

Тверді компоненти пластмас (крім зв'язуючого) зазвичай мають форму дисперсних частинок або коротких волокон, що дає змогу переробляти пластмаси різноманітними методами й передусім безперервними, зокрема екструзією та каландруванням.

При цьому різноманітні спеціальні добавки можуть визначати або посилювати певну технологічну або експлуатаційну властивість пластмаси. Наприклад, такими добавками можуть бути різні поверхнево-активні речовини, що впливають на гідрофільність або гідрофобність пластмас, триботехнічні добав-

ки, що знижують або підвищують коефіцієнт тертя й підвищують опір стиранню, добавки, що регулюють адгезію полімерів до певних матеріалів або підвищують їхню вогнестійкість та ін. Зокрема антипірени часто містять гідроксиди металів, які під дією високої температури розкладаються з виділенням води:

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow{>200\,^\circ C} Al_2O_3 + 3H_2O;$$
$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{>340\,^\circ C} MgO + H_2O.$$

Таблиця 1.2. Діапазон вмісту компонентів у пластмасах

Тип складової	Вміст, % (за масою)
Наповнювач	до 95,0
Пластифікатор	до 45,0
Отверджувач (для реактопластів)	до 10,0
Мастило	до 2,0
Реологічні добавки	до 3,0
Барвники або пігменти	до 2,0
Стабілізатори та інгібітори, зокрема: – антиоксиданти та світлостабілізатори; – антистарителі; – антиради	0,1–5,0 до 2,0 до 3,0 до 1,0
Антипірени	до 30,0
Антистатики	до 3,0
Антисептики	до 2,0

Високомолекулярні сполуки з часом можуть змінювати свої властивості внаслідок проходження складних фізико-хімічних процесів, наприклад, розриву хімічних зв'язків під дією опромінення, теплоти та інших чинників. Ці процеси називаються деструкцією. Внаслідок деструкції зменшується еластичність, знижуються механічні властивості, збільшується крихкість, змінюються теплофізичні властивості. Процес зміни властивостей з часом називається старінням. Основними видами деструкції є механічна, термічна й хімічна. Для підвищення стійкості до полімерів додають низькомолекулярні сполуки – стабілізатори.

1.4.2. Загальні відомості про полімерні композиційні матеріали

Протягом тисячоліть для виготовлення найрізноманітніших виробів людина використовувала переважно природні матеріали: камінь, мінерали, деревину, кістку, метали та їхні сплави. Проте починаючи з минулого століття картина якісно змінилася: завдяки зусиллям матеріалознавців, технологів і конструкторів були отримані численні матеріали з найрізноманітнішими властивостями. Зміною якісного й кількісного складу численних композицій були розроблені тисячі й тисячі видів матеріалів, успішно використовуваних у різних галузях промисловості, на транспорті, у сільському господарстві, пакуванні, медицині, побуті.

Сьогодні рідко хто не чув такі терміни як «композиційний матеріал», «композитний матеріал» або «композит».

Композиційний матеріал (*композит*) – це гетерогенна система, що призначена для виготовлення з неї виробу або напівфабрикату, оформлена у вигляді одержаного без застосування складальних операцій твердого тіла та складається щонайменше із двох фаз, щонайменше одна з яких є безперервною, з вираженою межею поділу між ними й властивостями, відмінними від властивостей кожної окремої фази, при цьому в разі наявності в системі дисперсної фази вона представляє собою сукупність дисперсних частинок, волокнистих і волокноподібних матеріалів, а також двовимірних елементів. Також композиційний матеріал може складатися із двох безперервних фаз – взаємнопроникних матриць.

Нагадаємо, що гетерогенна система – система, що складається із двох або декількох фаз, тобто частин, що відрізняються за властивостями і контактують по поверхнях поділу. При цьому фазою називається сукупність усіх частин гетерогенної системи, що обмежені поверхнями поділу й мають за відсутності зовнішніх полів однакові фізичні властивості у всіх своїх точках.

Залежно від розмірів частинок дисперсної фази в окремі класи нерідко виділяють:

– мікрогетерогенні системи – дисперсні системи з розмірами частинок дисперсної фази від 5 нм до 10 мкм;

– нанокомпозити – матеріали, отримані введенням наночастиц у якінебудь матриці (наночастинки – твердофазний об’єкт із габаритними розмірами від 1 до 100 нм, тобто від 0,001 до 0,1 мкм).

Як дисперсна фаза (наповнювач) композиційних матеріалів можуть бути:

– дисперсні частинки (тверді, рідкі, газоподібні) з габаритними розмірами одного порядку;

– волокнисті матеріали (волокна, нитки, ровінги, джгути, пряжа) і волокноподібні матеріали (дріт, корд та ін.), один з розмірів яких (довжина) мінімум на порядок перевищує інші;

– двовимірні елементи – плівки, стрічки, тканини, сітки, а також неткані матеріали, один з розмірів яких (товщина) мінімум на порядок менше за інші.

Таким чином, композиційними матеріалами не є пропласти (окремий випадок пінополімерів) – полімерні матеріали відкритокоміркової структури (губки), оскільки їхні пори заповнені газом тільки в разі перебування зазначених матеріалів в атмосфері певного газу (у вакуумі же пропласт стає однофазним матеріалом).

Від композиційного матеріалу потрібно відрізняти к*омпозиційну конструкцію* (*композиційну структуру*, *композиційний виріб*) – продукт (виріб) певних форми й розмірів, що складається з безперервної фази (матриці) і такого, що розміщений у ній, щонайменше одного армувального

наповнювача, відмінного від дисперсних частинок, волокнистих і волокноподібних матеріалів, а також двовимірних елементів.

Армувальним наповнювачем композиційної конструкції можуть бути стрижневі або трубчасті елементи постійного й змінного по довжині профілю (наприклад, будівельна арматура), а також тривимірні елементи (у тому числі й каркасні структури). Зрозуміло, що разом із зазначеним наповнювачем до складу композиційної конструкції можуть входити будь-які інші наповнювачі, характерні для композиційних матеріалів.

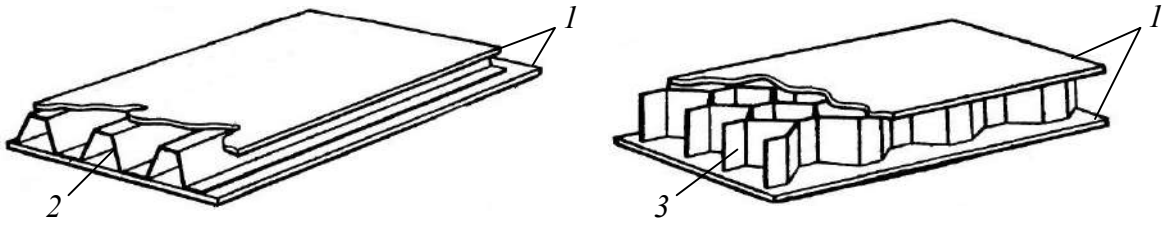
Прикладами композиційних конструкцій є залізобетон, а також металопластиковий віконний профіль (при цьому газобетон, пінобетон, керамзитобетон, пемзобетон, перлітобетон є композиційними матеріалами). У той же час «чисто» пластиковий віконний профіль композиційною конструкцією не є.

Серед композиційних матеріалів виділяють гібридні й поліматричні матеріали:

– гібридний композиційний матеріал – це композиційний матеріал з декількома наповнювачами різної природи; до таких матеріалів належать зокрема сферопласти (синтактичні піноматеріали) – газонаповнені полімери, газова фаза яких заключена у твердих сферичних оболонках зі скла, кераміки, вуглецю, полістиролу тощо;

– поліматричний композиційний матеріал – це композиційний матеріал з декількома матрицями.

Часто до композиційних матеріалів відносять також і шаруваті продукти (вироби й матеріали) – дво- і багатошарові листові, рулонні й плівкові матеріали, багатошарові панелі (рис. 1.6), щонайменше з одним проміжним шаром у вигляді гофрованої або комірчастої (стільникової) структури (наприклад, так звані стільникопласти), а також порожнисті багатокамерні профілі. Такі продукти широко використовують насамперед у пакуванні й машинобудуванні.



а *б*

Рис. 1.6. Схема багатошарових панелей з одним проміжним шаром у вигляді гофрованої (*а*) і комірчастої, або стільникової, (*б*) конструкції: *1* – поверхневий листовий шар; *2* – гофрований шар; *3* – комірчастий шар

Проте останні із зазначених матеріалів, як уже було сказано, не можуть розглядатися як композиційні, а перші два з них є шаруватими матеріалами.

Власне шаруваті матеріали потрібно відрізняти від шаруватих композиційних матеріалів.

Так, серед шаруватих матеріалів вирізняють багатошарові й комбіновані матеріали, які широко використовують як пакувальні матеріали:

– багатошаровий матеріал – листовий, рулонний або плівковий матеріал, що складається із шарів зазвичай однакових за природою матеріалів (наприклад, полімерів або матеріалів на їхній основі);

– комбінований матеріал – листовий, рулонний або плівковий матеріал, що складається із шарів різних за природою матеріалів (наприклад, полімерів, паперу, металевого фольги, тканин тощо). При цьому комбінований матеріал можна вважати полімерним шаруватим матеріалом, якщо об'ємна частка шарів полімеру в матеріалі перевищує 50 %.

На перший погляд шаруваті композиційні матеріали подібні шаруватим матеріалам, але відрізняються від них тим, що перші складаються щонайменше з одного наповнювача у вигляді пористого двовимірного матеріалу (тканини, сітки та ін.), закладеного в матрицю за умови, що закладений у матрицю наповнювач простягнеться по всій площі шаруватого композиційного матеріалу. При цьому матриця не тільки покриває двовимірний наповнювач з обох його сторін, але й завдяки нещільностям структури наповнювача пронизує його по всій його поверхні.

На відміну від шаруватих композиційних матеріалів до шаруватих матеріалів можуть належати матеріали, що містять сукупність шарів, які не закладені в спільну для них матрицю (навіть за умови виконання зовнішніх шарів тришарового матеріалу з того самого матеріалу або за умови виконання зовнішніх і кожного непарного шарів шаруватого матеріалу з непарною кількістю шарів з того самого матеріалу). Типовий приклад шаруватого продукту – триплекс (багатошарове скло, що складається щонайменше із двох органічних або силікатних стекол, склеєних між собою спеціальною полімерною плівкою або фотоствердною композицією, здатною в результаті удару втримувати осколки). Проте армований металевої сіткою скляний лист є шаруватим композиційним продуктом.

Таким чином, потрібно розрізняти шаруваті матеріали й шаруваті композиційні матеріали, які є різновидом шаруватих матеріалів.

1.4.3. Наповнювачі полімерних композиційних матеріалів

Як уже було зазначено, для надання полімерам потрібних властивостей у них вводять різноманітні добавки і передусім наповнювачі.

Промисловістю випускається десятки тисяч марок наповнених полімерів.

Полімери, використовувані для створення наповнених пластмас, можна поділити на чотири групи:

1) ненасичені поліефіри, фенольні, меламінові, кремнієорганічні смоли, поліфеніленсульфід; понад 90 % марок на основі цих полімерів випускають наповненими;

2) полівінілхлорид, поліаміди, епоксидні смоли, полісульфон, поліфеніленоксид, поліефірсульфон, поліуретан, полібутилентерефталат, мочевиноформальдегідні смоли; від 50 % до 90 % марок на основі цих полімерів випускають наповненими;

3) поліпропілен, поліамід-6, поліамід-11, поліамід-12, фторопласти, поліацеталі, полікарбонати, поліетилентерефталат; від 25 % до 50 % марок на основі цих полімерів випускають наповненими;

4) ефіри целюлози, акрилові полімери, поліетилен, полістирол; до 10 % марок на основі цих полімерів випускають наповненими.

Широкого поширення полімерні композиційні матеріали (ПКМ) набули з таких міркувань:

1) додавання до полімерів дешевих наповнювачів зменшує вартість ПКМ (наприклад, наповнення стандартної полівінілхлоридної композиції 12 % об. тонкодисперсної крейди зменшує собівартість однієї тонни одержуваного ПКМ на 20,5 % (одного кубічного метра – на 9,2 %) порівняно з ненаповненою композицією;

2) створення ПКМ з поліпшеними порівняно з полімером властивостями (фізико-механічними, фізико-хімічними, теплофізичними, електрофізичними, оптичними, естетичними, технологічними та ін.);

3) створення ПКМ з максимально реалізованими в них властивостями наповнювачів (властивості ПКМ передусім визначаються властивостями наповнювача, якщо його вміст у композиції досягає 70 %);

4) утилізація відходів полімерів і пластмас, а також інших матеріалів, застосовуваних у ПКМ як наповнювачів.

Приклади різних структур ПКМ наведено на рис. 1.7.

Залежно від типу наповнювача ПКМ поділяють на дисперсно-наповнені матеріали (наповнювач – дисперсні частинки), армовані матеріали (містять зміцнювальний наповнювач зазвичай неперервної структури), газонаповнені й рідиннонаповені матеріали (наприклад, маслонаповнені каучуки). За природою наповнювача (зазвичай неперервного волокнистого) ПКМ поділяють на азбопластики (наповнювач – азбест), базальтопластики (базальтове волокно), боропластики (борне волокно), вуглепластики (вуглецеве волокно), графітопластики (графіт), деревопластики (деревина), металопластики (метали), органопластики (хімічні волокна), склопластики (скловолокно), керопластики (керогени) та ін.

Залежно від природи листового наповнювача композитний матеріал (текстоліт) називають азбо-, базальто-, карбо-, органо-, склотекстолітом. Кожний з видів ПКМ зазвичай містить щонайменше один наповнювач, тобто компонент композитного матеріалу, розміщений в матриці у вигляді фізичних тіл різної форми для надання йому відповідних властивостей.

Наповнювачі – переважно тверді неорганічні або органічні речовини, природного (мінерального або рослинного) і штучного походження. До напо-

внювачів відносять також гази в пінопластах і рідини, наприклад мастила в маслонаповнених композитних матеріалах.

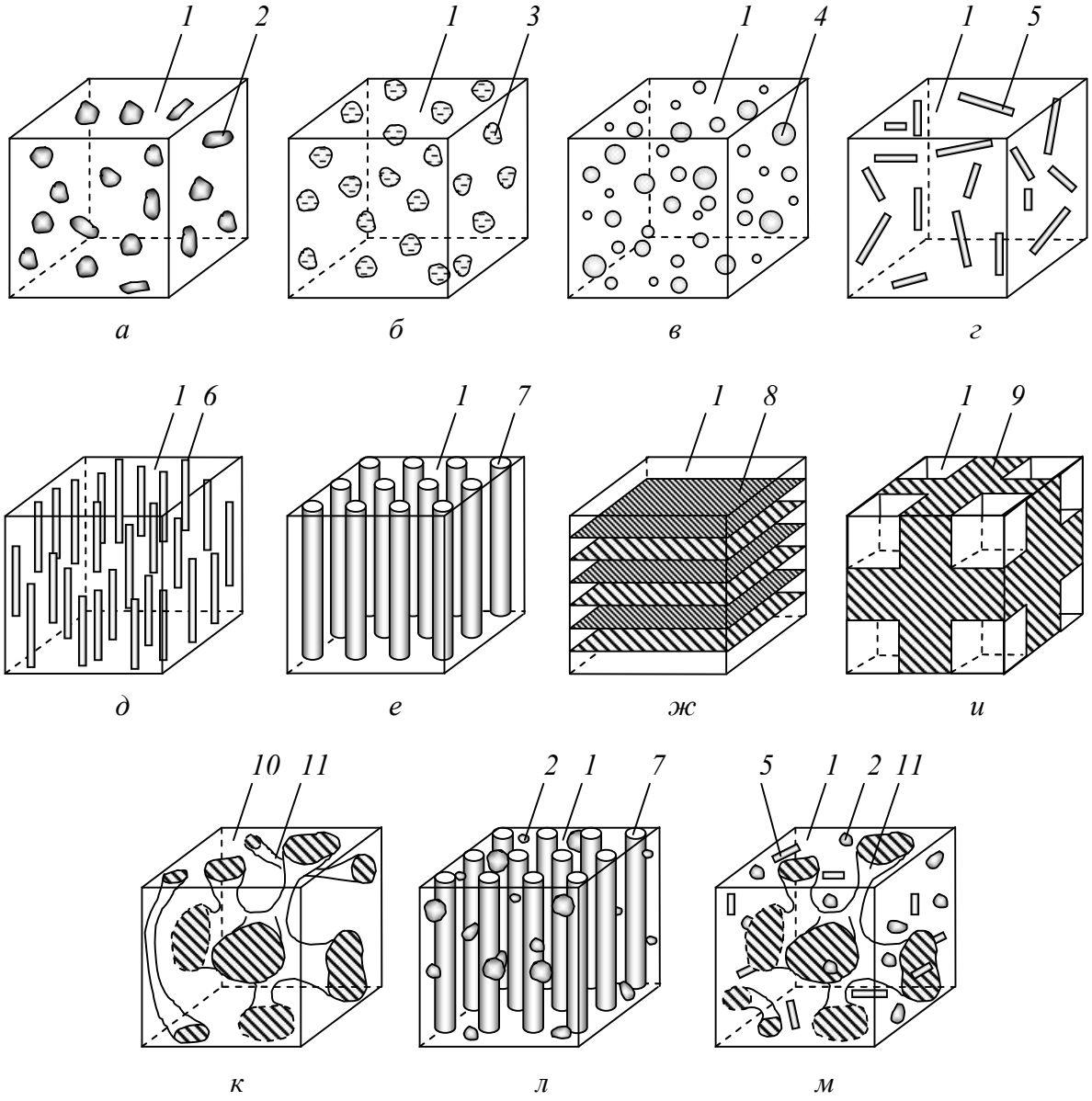


Рис. 1.7. Основні типи дисперсних (*а–г*), армованих (*д–к*) і дисперсно-армованих (*л*, *м*) структур КМ: *1* – полімерна матриця; *2*, *3*, *4* – тверді, рідкі й газоподібні частинки наповнювача; *5* – короткі волокна; *6* – довгі волокна; *7* – неперервні волокна; *8* – шаруватий наповнювач; *9* – об'ємний наповнювач; *10*, *11* – полімери в суміші полімерів

За механізмом впливу на ПКМ наповнювачі можна поділити на типи:

1) інертні; це наповнювачі (природна крейда, мармур, доломіт, барит та ін.), застосування яких обумовлено прагненням здешевлення кінцевого продукту, коли припустиме певне погіршення властивостей ПКМ порівняно з чистим полімером;

2) активні; це наповнювачі, поліпшені технологічні властивості яких визначаються «природно-обумовленими» чинниками: формою частинок, рівнем їх анізотропності, а також хімією поверхні частинок відносно до конкретних видів полімерів (тальк, волластоніт, каолін, слюда);

3) функціоналізовані; це поверхневомодіфіковані наповнювачі. Поверхневу модифікацію таких наповнювачів здійснюють органічними апретами або неорганічними сполуками, після чого наповнювачі стають носіями спеціальних властивостей, що дає змогу доповнювати, замінювати або заощаджувати відповідні технологічні цільові добавки.

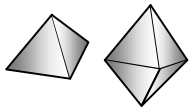
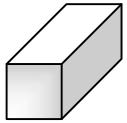
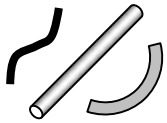
До наповнювачів ставлять загальні вимоги: сумісність з полімерною матрицею; здатність диспергуватися в матриці з утворенням композиту однорідної структури; добра змочуваність розплавом або розчином полімеру; термічна, механічна й хімічна стійкість під час приготування композиту, а також зберігання та експлуатації виробу (крім спеціальних наповнювачів, наприклад, антипіренів); відсутність здатності істотного погіршення перероблюваності композиту; вибухопожежобезпечність; незначна вартість. Специфічні же вимоги, які ставлять до наповнювачів, залежать від прогнозованих властивостей одержуваних ПКМ.

Класифікацію наповнювачів наведено в табл. 1.3 і 1.4.

Таблиця 1.3. Класифікація дисперсних наповнювачів за хімічним складом

Клас речовин	Клас наповнювачів	Походження	Приклади наповнювачів
Неорганічні	Оксиди	мінеральне	оксид алюмінію
		синтетичне	оксид цинку
	Солі	мінеральне	карбонат кальцію (крейда), сульфат барію (барит)
		синтетичне	карбонат кальцію, сульфат барію
		органічне	карбонат кальцію (черепашник)
	Основи (амфотерні гідроксиди)	синтетичне	гідрооксиди алюмінію, магнію
	Хімічні елементи	мінеральне	вуглець (графіт)
		синтетичне	метали
	Багатокомпонентні системи	мінеральне	слюда
		органічне	горючі сланці
		синтетичне	скло
Органічні	Органічні	рослинне	вугілля кам’яне, деревина, шкаралупа горіхів, фруктові кісточки
		тваринне	борошно кісткове, шкіра подрібнена, волокна шерсті
		синтетичне	волокна: поліамідне, поліарамідне, поліетиленове, поліпропіленове та ін.
		штучне	волокна: ацетатне, віскозне, мідноаміакове та ін.
Гібридні	Багатокомпонентні системи з органічним покриттям	синтетичне	склосфери з поліуретановим покриттям

Таблиця 1.4. Класифікація частинок дисперсних наповнювачів за формою

Характеристики частинок	Класи частинок за формою						
	ізометричні (блокові)			анізометричні волокнисті (голчасті)		анізометричні пластинчасті (лускаті)	
	Класи частинок за формою й розмірами						
	сферичні	кубічні	пірамідальні	призматичні	волокнисті	пластинчасті	дископодібні
Ідеалізована форма							
Дійсна форма	куля, сфера; еліпсоїд обертання, багатогранники, форма яких близька до сферичної (наприклад, додекаедр, ікосаедр)	куб; багатогранники, форма яких близька до кубічної (наприклад, октаедр)	піраміда, дипіраміда, еліпсоїд обертання	призма, піраміда, циліндр, конус, кульовий сектор, бочка, еліпсоїд обертання	у вигляді голки, мононитки, комплексної, комбінованої, стрічкової нитки або їх відрізків (зазвичай прямолінійної форми)	пластинка, елементи листів і плівок	пластинка (наприклад, у вигляді круглої шайби або її сегмента чи сектора), кульовий шар, кільце, тор, сочевицеподібний елемент, елементи поверхонь другого порядку (сфери, а також еліпсоїда, параболоїда й гіперболоїда обертання)
Відносні розміри: – висота (товщина) – ширина – довжина	 1,0 1,0...1,4 1,0...1,4	 1,0 1,0...1,4 1,0...1,4	 1,0 1,0...1,4 1,0…2,0	 1,0 1,0...1,4 2,0...4,0	 <0,25 <0,25 1,0	 1,0 >1,4 >4,0	 0,01...0,25 1,0 1,0...1,4
Приклади наповнювачів	склосфери; мікро- і макросфери, у т.ч. порожнисті; частинки металів, оксидів металів, технічного вуглецю, аеросилу	частинки кальциту, крейди, польового шпату	частинки металів і сплавів	частинки оксиду кремнію, оксиду барію	частинки силікату кальцію, азбесту, бавовни; палигорскіту; деревні, вуглецеві, борні, базальтові волокна, скловолокна	деревна тирса; клаптики паперу, плівок, листів	частинки каоліну, тальку, слюди, графіту, гідроксиду алюмінію

Примітка. Форма частинок, розміри яких істотно відрізняються один від одного, може бути відмінна від прямолінійної (наприклад, волокнистий елемент може характеризуватися коефіцієнтом звивистості – відношенням довжини елемента до відстані між його кінцями, а лускоподібний і пластинчастий – коефіцієнтом опуклості – відношенням висоти елемента до його середньої товщини).

Властивості ПКМ визначаються властивостями полімерної матриці й наповнювача, співвідношенням їх вмісту в композиції, характером розподілу наповнювача в матриці, природою взаємодії на межі поділу «полімер – наповнювач». При цьому наповнювач, поліпшуючи певні характеристики композиції, може одночасно погіршувати інші її властивості. Тому в кожному конкретному випадку під час вибору типу, концентрації й способу поверхневої модифікації наповнювача необхідно ретельно збалансувати ефекти, обумовлені присутністю в складі ПКМ наповнювача та інших компонентів.

Характер взаємодії твердих наповнювачів з іншими компонентами сумішей (змочування, адсорбція, адгезія, тертя та (або) хімічна реакція) визначається передусім складом наповнювачів і структурою їхньої поверхні. Властивості поверхні залежать не тільки від природи й фазової структури наповнювачів, але й від способу та умов їх одержання, а також від обробки поверхні.

Для обробки поверхні найчастіше застосовують такі фізичні й хімічні методи: адсорбційну, у тому числі хемосорбційну, модифікацію за допомогою поверхнево-активно речовин; механічну активацію; нанесення спеціальних покривів; обробку окисниками або відновниками; створення на поверхні функційних груп, щеплення молекул, імплантація нейтральних атомів або іонів; дію високоенергетичних випромінювань (електромагнітних, електронних, нейтронних) та електричних розрядів.

Важливе значення мають також загальна або питома величина поверхні наповнювачів, її дефектність і шорсткість. Наприклад, гумова кришка, одержана деформаційно-зсувним способом відрізняється від так званої кріогенної кришки меншими розмірами й розвиненою поверхнею з активними функційними групами.

Основні характеристики тривимірних дисперсних наповнювачів – форма, розміри й розподіл за розмірами частинок, які за формою можуть бути віднесені до одного з трьох основних типів: ізометричний, або блоковий, близький до сферичної або кубічної форми; анізометричний волокнистий, або голчастий, близький до циліндричної або призматичної форми; анізометричний пластинчастий, або лускатий, близький до форми диска або сплющегого паралелепіпеда (див. табл. 1.4).

Розміри блокових частинок оцінюють одним середнім, або ефективним, значенням, наприклад діаметром еквівалентної сфери, об’єм якої дорівнює об’єму частинки, або мінімальним розміром отвору сита, крізь який проходить частинка. Анізометричні частинки характеризують найбільшим і найменшим розмірами, відношення яких називають ступенем асиметрії або характеристичним відношенням. Розміри частинок дисперсних наповнювачів зазвичай становлять від 10 нм до 1 мм, а питома поверхня – від 0,3 до 400 $м^2/г$ (діаметр нитковидних кристалів («вусів») становить 1–30 мкм, а довжина – 0,3–15 мм). При цьому дисперсно-наповнені композитні матеріали з надтонкодисперсними (нанодисперсними) частинками наповнювача називають нанокомпозитами.

Форма, розміри й природа поверхні частинок, їх взаємодія між собою та з іншими компонентами композиції визначають характер розподілу й щільність упаковки частинок у вихідному сипкому матеріалі та в наповненій композиції. Максимальна об'ємна частка, яку можуть зайняти тверді частинки при заданому типі упакування без зміни їхньої форми, називається ступенем граничної упаковки; цей показник характеризує й граничний ступінь наповнення композитів. Залежно від властивостей частинок наповнювача його об'ємна частка в композиті може становити 0,01–95 %.

За впливом на деформаційно-міцнісні властивості полімерів дисперсні наповнювачі поділяють на активні, що забезпечують зміцнювальний (армувальний) ефект, та інертні. Найбільший ефект зміцнення еластичних полімерів досягається тонкодисперсними наповнювачами, що мають високу поверхневу активність частинок, зокрема технічним вуглецем і колоїдальним SiO_2 (аеросил, «біла сажа»). Зміцнення склоподібних полімерів забезпечують передусім наповнювачі з високим характеристичним відношенням (наприклад, довгі волокна, лусочки). Для підвищення тепло- та електропровідності полімерних матеріалів використовують металічні порошки (з утворенням металополімерів), дисперсні волокна й графіт, а для надання їм магнітних властивостей – порошки феромагнетиків.

Одновимірні (волокнисті) наповнювачі можуть бути коротковолнистими, довговолокнистими й неперервноволокнистими. До коротковолнистих передусім належать штапельні волокна – короткі відрізки тонких волокон, а до довговолокнистих і неперервноволокнистих – моноволокна (одиночні волокна великої довжини) і філаментні нитки (пучки, що складаються з великої кількості тонких і дуже довгих волокон, з'єднаних між собою за допомогою крутки; філаментні нитки залежно від призначення поділяють на текстильні й технічні (або кордні) нитки – більш товсті нитки підвищеної міцності й крутки).

Найбільш широко використовують такі волокнисті наповнювачі як вуглецеві, графітові, борні, карбідні, нітридні, оксидні, скляні, базальтові й полімерні хімічні – роздільно або в будь-якому сполученні. Склад і властивості їх поверхні регулюють фізичною або хімічною обробкою. При цьому всі волокна поділяють на природні й хімічні: природні бувають рослинного, тваринного й мінерального походження, а хімічні – штучні й синтетичні.

На рис. 1.8 наведено залежність міцності ПКМ від вмісту наповнювача різного типу: дисперсного, коротковолокнистого та неперервного.

Однією з характеристик волокнистого наповнювача є його довжина l. При цьому розглядають так звану критичну довжину волокна $l_{кр}$, за якої механічні напруження в центральній частині (по довжині) волокна стають такими самими, як і в довгому волокні, тобто волокно сприймає максимально можливу частку напруження, що діє в матриці. При цьому міцність ПКМ з односпрямованими короткими волокнами ($l < 10 l_{кр}$) збільшується зі зростан-

ням відносної довжини волокна $l/l_{кр}$ і вже за $l \geq 6l_{кр}$ міцність ПКМ з такими волокнами досягає 95 % від міцності матеріалу з неперервними армувальними волокнами.

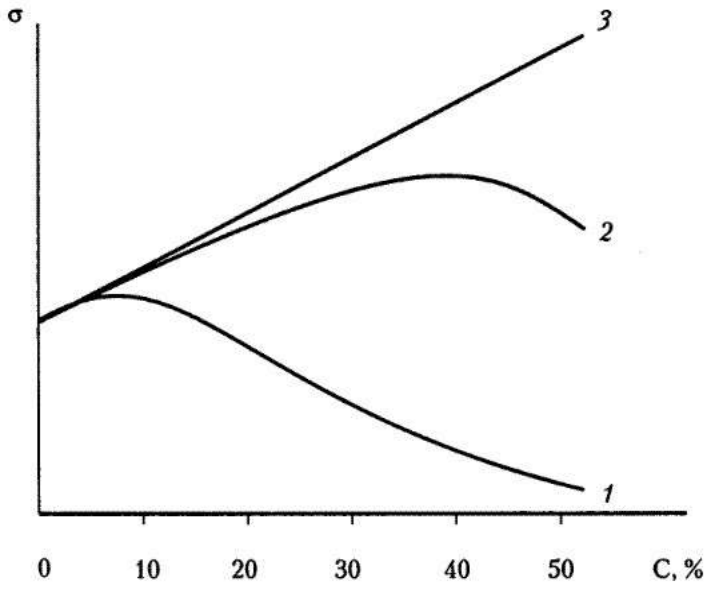


Рис. 1.8. Принципова залежність міцності σ ПКМ від вмісту наповнювача *C* (% за мас.):
1 – дисперсного; *2* – коротковолокнистого (волокнистого рубленого);
3 – неперервного волокнистого або тканого наповнювача

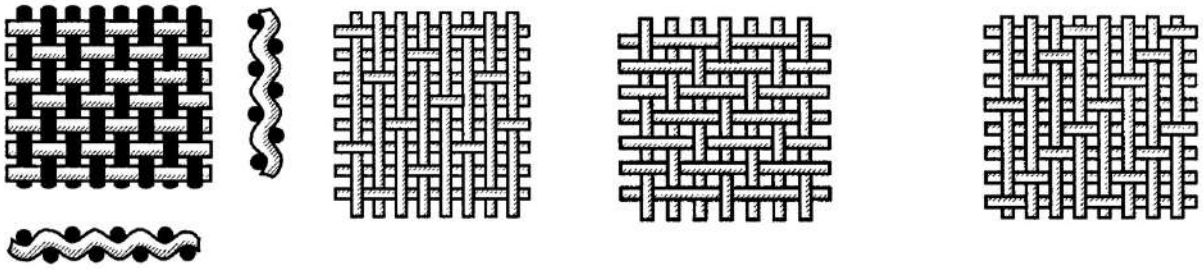
Волокна можуть бути одно- або бікомпонентними, монолітними або порожнистими, можуть мати круглий або іншої форми переріз. Їхній діаметр у більшості випадків лежить в інтервалі 7–15 мкм, рідше використовують більш тонкі волокна (до 1 мкм) або більш товсті (до 200 мкм).

За формою неперервні волокнисті армувальні наповнювачі поділяють на такі групи: одновимірні (нитки або джгути); двовимірні (стрічки, тканини, плоскі неткані матеріали); об'ємні (наприклад, відкритопористі об'ємні матеріали, зокрема об'ємні тканини) (рис. 1.9).

Сполучення всіх типів неперервних армувальних наповнювачів з матрицею ПКМ здійснюють зазвичай просоченням їх розплавами або розчинами зв'язуючого, а також осадженням матриці на наповнювачі з газової фази.

Для одержання ПКМ і виробів з них часто застосовують спільно дисперсні й неперервні наповнювачі.

Різноманітність природи, властивостей, форми, розмірів, наповнювачів, можливість їх модифікування, а також поєднання декількох наповнювачів дають змогу створювати величезну кількість марок композитів зі спеціальними властивостями. У табл. 1.5 наведено деякі види полімерних композитних матеріалів зі спеціальними властивостями і наповнювачі, які забезпечують ці властивості.



а *б* *в* *г*

Рис. 1.9. Різні види переплетення ниток у тканинах[*]: *а* – полотняне; *б* – сатинове; *в*, *г* – саржеве (тканини типів 1/2 і 3/1); *1* – основа; *2* – утік

Таблиця 1.5. Приклади наповнювачів композитів зі спеціальними властивостями

Композити	Приклади наповнювачів
Абразивні	BN, SiC, алмаз, кварц, корунд
Антифрикційні	MoS_2, $NbSe_2$, $TiSe_2$, WS_2, WSe_2, графіт, політетрафторетилен, шунгіт, шпінель магнію ($MgAl_2O_4$), серпентин
Без смаку й запаху	Активоване вугілля
Біорозкладувані	Крохмаль, хітозан
Біостійкі	Мінеральні наповнювачі
Високогорючі	Al, Mg, нітрати, перманганати, порох
Електроізоляційні	Al_2O_3, азбест, кварц, слюда, скло, тальк
Електропровідні	Метали (Al, Bi, Cd, Cu, Fe, Ni, Sn та ін.) та їх сплави, графіт
Естетичні (із властивостями зорової або нюхової привабливості)	Деревна тирса, мармурова кришка; алмаз синтетичний, карбід бору, карбід кремнію, технічне скло, нітрид бору, електрокорунд білий і нормальний, корунд цирконієвий, електрокорунд хромистий, електрокорунд титанистий, гранат, кремінь або глинозем; ароматизатор
Звукоізолювальні	Гази
Конструкційні	Скловолокно; волокна поліамідне, поліарамідне; кришка з кори модрини й сосни
Магнітні	Металічні й керамічні феритні порошки
Негорючі й важкогорючі	Базальт
Радіопротекторні	Порошкоподібні вольфрам й залізо
Самозатухаючі	$Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, борати натрію й цинку
Теплоізолювальні	Гази
Теплостійкі	Азбест, графіт, вуглецеві волокна
Теплопровідні	Метали, графіт
Теплоакумулювальні	Віск, кислота стеаринова, парафін, склосфери
Фрикційні	$BaSO_4$, азбест, Fe_2O_3
Хімічностійкі	Азбест, графіт, політетрафторетилен, тальк, технічний вуглець

[*] Від схеми переплетення ниток у тканині залежать міцність тканини в поздовжньому й поперечному напрямках, а також її гнучкість.

Завдяки високим вимогам суспільства, науки, техніки й технології до матеріалів з поліпшеними, а також принципово новими властивостями проводяться систематичні дослідження і здійснюється впровадження у виробництво нових видів термопластичних композитних матеріалів та їхніх компонентів, у тому числі й наповнювачів, а також технологій їх одержання й перероблення у вироби.

2. ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Основні завдання перероблення термопластів

Перероблення полімерів і пластичних мас – це сукупність технологічних процесів, які дають змогу одержувати із зазначених матеріалів на спеціальному обладнанні вироби заданої конфігурації й розмірів з потрібними експлуатаційними властивостями.

Перероблення включає підготовку термопласту до виготовлення виробів, власне виготовлення виробів та їх наступне оброблення з метою поліпшення властивостей. Виготовлення виробів з термопласту основними методами здійснюється його переведенням у в'язкотекучий або високоеластичний стан здебільшого внаслідок нагрівання, надання йому під дією зовнішніх чинників потрібної форми та її фіксації в результаті охолодження. Процес надання термопласту потрібної форми під дією зовнішніх чинників називають формуванням (табл. 2.1). Рідше перероблення полімерів у вироби здійснюється з їхніх розчинів (виготовлення деяких плоских плівок).

Таблиця 2.1. Фізичний стан термопластів під час формування різними методами

Стан термопласту	Метод формування
В'язкотекучий	Лиття під тиском, екструзія, вальцювання. каландрування, пресування, спікання
Високоеластичний	Вакуумформування, пневмоформування, гаряче штампування
Твердий (кристалічний або склоподібний)	Штампування, прокатування (ґрунтуються на явищі вимушеної високоеластичності)
Розчини й дисперсії	Виготовлення плівок поливанням, формування занурюванням форми, ротаційне формування пластизолів

Перероблення пластичних мас у вироби є ключовою ланкою в системі «матеріал – перероблення – експлуатація виробів». Головна мета перероблення – одержання продукції високої якості за максимальної продуктивності. Для цього в умовах виробництва доводиться вирішувати матеріалознавські, технологічні, науково-організаційні та інші завдання.

Матеріалознавські завдання полягають у правильному виборі полімеру та його марки для певного виробу з урахуванням того, що матеріал має легко формуватися у вироби потрібних габаритів і конфігурації бажано на стандартному обладнанні, а одержані вироби мають успішно працювати в заданих умовах експлуатації. Це визначає необхідність створення марочного асортименту полімерів із заданими властивостями й банку довідкових даних із властивостей, а також розробки рекомендацій з їхньої технології й застосування залежно від призначення й методів оцінки їхніх властивостей.

Створення марочного асортименту полімерів і пластмас є найважливішим чинником, що поліпшує якість і стабільність продукції з полімерних матеріалів, продуктивність перероблення й розширює області їх застосування.

Термопласти випускають у марочному асортиментах двох типів. Перший, або базовий, включає марки, що різняться за в'язкісним (або молекулярним) показником. Для полегшення перероблення їх поліпшують різними добавками (мастильними речовинами, стабілізаторами та ін.). На основі базового марочного асортименту створюють другий марочний асортимент – з певних експлуатаційних властивостей.

Базові марки полімеру призначені для перероблення різними методами (марки литтєві, екструзійні, для пресування та ін.). При цьому кожним методом одержують широку номенклатуру виробів. Наприклад, литтям під тиском одержують тонкостінні вироби з великим відношенням довжини до товщини, вироби середньої товщини й товстостінні вироби з малим відношенням довжини до товщини. Тому марки полімеру за методом перероблення поділяють на марки за асортиментом виробів, характерних для відповідного способу формування.

Марочний асортимент полімерів за в'язкістю забезпечує можливість перероблення полімерів різними методами у вироби за оптимальних режимів. Використання потрібної марки скорочує час і втрати матеріалу на розробку технології, стабілізує процес перероблення та властивості одержуваних виробів, забезпечує економію сировини.

Марочний асортимент за експлуатаційними властивостями включає марки полімеру, поліпшені за окремими показниками (антифрикційні, зносостійкі, світло- й теплостабілізовані, антистатичні, спеціалізовані по наповнювачах, негорючі, оптичні, харчового або медичного призначення та ін.).

Друга група завдань – *технологічні завдання* – включає сукупність питань з технології перероблення, розроблення обладнання, оснащення й формувального інструмента. До технологічних завдань ставлять такі вимоги:

1) Розробка умов підготовки полімерів для формування – забезпечення потрібної вологості (за якої виключається гідролітична деструкція, забезпечуються стабільні реологічні властивості, а експлуатаційні властивості у виробах відповідають встановленим нормам), насипної густини, гранулометричного складу й сипкості (за яких забезпечуються раціональні процеси дозування та ущільнення гранульованого або порошкоподібного матеріалу).

2) Розробка технологічних параметрів перероблення, за яких матеріал добре формується у вироби потрібних форми й розмірів, а самі вироби мають задані експлуатаційні показники.

3) Вибір режиму формування (наприклад, під час лиття під тиском визначають чи можна для одержання виробу заданих розмірів і міцнісних характеристик обійтися без скидання тиску або скидання тиску необхідне).

4) Вибір такого обладнання, щоб максимально використовувати його можливості, забезпечувати високу продуктивність за якісного виготовлення виробів (це передбачає розробку ефективного обладнання на основі розрахунку процесів перероблення з урахуванням властивостей перероблюваних полімерних матеріалів).

5) Розробка рекомендацій зі створення раціонального формувального інструмента та технологічного оснащення.

Науково-організаційні завдання включають сукупність питань, спрямованих на організацію раціонального виробництва й перероблення полімерів з урахуванням обсягів і призначення виробів.

Матеріалознавські, технологічні й науково-організаційні завдання не є незалежними одни від одних і під час організації виробництва виробів їх вирішують разом. Наприклад, особливості технології (технологічні завдання) залежать від властивостей перероблюваного матеріалу. Марки полімерів за в'язкістю (матеріалознавські завдання) створюють з урахуванням вимог технології, параметрів обладнання й виробів. А зв'язок науково-організаційних завдань з технологічними неможливий без урахування особливостей організації виробництва, його обсягу і спеціалізації під час вибору типу обладнання (як основного, так і допоміжного).

При цьому вирішення матеріалознавських, технологічних і науково-організаційних завдань ґрунтується на знаннях процесів, що проходять під час перероблення полімерів.

В основі процесів, що проходять на різних стадіях перероблення полімерів різними методами, лежать фундаментальні фізичні й фізико-хімічні процеси:

1) нагрівання, охолодження, плавлення й тверднення полімерів;

2) зміна об'єму полімерів у результаті впливу температури (теплове розширення) і тиску (стискання);

3) деформування полімерів, що супроводжується розвитком необоротної пластичної та оборотної високоеластичної деформації, а також орієнтацією макромолекулярних ланцюгів;

4) релаксаційні процеси;

5) формування надмолекулярної (фізичної) структури, склування аморфних полімерів і кристалізація кристалічних полімерів;

6) деструкція полімерів під дією температури, кисню, вологи й механічних навантажень.

Перераховані процеси не проходять ізольовано одни від одного: на різних стадіях перероблення одночасно і взаємозалежно можуть проходити кілька процесів. Наприклад, під час заповнення форми литтям під тиском відбувається течія (деформування) полімерів, розвивається високоеластична деформація, макромолекули орієнтуються, одночасно розплав охолоджується, від-

бувається склування або кристалізація полімерів, формується надмолекулярна структура, проходять релаксаційні процеси. Також можуть відбуватися і процеси деструкції.

На кожній стадії перероблення різними методами можна виділити основний процес і супутні йому процеси, обумовлені особливостями конкретного методу і властивостями полімерів.

Завдання якісного опису певного процесу перероблення полягає в його поділі на окремі стадії, виявленні процесів, що проходять з полімерами на кожній стадії, аналізі їх взаємозв'язку, виділенні основного й супутніх процесів і побудові якісної картини фізичних процесів і моделі формування структури полімеру на окремих стадіях і протягом усього процесу перероблення в цілому.

Роль технологічних параметрів і властивостей полімерів у процесах перероблення. Характер проходження фізичних і фізико-хімічних процесів, а також формування структури полімерів залежать від технологічних параметрів процесів. До основних технологічних параметрів процесів перероблення відносять такі: тиск (у сучасних процесах досягає 300–400 МПа), температуру матеріалу (змінюється від температури навколишнього середовища до температури формування та/або термостабілізації), швидкість зсуву (може досягати 10^4–10^5 $с^{-1}$) і напруження деформації (можуть досягати 10 МПа), швидкість нагрівання та охолодження (може досягати 10^3 К/с), тривалість впливу цих параметрів на полімер і тривалість його перебування за підвищених температур (до десятків хвилин). Варіювання зазначених параметрів приводить до зміни структури і властивостей полімерів у виробах.

Технологічні параметри процесів залежать від заданих параметрів у перероблювальному обладнанні (тиск, температура, швидкість) конструкції обладнання, конфігурації й розмірів формувального інструмента та технологічного оснащення, а також від властивостей перероблюваного матеріалу (передусім реологічних і теплофізичних).

Для вирішення завдань сучасної технології необхідно знання повного комплексу технологічних властивостей полімерів. Причому для кожної технологічної властивості мають бути відомі його залежності від фундаментальних характеристик, які його визначають, а також від параметрів процесу перероблення. Наприклад, технологічні завдання можна вирішувати із врахуванням в'язкісних властивостей, якщо відомі їхні залежності від молекулярних характеристик полімеру, швидкості зсуву, температури й тиску в діапазонах їх зміни, характерних для певного процесу перероблення.

Роль математичного опису процесів перероблення. Існує багато різноманітних процесів перероблення термопластів, проте загальні закономірності фізичних і фізико-хімічних процесів перероблення й формування структури полімерів на окремих стадіях певними методами зберігаються незмінними, що дає змогу розробляти якісні й кількісні моделі процесів перероблення.

Математичні моделі будують на основі якісного опису процесів перероблення й кількісних закономірностей процесів, що проходять на окремих стадіях перероблення та оброблення термопласту. Для розробки цих моделей необхідне знання всього комплексу технологічних властивостей полімерів залежно від параметрів процесів перероблення.

На основі математичних моделей процесів перероблення виводять кількісні методи:

а) розробки вимог до марочного асортименту полімерів за в'язкістю, що забезпечує їх перероблення різними методами у вироби широкого асортименту, а також розробки рекомендацій із застосування певних марок полімеру;

б) розробки оптимальних технологічних параметрів і режимів формування, що забезпечують виготовлення виробів певного типорозміру на певному обладнанні та формування потрібної структури і властивостей полімеру;

в) розрахунку технологічного й допоміжного обладнання з урахуванням режимів процесів перероблення і властивостей матеріалів;

г) розрахунку оптимальних або раціональних параметрів технологічного оснащення й формувальних елементів обладнання.

Для вирішення цих завдань широко застосовують обчислювальну техніку. Крім того, кількісний опис процесів перероблення дає змогу розробляти математичне забезпечення автоматизації керування процесами перероблення.

2.2. Властивості термопластичних полімерів і матеріалів з їх застосуванням

2.2.1. Основні властивості термопластів

До основних властивостей полімерів відносять їхню хімічну формулу (складову ланку), середню молекулярну масу, температуру отвердніння (склування, кристалізації) і плавлення, ступінь кристалічності й густину за температури 20 °С (293 К).

2.2.2. Технологічні властивості

Властивості полімерів, що визначають процеси перероблення, називають технологічними.

До технологічних властивостей полімерів відносять:

1. Реологічні, які у свою чергу поділяють на:

а) в'язкісні, що визначають процес в'язкої течії з розвитком необоротної пластичної деформації;

б) високоеластичні, що визначають процес розвитку й нагромадження оборотної високоеластичної деформації під час течії;

в) релаксаційні, що визначають процеси релаксації дотичних і нормальних напружень, високоеластичної деформації та орієнтованих макромолекулярних ланцюгів.

2. Стійкість полімерів до термоокиснювальної, гідролітичної й механічної деструкції в процесі перероблення під дією температури, кисню, вологи й механічних напружень.

3. Теплофізичні, які поділяють на:

а) параметри об'ємного розширення й стиску, що визначають процеси зміни об'єму полімерів у результаті впливу температури (теплове розширення) і тиску (стискання);

б) параметри, що визначають процеси нагрівання та охолодження (теплопровідність, температуропровідність, питома теплоємність), що описуються законами термодинаміки й теплопередачі;

в) параметри, що визначають процеси твердннення і плавлення.

4. Вологість, що впливає на реологічні властивості полімерів в умовах формування і спричинює гідролітичну деструкцію полімерів під час перероблення.

5. Об'ємні характеристики сипких матеріалів у твердому стані (насипна густина, гранулометричний склад, сипкість, коефіцієнт ущільнення та ін.), які визначають процеси дозування, ущільнення гранул або порошку (зокрема під час пресування), а також злежування (несамперед під час зберігання). Так, насипна густина (відношення маси сипкого мптеріалу до його об'єму) застосовується для визначення об'єму завантажувального простору пресформ і завантажувальних бункерів переробного обладнання), коефіцієнт ущільнення (відношення густини формувальної маси у відформованому стані до насипної густини формувальної маси у вихідному стані) – об'єму завантажувального простору пресформ, що використовуються під час пресування й лиття під тиском..

Технологічні властивості полімерів використовують:

1) для паспортизації полімерів та їх марок, тобто для нормування властивостей різних марок полімерів, призначених для перероблення різними методами у вироби різного асортименту, і для оцінки їхньої поведінки в умовах перероблення;

2) для розроблення математичних моделей і розрахунку процесів перероблення полімерів;

3) для розрахунку й вибору раціональних та оптимальних технологічних параметрів і режимів формування полімерів, параметрів технологічного обладнання, розмірів оснащення й формувального інструмента;

4) для розроблення вимог до марочного асортименту полімерів за в'язкістю, що забезпечує їхнє перероблення різними методами у вироби різноманітного асортименту, і рекомендацій із застосування різних марок полімеру;

5) для розроблення умов підготовки полімерів до формування.

Процеси перероблення полімерів на різних стадіях. визначаються не однією конкретною технологічною властивістю, а їх сукупністю. Наприклад, процес заповнення системи «сопло – форма» під час лиття під тиском, що ха-

рактеризується неізотермічністю й розвитком входових ефектів на вході в сопло, тільки з гідродинамічних позицій визначається комплексом технологічних властивостей: 1) в'язкісними (розплав тече), 2) високоеластичними (розвиваються входові ефекти, що визначають втрати тиску й залежать від високоеластичних властивостей), 3) релаксаційними (входові ефекти релаксують на початковій ділянці сопла), 4) теплофізичні, що характеризують процес охолодження (розплав охолоджується), 5) параметрами склування або кристалізації (процес отвердіння супроводжується виділенням теплоти, що приводить до зміни температури розплаву), 6) параметрами теплового розширення й стиску (питомий об'єм полімеру змінюється під дією зміни температури й тиску), 7) стійкістю до деструкції (під час заповнення системи може проходити деструкція полімерів і зміна їхньої в'язкості), 8) вологістю (визначає реологічні властивості). Тому для всебічного опису процесів перероблення потрібний повний комплекс кількісних значень технологічних властивостей полімерів.

2.2.3. Експлуатаційні властивості

Багато властивостей полімерних матеріалів у виробах визначаються їхньою структурою. Залежно від фундаментальних і технологічних властивостей, а також умов перероблення у виробах формується аморфна або кристалічна структура.

Структура виробів з аморфних полімерів характеризується певним ступенем орієнтації ділянок макромолекул і розташуванням орієнтованих областей по перерізу виробів. Для орієнтованого стану характерне розташування осей ланцюгових макромолекул (зазвичай їхніх окремих ділянок) переважно вздовж одного напрямку (наприклад, у напрямку дії напружень зсуву), що призводить до анізотропії властивостей матеріалу.

Структура виробів із кристалічних полімерів характеризується певним ступенем кристалічності й нерівномірним розташуванням кристалічних областей по перерізу виробів. Властивості кристалічних полімерів у виробах, одержаних у різних умовах перероблення, незважаючи на морфологічну схожість структури на різних рівнях, різні. Це пояснюється різними розмірами сферолітів і ламелей, що їх утворюють, а також відмінностями у взаємному розташувань ламелей у сферолітах.

Для виробів з полімерних матеріалів, що формуються в неізотропних умовах (неізотермічність, наявність зсувних полів, неоднорідність тиску по довжині порожнини формувального інструмента), характерний наступний (після сферолітів) рівень надмолекулярної організації. Він характеризується наявністю різних шарів по перерізу деталі, тобто шаруватою структурою, що називається топографією перерізу.

Утворювана під час формування аморфних полімерів шарувата структура характеризується як розмірами шарів по перерізу виробів, так і рівнем орі-

єнтації матеріалу в різних шарах. Топографічна структура кристалічних полімерів характеризується розмірами шарів по перерізу виробів, ступенем кристалічності у кожному шарі, а також будовою і взаємним розташуванням ламелей, що утворюють сфероліти.

Якість виробів з полімерних матеріалів визначається зовнішнім виглядом та експлуатаційними показниками.

Згідно з вимогами до зовнішнього вигляду вироби з полімерних матеріалів мають бути без тріщин, міхурів, утяжин, сколів, здутин, темних плям та інших дефектів поверхні.

Експлуатаційні властивості (показники) полімерних матеріалів у виробах можна поділити на кілька груп:

1) механічні, що характеризують міцність, твердість (модуль пружності), ударну стійкість, деформаційні властивості (відносне подовження), теплостійкість, морозостійкість, поверхневі властивості (коефіцієнт тертя, зносостійкість);

2) діелектричні (електричний опір і міцність, діелектрична проникність і діелектричні втрати, дугостійкість);

3) стійкість до горіння;

4) стійкість до різних речовин та агресивних середовищ (хімічна стійкість);

5) розмірна точність (відповідність розмірів виробів вимогам креслення) і розмірна стабільність (зміна розмірів виробу під час експлуатації в межах допуску).

В умовах експлуатації механічні й діелектричні властивості полімерних матеріалів змінюються (відбувається процес старіння полімерів).

Якісні показники полімерів у виробах визначаються як їхніми властивостями (фундаментальними, технологічними), так і умовами перероблення (режими перероблення, конструкція і стан обладнання, формувального інструмента та оснащення) та умовами підготовки матеріалу для формування (що забезпечують потрібну вологість, сипкість), а також умовами фізичної модифікації полімеру.

Різні показники якості виробів з полімерів різною мірою залежать від їхніх властивостей і технології перероблення.

Зовнішній вигляд виробів залежить здебільшого від умов перероблення (технологічні режими, чистота обробки поверхні формувального інструмента), чистоти матеріалу та умов його підготовки для формування.

Діелектричні показники й хімічна стійкість здебільшого залежать від хімічної структури й модифікації полімерів.

Такі механічні властивості полімерів у виробах як міцність, ударна стійкість, деформаційні властивості, твердість, теплостійкість визначаються їхньою надмолекулярною структурою, яка залежить від їх фундаментальних і

технологічних властивостей і параметрів процесів перероблення. Тому зазначені показники полімерів у виробах визначаються як їхніми властивостями; так і технологією перероблення, а також фізичною модифікацією полімерів.

Механічні показники, що характеризують поверхневі властивості (коефіцієнт тертя, зносостійкість), і стійкість до горіння визначаються передусім хімічною структурою й модифікацією.

Такі експлуатаційні властивості як розмірна точність і розмірна стабільність залежать як від хімічної структури, молекулярних характеристик, технологічних властивостей полімерів, так і від технології перероблення.

2.3. Реологія. Види деформації полімерів

2.3.1. Загальні відомості про реологію

Реологія – це наука, що досліджує поведінку матеріалів під навантаженням.

Основна мета реології – встановити зв'язок між деформаціями й навантаженням.

Для традиційних матеріалів характерні два види деформацій: пружні та пластичні, а для полімерів – три: пружні, високоеластичні та пластичні.

Пружні деформації пов'язані зі зміною відстані між атомами валентних кутів, відбуваються миттєво, повністю оборотні та підпорядковуються закону Гука

$$\sigma = E\varepsilon,$$

де σ – напруження стиску (розтягу), Па; ε – відносне подовження; E – модуль пружності під час розтягу, Па.

Високоеластичні деформації характерні лише для полімерів й пов'язані з їхньою високомолекулярною будовою.

Високоеластичні деформації повністю оборотні, але вони проходять не миттєво, а в часі й тому поступово повертаються в початковий стан.

Високоеластична деформація має місце тоді, коли час навантаження малий, і макромолекули розтягуються, але не встигають перейти в інший рівноважний стан. Після зняття навантаження макромолекули повертаються в початковий стан, при цьому відповідний час називається часом релаксації. Отже високоеластична деформація має місце тоді, коли час дії навантаження менший від часу релаксації. Якщо же час дії навантаження перевищує час релаксації, то макромолекули встигають перемістити на відстань, що перевищує їхні розміри й відбувається необоротна деформація, тобто течія, або пластична деформація.

Зі збільшенням температури внаслідок підвищення рухливості макромолекул час релаксації зменшується, тому частка високоеластичної деформації також зменшується, а частка пластичної – збільшується (рис. 2.1).

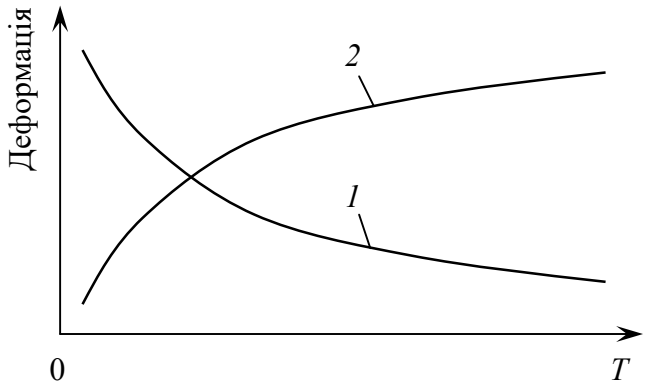


Рис. 2.1. Залежність високоеластичної (*1*) і пластичної (*2*) деформації полімеру від температури

Під час перероблення полімерів у вироби й напівфабрикати переважне значення має пластична деформація.

Таким чином, для полімерів характерні три види деформацій: пружна, яка відбувається миттєво і є оборотною, високоеластична, яка відбувається в часі і також оборотна, і пластична (або течія), пов'язана зі зміною взаємного розташування макромолекул і є необоротною. Високоеластичні деформації і час релаксації потрібно враховувати під час формування виробів. Якщо час деформації менше від часу релаксації, то відформований виріб може змінювати свої розміри й форму після формування.

З підвищенням температури рухомість макромолекул збільшується, час релаксації, відповідно, зменшується, а частка пластичної деформації зростає. Якщо швидкість прикладення сили велика, то високоеластична деформація не розвивається, полімер поводиться як жорстке тверде тіло і може не витримати навантаження, яке для нього допустиме при більшому часі прикладення сили. Для багатьох полімерів характерна властивість повзучості, тобто здатності повільно деформуватись за постійного механічного навантаження. Цю властивість також потрібно враховувати під час застосування виробів із полімерів.

У процесі механічного оброблення полімерів відбувається орієнтація макромолекул, яка особливо проявляється за підвищених температур. Значна довжина макромолекул порівняно з їхніми поперечними розмірами призводить до того, що кінці макромолекул у швидкісному полі рухаються з різною швидкістю, а тому клубок макромолекули витягується. Орієнтація приводить до значного підвищення міцності і зменшення відносного видовження в напрямку орієнтації. Для збереження одержаної орієнтації полімер необхідно охолодити. Проте така система термодинамічно нестійка і за повторного нагрівання відбувається переорієнтація макромолекул. Орієнтаційні процеси мають велике значення під час формування плівок і волокон (ці процесм використовують для одержання так званих термоусадних плівок і волокон).

2.3.2. Ньютонівські й неньютонівські рідини

Процеси формування виробів з термопластів пов'язані з деформаціями, які найчастіше відбуваються за підвищених температур, коли полімер перебуває у в'язкотекучому стані.

Якщо до твердого тіла прикласти мале навантаження, то починається його деформація доти, поки внутрішні напруження не врівноважать зовнішню силу, тобто поки не встановиться рівноважний стан між внутрішніми й зовнішніми силами. Природа і величина внутрішньої реакції матеріалу визначається силами міжатомної (міжмолекулярної) взаємодії. У межах пружності у твердому тілі рівноважний стан досягається майже миттєво і після зняття навантаження деформація також миттєво зникає (пружні деформації).

У разі прикладення зовнішньої сили до рідини деформація розвивається необмежено, а сили внутрішнього тертя (міжмолекулярної взаємодії) лише обмежують швидкість деформації. Якщо зовнішня сила залишається незмінною, то швидкість деформації буде також незмінною й залежатиме тільки від властивостей рідини. Прикладом такого типу є ньютонівська рідина, для якої швидкість деформації прямо пропорційна прикладеним напруженням.

Для пояснення сказаного розглянемо течію рідини в зазорі між нерухомою площиною і площиною, що рухається під дією сили F зі швидкістю W_x (рис. 2.2). При цьому швидкість рідини по координаті y змінюється від 0 до W_x.

Якщо силу від значення F збільшити до значення F', то швидкість руху рухомої площини збільшиться до значення W_x'. Як видно з рис. 2.2, леформація зсуву в цьому випадку буде пропорційною відношенню $\Delta W_x / \Delta y$, або за умови $\Delta y \to 0$ похідній dW_x / dy, тобто не деформації, а швидкості деформації. Реологічним рівнянням у цьому разі є рівняння Ньютона

$$\tau_{yx} = \mu \frac{dW_x}{dy} = \mu \dot{\gamma}, \qquad (2.1)$$

де τ_{yx} – напруження зсуву, Па; μ – динамічна в'язкість рідини, яка залежить від властивостей і температури рідини, Па·с; $\dot{\gamma}$ – швидкість зсуву, $с^{-1}$.

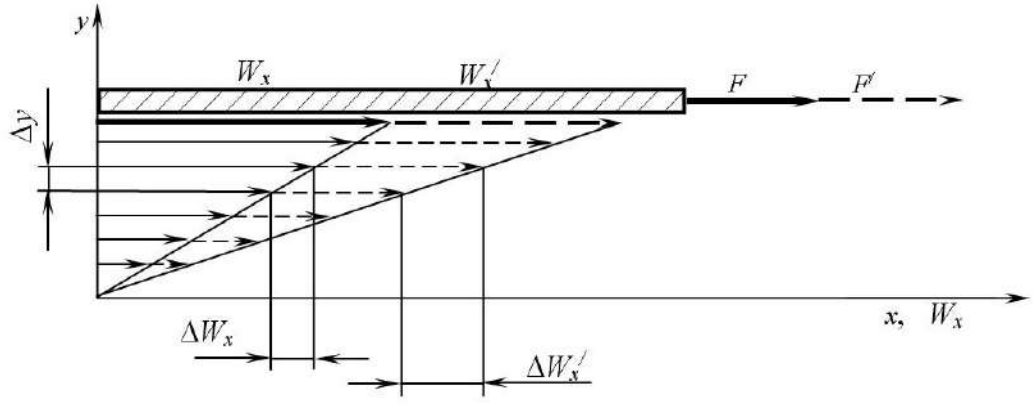


Рис. 2.2. Деформація простого зсуву

Чисельно динамічна в’язкість (далі – в’язкість) дорівнює напруженню, що виникає в рідині за швидкості деформації, що дорівнює одиниці. Проте залежність між напруженнями і швидкістю деформації не завжди є лінійною. Такі рідини об’єднані загальною назвою «неньютонівські рідини».

У неньютонівських рідин в’язкість за певної температури залежить від градієнта швидкості та/або змінюється з часом.

Для неньютонівських рідин вводиться поняття «ефективна» («уявна») в’язкість. Під нею розуміють в’язкість ньютонівської рідини, у якій швидкість деформування під дією заданого напруження зсуву дорівнює швидкості деформування неньютонівської рідини, що розглядається. Зв’язок ефективної в’язкості $\mu_{еф}$ з реологічними властивостями неньютонівської рідини можна подати у вигляді

$$\tau_{yx} = \mu_{еф} \frac{dW_x}{dy}.$$

Неньютонівські рідини поділяють на три основні групи.

До першої групи належать рідини, в’язкість яких не залежить від часу (так звані в’язкі, або стаціонарні, рідини). Вони бувають бінгамівські, псевдопластичні й дилатантні.

Бінгамівські рідини починають текти тільки після прикладення певного напруження (початкового напруження зсуву, або границі текучості) τ_o. При цьому структура пластичної рідини порушується й вона поводить себе, як ньютонівська (рис. 2.3). До бінгамівських рідин належать різні густі суспензії (пасти, шлами, оливні фарби та ін.).

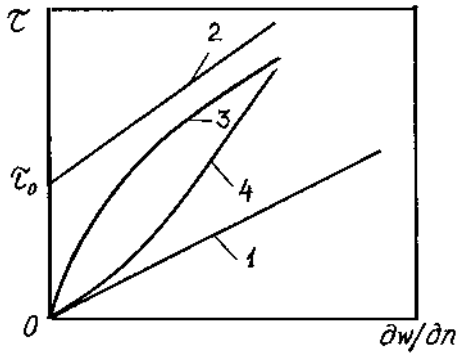


Рис. 2.3. Криві течії деяких рідин:
1 – ньютонівської; *2* – бінгамівської; *3* – псевдопластичної; *4* – дилатантної

У *псевдопластичних* рідин в’язкість зменшується зі збільшенням швидкості зсуву. До них належать розчини й розплави полімерів та ін. Псевдопластичні рідини починають текти, як і ньютонівські, за найменших значень τ. Для цих рідин залежність напруження зсуву від градієнта швидкості можна описати степеневою функцією

$$\tau_{yx} = k\left(\frac{dW_x}{dy}\right)^n, \qquad (2.2)$$

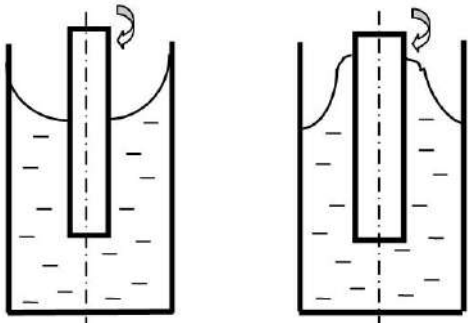
де k – коефіцієнт консистенції, Па·с^n; n – індекс течії рідини, який характеризує ступінь відхилення цієї рідини від ньютонівської. Для псевдопластичних рідин $n<1$ (рідини, реологічні властивості яких описують залежністю (2.2), іноді називають степеневими).

У *дилатантних* рідин в'язкість зростає зі збільшенням швидкості зсуву. Їх поведінку також можна описати залежністю (2.2), але для них $n>1$. Дилатантні рідини містять рідку фазу в кількості, що в стані спокою або дуже повільної течії дає змогу заповнити порожнини між зернами твердої фази. При збільшенні швидкості рідини тверді зерна починають рухатися одне відносно одного швидше, сили тертя між ними збільшуються, що і спричинює зростання в'язкості. До цих рідин належать суспензії крохмалю, силікату калію, різні клеї та ін.

До другої групи належать рідини, в'язкість яких залежить від часу. Вони бувають *тиксотропними* (в'язкість зменшується з часом; до них належать деякі лакофарбові матеріали й харчові продукти: кефір, кисле молоко та ін.) і *реопектичними* (в'язкість збільшується з часом; до них належать, наприклад, суспензії бентонітових глин, деякі колоїдні розчини).

До третьої групи належать *в'язкопружні,* або *максвеллівські,* рідини. В'язкість цих рідин зменшується під дією напружень, після зняття яких ці рідини частково відновлюють свою форму. До цього типу рідин належать деякі смоли й пасти тістоподібної консистенції, наприклад жувальна гумка.

Розглянемо дві ємності, в одній з яких міститься ньютонівська рідина, а в іншій – неньютонівська (рис. 2.4,*а* і 2.4,*б*).



а *б*

Рис. 2.4. Профілі поверхонь рідини в ємностях з ньютонівською (*а*) і неньютонівською (*б*) рідинами під час перебування в них обертового стрижня

Якщо в ці рідини помістити обертовий стрижень, то в ньютонівській рідині внаслідок дії відцентрових сил утворюється воронка, а в неньютонівській відбувається «накручування» рідини на стрижень. Це пояснюється тим, що при обертанні стрижня макромолекули орієнтуються в напрямі обертання, але їх розтягнення відбувається не по дузі, а по хорді. Внаслідок цього при змен-

шенні радіуса тиск у рідині зростає. Отже, в об'ємі рідини виникають нормальні напруження. Це явище називається ефектом нормальних напружень, або ефектом Вайссенберга.

Ефектом нормальних напружень також пояснюється і збільшення діаметра розплаву (ефект «розбухання», або Баррус-ефект) на виході його з капіляра (рис. 2.5, 2.6). Для деформації зсуву існує одна відмінна від нуля компонента швидкості, яка змінюється тільки в одному напрямі.

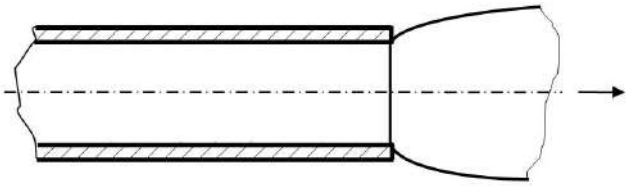


Рис. 2.5. Явище «розбухання» полімеру на виході із капіляра

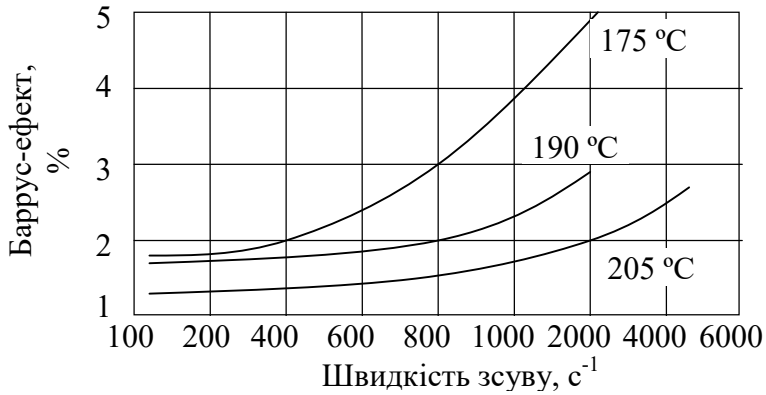


Рис. 2.6. Залежність Баррус-ефекту термоеластопласту «поліпропілен – гумова крихта»*

У загальному випадку залежність між зовнішніми силами й реакцією матеріалу називається визначальним рівнянням. Природа й величина цієї залежності визначається силами міжмолекулярної взаємодії, які натепер вивчені ще недостатньо. Тому визначальні рівняння в більшості випадків одержують на основі експериментальних даних. Прикладом лінійного емпіричного визначального рівняння є рівняння Ньютона (2.1). Потрібно зазначити, що натепер не знайдені надійні визначальні рівняння, які би враховували всі явища, що виникають під час течії неньютонівських рідин. Тому для інженерних розрахунків користуються рівняннями, які описують найбільш важливі для певного випадку течії особливості, нехтуючи рештою ефектів. Зі всіх особливостей поведінки розплавів полімерів найважливішою в багатьох випадках є залежність в'язкості від швидкості деформування, яка найчастіше і враховується в рівняннях, що використовуються для інженерних розрахунків.

* Кузнецов П. В. Модифікація поліпропілену гумовими сумішами : дис. … канд. техн. наук : 05.17.06. Київ, 2009. 185 с.

2.4. В’язкісні й теплофізичні властивості розплавів полімерів

2.4.1. Основні параметри в’язкої течії

Як вже зазначалося, формування термопластів основними методами перероблення (екструзія, вальцювання, каландрування, лиття під тиском,) здійснюється в процесі їх в’язкої течії.

Течія є одним з видів деформування полімерів – простим зсувом, який під впливом прикладеного ззовні зусилля спричинює необоротне спрямоване переміщення центрів маси макромолекул один відносно одного. В’язка течія супроводжується розвитком необоротної деформації, яка називається пластичною. При цьому приймають, що об’єм деформованого тіла не змінюється.

Під час течії для переміщення макромолекул необхідно подолати сили міжмолекулярної взаємодії і змінити конформацію макромолекул. При цьому сила внутрішнього тертя, що виникає в полімері, протидіє переміщенню макромолекул. На гранях умовно виділеного в полімері елементарного кубика виникають зсувні, або дотичні напруження, що спричинюють зміну форми кубика (його скошування).

Шари розплаву, наприклад, між паралельними пластинами (одна з яких рухома, а інша – нерухома) рухаються з різними швидкостями. Тонкий шар, що контактує з нерухомою пластиною, через прилипання розплаву має нульову швидкість (тобто шар нерухомий). Швидкість руху шару, що безпосередньо прилягає до рухомої пластини, дорівнює її швидкості. Таким чином, у напрямку, перпендикулярному напрямку руху розплаву, існує градієнт швидкості. Напруження зсуву також змінюються при переході від одного шару до іншого. У загальному випадку градієнт швидкості – величина змінна.

У режимі усталеної течії, коли значення реологічних параметрів, що характеризують процес деформування, постійні в часі, зв’язок між напруженнями зсуву й швидкістю зсуву виражається законом Ньютона (2.1).

В’язкість характеризує опір системи зсуву (необоротній зміні форми зразка), або внутрішнє тертя. Залежність (2.1) справедлива, коли в’язкість постійна й не залежить від умов деформування. Залежність (2.1) застосовують також і для опису в’язкої течії, коли в’язкість залежить від умов деформування. Але в цьому випадку в’язкість втрачає значення константи й залежить від швидкості (або напружень) зсуву.

У загальному випадку в’язкісні властивості термопластів у режимі усталеної течії залежать від швидкості зсуву, температури, тиску, а також вологості перероблюваного матеріалу й молекулярних характеристик, а в режимі неусталеної течії – також і від часу.

2.4.2. Криві течії

Залежність між напруженням зсуву й швидкістю зсуву характеризує в’язкісні властивості розплаву полімеру. Графічне зображення цієї залежності називають кривою течії (рис. 2.7).

Криві течії дають змогу визначати залежності в'язкісних властивостей розплаву полімеру від різних параметрів. Але передусім у довідковій літературі наводяться криві течії, які виражають залежність напруження зсуву (дотичних напружень) τ, що виникають у полімері за умови простого зсуву, від швидкості зсуву $\dot{\gamma}$, при цьому для певного полімеру зазвичай наводять декілька кривих течії за різної температури.

На кривих течії можна виділити три характерні ділянки (рис. 2.8). За низьких напружень зсуву (ділянка I) полімери в текучому стані можуть бути ньютонівськими рідинами. Їхня поведінка характеризується найбільшою ньютонівською в'язкістю, яка не залежить від параметрів деформування в певному інтервалі величин τ і $\dot{\gamma}$, при цьому ньютонівській течії відповідає пропорційна залежність між напруженнями зсуву й швидкістю зсуву.

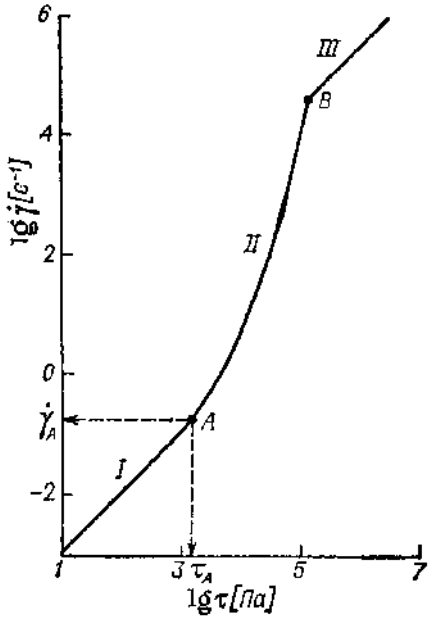


Рис. 2.7. Типова крива течії для розплаву полімеру у вигляді $\dot{\gamma} = f(\tau)$

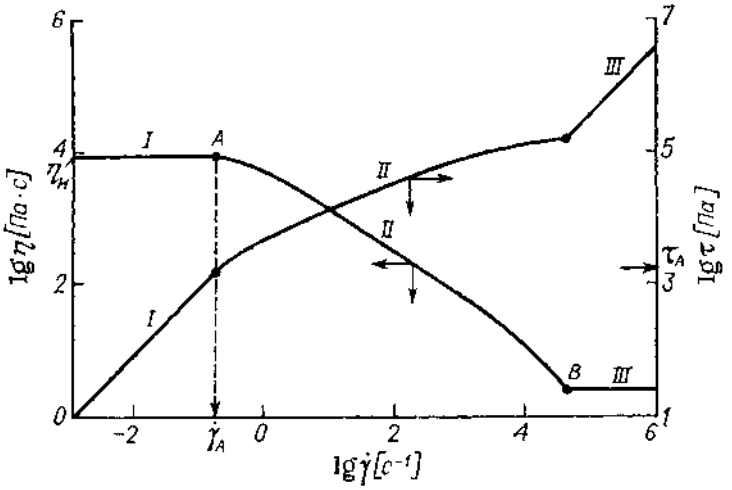


Рис. 2.8. Типові криві течії для розплаву полімеру

З підвищенням швидкості зсуву в розплаві полімеру спостерігається неньютонівська поведінка. Вона проявляється (див. рис 2.7) у зменшенні в'язкості (так званій аномалії в'язкості). У неньютонівській області в'язкість прийнято називати ефективною. Перехід від ньютонівської течії до області аномалії в'язкості на кривій течії (див. рис. 2.7) позначений точкою А. Це позначення умовне, тому що перехід відбувається плавно й відповідні координати τ_A і $\dot{\gamma}_A$ можна визначити з точністю 10–15 %. Області аномальнов'язкої течії відповідає нелінійна ділянка II (див. рис. 2.7).

Крутість кривої течії в нелінійній області характеризує інтенсивність розвитку аномалії в'язкості. Чим крутіша крива течії, тим інтенсивніше розвивається аномалія в'язкості, тобто інтенсивніше знижується в'язкість з підвищенням швидкості зсуву.

Ділянка III відповідає течії з постійною найменшою в'язкістю (див. рис. 2.7). Цю ділянку вдається одержати тільки в спеціальних випадках і під час течії промислових полімерів вона здебільшого не спостерігається.

За кривими течії визначають в'язкісні властивості розплавів полімерів у широких інтервалах зміни τ і $\dot{\gamma}$, які часто перекривають декілька порядків, і тому графічно криві течії зазвичай представляють у логарифмічних координатах.

Підвищення температури *T*, зниження тиску *p*, збільшення вмісту вологи *B*, а також зменшення молекулярної маси *M* полімеру спричинюють зниження в'язкості розплаву. Криві течії при цьому зміщаються вздовж осі швидкості деформації (рис. 2.9).

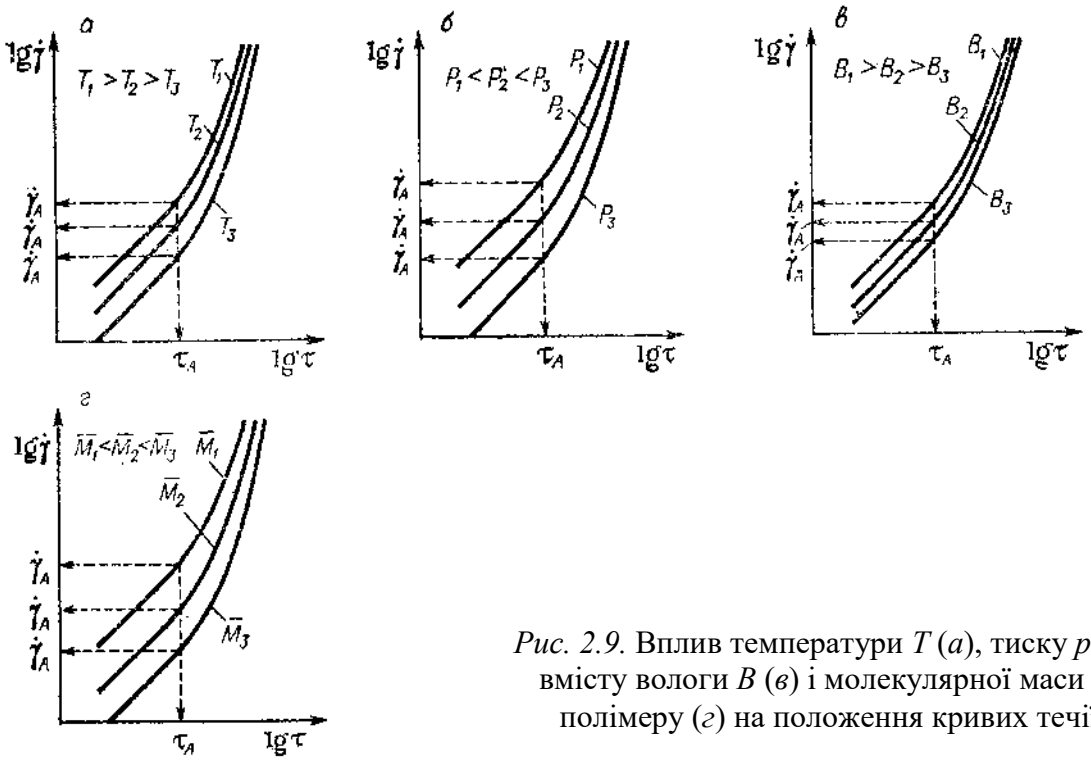


Рис. 2.9. Вплив температури *T* (*а*), тиску *p* (*б*), вмісту вологи *B* (*в*) і молекулярної маси *M* полімеру (*г*) на положення кривих течії

В інтервалі середніх і високих швидкостей зсуву (10^{-1}–10^{5} $с^{-1}$) криві течії визначають на капілярних віскозиметрах. При цьому широко застосовують два типи капілярного віскозиметра: постійної витрати й постійного тиску. Криві течії в інтервалі низьких і середніх швидкостей зсуву (10^{-3}–10^{-1} $с^{-1}$) визначають на ротаційних віскозиметрах. Оскільки капілярна віскозиметрія дає змогу провести дослідження в діапазоні швидкостей зсуву, притаманних найбільш розповсюдженим методам перероблення термопластів, то далі розглядатимемо саме цей метод, зокрема капілярну віскозиметрію за постійної витрати.

2.4.3. Технологічні показники в'язкості розплавів полімерів. Показник текучості розплаву

Під час аналізу властивостей промислових партій полімерів на заводі-виробникові та під час вхідного контролю на заводі-споживачеві виконують аналіз їхніх в'язкісних властивостей. Оцінка в'язкості розплаву полімерів за кривими течії, отриманими в результаті експерименту на віскозиметрах, є трудомісткою процедурою. Тому застосовують більш прості стандартизовані методи. Основними методами є визначення показника текучості розплаву (ПТР) відповідно до ГОСТ 11645, а також числа в'язкості (ЧВ), відносної в'язкості й питомої в'язкості розчину полімеру відповідно до ГОСТ 18249. За одним з цих показників нормують в'язкісні властивості різних марок полімерів (литтєвих, екструзійних, для пресування та ін.). Також за ними визначають відповідність в'язкості промислових матеріалів установленим нормам по марках та проводять первинну оцінку в'язкості знову створюваних полімерів або їхніх композицій у лабораторних умовах.

Оскільки полімери переробляються переважно у вигляді розплаву, то докладніше зупинимося на ПТР, який характеризує швидкість течії розплавленого термопласту крізь капіляр стандартних розмірів за заданих температури й тиску. ПТР виражають у грамах матеріалу, що виходить з капіляра протягом певного часу. Тому позначення цього показника, наприклад, має вигляд: «$ПТР_{(T, P)}$ = 13,7 г/10 хв», де T – температура випробування, К (°С); P – навантаження, Н (кгс). Чим більше ПТР полімеру, тим менша його в'язкість.

Відповідно до ГОСТ 11645 температура випробування залежно від досліджуваного матеріалу змінюється від 473 до 523 К (190 до 250 °С), а навантаження – від 3,19 до 211,9 Н (0,326 до 21,6 кгс). Стандартний час у більшості випадках становить 600 с і лише для матеріалів з великим ПТР – 120 і 140 с.

Існують два методи вимірювання швидкості течії розплаву: А і В. Метод А заснований на зрізанні зекструдованого матеріалу, а метод В – на вимірюванні швидкості переміщення поршня.

Згідно з методом А, коли нижня мітка на штоку поршня досягне верхнього краю циліндра (при цьому відстань від основи поршня до капіляра відповідає стандартному значенню, лічильником часу (наприклад, секундоміром)

реєструють час і одночасно різальним інструментом (вручну або за допомогою автоматичного пристрою) відрізають видавлену частину зразка та відкладають її. Через певні інтервали часу послідовно відрізають видавлені відрізки матеріалу у вигляді прутків нормованої довжини. Процедуру припиняють, коли верхня кільцева мітка на штоку поршня досягне верхнього краю циліндра (при цьому відстань від основи поршня до капіляра відповідає стандартній відстані). Відрізки видавленого матеріалу, які мають бульбашки повітря, відкидають. Отримані прутки (кількість стандартизована) зважують із нормованою точністю.

Послідовно проводять два визначення ПТР. Результати випробування використовують для розрахунків ПТР, якщо розбіжність за масою між зрізаними відрізками не перевищує 5 %.

Згідно з методом В під час опускання поршня після досягнення нижньою міткою на штоку поршня верхнього краю циліндра заміряють інтервали часу, протягом яких поршень переміщається на задану відстань, або заміряють величину переміщення поршня за певні інтервали часу (залежно від того, що задають: величину переміщення поршня або інтервали часу).

2.4.4. Залежність між показником текучості розплаву і в'язкістю розплаву

ПТР полімеру відповідно до нормативно-технічної документації на матеріал зазвичай визначають за постійних температури й навантаження і, отже, за постійного напруження зсуву $\tau_{ПТР}$. Залежно від в'язкісних властивостей полімеру за даного напруження зсуву $\tau_{ПТР}$ реалізуються різні швидкості зсуву $\dot{\gamma}_{ПТР}$. Чим більше в'язкість розплаву полімеру $\mu_{ПТР}$ при напруженнях $\tau_{ПТР}$, тим менше $\dot{\gamma}_{ПТР}$ і, отже, менше ПТР.

Напруження зсуву $\tau_{ПТР}$ і швидкості зсуву $\dot{\gamma}_{ПТР}$, реалізовані в результаті визначення ПТР, порівняно низькі. Зазвичай ПТР визначають у ньютонівській області або в області переходу від ньютонівської течії до течії з розвиненою аномалією в'язкості. У той же час, у технологічній практиці важливим є питання про можливість оцінювати в'язкісні властивості матеріалів за ПТР у широкому інтервалі швидкостей зсуву, які реалізуються під час перероблення.

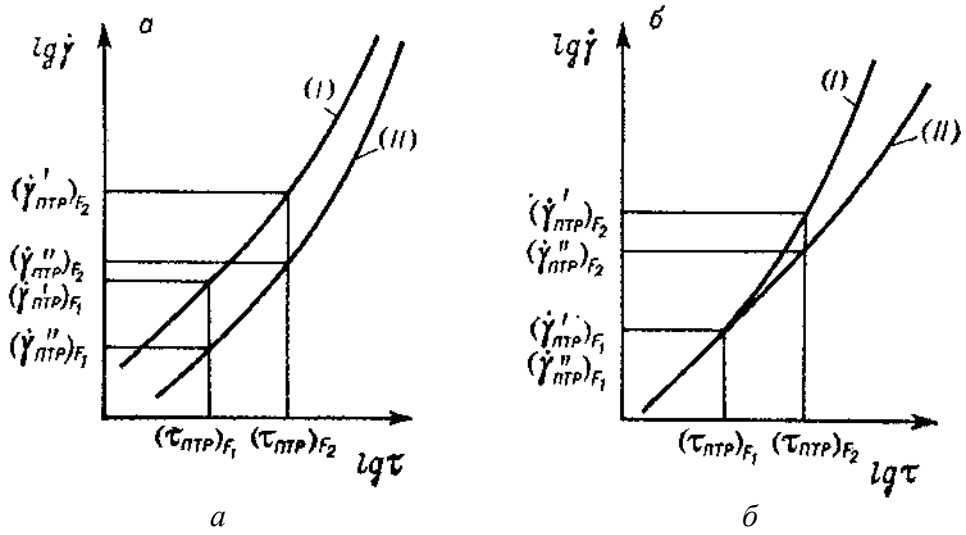
Прямо в'язкісні властивості різних полімерних матеріалів за ПТР порівнювати не можна. У цьому разі для порівняння можна за відомими значенням ПТР розрахувати в'язкості полімерів за потрібної швидкості зсуву й за результатами розрахунків провести порівняння.

Якщо криві течії матеріалів одного полімеру різних партій або марок (які розрізняються, наприклад, за ММР або за розгалуженістю макромолекул) відрізняються за формою, то за ПТР порівнювати їхні в'язкісні властивості в широкому діапазоні швидкостей зсуву не можна. Наприклад, матеріал з низьким

ПТР має більшу в'язкість за порівняно низьких значень напружень і швидкостей зсуву, ніж матеріал з більшим ПТР, а за середніх і високих напружень і швидкостей зсуву, навпаки, може мати меншу в'язкість. У такому разі не можна також встановити зв'язок ПТР із ньютонівською та ефективною в'язкостями полімеру.

У технологічній практиці як кількісну міру, що характеризує форму кривих течії матеріалів, використовують відношення двох значень показника течії розплаву $ПТР_{P2}/ПТР_{P1}$, визначених за різних навантажень P_1 і P_2 (зазвичай P_2 задають у межах $(5–10)P_1$). Якщо криві течії різних матеріалів подібні, то їхні відношення $ПТР_{P2}/ПТР_{P1}$ близькі між собою (рис. 2.10,*а*), а якщо ні, то вони різняться (рис. 2.10,*б*). Форма кривої течії відбиває характер ММР матеріалу, тому за відношенням $ПТР_{P2}/ПТР_{P1}$ можна визначати відповідність ММР промислових матеріалів установленим нормам.

Наприклад, одним з показників якості базових марок і композицій незабарвленого газофазного поліетилену згідно з ГОСТ 16338 є відношення $ПТР_{21,6}/ПТР_5$, тобто відношення ПТР, визначених за навантажень 21,6 кгс (211,90 Н) і 5 кгс (49,05 Н).



а *б*

Рис. 2.10. Типова крива течії для розплаву полімеру:
а – криві течії подібні; *б* – криві течії розрізняються за формою

Аналізуючи рис. 2.10, можна отримати:

а) якщо криві течії подібні:

$$\frac{(\dot{\gamma}'_{ПТР})_{F_2}}{(\dot{\gamma}'_{ПТР})_{F_1}} \approx \frac{(\dot{\gamma}''_{ПТР})_{F_2}}{(\dot{\gamma}''_{ПТР})_{F_1}}; \quad \frac{ПТР'_{F_2}}{ПТР'_{F_1}} \approx \frac{ПТР''_{F_2}}{ПТР''_{F_1}};$$

б) якщо криві течії розрізняються за формою:

$$\frac{(\dot{\gamma}'_{ПТР})_{F_2}}{(\dot{\gamma}'_{ПТР})_{F_1}} > \frac{(\dot{\gamma}''_{ПТР})_{F_2}}{(\dot{\gamma}''_{ПТР})_{F_1}}; \quad \frac{ПТР'_{F_2}}{ПТР'_{F_1}} > \frac{ПТР''_{F_2}}{ПТР''_{F_1}}.$$

2.4.5. Визначення та апроксимація реологічних і теплофізичних властивостей

Існує безліч теоретичних та емпіричних рівнянь, які кількісно описують криву течії, що виражає залежність між напруженням зсуву та його швидкістю

$$\tau = f(\dot{\gamma}).$$

Проте досвід проектування й дослідження роботи обладнання для перероблення полімерів показує, що досить прийнятним для опису реологічної поведінки розплаву полімеру є степеневий закон (2.2), записаний у вигляді

$$\tau = K|\dot{\gamma}|^{n-1}\dot{\gamma} = K|\dot{\gamma}|^{n}\,\mathrm{sign}(\dot{\gamma}). \qquad (2.3)$$

Для інженерних розрахунків у більшості випадків у реологічних рівняннях для розплавів полімерів враховується тільки залежність в'язкості μ від швидкості зсуву $\dot{\gamma}$ і температури T. Для описання зазначеної залежності запропоновано значну кількість рівнянь, проте найбільшого поширення набула лише невелика їх кількість, серед якої зупинимось тільки на так званому степеневому рівняння (рівнянні Оствальда де Віля)

$$\mu(\dot{\gamma}) = K|\dot{\gamma}|^{n-1}, \qquad (2.4)$$

де K – коефіцієнт консистенції, Па·с^n; n – показник степеня (при цьому K і n не є фізичними властивостями рідини й визначаються експериментально).

У випадку неізотермічної течії необхідно врахувати залежність в'язкості від температури. За аналогією з відомим рівнянням Арреніуса температурна залежність коефіцієнта консистенції часто описується рівнянням

$$K = K_0 \exp\left(-\beta\frac{T - T_0}{T_0}\right), \qquad (2.5)$$

де K_0 – коефіцієнт консистенції (Па·с^n), визначений за температури T_0; β – температурний коефіцієнт. що визначається експериментально.

Тоді рівняння (2.4) набуває вигляду

$$\mu(\dot{\gamma}) = K_0 \exp\left(-\beta\frac{T - T_0}{T_0}\right)\dot{\gamma}^{n-1}. \qquad (2.6)$$

Для одержання значень коефіцієнтів K_0, n і β рівняння (2.6) потрібні експериментальні дослідження.

Одним із найпоширеніших приладів для визначення в'язкості розплавів полімерів є капілярний віскозиметр (рис. 2.11), який конструктивно складається з циліндра *1* з регульованим нагрівом, а також поршня *2* з пристроєм для забезпечення або постійного тиску (постійного навантаження), або постійної об'ємної витрати Q, тобто зі сталою швидкістю руху поршня. Нагрітий до по-

трібної температури розплав полімеру продавлюється крізь капіляр *3* діаметром *D* і завдовжки *L*.

Розглянемо течію ньютонівської і неньютонівської рідин у капілярному віскозиметрі. У циліндрі *1* міститься рідина, що витікає крізь капіляр *3* під дією поршня *2*, до якого прикладений постійний тиск *P*. Під дією різниці тиску ΔP у капілярі ньютонівська рідина витікає з масовою витратою *G*, причому відношення $G/\Delta P$ буде постійним. Якщо у віскозиметр перебуватиме розплав полімеру, то відношення $G/\Delta P$ буде постійним тільки за дуже малих значень ΔP, а в разі псевдопластичних рідин, до яких належить переважна більшість розплавів полімерів, при збільшенні ΔP зазначене відношення зростатиме, тобто опір зовнішньому навантаженню для таких рідин падатиме. Як уже було зазначено, деякі рідини проявляють дилатантні властивості, які характеризуються зменшенням відношення $G/\Delta P$ у разі збільшення ΔP. Дилатантні властивості пов'язані зі зміною структури рідини й зазвичай не характерні для розплавів полімерів.

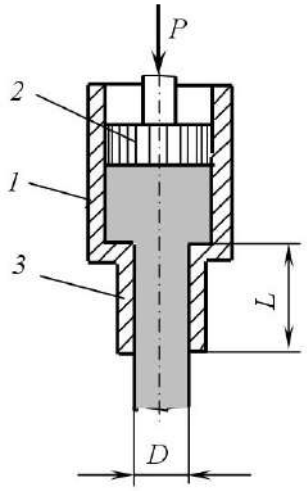


Рис. 2.11. Схема капілярного віскозиметра: *1* – циліндр; *2* – поршень; *3* – капіляр

Течія розплаву крізь капіляр є ламінарною й добре описується гідродинамічно. При цьому біля стінки капіляра реалізується деформація простого зсуву (профіль швидкості є параболічним). У результаті розв'язання гідродинамічної задачі ламінарної течії в'язкої рідини в круглій трубі можна отримати рівняння для визначення напружень зсуву та градієнта швидкості на стінці:

– напруження зсуву біля стінки капіляра

$$\tau_{ст} = \frac{D}{4}\frac{\Delta p_L}{L},$$

де *D* і *L* – діаметр і довжина капіляра, відповідно, м; Δp_L – перепад тиску (Па) на довжині *L* капіляра (м);

– градієнт швидкості для ньютонівської рідини

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial w_x}{\partial r} = \frac{32 G_V}{\pi D^3},$$

де *r* – радіус, м;

– градієнт швидкості для неньютонівської псевдопластичної рідини

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial w_x}{\partial r} = \left(\frac{3n+1}{n}\right)\frac{8G_V}{\pi D^3},$$

де G_V – об'ємна витрата розплаву крізь капіляр, м^3/с.

Тиск, що діє з боку поршня на розплав у віскозиметрі, становить

$$\Delta p = \frac{G_{\text{в}}}{F_{\text{п}}} = \frac{4gM_{\text{в}}}{\pi d_{\text{п}}^2},$$

$G_{\text{в}}$ і $M_{\text{в}}$ – вага (Н) і маса (кг) вантажу, відповідно; $F_{\text{в}}$ і $d_{\text{в}}$ – площа торця поршня (м^2) і діаметр поршня (м), відповідно; g – прискорення вільного падіння, м/с^2.

Одержані залежності справедливі для ділянки капіляра зі сталим, уже сформованим профілем швидкості. Проте в реальному процесі на вхідній ділянці капіляра відбувається формування профілю швидкості, на що додатково витрачається певний перепад тиску. Відповідно існує і кінцевий ефект, пов'язаний з нелінійною зміною тиску на вихідній ділянці капіляра. Для виключення впливу цих ефектів експерименти проводять на двох ідентичних капілярах, але з різною довжиною L_1 і L_2 (м). Якщо об'ємна витрата крізь ці капіляри одна і та сама, то для сумарних перепадів тиску можна записати:

$$\Delta p_{\text{с1}} = \Delta p_{\text{вх}} + \Delta p_{L1} + \Delta p_{\text{вих}}; \qquad (2.7)$$

$$\Delta p_{\text{с2}} = \Delta p_{\text{вх}} + \Delta p_{L2} + \Delta p_{\text{вих}}; \qquad (2.8)$$

де $\Delta p_{\text{вх}}$ і $\Delta p_{\text{вих}}$ – вхідний і кінцевий ефекти, які для обох капілярів однакові; Δp_{L1} і Δp_{L2} – втрати тиску по довжині ділянки стабілізованої течії капіляра відповідної довжини, Па.

Віднімаючи із залежності (2.7) залежність (2.8) і скорочуючи на $\Delta p_{\text{вх}}$ і $\Delta p_{\text{вих}}$, одержимо перепад тиску на довжині L капіляра (зрозуміло, що $\Delta p_{\text{с1}}$ і $\Delta p_{\text{с2}}$ – сумарні втрати тиску на обох капілярах визначаються за однакової об'ємної витрати розплаву крізь капіляр G_V (рис. 2.12))

$$\Delta p_L = \Delta p_{L1} - \Delta p_{L2} = \Delta p_{\text{с1}} - \Delta p_{\text{с2}}.$$

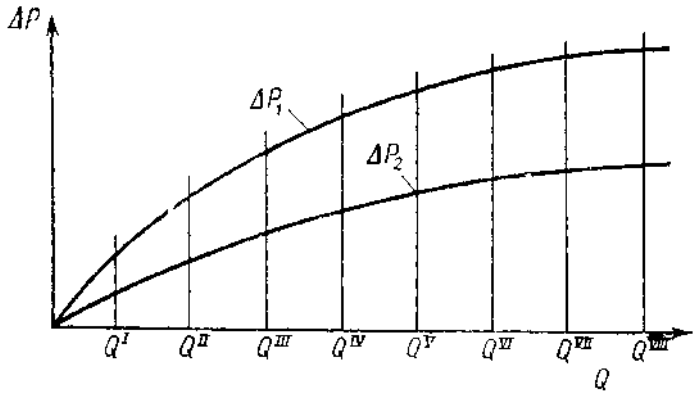


Рис. 2.12. Залежність перепаду тиску на довгому (L_1) і короткому (L_2) капілярах від об'ємної витрати розплаву крізь капіляр

Тоді напруження на стінці капіляра дорівнює

$$\tau_{\text{ст}} = \frac{D}{4}\frac{\Delta p_L}{(L_1 - L_2)} = \frac{D}{4}\frac{\Delta p_{\text{с1}} - \Delta p_{\text{с2}}}{(L_1 - L_2)}.$$

За отриманими експериментально даними будують криву течії – залежність між напруженнями зсуву й швидкістю зсуву, яка характеризує в'язкісні властивості розплаву полімеру (При цьому потрібно мати на увазі, що за великих значень швидкості зсуву внаслідок енергії дисипації можливий неконтрольований розігрів розплаву під час його течії крізь капіляр, що вносить певну похибку в експериментальні дослідження).

Отже, для кількісної оцінки реологічної поведінки розплаву під час проведення інженерних розрахунків необхідно знати коефіцієнт консистенції K_0, температуру приведення T_0 (температуру визначення K_0), температурний коефіцієнт β і показник степеня реологічного рівняння n.

Як було зазначено, числові значення зазначених величин визначаються або експериментально, або з літературних джерел. Їх можна розрахувати за наявності двох кривих течії, що виражають залежність $\tau = f(\dot{\gamma})$ за двох різних температур T_1 і T_2. Діапазон зміни швидкостей зсуву, для яких отримані залежності $\tau = f(\dot{\gamma})$, має містити середню швидкість зсуву, за якої здійснюється перероблення полімеру, а температури T_1 і T_2 мають перебувати в інтервалі температур перероблення.

Розглянемо методику розрахунків величин K_0, T_0, β і n за наявних довідкових або експериментальних даних. На рис. 2.13 наведено криві течії для пластифікованого ПВХ.

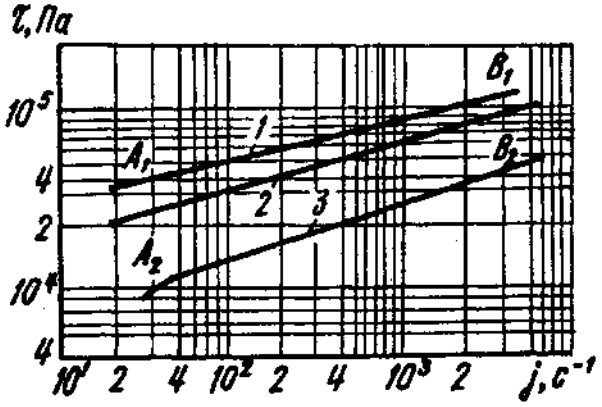


Рис. 2.13. Криві течії для пластифікованого ПВХ за температури, К:
1 – 403 К (130 °С); *2* – 413 К (140 °С); 3 – 423 К (150 °С)

Злогарифмуємо вираз (2.3)

$$\lg \tau = n \lg \dot{\gamma} + \lg K.$$

На кривій течії для температури T_1 (при цьому $T_1<T_2$) вибирають точки A_1 і B_1, для яких можна записати систему рівнянь

$$\begin{cases} \lg \tau_{A_1} = n_{T_1} \lg \dot{\gamma}_{A_1} + \lg K_{T_1}; \\ \lg \tau_{B_1} = n_{T_1} \lg \dot{\gamma}_{B_1} + \lg K_{T_1}, \end{cases} \tag{2.9}$$

де τ_{A1} і τ_{B1} – напруження зсуву в точках A_1 і B_1, Па; n_{T1} – показник степеня реологічного рівняння для температури T_1; $\dot{\gamma}_{A_1}$ і $\dot{\gamma}_{B_1}$ – швидкості зсуву в точках A_1 і B_1, $с^{-1}$; K_{T1} – коефіцієнт консистенції за температури T_1, Па·$с^n$.

Систему рівнянь (2.9) розв'язують відносно n_{T1} і K_{T1}:

$$\left.\begin{aligned} \lg K_{T_1} &= \frac{\lg \tau_{A_1} \lg \dot{\gamma}_{B_1} - \lg \tau_{B_1} \lg \dot{\gamma}_{A_1}}{\lg \dot{\gamma}_{B_1} - \lg \dot{\gamma}_{A_1}}; \\ n_{T_1} &= \frac{\lg \tau_{B_1} - \lg \tau_{A_1}}{\lg \dot{\gamma}_{B_1} - \lg \dot{\gamma}_{A_1}}. \end{aligned}\right\}$$

Аналогічно складають і розв'язують систему рівнянь для визначення n_{T2} і K_{T2}:

$$\left.\begin{aligned} \lg K_{T_2} &= \frac{\lg \tau_{A_2} \lg \dot{\gamma}_{B_2} - \lg \tau_{B_2} \lg \dot{\gamma}_{A_2}}{\lg \dot{\gamma}_{B_2} - \lg \dot{\gamma}_{A_2}}; \\ n_{T_2} &= \frac{\lg \tau_{B_2} - \lg \tau_{A_2}}{\lg \dot{\gamma}_{B_2} - \lg \dot{\gamma}_{A_2}}, \end{aligned}\right\}$$

де τ_{A2} і τ_{B2} – напруження зсуву в точках A_2 і B_2, Па; n_{T2} – показник степеня реологічного рівняння для температури T_2; $\dot{\gamma}_{A_2}$ і $\dot{\gamma}_{B_2}$ – швидкості зсуву в точках A_2 і B_2, $с^{-1}$; K_{T2} – коефіцієнт консистенції за температури T_2, Па·$с^n$.

Коефіцієнти консистенції K_{T1} і K_{T2} визначають потенціюванням:

$$\left.\begin{aligned} K_{T_1} &= 10^{\lg K_{T_1}}; \\ K_{T_2} &= 10^{\lg K_{T_2}}. \end{aligned}\right\}$$

Температурний коефіцієнт β і температуру T_0 визначають з рівняння (2.5), що описує залежність коефіцієнта консистенції від температури ($T_1<T_2$)

$$K_{T_1} = K_{T_2} \exp\left(-\beta \frac{T_1 - T_2}{T_2} \right). \tag{2.10}$$

Вираз (2.10) можна привести до виду

$$\ln\frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = -\beta\frac{T_1 - T_2}{T_2},$$

звідки

$$\beta = \frac{T_2 \ln\dfrac{K_{T_1}}{K_{T_2}}}{T_2 - T_1}.$$

Значення температури T_1 беруть, наприклад, як T_0, тоді за K_0 беруть значення K_{T1}.

Показники степеня реологічного рівняння для температур T_1 і T_2 можуть відрізнятися. Тоді середній показник степеня реологічного рівняння визначають за формулою

$$n = \frac{n_{T_1} + n_{T_2}}{2}.$$

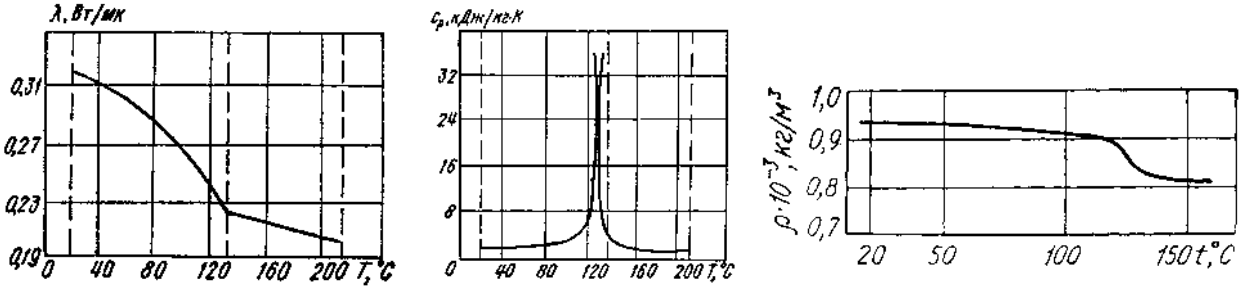
Після розрахунку коефіцієнтів формули (2.6) необхідно оцінити похибку цієї формули, Для цього напруження зсуву розраховують за середньої швидкості зсуву, характерної для певного процесу перероблення, і за температури T_2. Якщо розраховане значення напруження зсуву відрізняється від знайденого за графіком більше, ніж на 5 %, то потрібно врахувати залежність показника степеня реологічного рівняння від температури.

Потрібно зазначити, що використання рівнянь, одержаних для простих віскозиметричних течій, для більш складних форм течій, які мають місце в реальному обладнанні, у деяких випадках може призвести до значних похибок. Тому в кожному конкретному випадку необхідний аналіз можливості застосування цих рівнянь.

Залежність теплофізичних властивостей полімерів від температури достатньо добре вивчена, а відповідні дані є в довідковій літературі. Для того щоб використовувати ці дані в розрахунках, їх необхідно апроксимувати у вигляді степеневих поліномів або інших функцій.

Для більшості полімерів залежність теплофізичних властивостей від температури в інтервалі температур, що містить температуру плавлення, описується складними кривими, які мають піки й точки перегину. Вибір єдиної емпіричної формули, яка з достатнім ступенем точності описувала би зміну теплофізичних властивостей полімеру у всьому інтервалі температур, достатньо ускладнений, тому криві залежностей теплофізичних властивостей полімерів розбиваються на окремі ділянки, причому границями ділянок потрібно вибирати точки перегину кривої. На рис. 2.14 наведено криві залежностей коефіцієнта теплопровідності, питомої масової теплоємності й густини розплаву полімеру від температури.

Так, відповідно до рис. 2.14 крива залежності коефіцієнта теплопровідності від температури розбивається на дві ділянки. Перша з них лежить у межах температур 20–135 °С, а друга – 135–220 °С. Криву залежності питомої масової теплоємності від температури потрібно розбити на чотири ділянки температур, що лежать в інтервалах, 20–80 °С, 80–135 °С, 135–160 °С і 160–220 °С, а криву густини від температури – на три ділянки: 20–115 °С, 115–135 °С і 135–160 °С.



а *б* *в*

Рис. 2.14. Залежності коефіцієнта теплопровідності (*а*), питомої масової теплоємності (*б*) і густини (*в*) розплаву полімеру від температури

У межах однієї ділянки криві апроксимують степеневими поліномами

$$P_m(T) = \sum_{i=1}^{m} a_i T^i ,$$

де m – степінь полінома.

Коефіцієнти a_i розраховують за методом найменших квадратів.

Апроксимацію залежностей теплофізичних властивостей полімерів від температури виконують у такому порядку.

1) По довідниках вибирають теплофізичні властивості (коефіцієнт теплопровідності λ, питому масову теплоємність c_p, густину ρ) для певної марки полімеру.

2) Якщо в довідниках залежності теплофізичних властивостей задані у вигляді графіків, по точках перегину й пікам на кривих визначаються границі ділянок монотонного зростання та спадання функції й кількість ділянок. Якщо графіки відсутні, то їх потрібно побудувати по таблицях і проаналізувати.

3) Підбирають коефіцієнти a_i степеневого полінома, для чого задають порядок m степеневого полінома. Для ділянок кривої, що мають лінійний характер, $m = 1$, для ділянок, що відрізняються від лінійної залежності, $m = 2$.

4) За методом найменших квадратів розраховують коефіцієнти степеневого полінома для кожної з ділянок.

5) Визначають похибку апроксимації на кожній ділянці. Якщо похибка апроксимації для певної ділянки перевищує 3 %, то необхідно підібрати поліном більш високого порядку. Порядок полінома підвищується доти, поки по-

хибка апроксимації не стане менше 3 %. Якщо цю умову не буде досягнуто для $m = 5$, то ділянку потрібно розбити на дві й для цих знову отриманих ділянок підібрати апроксимувальні поліноми.

Теплофізичні властивості ТпМ у загальному випадку залежать від його структури, природи й параметрів компонентів (зокрема об'ємної частки й форми частинок дисперсного наповнювача, а також об'ємної частки, форми та орієнтації в просторі волокнистого або шаруватого наповнювача), а іноді (особливо для вторинних сировини) і передісторії одержання або перероблення як самих матеріалів, так і їхніх компонентів.

2.5. Високоелатичність розплавів полімерів у процесах перероблення

2.5.1. Загальні відомості

Зсувна течія розплаву полімерів під дією прикладеного напруження супроводжується примусовою зміною конформацій макромолекул порівняно з рівноважним станом. Це призводить до розвитку високоеластичної (оборотної) деформації. Тому розплави полімерів є в'язкопружними рідинами, тобто під час деформування проявляють як в'язкісні, так і високоеластичні властивості.

Високоеластична деформація, що розвивається під час деформування розплаву полімерів, спричинює такі специфічні ефекти:

– входові ефекти, що виникають під час втікання розплаву в канал формувальних елементів;

– тиск на виході з каналу;

– розбухання струменя розплаву, що виходить з каналу;

– нестійкий режим течії, що здебільшого проявляється у спотворенні поверхні та/або форми екструдату.

Ці ефекти відіграють важливу роль у процесах перероблення, оскільки визначають енергетичні витрати під час формування полімерів, якість продукції й можливість інтенсифікації процесу перероблення. Розвиток високоеластичної деформації під час формування полімерів спричинює також орієнтацію ділянок макромолекул, яка частково зберігається в готових виробах і визначає їхні експлуатаційні властивості.

Особливості зазначених ефектів і їх взаємозв'язок з параметрами перероблення, властивостями полімерів, конфігурацією формувальних елементів можна пояснити на основі знань про закономірності розвитку течії, високоеластичні властивості та процеси релаксації полімерів.

Під час течії розплаву полімерів повна деформація складається (нехтуючи миттєвою пружною складовою) з необоротної деформації в'язкої течії й

високоеластичної деформації. Високоеластична деформація є оборотною (на відміну від деформації в'язкої течії) і відновлюється (релаксує) протягом певного проміжку часу після припинення примусового деформування.

У початковий період розвиток течії супроводжується найбільш інтенсивним нагромадженням (розвитком) високоеластичної деформації. Потім вона досягає певного значення й уже не змінюється протягом наступного деформування. Необоротна деформація течії збільшується в часі необмежено. Стан деформованої полімерної системи, за якої високоеластична деформація досягає постійного значення, а необоротна деформація збільшується в часі рівномірно, називається усталеною течією. У режимі усталеної течії вся зовнішня робота витрачається на подолання опору в'язкій течії, тобто на розвиток необоротної деформації течії. В'язкісні й високоеластичні параметри, що характеризують процес деформування, у цьому режимі постійні в часі, а загальна швидкість зсуву дорівнює швидкості необоротної деформації.

2.5.2. Високоеластичні властивості

Високоеластичні властивості розплаву полімерів характеризуються модулем високоеластичності

$$G = \frac{\tau}{\gamma_e},$$

де γ_e – високоеластична деформація під час зсуву.

Модуль G є мірою пружності матеріалу й характеризує його опір розвитку пружних деформацій. Зворотну йому величину I називають піддатливістю

$$I = \frac{1}{G} = \frac{\gamma_e}{\tau}.$$

За досить низьких швидкостей і напружень зсуву виконуються лінійні співвідношення між τ і $\dot{\gamma}$, а також γ_e і $\dot{\gamma}$ (лінійна область деформування). Тому в цій області (ділянка I на рис. 2.15) модуль G (аналогічно в'язкості) зберігає постійне значення за умови підвищення $\dot{\gamma}$: $G = G_0 = \text{const}$. При цьому модуль G_0 називається початковим модулем високоеластичності.

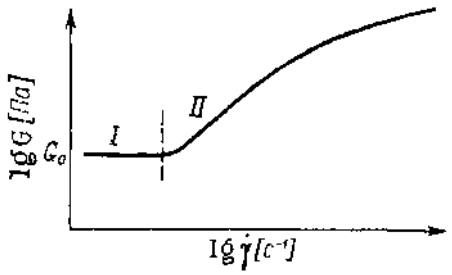


Рис. 2.15. Залежність модуля високоеластичності від швидкості зсуву

З підвищенням швидкості зсуву жорсткість розплаву полімеру збільшується через орієнтацію макромолекул, що підсилюється, і зниження кількості можливих конформацій. Тому модуль високоеластичності збільшується (ділянка II на рис. 2.15), а піддатливість I зменшується. За високих швидкостей зсуву модуль G прагне до постійного значення.

Ввисокоеластична деформація зростає з підвищенням швидкості зсуву та збільшенням молекулярної маси полімеру (причому більшою мірою, ніж напруження зсуву), а за постійної швидкості зсуву – і зі зниженням температури T. При цьому напруження зсуву є першорядним чинником, що визначає високоеластичні деформації.

Значний вплив на високоеластичність розплаву полімерів виявляє ММР, особливо важливу роль відіграє ширина ММР. Високомолекулярні й низькомолекулярні фракції істотно підвищують здатність полімеру до розвитку високоеластичної деформації. При цьому початковий модуль високоеластичності G_0 зменшується зі збільшенням ширини ММР полімеру.

Зсувна течія розплавів полімерів, що проявляють високоеластичність, спричинює виникнення нормальних напружень, які є реакцією полімерів на зміну конформацій макромолекул під час зсуву. Вони обумовлені прагненням полімерів прийняти статистично найбільш ймовірну конформацію – тривимірний клубок. За примусового деформування він набуває форми еліпсоїда зі зміною розмірів у всіх трьох напрямках. Підтримка нерівноважної конформації потребує прикладення нормальних сил (різних у всіх трьох напрямках). Визначальне значення мають не самі значення нормальних напружень, а їхня різниця.

Наявність у розплаві полімеру нормальних напружень проявляється в ефекті Вайссенберга, який експериментально досліджував різні випадки кругової течії розплавів полімерів (рис. 2.16).

Високоеластична деформація розвивається не тільки під час зсувної течії полімерів, але й під час їх розтягання вище за температуру склування або плавлення. Одновісний розтяг (рис. 2.17) під дією сили P приводить до збільшення довжини зразка l. У деякий момент часу t довжина зразка l стає рівною

$$l = l_0 + l_\text{е} + l_\text{т},$$

де l_0 – початкова довжина зразка, м; $l_\text{е}$ – оборотне подовження зразка, яке обумовлене нагромадженням високоеластичної деформації під час розтягу й після зняття навантаження зникає в результаті пружного відновлення, м; $l_\text{т}$ – необоротне подовження зразка в результаті в'язкої течії.

Повна відносна деформація розтягу ε може бути виражена через ступінь подовження

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right).$$

Відносна деформація в'язкої течії виражається як

$$\varepsilon_\text{т} = \ln\left(\frac{l_\text{т}}{l_0}\right).$$

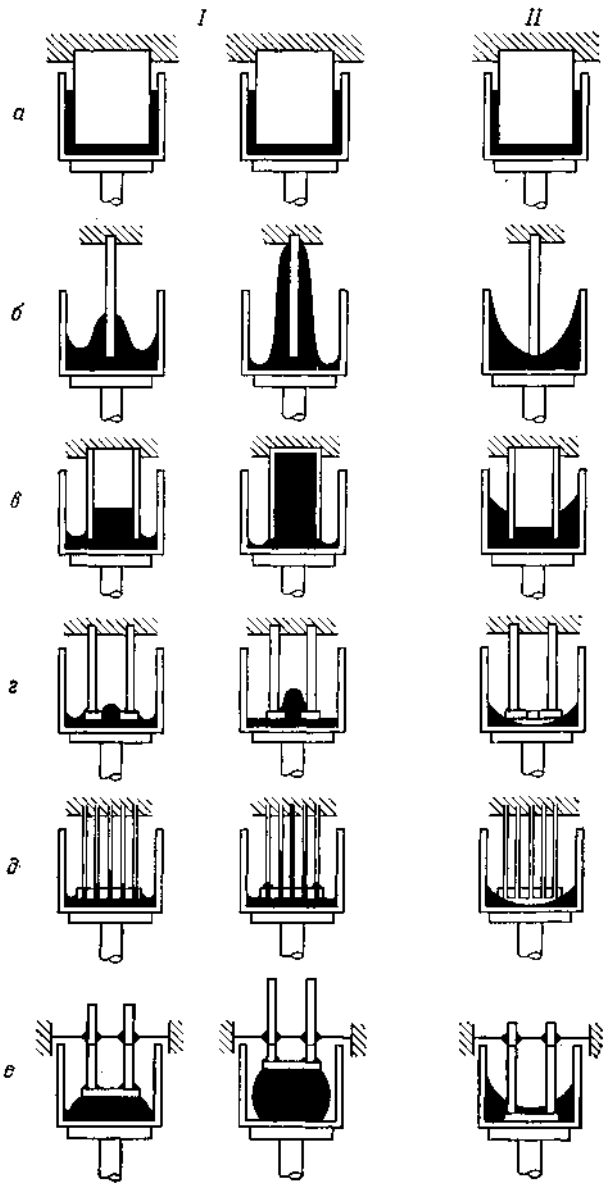


Рис. 2.16. Приклади прояву ефекту Вайссенберга: I – неньютонівські пружні рідини з кінцевою оборотною деформацією; II – ньютонівські рідини

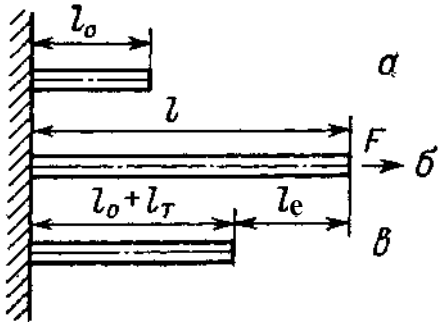


Рис. 2.17. Схема розтягу зразка вихідної довжини l_0:
а – до розтягу; *б* – під час розтягування; *в* – після зняття навантаження

Величину високоеластичної деформації ε_e розраховують за сумарною довжиною зразка після розтягання l, віднесеної до довжини зразка $l_т$, отриманої в результаті тільки в'язкої течії

$$\varepsilon_e = \ln\left(\frac{l}{l_т}\right).$$

Повна відносна деформація ε під час розтягу дорівнює сумі необоротної й високоеластичної складових

$$\varepsilon = \varepsilon_т + \varepsilon_e.$$

Під час розтягання в діапазоні порівняно низьких швидкостей деформації можливий усталений режим, за якого високоеластична деформація ε_e, що досягла певного значення на попередній (передстаціонарній) стадії, зберігає постійне значення, а необоротна деформація $\varepsilon_т$ збільшується в часі (аналогічно тому, як під час зсувної течії змінюються високоеластична γ_e й необоротна $\gamma_т$ деформації). Під час усталеного режиму швидкість деформації розтягу $\dot{\varepsilon}$ дорівнює швидкості необоротної деформації $\dot{\varepsilon}_т$, тобто $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_т$. Під час досягнення критичної швидкості деформації $\dot{\varepsilon}$ відбувається перехід з текучого у високоеластичний стан, і при цьому здатність полімерів до нагромадження необоротної деформації істотно знижується. У результаті усталені режими деформування не настають, і розтягання завершується розривом зразка.

Мірою опору полімеру розвитку необоротної деформації під час розтягання є *поздовжня в'язкість* $\lambda_п$ (відношення нормального напруження до швидкості необоротної поздовжньої деформації $\lambda_п = \sigma/\dot{\varepsilon}_т$, де σ – нормальні напруження, Па), а мірою опору полімеру розвитку високоеластичної деформації під час розтягання є *модуль високоеластичності* E (відношення нормального напруження до високоеластичної деформації $E = \sigma/\varepsilon_e$).

Під час розтягання полімерів в області низьких напружень і швидкостей деформації спостерігається лінійна область, у якій поздовжня в'язкість $\lambda_п$ і модуль високоеластичності E не залежать від швидкості деформації $\dot{\varepsilon}$. У цій області виконується закон Трутона: поздовжня в'язкість $\lambda_п$ дорівнює потроєній ньютонівської в'язкості $\mu_н$, вимірюваній під час зсуву ($\lambda_п = 3\mu_н$), а модуль високоеластичності E під час розтягання дорівнює потроєному модулю зсуву G_0 ($E = 3G_0$). Усе це відноситься до усталених режимів течії.

Зі збільшенням напружень і швидкостей деформації (тобто в нелінійній області) поздовжня в'язкість змінюється в результаті орієнтації макромолекул і руйнування міжмолекулярних структурних зв'язків. Якщо орієнтаційний ефект має переважний вплив, то поздовжня в'язкість $\lambda_п$ зростає зі збільшенням швидкості деформації $\dot{\varepsilon}$, а якщо ні, то зменшується. Зі збільшенням швидкості деформації $\dot{\varepsilon}$ модуль високоеластичності зростає, оскільки орієнтація приводить до збільшення жорсткості полімеру.

2.5.3. Релаксаційні властивості

Розплави полімерів – це в'язкопружні рідини й для них характерні релаксаційні явища. У разі припинення примусового деформування відбувається зміна стану в'язкотекучої полімерної системи з часом, обумовлена встановленням у ній статичної рівноваги. При цьому параметри течії – напруження зсуву, нормальні напруження, високоеластична деформація – зменшуються (релаксують) не відразу, а поступово. Під час прикладення напруження зміна фізичної структури полімерної системи, розвиток дотичних і нормальних напружень, високоеластичної деформації також відбувається не миттєво, а протягом певного проміжку часу.

За характером релаксації напружень розплави полімерів відповідають моделі в'язкопружної рідини з набором (спектром) часів релаксації. Для опису процесів таких рідин використовують релаксаційний спектр – сукупність простих релаксаційних процесів (кожний з яких характеризується одним часом релаксації), на які може бути розкладений складний релаксаційний процес.

Розглянемо вплив параметрів деформування. У лінійній області деформування (за низьких швидкостей $\dot{\gamma}$ і напружень зсуву τ) швидкість релаксації напружень зсуву після припинення усталеної течії з різними $\dot{\gamma}$ або τ постійна. Тому в цій області характерні часи релаксації $\theta_н$ не змінюються зі зменшенням $\dot{\gamma}$ або τ (ділянка I на рис. 2.18).

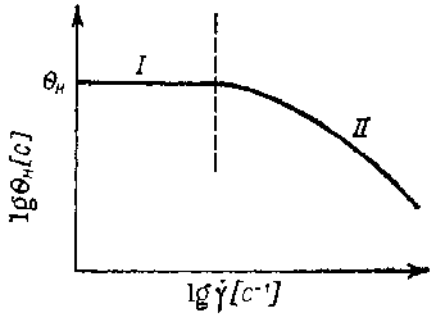


Рис. 2.18. Залежність характерного часу релаксації дотичних напружень від швидкості зсуву

За подальшого підвищення інтенсивності деформаційної дії ($\dot{\gamma}$ або τ) для полімерів у текучому стані характерне відхилення від лінійної поведінки. У нелінійній області (ділянка II на рис. 2.18) підвищення швидкості $\dot{\gamma}$ або напруження зсуву τ приводить до прискорення релаксаційних процесів з усталеного режиму течії й через це до зменшення характерних часів релаксації. Це пояснюється тим, що під час зростання швидкості зсуву відбувається «усікання» релаксаційного спектра, що відповідає лінійній області деформування, з боку найбільших часів релаксації.

Підвищення температури приводить до прискорення релаксаційних процесів. Наприклад, для зменшення залишкових напружень у відформованих

плівкових і рулонних матеріалах їх піддіють дії підвищеної температури в спеціальних термокамерах з одностороннім або двостороннім обдуванням матеріалу підігрітим повтрям.

2.5.4. Прояв високоеластичних властивостей розплаву полімеру на ділянках входу й виходу формувальних елементів

Під час течії розплаву полімерів по каналах формувальних елементів технологічного обладнання, коли є перехід з великого діаметра на менший і з меншого діаметра на більший (або вільне витікання з каналу), спостерігаються реологічні ефекти на ділянках входу в канали й виходу з них, характерні для в'язкопружних рідин. Такі ефекти можна виявити під час течії розплаву полімерів на початковій ділянці сопла литтєвої машини, на вході й виході формувальної головки екструдера, а також під час течії розплаву в капілярі віскозиметра.

Входові ефекти. Під час входу розплаву полімеру з каналу з більшим діаметром у канал з меншим діаметром відбувається розвиток течії з більш високою швидкістю. Тому профіль швидкостей перебудовується. На вході в канал епюра швидкостей має майже прямокутну форму, і лише в дуже тонкому шарі біля стінок каналу утворюється зона гальмування (одночасно збільшується швидкість центральних шарів потоку. Поступово зона гальмування зростає, і врешті-решт на деякій відстані від входу в канал профіль швидкостей набуває параболічної форми, характерної для усталеної течії розплаву полімерів (рис. 2.19).

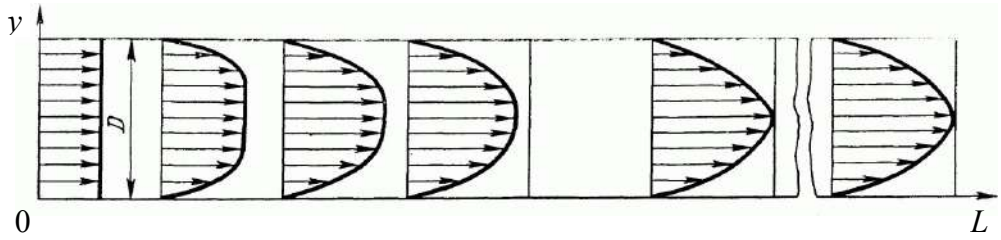


Рис. 2.19. Змінювання профілю швидкості на вхідній ділянці каналу по його довжині

Ділянка неусталеної течії (ділянка I, рис. 2.20,*а*), на якій відбувається формування профілю швидкостей, називають входовою $(L/d)_{\text{вх}}$. За входовою ділянкою йде ділянка усталеної течії (ділянка II, рис. 2.20,*а*).

Згідно з експериментальними даними ділянка формування течії для розплавів і розчинів полімерів, а також каучуків і гумових сумішей становить $(L/d)_{\text{вх}} = 5\ldots12$ залежно від температури й швидкості зсуву.

Входження розплаву полімеру в канал спричинює додаткові втрати тиску $\Delta p_{\text{вх}}$. які називають входовими (див. рис. 2.20,*а*).

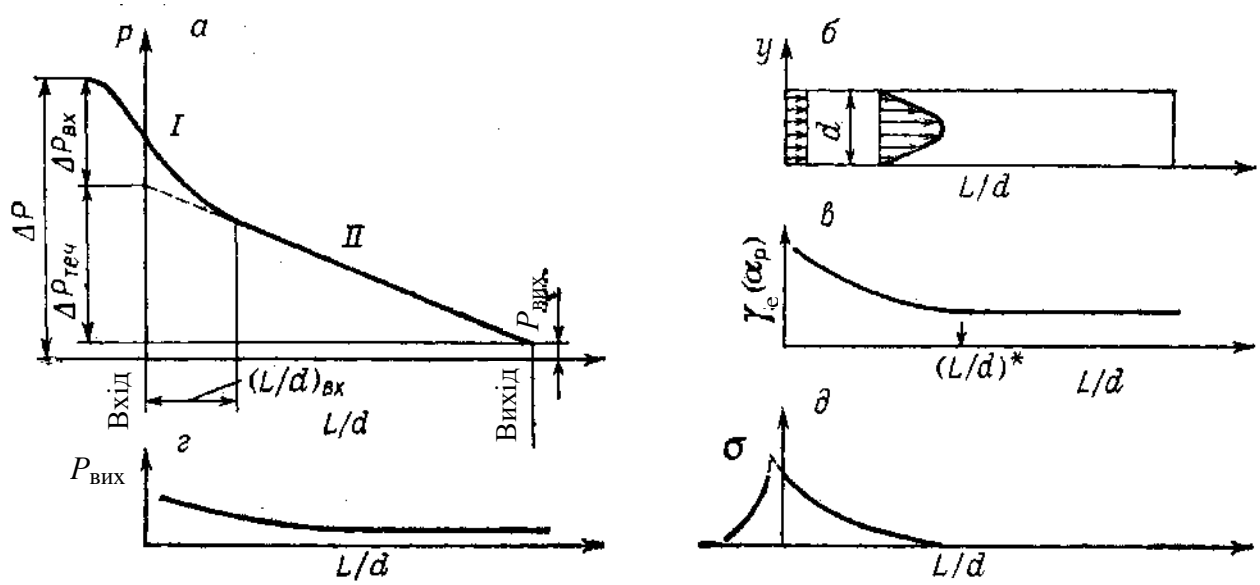


Рис. 2.20. Ефекти на вході в канал і на виході з нього під час течії розплаву: *а* – залежність тиску *p* від відносної довжини каналу *L*/*d*; *б* – зміна профілю швидкості на вхідній ділянці каналу; *в*, *г* – залежність високоеластичної деформації й тиску на виході з каналу від відносної довжини каналу *L*/*d*; *д* – розподіл розтягувальних напружень вздовж осі потоку до входу в канал і по його довжині

Входові втрати тиску в’язких рідин, що не проявляють в’язкопружних властивостей, витрачаються на формування профілю швидкостей, так звані втрати Куетта, і на зміну кінетичної енергії струменя.

У розплаві полімерів входові втрати тиску значно більші, ніж у простих в’язких рідин. Це пояснюється тим, що під час втікання розплаву полімеру в канал відбувається розвиток течії, який супроводжується нагромадженням високоеластичної деформації і зміною структури. Крім того, виникають розтягувальні напруження. На всі ці ефекти витрачається додаткова енергія, яка обумовлює більш високі входові втрати тиску. Довжина входової ділянки для розплаву полімеру також більше; ніж у простих в’язких рідин.

Розподіл тиску (рис. 2.20,*а*) на входовій (початковій) ділянці каналу носить нелінійний характер. Це обумовлене релаксаційними процесами, характерними для в’язкопружних рідин у разі перехідного режиму деформування від низької (до входу в канал) до більш високої швидкості течії (у каналі).

Розподіл високоеластичної деформації (рис. 2.20,*в*) на початковій ділянці каналу також має нелінійний характер. Високоеластичну деформацію можна оцінити за величиною високоеластичного відновлення струменя розплаву, що виходить із каналу. Струмінь розплаву розбухає в результаті релаксації високоеластичної деформації, нагромадженої в розплаві полімеру під час його течії в каналі. З погляду молекулярної структури відбувається перехід молекул, деформованих під час течії в каналі під дією прикладеного напруження, у статистично найбільш імовірне положення (недеформоване). Кількісно цей

ефект характеризують коефіцієнтом розбухання струменя $\alpha_р$, який дорівнює відношенню діаметра повністю відрелаксованого струменя D до діаметра каналу d ($\alpha_р = D/d$).

Чим більше відстань від входу в канал, тим більше тривалість перебування розплаву в каналі, а отже і тривалість релаксації, а тому й менша залишкова високоеластична деформація. Процес її релаксації на початковій ділянці каналу завершується зменшенням до постійної величини, що відповідає усталеній течії за даного режиму деформування. Релаксація високоеластичної деформації закінчується на більш віддаленій відстані від входу в канал порівняно з відстанню, на якій градієнт тиску стає постійним (рис. 2.20,*в*).

На вході в канал крім нормальних і зсувних напружень виникають розтягувальні напруження, які діють по осі потоку. За високих розтягувальних напружень може відбуватися розрив полімеру на вході в канал, що є однією із причин порушення стійкості потоку.

Загальні входові втрати тиску $\Delta p_{вх}$ складаються із втрат тиску до входу в канал $\Delta p_{вх0}$ і на її входовій ділянці $\Delta p_{вхL}$ (рис. 2.21)

$$\Delta p_{вх} = \Delta p_{вх0} + \Delta p_{вхL}.$$

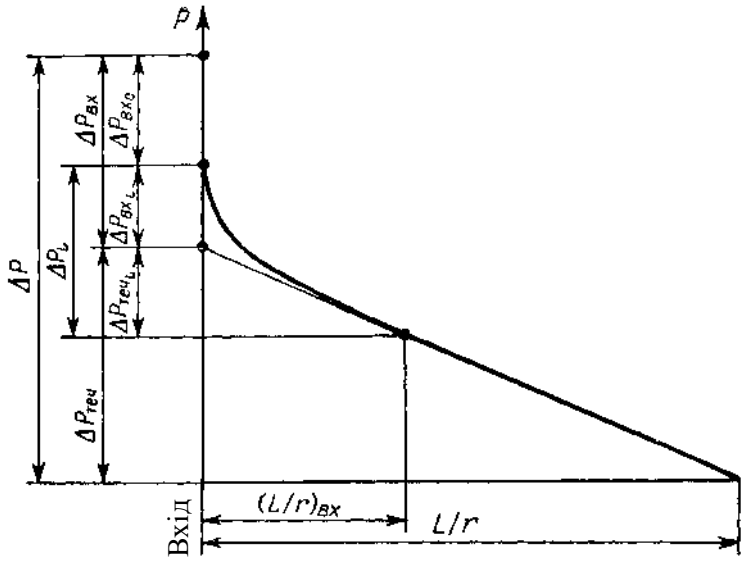


Рис. 2.21. Розподіл тиску p вздовж відносної довжини каналу L/d ($p_{вих}$ не показано)

Втрати тиску $\Delta p_{вхL}$ називають релаксувальною складовою загальних втрат тиску на входовій ділянці каналу.

Загальні втрати тиску на входовій ділянці каналу Δp_L складаються з релаксувальної складової $\Delta p_{вхL}$ і втрат тиску, що витрачаються на в'язку течію $\Delta p_{течL}$

$$\Delta p_L = \Delta p_{вхL} + \Delta p_{течL}.$$

Складові входових втрат тиску $\Delta p_{вх0}$, $\Delta p_{вхL}$ та їхня сума $\Delta p_{вх}$ збільшуються з підвищенням значення швидкості зсуву, а за постійної швидкості зсуву – і зі зниженням температури.

Тиск на виході. Під час течії розплаву полімерів крізь канал тиск на виході $p_{вих}$ (див. рис. 2.20,*а*) більше за атмосферний. Тиск $p_{вих}$ обумовлений пружною енергією, що нагромаджується полімерами внаслідок їхніх високоеластичних властивостей під час течії в каналі.

Тиск на виході $p_{вих}$ збільшується з підвищенням швидкості зсуву й зниженням температури за постійних значень швидкості зсуву. Це є наслідком того, що зі збільшенням швидкості зсуву й зниженням температури зростає нагромаджувана матеріалом оборотна високоеластична деформація.

Таким чином, загальний перепад тиску Δp, що витрачається на течію розплаву крізь канал, складається з перепаду тиску на вході в канал $\Delta p_{вх}$, перепаду тиску, що витрачається на в'язку течію розплаву крізь канал $\Delta p_{теч}$, а також перепаду тиску на виході з каналу $\Delta p_{вих}$

$$\Delta p = \Delta p_{вх} + \Delta p_{теч} + \Delta p_{вих} .$$

Потрібно зазначити, що за режимів формування, які реалізуються в промисловому технологічному обладнанні, величина $\Delta p_{вих}$ зазвичай не перевищує 5 % від загальних втрат тиску.

Розбухання струменя розплаву. Цей ефект (ефект еластичного відновлення, або Баррус-ефект) має важливе значення під час екструзії різних профільно-погонних виробів, трубчастих заготовок (для одержання методом роздування різних ємкостей), плівок, кабельних покриттів, а також під час формування волокон. Він призводить до збільшення розмірів (діаметра, товщини стінок) екструдату порівняно з відповідними розмірами формувального інструмента.

Остаточна зміна розмірів струменя екструдату завершується тільки на деякій відстані від виходу з каналу, оскільки релаксація високоеластичної деформації відбувається протягом певного проміжку часу. Крім того, відбувається певне вирівнювання профілю швидкості по поперечному перерізу струменя екструдату (від параболічного в каналі до прямокутного за його межами, що відповідає руху вільного струменя екструдату як суцільного твердого стрижня).

Розбухання екструдату збільшується (коефіцієнт розбухання струменя $\alpha_р$ зростає) з підвищенням швидкості зсуву течії розплаву в каналі й зниженням його температури за постійних значень швидкості зсуву (рис. 2.20,*г*) через те, що розбухання визначається запасеною під час течії розплаву в каналі високоеластичною деформацією, а вона зростає зі збільшенням швидкості зсуву й зниженням температури.

Коефіцієнт розбухання струменя зменшується зі збільшенням відносної довжини каналу L/d, досягаючи мінімального значення за визначеної довжини (L/d^*), а потім залишається майже постійним. Аналогічно змінюється запасена розплавом високоеластична деформація по довжині каналу. Значення відносної довжини каналу L/d^* ураховують для конструювання формувального інструмента.

На ефект розбухання струменя (аналогічно тому як на входові втрати тиску $\Delta p_{вх}$ і на тиск на виході $p_{вих}$) впливає співвідношення великого D і малого d діаметра сполучних каналів: коефіцієнт розбухання спочатку збільшується зі зростанням D/d, а потім зберігає стале значення.

Значення високоеластичної деформації залежить і від молекулярної маси й ММР полімеру. Коефіцієнт розбухання α_p збільшується з підвищенням молекулярної маси полімеру; також чим ширше ММР, тим більше розбухання розплаву. Для таких полімерів як ПК, ПА-6, ПА-12, ПА-66, ПА-610, ПСФ, ПЕТФ, полібутилентерефталат (ПБТФ) характерно менше розбухання струменя розплаву порівняно із ПС і ПО промислового виробництва. Це можна пояснити тим, що полімери першої групи мають більш вузький ММР (близький до рівноважного), ніж ПС і ПО.

Закономірності ефекту розбухання струменя розплаву необхідно враховувати для конструювання формувального інструмента, вибору технологічних параметрів перероблення, а також для одержання якісних виробів потрібних розмірів і форми.

Нестійкий режим течії. Нестійка течія розплаву полімерів (дроблення поверхні екструдату; еластична турбулентність) проявляється у спотворенні поверхні екструдату. Залежно від природи полімеру та інтенсивності деформаційного впливу спостерігається різний ступінь спотворення поверхні екструдату:

– перший ступінь – слабко виражені дефекти (матовість поверхні струменя, пов'язана з появою на ній мікрошорсткостей, рідкі збурення) – характеризується такими термінами як матовість, акуляча шкіра, шкірка апельсина;

– другий ступінь – дрібні періодичні спотворення екструдату на кшталт гвинтової лінії або ялинки – характеризується як поверхня бамбуку, лусочки;

– третій ступінь – великомасштабні періодичні спотворення, у результаті яких екструдат набуває форми гвинта або спіралі – характеризується як гвинт, спіраль;

– четвертий ступінь – дуже сильні нерегулярні дефекти (поверхня екструдату стає рваною, струмінь розривається на окремі шматки) – характеризується такими термінами як дроблення, або руйнування, розплаву.

Для кожного полімеру переважає певний вид нестійкої течії.

Явище нестійкої течії розплаву полімерів відіграє важливу роль у технічній практиці, тому що обмежує продуктивність процесів перероблення. Якщо під час екструзії волокон, листів, плівок, профільно-погонних виробів, кабельної ізоляції тощо має місце нестійка течія, то це призводить до випуску продукції неоднорідної за діаметром або товщиною, тобто неякісної. Під час лиття під тиском нестійка течія призводить до струминного (хаотичного) режиму заповнення форми. За такого режиму заповнення форми відбувається не суцільним фронтом, а у вигляді окремого струменя, який хаотично просуваючись

уперед, заповнює форму, після чого окремі ділянки струменя сплавляються між собою. Поверхня та якість деталі за такого заповнення форми незадовільні.

Нестійка течія розплаву полімерів обумовлена їхніми високоеластичними властивостями.

Настання нестійкого режиму течії характеризують критичними значеннями швидкості зсуву $\dot{\gamma}_{крит}$ і напруження зсуву $\tau_{крит}$.

Нестійкий режим течії реалізується, коли співвідношення між силами пружності иа в'язкості в потоці досягає певного значення. Наставанню нестабільного режиму течії відповідає критичне значення високоеластичної деформації γ_e, яке для багатьох полімерів лежить в інтервалі від 2,7 до 5,0.

З підвищенням температури критичні значення швидкості зсуву $\dot{\gamma}_{крит}$ збільшуються.

Відносна довжина каналу L/d чинить стабілізувальний вплив на нестійкий режим розплаву полімерів. З її збільшенням ступінь поверхневих спотворень струменя зменшується й зростають критичні значення $\dot{\gamma}_{крит}$ і $\tau_{крит}$. На виході короткого каналу спостерігаються більш сильні пульсації тиску, ніж на виході довгого каналу, оскільки в короткому каналі розплав перебуває менший час і, отже, протягом меншого часу відбувається загасання коливань. Однак навіть за великих відносних довжин каналу L/d ефект нестійкої течії зберігається.

Зі зменшенням кута входу в канал інтенсивність спотворень поверхні струменя розплаву знижується, оскільки зменшується вплив мертвої зони на течію розплаву й потік стає більш однорідним. Тому зменшуючи кут конуса, що формує потік на вході в екструзійну головку, можна підвищити швидкість екструзії, не спричинюючи при цьому незадовільного (з погляду якості виробу) спотворення поверхні екструдату.

У загальному випадку з підвищенням середньої молекулярної маси полімеру й розширенням ММР критичні значення параметрів течії знижуються, а інтенсивність спотворення поверхні екструдату зростає (при цьому еластичність розплаву зростає). Для таких полімерів як ПК, ПА-6, ПА-12, ПА-66, ПА-610, ПСФ, ПЕТФ, ПБТФ меншою мірою характерні нестійкі режими течії (вище критичні значення параметрів, більш слабкі спотворення, або дефекти, струменів), ніж для ПС і ПО промислового виробництва. Це є наслідком того, що полімери першої групи мають більш вузький ММР (близький до рівноважного).

Способи, що сприяють усуненню явищ нестійкої течії розплаву полімерів для забезпечення потрібної якості поверхні виробів:

– зниження швидкості течії (нижче за критичну);

– підвищення температури перероблення;

– збільшення відносної довжини формувальних каналів;

– використання формувального інструмента з конічним входом замість плоского;

– заміна марки полімеру на іншу з меншою молекулярною масою;

– застосування «торпед» – регуляторів.

Ефективним способом інтенсифікації екструзії й лиття під тиском у результаті усунення нестійкого режиму течії є створення складнонапруженого стану, який реалізується під час віброформування (наприклад, застосування віброекструзії).

2.6. Теплові процеси в переробці полімерів

2.6.1. Термостабільність полімерів. Деструкція та її види

В умовах одержання й перероблення полімерів, а також експлуатації виробів з них може відбуватися *деструкція*, тобто руйнування макромолекул. Деструкція може проходити під впливом теплоти, кисню, хімічних агентів (у тому числі води), світла, випромінювань високої енергії, механічних напружень тощо, як окремо, так і в сукупності. Вона зазвичай супроводжується зменшенням молекулярної маси, зміною ММР, виділенням газоподібних і низькомолекулярних продуктів, зміною кольору матеріалу й появою запаху.

Деструкція може супроводжуватися не тільки руйнуванням макромолекул, але й зшиванням (структуруванням), тобто утворенням поперечних (містковых) хімічних зв'язків між макромолекулами, що спричинює збільшення в'язкості розплаву. У результаті цього деструкція полімерів під час перероблення призводить до порушення стабільності їхніх властивостей і процесу перероблення, що у свою чергу призводить до зміни фізико-механічних та електричних властивостей полімерів у виробах, погіршенню оптичних властивостей, зміни кольору виробів, а також до нестабільності показників виробів, одержуваних у різних циклах. У результаті деструкції полімерів під час перероблення стабільність виробів в умовах експлуатації знижується.

Як позитивне явище деструкцію можна використовувати для часткового зниження молекулярної маси полімерів з метою полегшити їхню переробку.

Залежно від природи ініціатора розрізняють фізичну й хімічну деструкцію.

Фізичну деструкцію поділяють на термічну, або термодеструкцію (під дією теплоти у вакуумі або інертній атмосфері); термоокисну (за одночасного впливу теплоти й кисню); механічну, або механодеструкцію (у результаті напружень, що виникають під час механічного впливу на полімер); фотохімічну (під дією світла); радіаційну (під дією радіаційних випромінювань).

Хімічна деструкція – це результат впливу різних хімічних агентів: води й водних розчинів хімічних середовищ – кислот і лугів (гідроліз), амінів (аміноліз), карбонових кислот (ацидоліз), спирту (алкоголіз) та ін. За термічної деструкції можуть виділятися низькомолекулярні речовини, які стають ініціаторами хімічної деструкції.

Під час перероблення більшості полімерів може одночасно відбуватися як термоокисна, так і механічна деструкція, а під час перероблення гігроскопічних матеріалів (ПК, ПА, ПСФ, ПЕТФ, ПБТФ та ін.) – гідролітична.

Залежно від характеру хімічних реакцій, що проходять під час деструкції, їх поділяють на дві групи.

До першої відносять реакції, за яких відбуваються одиничні акти розриву макромолекул у результаті концентрації енергії руйнівного впливу на якому-небудь одному зв'язку. Розрив зв'язків проходить за випадковим законом, і зв'язки в макромолекулах рвуться незалежно один від одного. Утворювані фрагменти макромолекул існують як стійкі молекули. За тривалого впливу реагентів деструкція може навіть призвести до утворення мономерів.

До другої групи відносять ланцюгові реакції деструкції, за яких на один акт розриву молекули під дією ініціатора доводиться кілька актів розпаду ланцюга в інших його місцях, тобто акти розпаду ланцюга .взаємозалежні. Ланцюгова деструкція може проходити за радикальним або іонним механізмом.

Під час термічної деструкції залежно від хімічної будови полімеру можуть проходити різні реакції: ланцюгова деполімеризація, що проходить шляхом послідовного відщіплення мономерних ланок і в підсумку призводить до повного переходу полімеру в мономер; реакція за законом випадковості з утворенням стійких молекул зниженої молекулярної маси; відщіплення низькомолекулярних продуктів внаслідок реакції бічних груп без істотної зміни вихідної молекулярної маси. У результаті термічної деструкції утворюється велика кількість летких речовин, які в деяких випадках можуть складатися майже тільки з мономера.

Термоокисна деструкція полімерів проходить за механізмом ланцюгових реакцій з виродженими розгалуженнями. У розвитку ланцюгових реакцій термоокиснення основна роль належить пероксидам і гідропероксидам, які утворюються на перших стадіях взаємодії кисню з полімером. Оскільки ці сполуки нестійкі, вони швидко розпадаються на вільні радикали й дають початок новим ланцюгам окиснення. Як і всі ланцюгові реакції, термоокиснення включає стадії ініціювання, зростання та обриву кінетичного ланцюга. У процесі термоокисної деструкції проходить швидке зменшення молекулярної маси полімеру з нагромадженням кисневмісних груп, що істотно змінюють властивості полімеру. Термоокисна деструкція починається за більш низької температури, ніж термічна, і її швидкість вище за швидкість термічної деструкції.

У процесах екструзії, змішування, вальцювання, каландрування й під час течії розплаву полімерів у формувальних каналах переробного обладнання під дією механічних напружень може відбуватися розрив окремих хімічних зв'язків макромолекул. У результаті ініціюються хімічні реакції. Під час механодеструкції молекулярна маса полімеру знижується до деякого граничного значення, яке визначається співвідношенням сумарної енергії фізичних між-

молекулярних взаємодій та енергії хімічного зв'язку в ланцюзі. Під час механічної взаємодії відбувається вирівнювання розмірів макромолекул і змінюється вид ММР.

Під час хімічної деструкції (гідроліз, аміноліз, ацидоліз, алкоголіз тощо) реакції проходять за законом випадку й призводять до безладного розщеплення макромолекул і погіршення їх властивостей. Під час гідролізу розщеплення хімічного зв'язку відбувається із приєднанням молекули води. У разі гідролізу бічних функційних груп змінюється хімічний склад полімеру. Під час гідролізу зв'язків, що входять до складу основного молекулярного ланцюга, відбувається деструкція й зменшується молекулярна маса полімеру.

Розрізняють такі основні види деструкції полімерів:

– *деструкція полімерів біологічна* – деструкція полімерів, спричинена ферментами, які виділяються мікроорганізмами, організмами вищих рослин і тварин;

– *деструкція полімерів гідролітична* – деструкція полімерів, що відбувається під час одночасної дії на них води та кислот або лугів;

– *деструкція полімерів механічна* (*деструкція полімерів механохімічна*) – деструкція полімерів, що відбувається під час дії на тверді полімери постійних (статичних) і змінних механічних навантажень або під час перемішування розплавів і розчинів полімерів (перша стадія механічної деструкції – розривання полімерного ланцюга під дією механічних напружень, після чого в полімері можуть відбуватися такі самі процеси, що й під час термічної деструкції);

– *деструкція полімерів озонна* – деструкція полімерів, що супроводжується окиснювальними процесами під дією озону;

– *деструкція полімерів окиснювальна* (*деструкція полімерів термоокиснювальна*) – багатостадійна ланцюгова реакція під дією кисню, у результаті якої відбувається руйнування макромолекул;

– *деструкція полімерів радіаційна* – деструкція полімерів, спричинена жорсткою іонізувальною радіацією (α-, β-, γ-промінням) або прискореними електронами та іонами;

– *деструкція полімерів термічна* – деструкція полімерів під дією високої температури, без кисню та інших чинників;

– *деструкція полімерів фотоокиснювальна* – деструкція полімерів, що відбувається за одночасної дії на них світла й кисню;

– *деструкція полімерів фотохімічна* – деструкція полімерів, спричинена світлом, що поглинається хромофорними групами полімеру, продуктами термічного або термоокиснювального його перетворення та (або) домішками.

Стійкість полімерів до хімічного розкладання, що відбувається під дією теплоти (тобто до термічної деструкції), називають термостабільністю або термостійкістю.

Методи оцінки термостабільності полімерів ґрунтуються на дослідженні явищ, що проходять під час деструкції – зміни властивостей полімеру (молекулярної маси, ММР, в'язкості розплаву, міцнісних та ін.), зміни забарвлення й прозорості полімеру, виділення продуктів деструкції тощо. При цьому фіксують проміжок часу й температуру, за яких ці зміни стають помітними.

Термостабільність полімерів в умовах експлуатації виробів зазвичай оцінюють манометричним (за зміною тиску в системі) і термогравіметричним методами (за втратою маси зразка), а також методом диференційного термічного аналізу (ґрунтується на тому, що хімічні перетворення полімеру супроводжуються тепловими ефектами). Крім того, досліджують склад летких, рідких і твердих продуктів деструкції, а також зміну міцності та інших показників полімеру в зразках.

Для запобігання деструкції полімерів передусім потрібно дотримуватися рекомендованого теплового режиму перероблення, у тому числі і з урахуванням механічної дії елементів обладнання на полімер, від якої залежить інтенсивність енергії дисипації, а отже й температура полімеру.

2.6.2. Особливості перероблення промислових полімерів

2.6.2.1. Загальні відомості

Технологія виробів з полімерних матеріалів залежить від властивостей полімерів, режимів перероблення і стану обладнання. При цьому питання якості і продуктивності зазвичай є альтернативними. Тому раціональна організація технології передбачає досягнення найбільшої продуктивності за умови одержання заданих показників якості.

Отже виникає завдання визначення основних показників, що характеризують працездатність виробів, тобто показників якості, і визначення їх зв'язку з показниками, що характеризують властивості матеріалу у виробах і залежать від технології перероблення. Із числа останніх одними з основних є структурні (надмолекулярні) показники, оцінювані за інтегральними величинами.

Для аморфних полімерів (ПС, ПК, ПММА, ПСФ та ін.) як структурний інтегральний показник застосовують *орієнтацію*.

Для полімерів, що кристалізуються (ПЕ, ПП, ПА-6, ПА-66, ПЕТФ та ін.), є значна кількість надмолекулярних утворень, що знаходяться на різних стадіях агрегування. Це приводить до різноманітних за формою й розмірами надмолекулярних структур, які не дають однозначної відповідності із властивостями виробів.

Натепер у технології активно використовують методи, що дають змогу спрямовано створювати задані властивості шляхом орієнтації, орієнтованої кристалізації, формування бажаної надмолекулярної структури полімерів.

Орієнтація полімеру, що виникає під час формування, істотно змінює міцнісні властивості виробів. Вплив на них орієнтації спричинений тим, що більша частина макромолекулярних ланцюгів полімеру орієнтована в одному напрямку. Орієнтація полімерів під час перероблення виникає в результаті деформації ділянок макромолекул під дією зусиль зсуву в процесі формування або розтягувальних зусиль. Для кристалічних матеріалів ця орієнтація фіксується кристалізацією.

Надкристалітна структура кристалічних матеріалів різноманітна. Причому структура цих матеріалів (розміри, форма, досконаліть будови й взаємне розташування утворень) може змінюватися на різних рівнях. Ця різноманітність структурних форм ускладнює застосування середнього інтегрального параметра – ступеня кристалічності для оцінювання властивостей виробів із кристалічних матеріалів. Вироби з однаковим ступенем кристалічності, але отримані в різних умовах, розрізняються за властивостями.

Вироби, одержувані литтям під тиском та екструзією, формуються в умовах нестаціонарного процесу охолодження і прикладення різних по їхньому перерізу напружень зсуву. Тому полімери, що формуються в умовах промислової технології, мають ще один рівень надмолекулярної організації – *шарувату структуру*. Шари в полімерному матеріалі утворюються під впливом охолодження розплаву, яке проходить з різними швидкостями в різних перерізах виробу, і під дією прикладення неоднорідного напруження зсуву.

Разом з досягненням заданої якості велике значення має забезпечення стабільності властивостей в одержуваних виробах. Фіксація стабільності властивостей виробів може досягатися різними непрямими методами. Наприклад, про стабільність властивостей литтєвих виробів можна робити висновок за стабільністю маси, оскільки вона є інтегральним показником, на який впливають усі технологічні параметри процесу. Показником стабільності може бути і розмірна точність виробів, що визначається у фіксованій точці та ін.

2.6.2.2. Особливості перероблення аморфних полімерів

Під час виготовлення виробів з розплаву аморфних полімерів вони переходять у твердий аморфний стан. Основним параметром зміни надмолекулярної структури під час формування аморфних полімерів є *ступінь орієнтації*. Зсувна течія розплаву полімерів під час формування литтям під тиском та екструзії в результаті прикладеного напруження приводить до часткової орієнтації полімеру.

У процесі течії під час формування високоеластична деформація, що розвивається, залежить від властивостей полімеру й параметрів формування: швидкості зсуву (визначається швидкістю упорскування під час лиття або швидкістю витискування розплаву з формувального інструмента під час екструзії), температури матеріалу й зовнішнього тиску. Високоеластична деформація носить оборотний характер. Тому після припинення деформування (остаточного заповнення форми під час лиття або по виходу розплаву з формувального інструмента) вона зменшується (релаксує). Але процеси формування є неізотермічними, оскільки після формування розплаву полімеру він поступово охолоджується. Зниження температури полімеру спричинює зменшення швидкості релаксації високоеластичної деформації. Нижче температури склування релаксаційні процеси проходять дуже повільно, тому можна вважати, що релаксаційний процес

обмежений часом охолодження матеріалу до температури склування. Обмеження тривалості релаксаційного процесу й зниження його швидкості призводять до того, що досягнута в процесі зсувної течії високоеластична деформація не встигає повністю відрелаксувати, і її частина (залишкова деформація) зберігається в полімері. При цьому відбувається «заморожування» частково орієнтованих полімерних ланцюгів у нерівноважних конформаціях.

Орієнтація розподіляється по перерізу деталі нерівномірно. Цей розподіл визначається сукупністю процесів, що проходять на різних стадіях перероблення. Епюра розподілу орієнтації найбільш нерівномірна й складна в литтєвих виробах. Під час лиття під тиском розплавлений полімер, потрапляючи у форму, контактує з її стінками. У результаті охолодження на стінках утворюється тонка нерухома оболонка. Нові порції матеріалу просуваються всередині застиглої поверхневої оболонки й переміщають фронт потоку. На фронті потоку відбувається зміна напрямку деформування шарів матеріалу. Вони розтягуються й переміщаються до стінок форми, де орієнтація фіксується охолодженням. Тому поверхневий шар деталі орієнтований, і величина орієнтації залежить від швидкості деформації, тобто від швидкості впорскування. Наступні шари також орієнтовані, тому що в цих шарах зсувна течія під час заповнення форми характеризується найбільшою інтенсивністю (напруженням зсуву), а швидкість їх охолодження висока. Епюра розподілу орієнтації може мати максимум у шарах, що близько лежать до поверхні. У міру віддалення від поверхні орієнтація шарів матеріалу зменшується. Центральна область деталі в результаті течії матеріалу в разі підживлення також має складну епюру орієнтації. У цілому орієнтація центральних шарів знову дещо збільшується.

Розподіл орієнтації по довжині деталі також нерівномірний. У результаті розширення потоку поблизу ливника орієнтація зменшується. Також деяке зниження орієнтації по довжині деталі спричинене зменшенням тиску.

Відомо, що експлуатаційні властивості виробів з аморфних полімерів істотно залежать від ступеня їх орієнтації, що виникає під час формування. Упорядкування структури полімеру при орієнтації приводить до підвищення його міцності в напрямку переважного розташування ділянок макромолекул. Але, з іншого боку, орієнтація призводить до ослаблення матеріалу в напрямку, перпендикулярному напрямку переважного розташування ділянок ланцюгів, і до утворення внутрішніх напружень, що несприятливо позначається на поведінці виробів під час експлуатації. Нерівномірно розподілені внутрішні напруження можуть призводити до розтріскування виробів (особливо під впливом теплоти, органічних розчинників та агресивних середовищ), утворення мікротріщин, жолоблення виробів і зниження розмірної стабільності виробів. У зв’язку з цим важливе значення мають кількісні вираження, що дають змогу визначати орієнтацію полімеру у виробах залежно від їх конфігурації, технологічних параметрів перероблення й властивостей перероблюваного матеріалу.

Орієнтацію можна оцінити різними способами. За міру середньої орієнтації можна взяти теплову усадку (тобто зміну розмірів деталі), яку визначають за температур вищих від температури склування полімеру. За таких температур термічно оборотні високоеластичні деформації релаксують, при цьому ступінь орієнтації макромолекул зменшується.

Теплову усадку Δ визначають за зменшенням розмірів деталей внаслідок релаксації високоеластичної деформації за залежністю

$$\Delta = \frac{l - l_{\text{н}}}{l},$$

де l і $l_{\text{н}}$ – довжина деталі до й після нагрівання, відповідно, м.

Зі зростанням швидкості зсуву, що реалізується під час формування, збільшується високоеластична деформація, що нагромаджується в процесі течії, та одночасно зменшуються характерні часи релаксації, що виявляє протилежний вплив на величину залишкової деформації. Тому усадка Δ, використовувана як показник усередненої орієнтації, зменшується зі збільшенням швидкості заповнення форми (час заповнення зменшується) за постійних інших технологічних параметрів перероблення.

Підвищення температури розплаву приводить до зниження нагромаджуваної у процесі течії високоеластичної деформації й зниження часу релаксації. Крім того, збільшується тривалість охолодження матеріалу та через це збільшується час, протягом якого нагромаджена високоеластична деформація релаксує. Це зменшує залишкову орієнтацію, що сприймається як зниження теплової усадки з підвищенням температури матеріалу.

Тиск впливає на рухливість макромолекул полімеру: підвищення зовнішнього тиску збільшує характерні часи релаксації й сповільнює релаксаційний процес високоеластичної деформації. Під час перероблення литтям підвищення тиску лиття збільшує тривалість підживлення й збереження перепаду тиску по литтєвій формі, що приводить до збільшення деформації зсуву під час охолодження. Тому підвищення тиску приводить до збереження досягнутої в результаті течії високоеластичної деформації та збільшує залишкову орієнтацію.

На орієнтацію литтєвих виробів впливає час витримки під тиском, тобто тривалість прикладення тиску. Збільшення зазначеного часу протягом періоду, коли у форму надходять нові порції розплаву, призводить до зростання залишкової орієнтації (при цьому в подальшому цей час не впливає на залишкову орієнтацію).

Залишкова орієнтація зменшується зі збільшенням швидкості релаксаційних процесів, швидкість яких збільшується зі зниженням швидкості охолодження.

Орієнтація є показником надмолекулярної структури аморфних полімерів, який однозначно пов’язаний з багатьма експлуатаційними показниками виробів: механічними, теплостійкістю, розмірною стабільністю та ін.

Рівень допустимої орієнтації аморфних полімерів у виробах залежить від умов їх експлуатації. Для виробів, навантажених під час експлуатації в напрямку орієнтації полімеру, її підвищення збільшує їх працездатність. Але, якщо при цьому вироби працюють в агресивних середовищах, то підвищення орієнтації збільшує схильність до розтріскування, жолоблення й спричинює інші види браку. У цьому разі допустима орієнтація визначається альтернативно: залежно від переважної вимоги (міцність або стійкість до агресивних середовищ). Для виробів загального призначення, які під час експлуатації зазнають навантажень у різних напрямках, орієнтація в поздовжньому напрямку не повинна перевищувати певного рівня, щоб не ослабляти матеріал у перпендикулярному напрямку. Для ПС і ПММА цей рівень становить 15–20 %, а для ПК, ПСФ, поліарилатів (ПАР) – 5–7 %.

2.6.2.3. Особливості перероблення кристалічних полімерів

У промислових методах перероблення розплав кристалічного полімеру в процесі формування та в наступних стадіях охолоджується та кристалізується. У різних шарах по поперечному перерізу деталі ефективна швидкість охолодження матеріалу $W_{ox} = \partial T/\partial t$ різна. Швидкість охолодження матеріалу в шарах, що контактують зі стінками форми або калібрувального інструмента, найбільша. У напрямку до центру деталі вона зменшується.

Швидкість охолодження під час кристалізації істотно впливає на структуроутворення полімерів. Є дві граничні швидкості охолодження $W'_{гр}$ і $W''_{гр}$, які умовно розмежовують залежність розмірів і форми структурних утворень від швидкості охолодження на три ділянки (рис. 2.22).

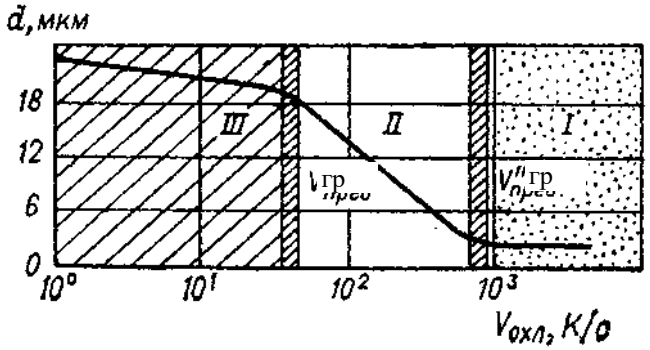


Рис. 2.22. Вплив швидкості охолодження на форму й розміри *d* структурних утворень:
I – ламелярні кристаліти; II – нерозвинуті сфероліти; III – сфероліти

Під час охолодження з високими швидкостями W_{ox} – вище за критичну швидкість $W''_{гр}$ (ділянка I) кристалізація матеріалів супроводжується утворенням тільки зачатків кристалічних форм (кристаліти й ламелярні утворення). Під час охолодження з низькими швидкостями W_{ox} – нижче від граничної швидкості $W'_{гр}$ (ділянка III) у кристалічному полімері формуються розвинені

сфероліти. Під час охолодження зі швидкостями, що лежать в інтервалі $W'_{гр}-W''_{гр}$ формуються сфероліти з розмірами, пропорційними $W_{ох}$.

Граничні швидкості охолодження під час кристалізації деяких полімерів становлять:

– ПЕНТ: $W'_{гр} = 0{,}1\ldots0{,}3$ К/с; $W''_{гр} = 60\ldots80$ К/с;

– ПП: $W'_{гр} = 4{,}0\ldots4{,}5$ К/с; $W''_{гр} = 2100\ldots2300$ К/с;

– ПА-6: $W'_{гр} = 2{,}0\ldots4{,}0$ К/с; $W''_{гр} = 190\ldots210$ К/с;

– ПА-12: $W'_{гр} = 0{,}6\ldots0{,}9$ К/с; $W''_{гр} = 220\ldots280$ К/с.

Охолодження розплаву в процесі формування в промислових методах перероблення проходить в умовах зсувної течії, інтенсивність якої характеризується напруженням зсуву. Напруження зсуву також впливає на формування структури полімерів. Із цього погляду аналогічно граничним швидкостям охолодження граничні значення спостерігаються й для напружень зсуву. Можна виділити два граничні значення напружень зсуву $\tau'_{гр}$ і $\tau''_{гр}$ (рис. 2.23).

Зсувна течія розплаву під час охолодження з низькими напруженнями зсуву – менше від граничного значення $\tau'_{гр}$ майже не спричинює деформацію формованих структурних утворень – сферолітів. У відформованому полімері зберігаються симетричні сферолітні структури. Під час деформування з високими напруженнями зсуву, що перевищують граничне значення $\tau''_{гр}$, відбувається значна орієнтація кристалічних полімерів. За таких умов кристалізації в полімері формуються орієнтовані (витягнуті в напрямку течії потоку) снопоподібні або стрижневі утворення (сфероліти формуватися не можуть). Під час формування з напруженнями зсуву, що перебувають в інтервалі $\tau'_{гр}-\tau''_{гр}$, відформований полімер зорієнтований, а сформовані структурні утворення – сфероліти – здеформовані. Ступінь орієнтації (деформації) залежить від прикладеного напруження зсуву.

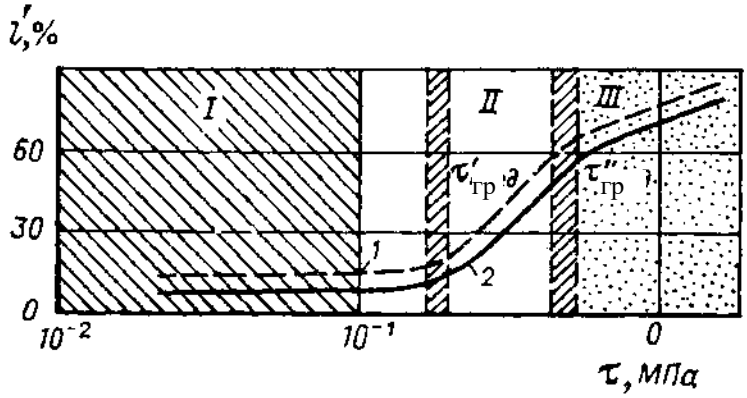


Рис. 2.23. Вплив напруження зсуву на орієнтацію:
I – ізотропні сфероліти й нерозвинуті сфероліти; II – здеформовані (нерозвинуті) сфероліти; III – снопоподібні утворення; *1* – $W_{ох}$=100…150 К/с; *2* – $W_{ох}$=20…50 К/с

Граничні значення напруження зсуву деяких полімерів становлять:

– ПЕНТ: $\tau'_{гр} = 0{,}005\ldots0{,}008$ МПа; $\tau''_{гр} = 0{,}02\ldots0{,}03$ МПа;

– ПП: $\tau'_{гр} = 0{,}07\ldots0{,}09$ МПа; $\tau''_{гр} = 0{,}28\ldots0{,}31$ МПа;

– ПА-6: $\tau'_{гр} = 0{,}25\ldots0{,}28$ МПа; $\tau''_{гр} = 0{,}68\ldots0{,}72$ МПа;

– ПА-12: $\tau'_{гр} = 0{,}18\ldots0{,}20$ МПа; $\tau''_{гр} = 0{,}4\ldots0{,}5$ МПа.

Одним з методів перероблення, у якому реалізується найбільш інтенсивне охолодження матеріалу (з великими градієнтами температур) і в якому під час формування матеріал зазнає найбільшого зсувного впливу, є лиття під тиском. У процесі формування цим методом матеріал деформується за високих значень напружень зсуву, неоднорідно розподілених по поперечному перерізу деталі, і одночасно інтенсивно охолоджується внаслідок великих перепадів температури (між температурою розплаву й температурою форми). Після заповнення форми на матеріал передається високий тиск, і далі він охолоджується в ізольованих умовах. Під час екструзійного формування напруження зсуву, що деформують розплав, зазвичай нижчі, і він охолоджується з меншою швидкістю. Тому структура литтєвих деталей має більш складний і більш загальний характер.

У поперечному перерізі литтєвих виробів можна виділити три структурні області (шари), які формуються в трьох основних періодах технологічного процесу лиття під тиском: у період заповнення форми, період підвищення тиску та в період зниження тиску (рис. 2.24).

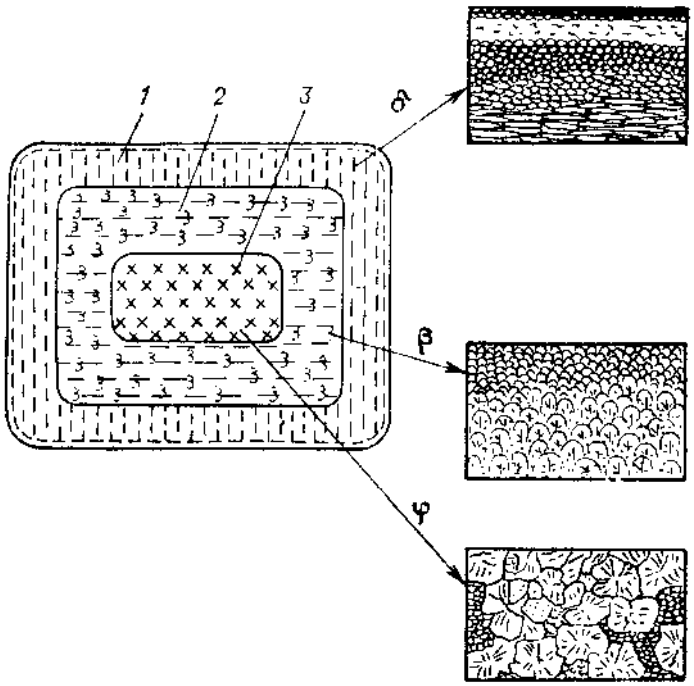


Рис. 2.24. Структурні шари в поперечному перерізі литтєвих виробів:
1 – поверхнева оболонка (заповнення); *2* – середній шар (витримка під тиском);
3 – центральний шар (охолодження без тиску)

Перша структурна область – поверхнева оболонка (δ) утворюється в період заповнення литтєвої форми. Товщина, поверхневої оболонки дорівнює товщині охолодженого (нерухомого) шару, який утворюється протягом періоду заповнення форми, тобто глибині просування фронту тверднення, що характеризується температурою кристалізації, за час заповнення форми.

Друга область – середній шар (β) формується протягом періоду підвищення тиску. При цьому матеріал у формі витримується під тиском. Товщина середніх шарів дорівнює глибині просування фронту тверднення протягом витримки матеріалу під тиском.

Третя область – центральний шар (φ) утворюється протягом періоду спаду тиску після зняття зовнішнього тиску. Товщина центрального шару дорівнює глибині просування фронту тверднення протягом охолодження матеріалу без зовнішнього тиску.

Три зазначені області виробів із кристалічних полімерів різняться за надмолекулярною структурою, що пов’язано комбінацією двох чинників. Перший – це висока чутливість структури кристалічних полімерів до режимів кристалізації, зокрема до інтенсивності охолодження й деформаційного впливу. За різних швидкостей охолодження й напружень деформації формуються різні за морфологією, розмірами й формою структурні утворення з різним ступенем орієнтації. Другий чинник – істотна відмінність процесів, які проходять в окремих періодах методу формування, що супроводжуються різною інтенсивністю охолодження й деформування полімеру в різних періодах.

У період заповнення форми, коли формується поверхнева оболонка (перший шар), матеріал інтенсивно охолоджується в зовнішніх шарах. Саме в цих шарах розвиваються найбільші зсувні напруження під час заповнення форми. Обидва ці процеси проходять одночасно. Тому поверхневі шари виробів морфологічно характеризуються нерозвиненими кристалічними утвореннями з великим ступенем орієнтації.

Після закінчення заповнення форми в період підвищення тиску швидкість течії матеріалу стрімко зменшується, а шари (середні), у яких проходять кристалізація й формується структура, охолоджуються зі значно меншою швидкістю. Тому середні шари виробів містять малоздеформовані симетричні сфероліти. Розмір сферолітів збільшується в напрямку до центру деталі (у напрямку зниження напруження зсуву й швидкості охолодження).

Центр литтєвих виробів формується із ще меншими швидкостями охолодження майже без прикладання зсувних напружень. Цей шар містить симетричні нездеформовані сфероліти великих розмірів.

Механічні властивості виробів із кристалічних полімерів пов’язані із шаруватою структурою, що утворюється під час їх формування. Виділені шари розрізняються за своїми механічними показниками. Тому оцінка реальних виробів за шаруватою структурою однозначно характеризує їхні властивості.

При цьому найбільший вплив на механічні властивості виробів виявляє їхня поверхнева оболонка.

Як критерій, що характеризує експлуатаційні властивості виробів із кристалічних полімерів, беруть відношення площі окремих структурних шарів до площі поперечного перерізу деталі.

Знання особливостей роботи під навантаженням виробів різної шаруватої структури дає змогу прогнозувати їхню працездатність залежно від структури.

Якщо позначити площу центрального шару виробу як S_φ, а площу поперечного перерізу виробу в цілому як S і всі вироби за структурою перерізу поділити на три групи, то до першої належатимуть вироби, для яких $S_\varphi / S \geq 0{,}35$, до другої – $S_\varphi / S \leq 0{,}25$ і до третьої – $0{,}25 < S_\varphi / S < 0{,}35$. За такого поділу можна прогнозувати працездатність виробів кожної групи: найбільш міцними виробами є ті, у яких $S_\varphi / S \leq 0{,}25$ (їхні механічні властивості визначаються здебільшого структурою й розмірами поверхневого шару), а найменш міцними – у яких $S_\varphi / S \geq 0{,}35$ (їх руйнування відбувається через руйнування центрального шару виробу).

На структуру, розміри шарів і зон виробів із кристалічних полімерів і в результаті на їхні властивості можна впливати технологічними параметрами перероблення.

Так, товщина поверхневого шару залежить від температури матеріалу, температури форми й часу її заповнення. Збільшення температур матеріалу й форми зменшує товщину пристінної оболонки, а збільшення часу впорскування розплаву збільшує її товщину.

Товщина середнього шару зменшується з підвищенням температур матеріалу й форми, а також часу заповнення форми. Підвищення тиску й часу витримки під тиском призводить до збільшення товщини середніх шарів.

Товщина центрального шару збільшується з підвищенням температур матеріалу й форми і майже не залежить від тиску й часу заповнення форми.

На тому, що механічні властивості виробів із кристалічних полімерів однозначно визначаються структурою, утвореною під час їх формування, базується метод контролю стабільності властивостей продукції. За основний критерій якості продукції цього методу беруть відносну площу структурних областей і морфологічних зон. Метод полягає в одержанні поперечних зрізів виробів і визначенні розмірів структурних шарів і зон. Вибіркове визначення цих показників характеризує ступінь стабільності процесу перероблення й властивостей одержуваних виробів.

2.6.2.4. Режими перероблення полімерів

Масове виробництво виробів з полімерних матеріалів потребує раціональної комбінації застосовуваного обладнання, матеріалу й технології.

Вибір методу виготовлення виробів визначає застосовуване обладнання. Для вибору обладнання необхідно правильно підібрати його типорозмір. Також велике значення має правильна експлуатація обладнання.

Відпрацьовування технологічного режиму – це трудомістка й відповідальна частина організації технологічного процесу перероблення. Для скорочення тривалості цієї операції та заощадження сировини в літературі наводяться основні режими для перероблення ряду промислових матеріалів різноманітними методами. Обрані технологічні параметри корегують з урахуванням продуктивності. При цьому домагаються найбільшої продуктивності за припустимого, виходячи з умов експлуатації, рівня якості виробів.

Проте особливу роль у виборі режимів перероблення полімерних матеріалів посідає математичне моделювання процесів перероблення, яке істотно скорочує матеріальні та енергетичні витрати, особливо для матеріалів, досвід перероблення яких ще недостатній.

2.7. Стандартні методи випробувань полімерних матеріалів

Полімери й пластичні маси піддають різноманітним випробуванням, найбільш поширені з яких стандартизовано.

3. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1. Загальні відомості

Перероблення пластичних мас представляє собою сукупність різних процесів, за допомогою яких вихідна сировина перетворюється на виріб із заздалегідь заданими експлуатаційними властивостями. Натепер налічується кілька десятків різноманітних методів перероблення пластмас. Вибір методу перероблення для виготовлення виробу в кожному випадку визначається такими чинниками як конструктивні особливості виробу та умови його експлуатації, технологічні властивості перероблюваного матеріалу, а також низки економічних чинників (серійність, вартість та ін.).

Більшість методів перероблення пластичних мас передбачає формування виробів з сировини, що перебуває у в'язкотекучому стані. Це – лиття під тиском, екструзія, пресування, каландрування та ін. Окремі методи ґрунтуються на формуванні матеріалу у високоеластичному стані, наприклад, вакуумформування, пневмоформування. Також застосовуються методи формування з розчинів і дисперсій полімерів, одержання виробів методом поливу, заливання і т.д. У ряді випадків для виготовлення одного виробу доводиться поєднувати кілька методів формування.

На рис. 3.1 наведено класифікацію методів перероблення пластмас, які за призначенням поділяють на підготовчі, формоутворювальні та заключні.

Як засвідчує півстолітня промислова переробка ПЕ, ПП, ПВХ, ПЕТФ, ПС і ТпМ на їхній основі, найбільш прогресивними, універсальними й високопродуктивними залишаються технологічні лінії на базі черв'ячних екструдерів і каландрів, які реалізують основні процеси перероблення ТпМ: адже більше половини термопластів, перероблюваних у країнах Європи, припадає саме на екструзію й каландрування, а з урахуванням того, що видувне формування, вакуум- і пневмоформування також зазвичай ґрунтуються на цих процесах, то їх частка зростає ще більше.

Технологічні лінії на базі екструзійного й валкового обладнання містять багато одиниць різноманітного устаткування, пристроїв та оснащення, але в будь-якому разі вони комплектуються обладнанням, яке в кінцевому підсумку визначає їхню продуктивність: екструдерами, змішувачами (зокрема роторними), вальцями, каландрами та пристроями для термообробки.

Технологія продукції з термопластичних матеріалів залежить передусім від властивостей ТпМ, його якісного й кількісного складу, заданої продуктивності та потрібних показників якості. При цьому питання продуктивності та якості зазвичай є альтернативними, тому раціональна організація перероблення ТпМ передбачає забезпечення заданої продуктивності за умови досягнення потрібної якості продукції.

Рис. 3.1. Схема класифікації процесів перероблення ТпМ

Процеси перероблення полімерів, пластмас і гумових сумішей здійснюються за допомогою технологічного й допоміжного обладнання.

Технологічне обладнання – це засоби технологічного оснащення, які для виконання певної частини технологічного процесу містять матеріали або заготовки, засоби дії на них, а також технологічне оснащення (ГОСТ 3.1109).

Допоміжне обладнання – це засоби, що забезпечують виконання допоміжних операцій технологічного процесу (зокрема підіймання, переміщення, встановлення, закріплення матеріалів або заготовок за межами технологічного обладнання, наприклад, насоси, компресори, конвеєри тощо).

Технологічне обладнання поділяють на машини, агрегати й лінії.

Машина – це механічне обладнання з узгоджено працюючими складовими частинами, що виконують цілеспрямовані рухи, які забезпечують зміну форм, властивостей і стану об'єкта праці, яким є перероблюваний матеріал (див. також ДСТУ 3042).

Агрегат – це складальна одиниця, що має повну взаємозамінність, яку можна складати окремо від інших частин виробу чи виробу в цілому і яка може виконувати призначену функцію у виробі або діяти самостійно (ДСТУ 2390).

Лінія (лінія технологічна) – це сукупність (система) машин, агрегатів, конструкцій і приладів, розміщених на місці їх експлуатації в послідовності, що відповідає послідовності технологічного процесу, і призначених для перероблення періодично або неперервно переміщуваних з технологічним оснащунням чи без нього об'єктів праці (див. також ДСТУ 3042).

3.2. Підготовчі методи перероблення пластмас

Підготовчі методи використовуються для поліпшення технологічних властивостей сировини, що підлягає переробленню, а також для одержання напівфабрикатів і заготовок (листів, таблеток, гранул), застосовуваних в основних методах перероблення. Серед підготовчих методів можна виділити змішування, вальцювання, таблетування, сушіння й попереднє підігрівання, гранулювання.

Змішування – один з найважливіших методів приготування полімерних композицій, який призначений для одержання суміші з основного полімеру й різних інгредієнтів та істотно поліпшує властивості матеріалу й виробів з нього. При цьому отримана суміш має бути однорідною за фізико-хімічними властивостями й повинна мати рівномірний розподіл інгредієнтів по всьому об'єму суміші. Внаслідок того, що інгредієнти часто вводяться в основний полімер в агломерованому вигляді, процес одержання суміші (тобто процес змішування) може супроводжуватися одночасним диспергуванням, тобто подрібнюванням інгредієнтів. На практиці процес змішування полімерних матеріалів проводиться внаслідок силового впливу на систему, проте в принципі можливе здійснення процесу змішування в результаті молекулярної дифузії – за умови порівнянності розмірів частинок полімеру й частинок інгредієнтів, а також за малої в'язкості полімерного середовища.

У промисловості поширене змішування полімерів у рідкій фазі (коли основний полімер перебуває в рідкому стані), змішування твердих сипучих матеріалів і змішування в'язких пластичних мас. Для перемішування в рідкому стані використовуються пневматичний, гідравлічний і механічний способи. Для перемішування сипучих матеріалів крім пневматичного й механічного методів застосовують гравітаційний метод. Для перемішування в'язких неньютонівських систем зазвичай застосовують лише механічний спосіб, що забезпечує одержання інтенсивного змішувального впливу. У змішувальному обладнанні процес перемішування може відбуватися як безперервно, так і періодично (циклічно).

Вальцювання – процес механічної й теплової обробки полімерних матеріалів з метою підвищення їхніх пластичності й гомогенності (вальцювання в ряді випадків відносять до основних, або формоутворювальних, процесів). Вальцювання здійснюють на вальцях, споряджених двома паралельно розташованими валками, що обертаються назустріч один одному. Процес вальцювання полягає в багаторазовому пропущенні маси крізь проміжок між валками (міжвалковий проміжок), у результаті чого на матеріал передається інтенсив-

ний силовий вплив, що супроводжується проходженням комплексу фізичних і хімічних процесів, що приводять до його розігріву, перемішування й гомогенізації. Вальцювання призначене не лише для одержання однорідної маси матеріалу або переведення його в стан, що полегшує подальшу переробку (підігрів, а також пластикація, тобто швидке збільшення пластичності матеріалу). Вальцювання може проводитися також з метою одержання з полімерів листів або плівки, охолодження матеріалу, що виходить зі змішувача, і надання йому форми, зручної для наступної перероблення (введення наповнювачів у зв'язуюче під тиском, дроблення, розмелювання й рафінування сировини).

Таблетування належить до процесів підготовки матеріалу до його подальшої перероблення методом пресування. Таблетування здійснюється з метою одержання з матеріалу стабільних за масою міцних таблеток заданої форми. Застосування таблетованої сировини (прес-порошків, волокнитів) підвищує точність дозування, зменшує втрати сировини, скорочує час попереднього підігріву. Застосування таблетованої сировини дає змогу зменшити розміри завантажувальних камер прес-форм, скорочує тривалість циклу пресування, поліпшує умови праці.

Процес таблетування складається з таких основних операцій: подача матеріалу в матрицю, стискання його в холодному стані пуансоном, виштовхування таблетки з матриці й скидання таблетки в приймальний лоток.

Порошкоподібні реактопласти таблетують на таблеткових машинах, а волокнисті – на гідравлічних пресах або спеціально обладнаних таблеткових машинах.

Попереднє ущільнення порошків може проводитися не тільки в таблеткових машинах або пресах. Відомі конструкції валкового й шнекового ущільнювачів, за допомогою яких збільшують щільність перероблюваних матеріалів та усувають зависання порошків у бункерах переробного обладнання.

Сушіння й попереднє підігрівання порошків і гранул термопластів проводиться для підвищення їхньої сипкості й видалення з них зайвої вологи й летких речовин. Для сушіння сировини використовують сушильні камери різного типу, сушильне обладнання тунельного типу або стрічкові сушарки безперервної дії. Також для підсушування й попереднього підігрівання сировини використовують камерні сушарки, що працюють за принципом пневматичної ежекції. Часто підсушування й попереднє підігрівання поєднують з операціями підготовки сировини (уведенням пластифікаторів і барвників) і з живленням машини; при цьому скорочується час подальшого розігріву матеріалу в переробному обладнанні та усувається небезпека поглинання частинками матеріалів вологи й летких речовин.

Використання висушеної й попередньо підігрітої полімерної сировини дає змогу одержувати вироби з високими фізико-механічними показниками та високоякісною поверхнею. При цьому усувається зависання матеріалу в бункерах, а отже можливі коливання продуктивності обладнання й маси готових виробів, а також надмірна витрата сировини.

Попередній підігрів реактопластів у таблетованому вигляді проводять безпосередньо перед їх завантаженням у прес-форму з метою збільшення продуктивності процесів і поліпшення якості виробів. Існує досить багато методів попереднього підігріву реактопластів; найбільшого поширення набув діелектричний метод, або метод підігріву струмами високої частоти (СВЧ). До переваг підігріву СВЧ належать висока швидкість і рівномірність нагрівання, простота регулювання нагрівання, можливість механізації та автоматизації технологічних процесів.

Гранулювання застосовується для одержання з розплаву полімеру гранульованого матеріалу, найбільш зручного для подальшої перероблення. Гранулят – це сипучий матеріал, що складається з однорідних за розміром і формою частинок. Гранули можуть мати форму циліндра, кулі, куба, прямокутної пластинки. Оптимальний розмір гранул залежить від виду матеріалу й методу його перероблення. Гранульований матеріал з кулястою формою частинок має максимальну насипну густину, задовільну сипкість, мінімальну питому поверхню, що знижує поглинання вологи й летких з навколишнього середовища.

Гранулювання часто поєднують з процесами пластикації, стабілізації, фарбування, а також наповнення пластмас. Використання полімерної сировини у вигляді гранул стабілізує режим роботи переробного обладнання, поліпшує умови праці, полегшує дозування сировини, підвищує продуктивність машин і якість готових виробів.

3.3. Формоутворювальні методи перероблення пластмас

Виготовлення виробів з полімерних матеріалів здебільшого здійснюють такими методами як лиття під тиском, екструзія, видувне формування, пресування, каландрування, пневмо- і вакуумформування. Особливу групу складають методи одержання виробів зі склопластиків.

Термопласти зазнають низку перетворень. Спочатку матеріал плавиться та в процесі пластичної деформації йому надається конфігурація майбутнього виробу. Далі охолодженням до температури теплостійкості фіксується надана йому форма. Процес формоутворення під час перероблення термореактивних матеріалів відбувається в результаті нагрівання матеріалу до температури твердннення, що супроводжується проходженням хімічної реакції та утворенням у матеріалі просторової молекулярної структури.

Лиття під тиском – високопродуктивний автоматизований метод перероблення термопластів. Існуючі натепер технологічні різновиди методу лиття під тиском (включаючи вібролиттєве формування та інтрузійне формування, лиття спінюваних матеріалів) вирізняються способами й ступенем нагрівання матеріалу, способами введення його у форму й наступного формування. Проте, незважаючи на велику різноманітність технологічних схем методу лиття під тиском, усі вони містять такі основні операції: підігрів матеріалу (пластикація), упорскування (заповнення форми), витримка під тиском і витримка на охолодження (твердннення).

Усі ці операції здійснюються в литтєвій машині – обладнанні, що забезпечує підготовку розплаву до упорскування в литтєву форму, упорскування розплаву під тиском в оформлювальну порожнину, оформлення й видалення готового виливка з форми. Сучасне литтєве обладнання вирізняється універсальністю, швидкодією, високою продуктивністю, можливістю регулювання процесу по заданих параметрах і автоматичного контролю над роботою окремих вузлів машини. Створення уніфікованих вузлів змикання форм і упорскування дає змогу комплектувати ними обладнання в різних комбінаціях, виходячи з потреб лиття конкретних виробів. До недоліків методу потрібно віднести низьку продуктивність у разі виготовлення виробів складної форми та з арматурою (армувальними елементами), а також високу вартість оснащення (литтєвих форм).

Екструзія – процес формування виробів продавлюванням матеріалу крізь формувальний канал (профілювальний інструмент). Метод екструзії призначений для одержання виробів погонного типу, наприклад, труб, профілів, листів, плівок. Безперервність і висока продуктивність процесу екструзії створюють передумови для автоматизації не тільки окремих агрегатів, але й цілих виробництв. У зв'язку із цим екструдери представляють собою один з найбільш перспективних видів обладнання для перероблення пластмас.

Агрегати й лінії на базі екструдерів, застосовувані для виготовлення виробів з термопластів, вирізняються великою різноманітністю конструкцій. Вони класифікуються за багатьма технологічними й конструктивними ознаками, таким, наприклад, як форма поперечного перерізу виробу, спосіб формування, тип екструдера. Існують агрегати й лінії виробництва гранул, листів, рулонних матеріалів, плоских плівок, рукавних плівок, труб, відкритих і закритих профілів, кабельних виробів з полімерним покриттям. Сировиною для виготовлення виробів методом екструзії є полівінілхлорид та його співполімери, поліолефіни, поліакрилати, поліаміди, полікарбонати, поліформальдегід та інші термопластичні полімери.

До недоліків методу можна віднести складність керування процесами екструзії й високу вартість обладнання й формувального інструмента.

Видувне формування застосовується для виготовлення порожнистих (об'ємних) виробів у вигляді бочок, пляшок, труб. Існує низка різновидів методу видувного формування: витискування трубчастої заготовки з екструдера з наступним її роздуванням стисненим повітрям; одержання заготовки методом лиття під тиском і роздування заготовки у видувній формі; роздільне виготовлення трубчастої заготовки методом екструзії й виливок горловини виробу на литтєвій машині з наступними з'єднанням горловини із трубчастою заготовкою й роздуванням останньої; зварювання трубчастої заготовки з листа з наступним нагріванням і роздуванням.

Найбільшого поширення набув перший метод, що включає такі технологічні операції: одержання трубчастої заготовки, змикання форми, роздування заготовки стисненим повітрям, охолодження виробу, розмикання форми й вилучення з форми виробу. Агрегати для виробництва порожнистих виробів

створюються на базі екструдерів і машин для лиття під тиском. До складу агрегату крім обладнання для одержання заготовки входить приймальне обладнання. З метою збільшення продуктивності агрегату приймальне обладнання виконується багатокомпозиційним.

Основною сировиною для одержання об'ємних полімерних виробів є поліетилен, полістирол, полівінілхлорид та інші термопластичні матеріали.

Пресування є одним з найпоширеніших методів перероблення пластичних мас. Цим методом натепер переробляються здебільшого термореактивні матеріали, тому що перероблення термопластів пресуванням нерентабельна через низьку продуктивність і значні енергетичні витрати.

Прес-матеріал у вигляді порошку, гранул або таблеток завантажують у прес-форму й піддають впливу теплоти й тиску. Оформлення та тверднення виробу відбувається в гарячій формі. У процесі формування тиск має досягти такого рівня, який забезпечив би ущільнення матеріалу, оформлення виробу й видалення з форми повітря й пари. Для виготовлення виробів складної форми та із застосуванням арматури застосовують метод литтєвого пресування. Цей метод на відміну від методу прямого пресування дає змогу виготовляти виробу без облою, з тонкою арматурою, складного перерізу, з отворами, оформлюваними за допомогою знаків і вставок.

Литтєве пресування дає змогу частково компенсувати недоліки, властиві методу прямого пресування (низьку продуктивність і значні відходи матеріалу). Під час литтєвого пресування матеріал завантажується в окрему камеру, що обігрівається (тигель), звідки продавлюється у форму крізь ливникові канали.

До різновидів методу пресування належить і метод поршневої екструзії – безперервне пресування виробів постійного перерізу продавлюванням крізь прес-форму з відкритим вхідним і вихідним каналами.

Перероблення пластмас методом пресування здійснюється на високопродуктивному пресовому обладнанні (пресах), яке працює в напівавтоматичному та автоматичному режимах, що й забезпечує можливість зміни технологічного режиму пресування в широких межах. Одним із засобів комплексної автоматизації процесу пресування пластмас служать роторні лінії, відмітна риса яких полягає в наявності декількох синхронно обертових роторів. Кожний ротор представляє собою багатопозиційну машину, призначену для здійснення певної технологічної або транспортної операції.

Каландрування, як і вальцювання, полягає в безперервному продавлюванні полімерного матеріалу крізь один або декілька між валкових проміжків, кожний з яких утворено двома обертовими назустріч один одному валками. Але на відміну від вальцювання, під час каландрування матеріал пропускається крізь кожний із проміжків одноразово.

У промисловості використовують значну кількість типорозмірів каландрів, призначених для випуску профільованої стрічки, промазування гумовою сумішшю тканин, обкладання й дублювання, тиснення поверхні плівок і листів, обробки поверхні твердих матеріалів («прасування»), видалення надлиш-

кової рідкої фази. Каландруванням переробляють термопластичні матеріали й гумові суміші.

Пневмо- і вакуумформування є методами перероблення листових і плівкових термопластів. Разом із цими методами для перероблення матеріалів у вигляді листів і плівок використовуються механоформування (механічна витяжка нагрітої заготовки), штампування (висічка) і різні комбіновані методи. Під час перероблення термопластів методами пневмо- або вакуумформування здійснюється попереднє нагрівання заготовки до високоеластичного стану. Після надання заготовці потрібної форми матеріал охолоджується. Залежно від конструкції нагрівального обладнання розрізняють теплорадіаційний і контактний обігрів.

Залежно від характеру розташування виробів у формі розрізняють негативний, позитивний, вільний і комплексний способи формування листових і плівкових термопластів.

Для надання виробу потрібної форми необхідно прикласти до заготовки певний тиск. Створення тиску за допомогою вакууму (вакуумформування) використовується для формування виробів з листів завтовшки не більш 5 мм. Формування за допомогою стисненого повітря (пневмоформування) застосовують для одержання виробів з товстих заготовок, а також для виготовлення виробів із глибокою витяжкою й складної конфігурації. Іноді для створення тиску формування використовується рідина, що нагнітається під тиском у порожнину над заготовкою.

До недоліків методів пневмо- і вакуумформування потрібно віднести значну кількість відходів, різнотовщинність одержуваних виробів і невисоку продуктивність.

Достатньо різноманітні *методи виготовлення виробів зі склопластиків*.

Армування полімерів скляними або іншими високоміцними волокнами дає змогу значно підвищити міцнісні й деформаційні властивості цих матеріалів, збільшити їхню теплостійкість і змінити в потрібному напрямку інші показники (наприклад, діелектричні властивості).

Міцнісні й деформаційні властивості склопластиків визначаються не тільки співвідношенням полімеру й волокна в композиції, але й орієнтацією волокна. За макроструктурою волокнистого наповнювача склопластики поділяють на три основні види:

– ізотропні матеріали, що характеризуються довільним розташуванням армувальних волокон і однаковістю фізико-механічних показників у всіх напрямках;

– трансверсально-ізотропні матеріали, у яких волокно має переважно площинну орієнтацію, і показники матеріалу майже рівноцінні в усіх напрямках у площині розташування волокон;

– анізотропні матеріали, для яких характерна сувора орієнтація волокна в одному або у двох напрямках, у результаті чого властивості композиції можуть істотно відрізнятися по трьох основних осях симетрії.

Усі існуючі методи формування виробів зі склопластиків можна поділити на дві великі групи.

До першої групи належать методи, що майже не відрізняються від традиційних методів перероблення пластмас. Для цих методів характерно спільний рух зв'язуючого й волокнистого наповнювача в каналах і робочих органах машини й порожнинах формувального інструмента. До таких методів належать пресування, лиття під тиском та екструзія композицій з коротковолокнистим наповнювачем. Зазвичай при цьому одержують матеріали ізотропного типу й метод підходу до вирішення технологічних завдань під час перероблення таких матеріалів мало відрізняється від традиційного.

До другої групи належать специфічні методи формування виробів зі склопластиків, що характеризуються анізотропною або трансверсальноізотропною структурою. Особливістю цих методів є обмежена рухливість наповнювача на стадії сполучення його зі зв'язуючим, внаслідок чого визначальною операцією є просочення волокнистого наповнювача зв'язуючим. Іншою особливістю процесів формування цього типу є формування макроструктури волокнистого наповнювача у виробі з метою досягнення заданих фізико-механічних показників матеріалу. Технологічні прийоми й методи формування макроструктури волокнистого наповнювача залежать як від виду наповнювача, так і від геометричної форми й розмірів виробів. До таких методів належать передусім намотування та протягування (пултрузія).

Волокнистий наповнювач може використовуватися у вигляді безперервних ниток, волокон, джгутів, у вигляді рубаного волокна завдовжки до 100 мм та у вигляді тканин, полотен та об'ємних заготовок майбутніх виробів.

Зі склопластиків формуються вироби різноманітних розмірів і форми: трубопроводи й реакційна апаратура, будівельні панелі й покрівля, корпуси автомобілів і судів, літаків і ракет та ін. Склопластики як конструкційний матеріал особливо придатні для формування виробів, що мають форму оболонок.

Якість матеріалу у виробі істотно залежить від точності введення наповнювача й технологічного та апаратурного оформлення процесу.

Просочення волокнистого наповнювача при виробництві виробів зі склопластиків принципово можлива на різних стадіях процесу:

– попереднє просочення полотен, тканин, джгутів або ниток до контакту наповнювача з поверхнею форми;

– просочення наповнювача всіх видів під час контакту їх з поверхнею форми;

– просочення наповнювача після контакту його з поверхнею форми, тобто фактично після формування макроструктури наповнювача у виробі.

Залежно від типу зв'язуючого, виду наповнювача, форми й розмірів виробу, а також потрібної точності структурних параметрів матеріалу зазначені варіанти просочення реалізуються в різних методах формування.

Під час формування виробів зі склопластиків завжди мають розглядатися два завдання: формування макроструктури волокнистого наповнювача у

виробі й сполучення наповнювача зі зв'язуючим. Необхідною умовою вирішення цих завдань є встановлення взаємозв'язку між технологічними властивостями вихідних матеріалів, технологічними параметрами процесу, геометричною формою виробів і параметрами формувального обладнання.

3.4. Заключні методи перероблення полімерів і пластмас

Призначення завершальних методів перероблення пластмас – створення нероз'ємного з'єднання окремих елементів виробу та надання готовим виробам певного зовнішнього вигляду (оздоблення виробу). Найважливішими із цих методів є механічна обробка виробів, зварювання та склейка, нанесення декоративних покриттів, а також упаковування виробів.

Обладнання для перероблення пластичних мас характеризується широкою номенклатурою за типами машин, що пояснюється різноманітністю методів формування і властивостей полімерних матеріалів. Фізико-хімічні процеси, що проходять під час перероблення матеріалів, визначають основні вимоги до переробного обладнання. Крім основних видів обладнання в переробних виробництвах використовується допоміжне нетипове обладнання для транспортування, розфасовування, зберігання та складування.

Основне обладнання для перероблення пластмас можна поділити відповідно до основних стадій виробництва на обладнання для підготовки, власне формування та обробки, оздоблення та складання.

Основна вимога, зо ставиться до всіх видів обладнання – забезпечення одержання продукції відмінної якості за високої продуктивності. Підвищення продуктивності досягається в разі використання агрегатів великої одиничної потужності, багатопозиційного обладнання, впровадження прогресивних технологічних процесів. У деяких випадках доцільне поєднання переробних виробництв із виробництвами одержання полімеру, призначеного для перероблення на певному обладнанні. Разом зі створенням агрегатів великої одиничної потужності постійною тенденцією є розробка широкої гами типорозмірів обладнання. Одним з основних напрямків удосконалювання процесів та обладнання для перероблення пластмас є впровадження систем автоматичного керування технологічними процесами. Для використання цих систем необхідне збільшення надійності обладнання, застосування правильно сконструйованого оснащення та відпрацьованих раціональних технологічних режимів.

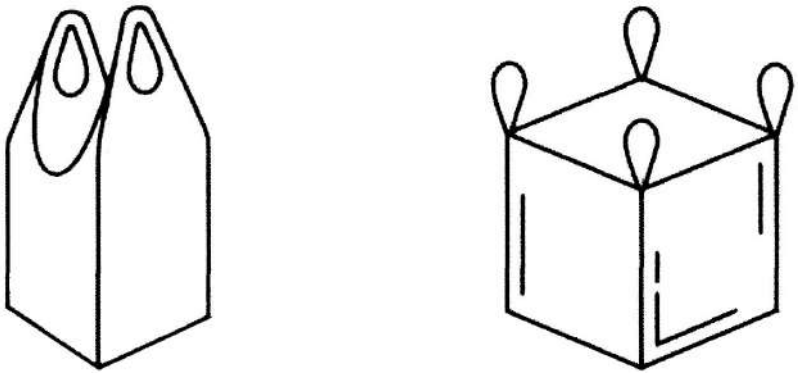
4. ПІДГОТОВЧІ ПРОЦЕСИ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1. Приймання, зберігання, транспортування, дозування і живлення полімерних матеріалів

Хімічна промисловість постачає полімерну сировину упакованою зазвичай в один із трьох видів тари: а) мішки (поліетиленові, поліпропіленові або із крафт-паперу) масою по 25 кг; б) контейнери еластичні одноразового або багаторазового використання масою 200 кг (місткістю близько 0,5 м^3); в) цистерни (автомобільні й залізничні) місткістю 30–50 м^3.

Сировина, що надходить у мішках, із заводського складу перевозиться до цеху, де мішки розтарюються або безпосередньо біля переробного обладнання, або на розтарювальній установці цехового складу сировини.

Як еластичні контейнери часто використовують вироби типу «Big-Bag» вантажопідйомністю зазвичай 0,5–2,0 т та об'ємом 0,5–3,0 м^3. Розмір квадратного днища контейнерів типу «Big-Bag» становить від 0,75×0,75 м до 1,0×1,0 м для двостропних контейнерів та від 0,9×0,9 м до 1,2×1,2 м для чотиристропних (рис. 4.1).



а *б*

Рис. 4.1. Схеми дво- (*а*) і чотиристропних (*б*) контейнерів типу «Big-Bag»

Контейнери з майданчика зберігання подаються у відділення розтарювання, де за допомогою вантажопідйомних механізмів установлюються на обладнання для розтарювання. Конструктивно це обладнання представляє собою систему затискачів для кріплення контейнера, приймальний бункер, з'єднаний із системою пневмотранспорту, і пристрій для відкриття клапана (у разі використання оборотних контейнерів багаторазового використання) або для розрізування боковини (у контейнерів одноразового використання). Сировина з приймальних бункерів подається пневмотранспортом у складські ємності або пересипається безпосередньо в завантажувальні ємності (лійки, контейнери) технологічного обладнання.

Розвантаження цистерн здійснюють за допомогою систем пневмотранспорту із гнучкими шлангами, спорядженими наконечниками для швидкого під'єднання еластичних шлангів до розвантажувальних патрубків цистерн.

Основне обладнання, призначене для зберігання сипучих інгредієнтів, становлять бункери (силоси), які залежно від призначення поділяють на бункери складського зберігання й витратні бункери систем автоматичного дозування. Ємність і кількість бункерів на заводському складі визначається потужністю підприємства, оскільки запас сировини на складі має забезпечувати 10–15-добову роботу підприємства. Ємність бункера великотоннажного виробництва становить від 100 м^3 і більше. Зазвичай корпус бункера складського зберігання (рис. 4.2) представляє собою зварений циліндр *1* з діаметром близько 5 м і заввишки 10–15 м. До нижньої частини циліндра приварюється конічне днище *2*. Отвір у днищі діаметром біля 1 м перекривається шлюзовим затвором *3*, крізь який матеріал надходить до живильника *4*. Верхня частина циліндра перекривається конічною кришкою, всередині або над якою розташовують циклон-віддільник *5* системи пневмотранспорту. Кут нахилу стінок днища бункера не повинен перевищувати 20° відносно вертикалі щоб уникнути склепінняутворення й зависання в ньому сипучої сировини.

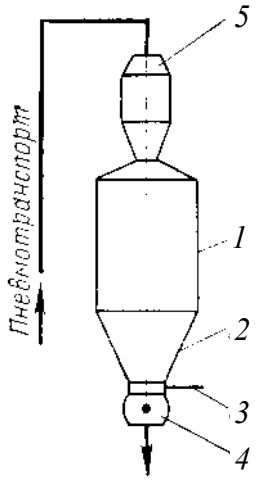


Рис. 4.2. Схема бункера складського зберігання полімерної сировини:
1 – корпус; *2* – днище; *3* – шлюзовий затвор; *4* – живильник; *5* – циклон-віддільник

Безпосередньо під бункером встановлюють розвантажувальний пристрій (зазвичай секторний дозатор). За відносно доброї сипкості сировини (властивої, зокрема, гранульованим матеріалам) її вивантаження з бункера можна робити без вживання додаткових заходів. У цьому разі безпосередньо над секторним дозатором встановлюють шлюзовий затвор із пневмоприводом і дистанційною системою керування.

Для вивантаження з бункерів матеріалів, схильних до злежуваності, застосовують аерацію матеріалу потоком повітря й вібраційні пристрої.

Переміщення полімерної сировини з бункерів до місць її перероблення на великотоннажних виробництвах здійснюють переважно пневмотранспортом. Широке застосування пневмотранспорту пояснюється такими його перевагами: можливістю переміщення сипучих матеріалів у горизонтальному, похилому й вертикальному напрямках; герметичністю трубопроводів і відсутністю втрат транспортованих матеріалів; відносною простотою конструкції, обслуговування та експлуатації за незначних площах і об'ємах будівель; можливістю повної автоматизації процесу транспортування й розподілу матеріалу по бункерах; можливістю поєднання транспортування матеріалу з його сушінням підігрітим повітрям.

Пневматичні транспортні установки (рис. 4.3) можуть бути всмоктувальними (вакуум-транспорт) і нагнітальними (пневмотранспорт). Принципової різниці між цими системами немає, оскільки в обох випадках рушійної силою є різниця тисків на вході й на виході трубопроводу, що забезпечує потрібну швидкість повітряного потоку.

У нагнітальних системах джерело руху повітря (вентилятор, повітродувку або компресор) розташовують на початку установки, а у всмоктувальних системах (вакуум-насос) – наприкінці, біля місця вивантаження сировини.

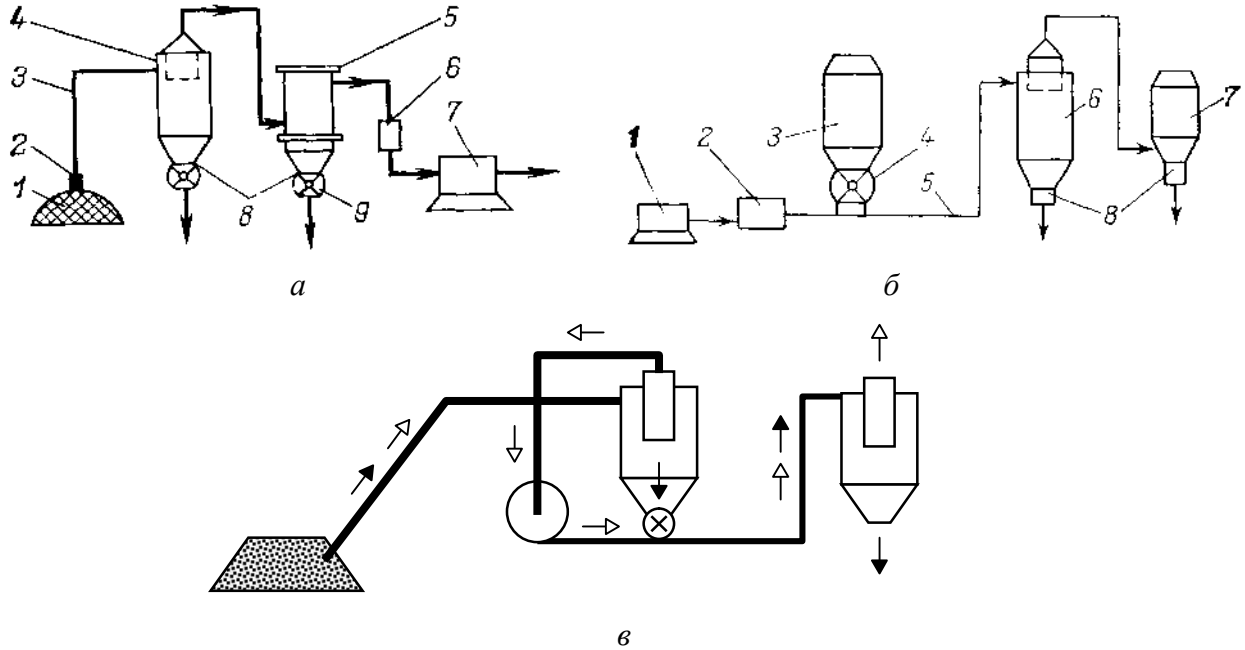


Рис. 4.3. Схеми пневмотранспортних установок:
а – всмоктувальної; *б* – нагнітальної; *в* – всмоктувально-нагнітальної (пояснення в тексті)

Всмоктувальна пневмотранспортная установка (рис. 4.3,*а*) складається з вакуум-насоса *7*, приймального сопла *2*, трубопроводу *3*, циклона-віддільника *4*, фільтра *5* і шлюзових затворів *8*. Вакуум-насос створює розрідження в системі. Під дією атмосферного тиску сипучий матеріал *1* разом з повітрям крізь сопло *2* всмоктується у трубопровід *3* і надходить у циклон-віддільник, у якому швидкість повітряного потоку істотно знижується й відбувається осаджен-

ня матеріалу. Повітря, що містить дрібний пил, очищається у фільтрі *5* і, пройшовши крізь вологовіддільник *6*, надходить у вакуум-насос, звідки воно викидається в атмосферу. Матеріал з циклона-віддільника й фільтра крізь шлюзові затвори *8*, що забезпечують належну герметизацію системи, надходить до секторних дозаторів *9*.

Нагнітальна пневмотранспортна установка (рис. 4.3,*б*) складається з повітродувки *1*, калорифера *2*, бункера-силосу *3*, секторного дозатора *4*, трубопроводу *5*, циклона-віддільника *6* і повітряного фільтра *7*. Повітря, що нагнітається повітродувкою, проходить крізь калорифер *2* у трубопровід *5*, у який з бункера *3* сипучий матеріал подається секторним живильником *4*. Повітряний потік підхоплює матеріал і транспортує його по трубопроводу в циклон-віддільник *6*, де й відбувається його осадження. Вивантаження матеріалу із циклона *6* і повітряного фільтра *7* проводиться крізь шлюзові затвори *8*.

Всмоктувально-нагнітальна пневмотранспортна установка працює так (рис. 4.3,*в*). Завдяки розрідженню, що створюється у всмоктувальній магістралі вентилятора високого тиску, сипкий матеріал потрапляє у всмоктувальний циклон. Далі сипкий матеріал, відділившись у всмоктувальному циклоні від повітряного потоку, який далі потрапляє у всмоктувальну магістраль вентилятора, крізь барабанний (секторний) дозатор надходить до нагнітальної магістралі вентилятора, після чого по трубопроводу потрапляє до циклона, розташованого на місці розвантаження.

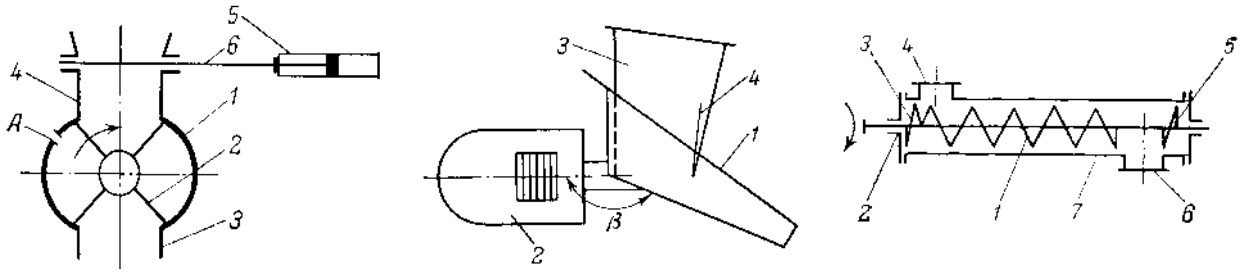
Для подавання полімерної сировини безпосередньо в технологічне обладнання використовують дозатори й живильники.

Дозатори застосовують для автоматичного відмірювання (дозування) заданої маси або об’єму твердих сипких матеріалів, а живильники – для рівномірного подавання регульованої кількості матеріалу в різні види технологічного обладнання або в транспортний потік. Розрізняють об’ємні й вагові живильники, які бувають як безперервної, так і циклічної дії (порційні).

За конструкцією дозатори безперервної дії поділяють на секторні, лоткові, тарілчасті, стрічкові, вібраційні й шнекові. Найбільш широкого поширення в підготовчих виробництвах набули секторні (об’ємні) дозатори. До їхніх переваг потрібно віднести низьку вартість і простоту в експлуатації. Основним їхнім недоліком порівняно з ваговими дозаторами є менша точність дозування.

Секторні дозатори застосовують для дозування гранульованих і сипучих порошкоподібних і кускових матеріалів з розміром частинок до 30 мм. Секторний дозатор (рис. 4.4,*а*) складається із циліндричного корпуса *1*, у якому розташовано секційний ротор *2*, що має регульований електричний привід. Дозований матеріал під дією сили тяжіння зсипається крізь патрубок *4* з бункера й по черзі заповнює секції ротора. Під час обертання ротора секції, що виявляються над розвантажувальним патрубком *3*, вивантажуються, і матеріал видаляється з дозатора. Отвір *А*, що з’єднує внутрішню порожнину ротора з атмосферою, призначено для скидання надлишкового тиску в корпусі. Шибер *6*,

що приводиться в дію пневмоциліндром *5* перекриває доступ матеріалу до дозатора під час його обслуговування або ремонту.



а *б* *в*

Рис. 4.4. Схеми секторного (*а*), лоткового (*б*) і одношнекового (*в*) дозаторів (пояснення в тексті)

Лотковий дозатор (рис. 4.4,*б*) складається з лотка (або труби) *1*, закріпленого безпосередньо на вібраторі *2*. Дозований матеріал з бункера *3* надходить на лоток крізь патрубок *5*; у ньому розташована заслінка *4*, змінюючи положення якої, можна регулювати товщину шару потоку дозованого матеріалу. Вібратор приводить лоток у коливальний рух, при цьому лоток встановлено під кутом β до горизонталі. Частоту коливань вибирають такою, щоб уся система працювала в зарезонансному режимі. Привід дозатора може бути механічним, пневматичним, електромагнітним або магнітострикційним.

Продуктивність лоткових дозаторів регулюють, змінюючи товщину шару, амплітуду й частоту коливань. Оскільки масова продуктивність значною мірою залежить від сипкості й насипної густини матеріалу, що змінюються в досить широких межах, лоткові дозатори зазвичай використовують тоді, коли до точності й відтворюваності дози не ставлять особливо високих вимог (транспортування матеріалів з витратних ємкостей, живлення вагових дозаторів, промивання матеріалу тощо). Перевагами лоткових дозаторів є мала інерційність, простота очищення, мале забруднення дозованого матеріалу й великий діапазон продуктивності, а недоліками – неможливість транспортування липких матеріалів, значні пульсації та високий рівень шуму.

Шнекові дозатори застосовують для транспортування й дозування дрібнозернистих, гранульованих і порошкоподібних матеріалів, схильних до склепіннятворення. За кількістю шнеків розрізняють одно- і двошнекові дозатори, причому останні застосовують для дозування матеріалів, схильних до налипання на нарізку шнека, оскільки у двошнекових дозаторах здійснюється взаємне самоочищення шнеків, що перебувають у зачепленні.

Одношнековий дозатор (рис. 4.4,*в*) складається з корпуса *7*, всередині якого на опорах *2* установлено шнек *1*. Дозований матеріал надходить до шнека крізь завантажувальний патрубок *4* і вивантажується крізь розвантажувальний патрубок *6*. Для запобігання потрапляння транспортованого матеріалу в підшипники шнека на його кінцях поблизу розвантажувального й завантажува-

льного патрубків розташовують відбійну нарізку *3* і *5* завдовжки 1–1,5 витка. Шнеки одношнекових дозаторів можуть мати як суцільну, так і переривчасту нарізку. Крок гвинтової нарізки зазвичай становить 0,8–1,5 діаметра шнека.

4.2. Сушіння полімерних матеріалів

Як уже було зазначено вологість полімерної сировини може істотно впливати на процеси перероблення, а також якість одержуваної продукції. І в більшості випадках зазначену сировину, що має надлишок вологи, піддають сушінню. Для висушування сировини використовують сушарки різних типів: стрічкові безперервного дії, тунельні, поличні вакуум-сушарки, сушарки псевдозрідженого шару та ін.

Сушарка безперервної дії стрічкового типу представляє собою камеру, по висоті якої розташовано декілька нескінченних стрічок з тонкої листової сталі або металевої сітки. Нагріте калорифером повітря прокачується крізь камеру. У змійовики, розташовані під нескінченними стрічками, подається пара. Після надходження в сушарку сировина розподіляється рівномірним шаром на верхній нескінченній стрічці, на якій вона рухається вздовж камери до повороту стрічки вниз. Матеріал з верхньої стрічки зсипається на стрічку, розташовану нижче, і далі рухається в протилежному напрямку. Наприкінці нижньої стрічки висушений матеріал потрапляє в приймальне обладнання.

Вакуум-сушарки представляють собою шафу з полицями, частина яких обігрівають пором. Після завантаження сушарки її герметично закривають і простір усередині сушарки підключають до вакуум-насоса. Перед приєднанням вакуумної лінії відкривають вентиль парової лінії, потім закривають відповідний шибер і простір усередині сушарки герметизується. Вакуум-насос зазвичай включають на 3–4 год. Після того вакуум відключають, відкривають сушарку, перемішують на листах матеріал, листи міняють місцями й продовжують сушіння за заданим режимом. Крім полімерних компонентів у вакуум-сушарках сушать також інші інгредієнти, наприклад, стеарат кальцію, азбестове волокно, каолін, тальк т.д.

У сушарках тунельного типу матеріал, розкладений рівним тонким шаром (не більш 25 мм) на металеві противні, подається безперервно за допомогою рухомого ланцюга в сушарку, температуру в якій регулюють внаслідок зміни тиску пари, що надходить у калорифери, а також температури повітря, що циркулює в сушарці. Сушіння проводять до досягнення заданого значення вологості продукту.

У сушарках псевдозрідженого шару сировина обробляється в потоці висхідного повітря або інертного газу (наприклад, азоту). Нерідко сушіння в псевдозрідженому шарі поєднують з пневмотранспортом, завдяки якому сировина рухається трубопроводами зі складу до переробного обладнання.

4.3. Підготовка відходів полімерів до перероблення

4.3.1. Загальні відомості про утилізацію полімерних відходів

За останні півстоліття річний обсяг виробництва полімерів і матеріалів з їх застосуванням досяг майже 300 млн тонн. Широке використання полімерів і пластмас передбачає й проблему утилізації відходів, що утворюються під час виробництва, зберігання й використання різноманітних виробів і матеріалів. Наприклад, тільки в Україні щорічно нагромаджується 35 млн $м^3$ тільки твердих побутових відходів, які піддають захороненню на 770 полігонах загальною площею майже 3000 га й частково спалюють на сміттєспалювальних заводах. Частка полімерів у цих відходах складає 6...7 % (мас.).

За принципом утворення вторинну полімерну сировину поділяють на три категорії: відходи виробництва, відходи споживання й змішані відходи виробництва й споживання. При цьому відходи споживання, у свою чергу, поділяють на відходи від виробничого й від побутового споживання.

Також вторинну полімерну сировину поділяють: за характером процесів формування – на класи; за вихідними полімерами – на види; за характеристикою полімерних відходів – на групи (табл. 4.1).

З огляду заощадження матеріальних та енергетичних ресурсів, а також вирішення екологічних проблем третій шлях сьогодні є найбільш доцільним. При цьому одній з найбільш відповідальних стадій фізичної перероблення полімерних відходів (рециклінгу) є їх попередня обробка, що характеризується істотними труднощами, пов’язаними передусім з ідентифікацією, сортуванням та очищенням зазначених відходів. Тому вибір раціональної технології й відповідного обладнання для попередньої обробки полімерних відходів є досить актуальним питанням.

До підготовчих процесів перероблення вторинної полімерної сировини зазвичай відносять зберігання, транспортування, дроблення й подрібнювання, фракціонування, сортування, промивання, зневоднювання, а також підготовку до подальшої перероблення. (При цьому деякі з перерахованих процесів можуть бути відсутні, зокрема в разі перероблення стабільного за кількісним і якісним складом вторинної сировини, наприклад, у разі перероблення певного виду незабрудненого пакування, що надходить з мережі супермаркетів, у наведеній технології можуть бути відсутні такі стадії як сортування; промивання й зневоднювання).

У типовій технологічній лінії виробництва грануляту з відходів термопластичних полімерів і пластмас (рис. 4.5) вихідна сировина надходить на приймальний стіл, з якого видаляють домішки, а полімерну складову стрічковим транспортером подають у подрібнювач. Подрібнена сировина шнековим транспортером подається на гарячу мийку, а потім – послідовно на фрикційну й флотаційну мийку. Після промивання й видалення основної вологи подрібнена сировина сушиться й подається в екструдер. Формовані екструдером

стренги охолоджуються, подрібнюються та у вигляді гранул надходять до бункера-нагромаджувача. Залежно від складу й стану вихідної сировини наведена схема може бути змінена.

Таблиця 4.1. Класифікація вторинної полімерної сировини

Категорія полімерної сировини	Клас полімерної сировини	Вид полімерної сировини	Група полімерних відходів	
			поворотні відходи	неповоротні відходи
Відходи виробництва	Термопластичні	Поліолефіни, полістироли, полівінілхлориди, поліформальдегіди, полікарбонати, поліефіри, поліакрилати, поліаміди	Чисті витоки з сопла, облой, ливники, некондиційна продукція, прогінні маси термопластів одного виду, у тому числі і під час переходу з одного кольору на інший	Нагари, термодеструктований матеріал, прогінні маси під час переходу з одного виду сировини на інший, забруднені розсипи гранул, залишки сировини, які повністю або частково втратили початкові властивості і не відповідають нормативним документам
Відходи споживання	Термопластичні	Поліолефіни, полістироли, полівінілхлориди, поліформальдегіди, полікарбонати, поліефіри, поліакрилати, поліаміди	–	Вироби культурно-побутового призначення: канцелярські, галантерейні, сантехнічні товари, електроприлади, дитячі іграшки, корпусні деталі телерадіоапаратури, тара промислового і господарського призначення (ящики, бочки, каністри, банки і т. ін.)
Відходи виробництва	Термореактивні	Фенопласти, амінопласти, склопластики	–	Облой, ливники, нагари, витоки з форм, просипки матеріалу, некондиційна продукція
Відходи споживання	Термореактивні	Фенопласти, амінопласти, склопластики	–	Вироби культурно-побутового призначення (футляри, скриньки, склянки, канцелярські вироби, підставки, шахи, кулі, доміно, дитячі іграшки, посуд тощо), деталі побутових електропристроїв та електроприладів (вилки, розетки, вимикачі тощо), фотоприладдя, тара і т. ін.
Змішані відходи виробництва і споживання	Різні класи	Різні види	–	Вироби культурно-побутового призначення (дитячі іграшки, електроприлади, радіотовари тощо), змішані розсипи гранул, прогінні маси термопластів під час переходу з одного виду матеріалу на інший

У багатьох варіантах політики обігу з відходами розрізняють п’ятиступінчату ієрархію шляхів поводження з відходами: попередження виникнення відходів; повторне використання; фізична переробка; енергетична й хімічна переробка; безпечне розміщення або захоронення.

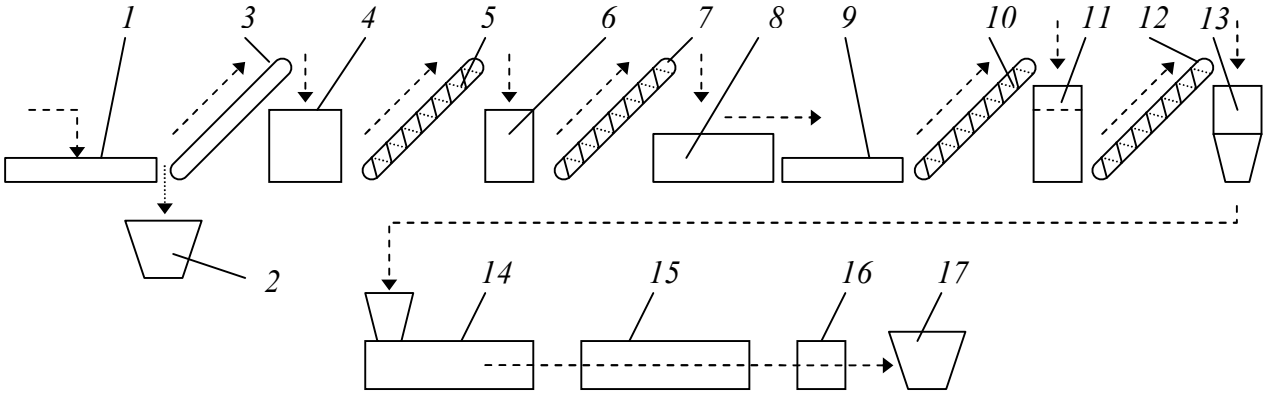


Рис. 4.5. Схема технологічної лінії виробництва грануляту: *1* – приймальний стіл; *2* – бункер для домішок; *3* – стрічковий транспортер; *4* – подрібнювач; *5*, *7*, *10*, *12* – шнекові транспортери; *6* – гаряча мийка; *8* – фрикційна мийка; *9* – флотаційна мийка; *11* – промивне обладнання; *13* – сушарка; *14* – екструдер; *15* – охолоджувальне обладнання; *16* – гранулятор; *17* – бункер-нагромаджувач

4.3.2. Зберігання відходів

Для одержання певної продукції із вторинної полімерної сировини за умови можливої неузгодженості між витратою сировини та його надходженням до переробника має бути певний його запас. При цьому методи зберігання сировини залежать передусім від її форми й розмірів. Так, сировина надходить двох типів: неподрібнена й подрібнена. У разі надходженням сировини неподрібненою (об’ємна сировина) у вигляді плівки, рулонів, листів, контейнерів, ємкостей і т.п. з метою зменшення об’єму й зручності зберігання сировини її часто спресовують, для чого застосовують одно- і багатокамерні вертикальні й горизонтальні (залежно від напрямку пресування) преси. Необроблену об’ємну сировину, що займає набагато більше місця, зазвичай зберігають у металевих контейнерах.

Зберігання подрібнених відходів буває вологим і сухим. При цьому відходи можуть зберігатися у відкритих або закритих сховищах. За умови сухого зберігання може виникнути проблема агломерації частинок сировини. Також подрібнені відходи створюють небезпеку самовільного займання. Крім того, подрібнені частинки внаслідок статичної електрики часто налипають на стінки ємкості, у якій вони зберігаються. Для усунення цього використовують різноманітне струшувальне обладнання, найчастіше мішалки.

Розрізняють такі види зберігання подрібнених відходів:

1) Сухе зберігання в гнучкому пакованні.

Найчастіше це система промислового паковання типу «big bags» («биг беги», або «великі мішки»). Мішки, які можна заповнювати дозовано порошкоподібними й гранульованими матеріалами, досягають розмірів 1200×1200×2000 мм і вміщають до 2,5 т. Робота з мішками передбачає наявність спеціального устаткування (дозатори, транспортери, конвеєри та ін.).

2) Сухе зберігання в жорсткому пакованні (картонних бочках, контейнерах).

Бочки (контейнери) об'ємом здебільшого до 1,8 $м^3$ виготовляють із гофрованого картону, зсередини покритого захисною плівкою. Після заповнення така бочка закривається кришкою з водостійкого картону або пластмаси. У перерізі картонні бочки бувають круглими або восьмигранними. Незаповнені бочки часто можна складати, у результаті чого вони набувають плоскої форми.

3) Зберігання в сухих бункерах.

Сухі бункери зазвичай використовують після подрібнення полімерних відходів у вигляді нагромаджувачів, що забезпечують безперервну подачу сировини на наступні стадії процесу перероблення. Сухі бункери, що представляють собою закриті вентильовані ємкості, найчастіше споряджають вертикальною гвинтовою мішалкою, яка запобігає агломерації й злипанню частинок, забезпечуючи при цьому достатню однорідність матеріалу. На виході з бункерів установлюють дозатори для забезпечення безперервності видачі з них матеріалу.

4) Зберігання у вологих бункерах.

Вологі бункери, які за конструкцією аналогічні сухим бункерам, служать проміжними ємкостями (нагромаджувачами) між стадіями подрібнення й промивання. Для запобігання агломерації подрібнених частинок у бункер додають воду, яка також зв'язує дрібні частинки. Недолік вологих бункерів – тенденція до сепарації частинок різної густини, що передбачає необхідність безперервного перемішування матеріалу в бункері.

5) Вологе зберігання в змішувальних контейнерах.

Ці контейнери служать нагромаджувачами між стадіями змішування й вимочування подрібненого матеріалу. Зберігання вологої сировини не приводить до утворення пилу, тому можна використовувати відкриті системи, що робить процес зберігання подрібненої сировини порівняно дешевим.

4.3.3. Транспортування відходів

Для переміщення полімерних відходів на всіх етапах перероблення застосовують різне устаткування, тип якого залежить від форми й розміру матеріалів, що підлягають переробці. Транспортування можна поділити на два види: механічне переміщення, а також рух у потоці. У першому випадку сировина перебуває в безпосередньому контакті з механічним пристроєм, а в другому – двофазна система «сировина – дисперсійне середовище» транспортується за допомогою спеціальних засобів (найчастіше трубопроводами). Дис-

персійне середовище при цьому може бути як рідким, так і газоподібним.

Механічне переміщення найчастіше забезпечують конвеєри: стрічкові, ковшові, вібраційні, гвинтові та ін. Рух же сировини в потоці реалізують пневматичними й гідравлічними системами (всмоктувальними, нагнітальними, комбінованими). При цьому гідравлічні системи застосовують у разі наявності в технологічному процесі «вологих» стадій перероблення сировини.

4.3.4. Дроблення і подрібнення відходів

Процеси дроблення й подрібнення принципово не відрізняються один від одного. Дробленням умовно прийнято вважати такий процес руйнування твердих тіл під дією зовнішніх сил, у результаті якого одержують продукт крупністю понад 5 мм, а подрібненням (або розмелюванням) – 5 мм і менше. Перший вид руйнування здійснюють у дробарках, а другий – у млинах.

Дроблення й подрібнення (руйнування) полімерних відходів здійснюють передусім для одержання частинок потрібних розмірів і форми з метою зменшення об’єму й реалізації подальших стадій технології рециклінгу відходів.

Різноманітність форми, розмірів і фізичних властивостей матеріалів відходів (плівки, пляшки, каністри, контейнери та ін.), обумовлює й відповідні вимоги до подрібнювального обладнання. При цьому вирішальними властивостями полімерів і пластмас є твердість, еластичність, а також їх термічна й механічна чутливість.

Руйнування полімерних відходів здебільшого здійснюють роздавлюванням, зсувом, стиранням, ударом, різанням, струганням, розпилюванням (рідше розколюванням, зазвичай після або під час кріогенного охолодження), а також їх комбінацією, наприклад, струганням з одночасним різанням або роздавлюванням із зсувом і стиранням.

При цьому полімерні та еластомерні матеріали за своїми властивостями й механізмом руйнування суттєво відрізняються від низькомолекулярних сполук, зокрема твердої мінеральної сировини, оскільки на відміну від останньої значна частка полімерів та еластомерів має пружні властивості. Тому з метою заощадження енергії їх руйнування здійснюють як за низьких (кріогенних), так і за підвищених температур (найчастіше 80...100 °С).

Продукт, одержаний кріогенним подрібненням, зазвичай має гладку поверхню, що сприяє задовільній сипкості й змішуваності під час його подальшого зберігання й перероблення. Перевагами цього методу також є відсутність термічної деструкції продукту й пожежо- і вибухобезпечність процесу. Основний недолік – значна вартість холодоагенту.

Під час подрібнення відходів за підвищеної температури, крім можливої деструкції матеріалу, існує також проблема можливої агломерації частинок продукту, при цьому застосування спеціальних антиагломераційних добавок не завжди досягає бажаного ефекту.

Попереднє дроблення відходів значних розмірів здебільшого здійснюють у машинах різальної та ударної дії, а також рубальних машинах, у яких матеріал руйнується комбінацією різання та удару, а остаточне (а також одностадійне дроблення негабаритних відходів) – у машинах, у яких матеріал руйнується внаслідок різання, розпилювання, стирання, зсуву, стиску та їх спільної дії.

У різальних машинах поділ тіла на частини відбувається під дією різальних інструментів (ножів). Процес різання матеріалів, і особливо пружних, досить складний. Його параметри залежать як від самого матеріалу (розміри, склад, наявність включень і дефектів), так і від характеристик різального інструменту (геометрія ножів і вузла різання, стан поверхні лез) та умов проведення процесу (температура, швидкість різання). Переваги різальних подрібнювачів – великий діапазон розмірів перероблюваних відходів, можливість одержання частинок стабільних розмірів, а недоліки – значний шум, можлива вібрація, інтенсивне зношування робочих органів, залежність ефективності подрібнення від інтенсивності завантаження вихідним матеріалом (завантаження може бути як вільним, так і примусовим, що підвищує ефективність процесу).

Широкого поширення набули такі типи різальних машин:

1. Гільйотинні різаки. Призначені для попереднього розрізування тюків, плівкових рулонів та інших об’ємних об’єктів.

2. Механічні, або алігаторні, ножиці. Призначені для розрізання зношених автомобільних покришок на 2–4 частині в радіальному напрямку, а також інших об’ємних об’єктів. Нерухомий пластинчастий ніж змонтовано на станині, а рухомий пластинчастий ніж – на хитному навколо осі хоботі. Для рівномірної роботи ножиців під час різання на приводному валу встановлено масивний маховик.

3. Пилки. Використовують дискові й стрічкові пилки зі швидкорізальної сталі або полотна з кінцевими твердосплавними вставками. Недолік – можливе нагрівання полотна пилки й наступне налипання на нього оброблюваного матеріалу. Як і гільйотинні різаки, пилки застосовують для попереднього розрізання об’ємних об’єктів.

4. Шинорізи. Представляють собою рубильно-різальні машини барабанного типу, призначені для подрібнення кусків зношених автомобільних покришок, попередньо нарізаних механічними ножицями. На головному валу шиноріза змонтовано барабан із чотирма пластинчастими ножами, установленими паралельно нерухомому ножу, закріпленому на станині. Куски покришки до обертового барабана подаються барабаном із шипами й рифленим валиком, після чого вони подрібнюються під час проходження ножів барабана повз нерухомий ніж. Вал барабана споряджають масивними маховиками. Нарізані на шинорізі фрагменти покришки потім направляються на подальше подрібнення.

5. Різальні млини (рис. 4.6). Залежно від розташування осі ротора в просторі їх поділяють на горизонтальні й вертикальні. Різання здійснюється між нерухомими ножами статора та обертовими ножами ротора. Під дробильною камерою змонтоване сито з отворами, розмір яких визначає розмір одержуваного продукту. Сито із квадратними отворами забезпечує більшу продуктивність, а з круглими – більш рівномірний розмір частинок продукту.

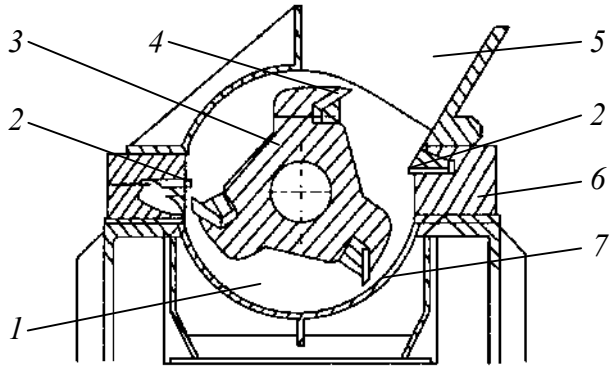
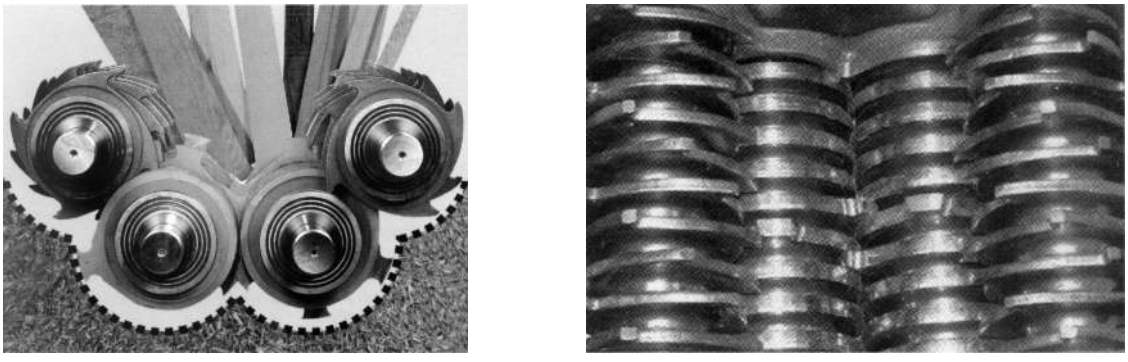


Рис. 4.6. Горизонтальний різальний млин: *1* – дробильна камера; *2* – ножі статора; *3* – ротор; *4* – ножі ротора; *5* – завантажувальний отвір; *6* – корпус; *7* – сортувальне сито

Ножі в млині закріплюють прямо або похило. Похиле розташування ножів сприяє зниженню енергоспоживання й шуму, а також збільшенню терміну служби ножів. Проте, нахил ножів сприяє переміщенню більш важкого матеріалу в бік нахилу ножів, тому такі млини застосовують для перероблення легких матеріалів.

Подальшим розвитком різальних машин є шредери: одно-, дво-, чотири- і шестироторні (рис. 4.7), у яких кожний ротор споряджено сукупністю дискретних, а не подовжених, ножів, одні з яких зрізують вузькі смужки матеріалу, а інші після цього їх розрізають. При цьому внаслідок одночасної дії на подрібнюваний матеріал значної кількості ножів забезпечується відсутність вібрації, ударів і поштовхів. Подрібнення матеріалу здійснюється як би «дрібною стрижкою».



а *б*

Рис. 4.7. Чотирироторний шредер: *а* – схема робочої камери; *б* – вид на ротори з боку завантажувального бункера

6. Ударні подрібнювачі. Руйнування відходів у таких машинах здійснюється внаслідок переходу кінетичної енергії робочого органа або самого тіла в енергію деформації руйнування. У першому випадку має місце замкнений удар: матеріал руйнується між двома рухомими робочими поверхнями (зазвичай рухомою й нерухомою, рідше – двома рухомими), а в другому – вільний удар: куски рухомого матеріалу руйнуються як під час зіткнення з робочими органами машини, так і між собою. Під час замкненого удару ефект руйнування визначається масою рухомого робочого органа машини й швидкістю його руху в момент удару, а під час вільного – силами інерції подрібнюваного тіла. Переваги ударних подрібнювачів – простота конструкції та експлуатації, невисокі вимоги до робочих органів, а недоліки – значний шум, вібрація, інтенсивне розігрівання матеріалу, невисока дисперсність одержуваного продукту, труднощі подрібнення еластичних і пластичних відходів.

Ударні подрібнювачі найчастіше використовують для подрібнення крихких відходів, наприклад, термореактивних пластмас. Під час же застосування ударного подрібнення для перероблення термопластів енергоспоживання в чотири-п’ять разів вище, ніж під час використання різальних млинів.

Цей метод руйнування відходів реалізують у молоткових і струминних млинах, ударних стиральних машинах, а також млинах із зубчастими дисками – дезінтеграторах і дисмембраторах.

7. Подрібнювачі, у яких реалізовано руйнування стиранням. Руйнування відходів у такому обладнанні здійснюється між органами, виконаними здебільшого у вигляді кіл (жорен) або нескінченних стрічок, робочі поверхні яких споряджають абразивними зернами, голками, зубцями тощо. З метою зниження температури перероблюваного матеріалу часто здійснюють його безпосереднє водяне охолодження. Перевага цих подрібнювальних машин – можливість перероблення відходів без їхнього попереднього поділу на фрагменти, а недоліки – «замазування» перероблюваним матеріалом поверхонь робочих органів (особливо з високої шорсткістю) і необхідність подальшого зневоднювання одержуваного продукту.

8. Подрібнювачі, у яких реалізовано руйнування стисканням. Цей метод полягає в руйнуванні тіл під час їх роздавлювання між робочими органами машини. Найпоширенішими є валкові подрібнювачі, у яких руйнування матеріалів відбувається в проміжку між двома гладкими циліндричними валками однакового діаметра, що обертаються назустріч один одному з однаковими швидкостями. Енергія руйнування в цьому разі залежить від властивостей перероблюваного матеріалу, розмірів валків і міжвалкового проміжку, швидкості робочої поверхні валків. Перевага цих машин – простота конструкції та експлуатації, а недоліки – невисока продуктивність, значні енерговитратні, можливість потрапляння в продукт подовжених частинок, довжина яких значно перевищує ширину міжвалкового проміжку.

Також для попереднього руйнування крихких матеріалів застосовують щокові дробарки, у яких руйнування матеріалу відбувається між нерухомою й рухомою щоками.

9. Подрібнювачі, у яких реалізовано руйнування стисканням з одночасним зсувом. У цих подрібнювачах руйнування матеріалу найчастіше відбувається в проміжку між двома валками, що обертаються один назустріч одному з різними швидкостями. Часто для інтенсифікації процесу робочу поверхню валків виконують рифленою та(або) застосовують валки різного діаметра. Енергія руйнування при цьому залежить від властивостей перероблюваного матеріалу, розмірів валків і міжвалкового проміжку, геометрії рифлів, швидкостей робочих поверхонь валків. Відношення лінійних швидкостей робочих поверхонь валків (фрикція) зазвичай коливається в діапазоні від 2,55 до 6. Так, для дроблення гумових виробів досить широко застосовують дробильні вальці з рифленими валками; діаметр переднього валка вальців становить 490 мм, а заднього – 610 мм при довжині бочки валків 800 мм і фрикції 2,55. Перевага цих подрібнювальних машин – простота конструкції та експлуатації, а недоліки – невелика продуктивність і значні енерговитратні.

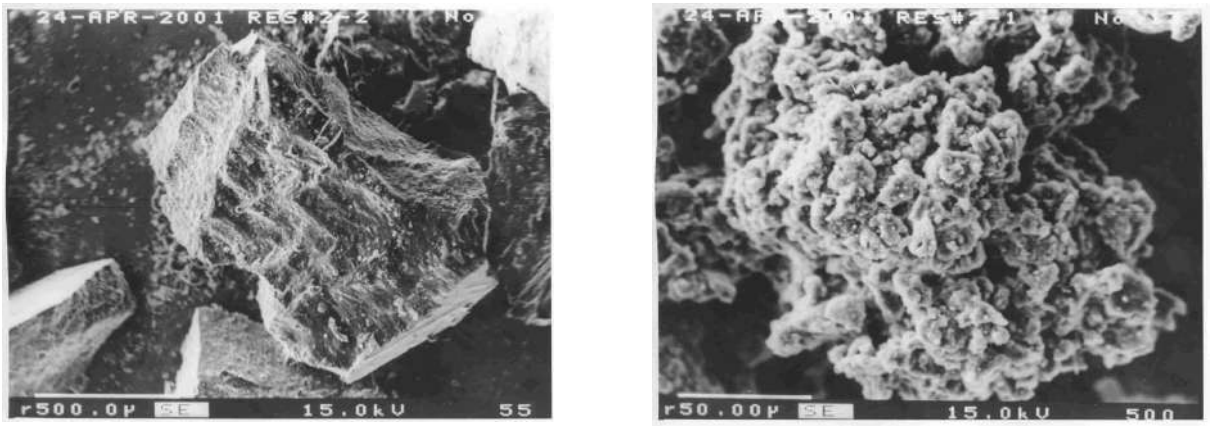
10. Подрібнювачі, у яких реалізовано руйнування стисканням з одночасним зсувом і стиранням. Цей метод зазвичай реалізують у роторних подрібнювачах з циліндричним обертовим робочим органом (ротором), розміщеним з невеликим проміжком відносно корпуса. Робочі поверхні ротора й корпуса зазвичай споряджають рифлями. У цьому разі руйнування матеріалів здійснюється внаслідок стирання між виступами рифлів ротора й корпуса, зсуву й наступного розриву (рідше розрізання) більших частинок, які потрапили в западини між рифлями ротора й корпуса або між іншими частинками. Ці процеси проходять в умовах значного тиску, створюваного нарізкою ротора, виконаною між місцем завантаження вихідної сировини й ділянкою подрібнення. Ротор і корпус подрібнювача інтенсивно охолоджують.

Як уже було зазначено, мінімальна енергоємність процесу руйнування еластомерів має місце за низьких (приблизно мінус 70–80 °С), а також за підвищених (100–120 °С) температур. При цьому режим подрібнення за підвищених температур реалізується саме в роторних подрібнювачах.

Переваги роторних подрібнювачів – задовільна продуктивність і широка номенклатура перероблюваних матеріалів, а також відносно низька енергоємність (у 2–3 рази нижча, ніж за ударно-різального подрібнення й в 4–6 – за кріогенного подрібнення). Їх недоліки – складність конструкції та експлуатації, можливість агломерації подрібнених частинок, необхідність ретельного відпрацювання робочих режимів залежно від властивостей перероблюваної сировини.

Незважаючи на одержання більш чистої гумової кришки й приблизно однакові з подрібненням за температури навколишнього середовища сумарні витрати енергії, подрібнення за низьких температур (кріогенне подрібнення)

не набуло широкого поширення внаслідок значних експлуатаційних витрат і необхідності наявності спеціального холодильного устаткування. Крім того, кріогенна гумова кришка має відносно невелику питому поверхню, а не пористу й розвинену, що зменшує її поверхневу активність під час її подальшого використання як компонента різноманітних композицій, тому перевага віддається методам подрібнення за підвищених температур (рис. 4.8).



а *б*

Рис. 4.8. Загальний вид гумової кришки, одержаної подрібненням за низьких (*а*) і підвищених (*б*) температур

На етапі попереднього подрібнювання гумовмісних відходів найчастіше застосовують механічні ножиці, валкові дробарки та шнекові подрібнювачі, після яких частково подрібнені відходи зазвичай доподрібнюють у ножових дробарках і гранулюторах. Остаточне ж оброблення попередньо подрібнених відходів з метою зниження енергоємності процесу та одержання високоякісного продукту доцільно реалізувати на обладнанні, що забезпечує подрібнення за підвищених температур. До такого обладнання передусім належать уже згадані роторні подрібнювачі, у яких реалізується високоефективний процес пружно-деформаційного подрібнення.

Основними елементами роторних подрібнювачів є корпус *4* із завантажувальним *2* і розвантажувальним *6* отворами, послідовно розташованими камерами стискання *9* і подрібнювання *8*, а також розміщений у корпусі із зазором відносно нього й можливістю обертання транспортувально-ущільнювальний шнек *3* з подрібнювальним ротором *5*, іноді спорядженим наконечником *6*, наприклад, у вигляді зворотного конуса (рис. 4.9).

Одержуваний порошок з частинками середнього розміру 150–500 мкм має значну питому поверхню. Внаслідок цього, а також наявності вільних радикалів на поверхні частинок, утворених у результаті руйнування вихідної сировини, кінцевий продукт має значну поверхневу активність, що сприяє підвищенню характеристик композицій з його використанням. У той же час висока поверхнева активність високодисперсних порошків призводить до зниження терміну їх зберігання як у чистому вигляді, так і в складі різних композицій, наприклад, бітумних.

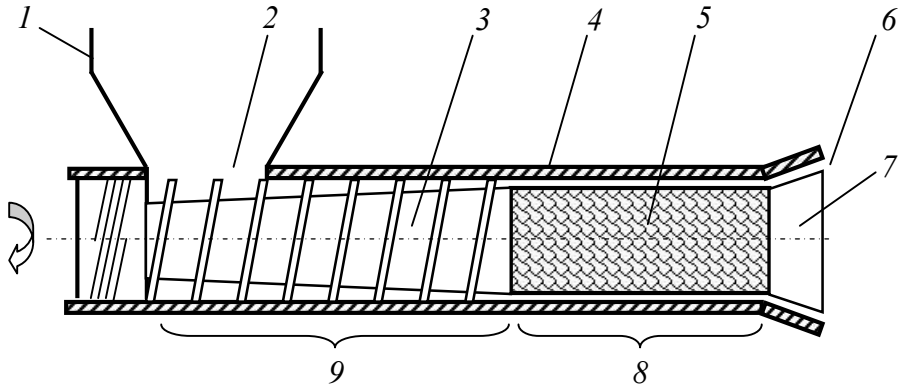


Рис. 4.9. Принципова схема обладнання роторного подрібнювача:
1 – завантажувальний бункер; *2*, *6* – завантажувальний і розвантажувальний отвору;
3 – транспортувально-ущільнювальний шнек; *4* – корпус; *5* – подрібнювальний ротор;
7 – наконечник ротора; *8*, *9* – камери подрібнювання й стискання

Подрібнений гумовмісний матеріал безпосередньо переробляють на різні вироби (шланги, килимки, плити для покриття підлог), застосовують як наповнювач композиційних матеріалів (наприклад, поліетилен-гумових композицій, з яких виготовляють підрейкові підкладки та ін.), як добавки в бітуми для виготовлення покрівельних і мастикових матеріалів, а також як домішки до палива (наприклад, у цементній промисловості).

Поряд з подрібненням для зменшення розмірів вихідної плівкової сировини з поліолефінів для подальшої перероблення використовують капсулювання – метод, заснований на холодному пресуванні відходів плівки.

У капсуляторі сировина пресується, після чого спресований масив ріжуть на капсули розміром переважно до 5×8 мм.

4.3.5. Фракціонування подрібнених відходів

Призначення цієї стадії – розділення подрібненого сировини за розміром й формою частинок, яке найчастіше реалізують на нерухомих і рухомих ситах* різної форми (плоских, барабанних та ін.; рис. 4.10), а також за допомогою повітряного потоку (метод ґрунтується на різній швидкості руху в струмені повітря подрібнених частинок залежно від розмірів, форми й маси).

Для виділення з маси подрібненого одновимірної та двовимірної сировини (наприклад, плівкового) тривимірних об’єктів (наприклад, кришок від пляшок) застосовують валкове фракціонування. У цьому разі кілька пар паралельно змонтованих валків обертаються в протилежних напрямках і витяга-

* Ситовий аналіз – процес розсіювання проби матеріалу на кількох ситах з різними стандартними розмірами отворів певного модуля.

Примітка. Модуль шкали грохочення – постійне відношення розміру отворів кожного попереднього сита до наступного (зазвичай дорівнює 2, $2^{0,5}$ або $2^{0,25}$).

ють з оброблюваної маси плоскі частинки (фрагменти). При цьому більші фрагменти суміші залишаються на валках і видаляються за межі пристрою.

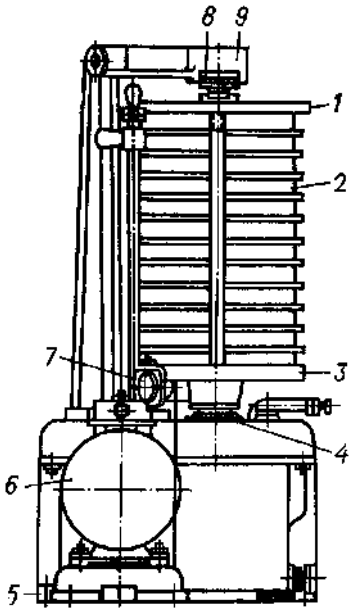


Рис. 4.10. Прилад 028М для проведення ситового аналізу: *1* – кришка; *2* – набір сит; *3* – столик; *4* – ексцентриковий вал; *5* – станина; *6* – електродвигун; *7* – куліса; *8* – гвинти; *9* – важіль

4.3.6. Сортування подрібнених відходів

Якщо під час фракціонування сировину розділяють на фракції за розміром частинок, то в основі сортування лежить її поділ за видом матеріалу. Призначення цієї стадії – максимальне виділення із суміші матеріалу з певними властивостями.

Існує багато методів ідентифікації полімерних матеріалів, найбільш простим і надійним серед яких є попереднє маркування полімерної продукції (проте цей підхід не завжди можливий, наприклад, якщо маркування погіршує естетичну привабливість продукції).

На практиці застосовують такі методи ідентифікації полімерів:

1) для об’ємних відходів – ідентифікація за наявним маркуванням; сортування за оптичними властивостями (візуальний контроль); магнітна сепарація;

2) для подрібнених матеріалів – за густиною; змочуваністю; електричним властивостям; магнітним властивостям; розчинністю; низькотемпературним властивостям.

Одним із найбільш ефективних методів ідентифікації полімерів є маркування виробів під час їх виробництва (рис. 4.11): 1 – ПЕТФ; 2 – ПЕВТ (ПЕНГ); 3 – ПВХ; 4 – ПЕНТ (ПЕВГ); 5 – ПП; 6 – ПС; 7 – інші полімери; ABS – АБС-пластик.

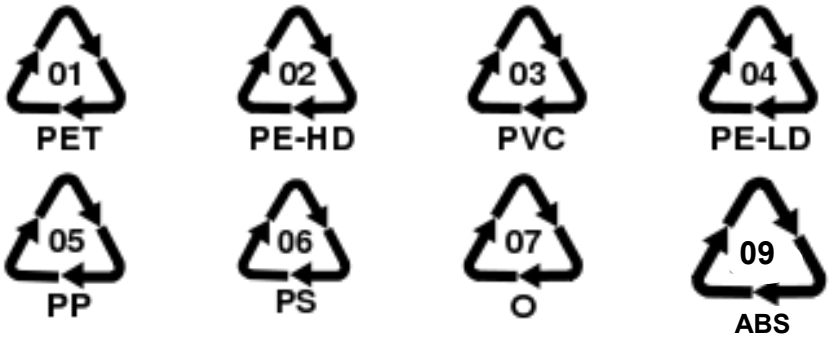


Рис. 4.11. Рецикловий код полімерів

Якщо ще донедавна велику увагу приділяли розробленню методів попереднього оброблення полімервмісних відходів, які давали змогу значно підвищити якість вторинної сировини з максимальним наближенням її властивостей до властивостей первинної сировини шляхом очищення, розділення, аґломерації та(або) ґранулювання, то натепер розробляються обладнання й технологічні процеси, які дають змогу переробляти суміші відходів полімерних матеріалів без їх попереднього оброблення. При цьому перероблення змішаних і забруднених полімервмісних відходів розплавлюванням полімерів без їх попереднього розділення за видами здійснюється передусім на екструзійному обладнанні або обладнанні для лиття під тиском, у якому відбувається повна пластикація й гомогенізація полімерів, а також на обладнанні для прямого термоформування або пресування подрібнених відходів, у якому зазвичай відбувається неповна пластикація полімерів.

Одним з найбільш поширених методів для ідентифікації об'ємних відходів є сортування за оптичними властивостями, яке часто здійснюють безпосередньо працівники під час руху відходів на конвеєрі. Результат залежить від кількості працівників і їх навичок. У такий спосіб із сировини виділяють скло, метал, плівку, пляшки, папір і картон.

Більш прогресивним під час сортування за оптичними властивостями є застосування датчиків. Характерні параметри об'єктів визначаються в результаті оброблення зображення або сигналу й порівнюються із закладеними в систему параметрами зразка-еталона. Сортування може проводитися за кольором, формою, розмірами, станом поверхні. У разі розпізнання об'єкт за допомогою маніпулятора з механічним або пневматичним приводом скидається в нагромаджувач або на інший конвеєр.

Одним з найбільш простих та ефективних методів сортування подрібнених відходів є сортування за густиною, яку проводять у полі сил тяжіння (під час перебування сировини в ємкості, заповненій рідиною з відомою густиною, наприклад, водою або водно-сольовим розчином), у полі відцентрових сил (у гідроциклонах, відстійних центрифугах; ефективність сепарації в цьому разі досягає 99,8 %).

Іншим методом є сортування за різною змочуваністю: на поверхні частинок гідрофобних полімерів, які не змочуються водою, утримуються повітряні пухирці, внаслідок чого ці частинки спливають і видаляються з поверхні води. Частки ж гідрофільних полімерів осаджуються на днище ємкості.

Під час сортування за допомогою електростатики частинкам матеріалу надається електричний заряд, що можна реалізувати за допомогою коронного розряду 20...40 кВ або тертям (трибоелектричний заряд). Залежно від властивостей матеріалу частинок вони набувають заряд протилежного знака та(або) величини, що й використовують для подальшого поділу суміші.

Електростатичне сортування найбільш доцільне для поділу поліолефінів, оскільки вони мають близькі значення густини, і здійснити їхню сепарацію за густиною майже неможливо. Значною перевагою електростатичного сортування є мала енергоємність процесу за умови досить великої продуктивності. Проте, цей метод можна використовувати лише для сухої й чистої сировини, що складається не більше ніж із двох компонентів. Для багатокомпонентних сумішей електростатична сепарація має поєднуватися з іншими методами сепарації, наприклад, сепарацією за густиною.

Сортування на основі спектроскопічних властивостей полімерів і пластмас передбачає застосування інфрачервоної й рентгенівської спектроскопії.

У комбінації з необхідним програмним забезпеченням інфрачервона спектроскопія дає змогу здійснювати швидкий збір даних, запис спектра протягом мілісекунд та оперативно аналізувати компоненти суміші. Після розпізнавання пластмаси скидаються маніпулятором у відповідну секцію обладнання. Сучасні сортувальні установки ідентифікують до тридцяти різних полімерних матеріалів.

Рентгенівська флуоресцентна спектроскопія ґрунтується на поглинанні рентгенівського випромінювання, генерованого спеціальним джерелом. Переходячи зі збудженого стану, атоми флуоресціюють на певній довжині хвиль. Датчики налаштовують на оптимальну чутливість до одного хімічного елементу, наприклад, хлору. Таким чином, можна відокремити пляшки з полівінілхлориду від пляшок з поліетилентерефталату або поліетилену. Недолік методу – неможливість відрізнити поліетилентерефталат від поліетилену (у цьому разі рекомендується застосування інфрачервоної спектроскопії).

Інші методи сортування на практиці менш поширені.

Для щвидкої ідентифікації (розпізнавання) полімерів і пластмас також застосовують так звані експерс-методи, які ґрунтуються на їхній поведінці в полум’ї та поширених розчинниках (табл. 4.2).

Таблиця 4.2. Ідентифікація полімерів і пластмас за їхньою поведінкою в полум'ї та розчинниках

Полімер або пластмаса на його основі	Поведінка в полум'ї	Поведінка в розчиннику
термореактивні		
Фенопласти	Не плавляться, займаються важко. Запах фенолу й формальдегіду	Вихідні розчинні в 5, 7, 9–11, 19; отверджені нерозчинні
Амінопласти	Займаються важко, обвуглюються з легким нальотом по краях. Запах формальдегіду та аміаку	Вихідні розчинні в 8, 15, 19; руйнуються в 16, 17; отверджені нерозчинні
Епоксипласти	Горять світним полум'ям, у разі видалення полум'я гаснуть. Запах фенолу	Вихідні розчинні в 2–7, 9–12, 17–19; отверджені нерозчинні
Поліефірні	Горять світним полум'ям, у разі видалення полум'я гаснуть. Запах солодкуватий	Вихідні розчинні в 2, 5–7, 9, 11, 12, 1, 19; отверджені нерозчинні
термопластичні		
ПЕВД і ПЕНД	Горять синюватим світним полум'ям з оплавленням і підтіканням полімеру. Запах парафінової свічки, що горить	За кімнатної температури нерозчинні. За температури 80 °С розчинні в 2, 10, 11, 19
Поліпропілен	Горять добре світним, а біля основи – синюватим полум'ям с підтіканням полімеру. Запах паленої гуми або сургучу, що горить	За кімнатної температури нерозчинний. За температури 80 °С розчинний у 2, 10, 11
Полімер або пластмаса на його основі	Поведінка в полум'ї	Поведінка в розчиннику
Полістирол та його співполімери	Полум'я яскраве та таке, що надто коптить. Запах солодкуватий (квітучих гіацинтів)	Розчинний у 2, 3, 10–12, 19
Поліакрилати	Полум'я синювато-світне. Запах фруктовий	Розчинні в 2, 3, 5, 6, 9, а також під час нагрівання в 7
Поліметилметакрилат	Полум'я світне й таке, що трохи коптить. Запах гострий	Розчинний у 2, 3, 5–7, 9, 12, 15
Полівінілбутираль	Горять добре синюватим та таким, що трохи коптить полум'ям з жовтизною по краях. Запах масляної кислоти	Розчинний у 2, 3, 6, 7, 19
Полівінілхлорид	Горять яскраво-зеленим полум'ям, у разі видалення полум'я гасне. Запах різкий, хлористого водню та хлору	Розчинний у 9–11 19, 20

Продовження таблиці 4.2

Політетрафторетилен	Не горить. Плавиться за температури понад 320 °С	Не розчиняється в жодному із зазначених розчинників
Політрифторхлоретилен	Горить важко, у разі видалення полум'я гасне. У місці горіння полімер еластичний, з нальотом кіптяви. Запах прожареного азбесту, не інтенсивний	За кімнатної температури нерозчинний. У разі нагрівання розчинний у 10, 21
Поліаміди	Горять синюватим полум'ям з жовтими краями та стіканням розплаву. Запах паленої кістки	Розчинний у 13–16
Поліуретани	Горять добре, синюватим полум'ям з жовтими краями. Запах гострий ізоціанату й мигиальний (синильної кислоти)	Розчинний у 13–15, 17
Полікарбонат	Горить важко з виділенням кіптяви, у разі видалення полум'я гасне. У місці горіння полімер крихкий, з нальотом кіптяви. Запах квітковий	За кімнатної температури нерозчинний. У разі нагрівання розчинний у 3, 12, 18, 20
Поліоксиметилен	Горить як сухий спирт, синюватим полум'ям з підтріскуванням. Запах після закінчення горіння – різкий (формальдегіду)	За кімнатної температури нерозчинний. За температури понад 100 °С розчинний у 13
Примітка: 1 – бензин; 2 – бензол; 3 – метиленхлорид; 4 – етиловий ефір; 5 – диметилкетон (ацетон); 6 – етилацетат; 7 – етанол; 8 – вода; 9 – циклогексанон; 10 – тетрахлоретан (чотирихлористий вуглець); 11 – трихлорметан (хлороформ); 12 – діоксан; 13 – фенол (80 %-й); 14 – метанова (мурашина) кислота; 15 – етанова (оцтова) кислота; 16 – соляна кислота концентрована; 17 – сірчана кислота концентрована; 18 – тетрагідрофуран; 19 – піридин; 20 – дихлоретан; 21 – метилбензол (толуол)		

4.3.7. Промивання подрібнених відходів

Промиванням досягають відділення від матеріалу забруднень. Ця стадія поділяється на три етапи: 1) вимочування; 2) очищення; 3) розділення.

Вимочування істотно знижує адгезію забруднювачів до поверхні полімерних частинок. Для цього етапу використовують мішальні басейни (відкриті або закриті) або повільні гвинтові конвеєри, що забезпечують потрібний час мокрого оброблення сировини.

Під час очищення частинки бруду видаляються в результаті безперервного перекидання оброблюваного матеріалу. Надмірно забруднену сировину очищають у турбінних або фрикційних мийних машинах.

Розділення зазвичай здійснюють у відстійниках.

З економічних міркувань відпрацьовану воду після регенерації використовують у замкненому циклі.

4.3.8. Зневоднення подрібнених відходів

Ця стадія необхідна після промивання відходів для зниження вологовмісту матеріалу перед його подальшою переробкою. Зміст вологи для поліолефінів, АБС-пластиків і полістиролу має бути не більше 1 % (мас.), а для поліаміду, поліетилентерефталату та інших поліефірних полімерів внаслідок можливої гідролітичної деструкції під час подальшої агломерації або гранулювання – до 0,1 % (мас.).

Розрізняють механічне й термічне зневоднення (сушіння).

Механічне зневоднювання здійснюють для попереднього видалення зайвої вологи. Його реалізують за допомогою фільтрів або фільтрувальних центрифуг. Кінцевий вологовміст сировини становить: для об'ємних частинок – до 5 % (мас.), а для плоских (плівкових) – до 10 % (мас.).

Остаточне зневоднення сировини здійснюють за допомогою термічного зневоднення (сушіння). Найбільшого поширення при цьому набули конвективні сушарки, у тому числі й у псевдозрідженому шарі, який запобігає локальному перегріву й термодеструкції матеріалу. Кінцевий вологовміст сировини після сушіння досягає 0,2 % (мас.) і менше.

4.3.9. Агломерування і гранулювання подрібнених відходів

Заключною стадією рециклінгу полімерних відходів є одержання з подрібнених, відсортованих, очищених і висушених відходів матеріалу, придатного для подальшого застосування як сировини для полімерпереробного обладнання (передусім екструдерів) під час виготовлення певної продукції з підготовлених з цією метою відходів.

Під час агломерації матеріал частково розплавляється, у результаті чого утворюються частинки неправильної форми, але певного розмірного діапазону. При цьому зазвичай розрізняють два основні методи агломерування: агломерацію під тиском і термічну агломерацію.

У першому випадку матеріал, що зазнає агломерування, в умовах тертя й зсувного деформування між ротором і перфорованим корпусом агломератора частково оплавляється. Неоднорідні (за структурою) стренги матеріалу, відформовані перфорацією корпуса, розрізають обертовим ножем на циліндричні частинки. У такий спосіб одержують гранули, брикети й таблетки.

Термічну агломерацію застосовують здебільшого для попередньо подрібнених плівок. Матеріал швидко нагрівають до температури плавлення й після цього швидко охолоджують. Для цього здійснюють так зване «жорстке», або «ударне», охолодження безпосереднім додаванням води в розігрітий до стану напіврозплаву полімерний матеріал, який внаслідок термічних напружень руйнується на частинки різноманітних форми й розмірів. Більші агломерати після цього додатково руйнують.

Більш розповсюдженим методом заключної стадії рециклінгу полімерних відходів є гранулювання за допомогою екструзійного обладнання. Розрізняють гарячий і холодний методи гранулювання. У першому випадку розплав, який проходить крізь екструзійну головку й відразу ріжеться на гранули, які далі в гарячому стані транспортуються потоком повітря або води, одночасно при цьому охолоджуючись. У разі ж холодного гранулювання відформовані стренги, піддані попередньому охолодженню у водній ванні, проходять через тягнучий пристрій і потім у холодному стані ріжуться на гранули.

Під час гранулювання вторинної полімерної сировини зазвичай використовують екструдери, споряджені блоками фільтрації (стрічковими, дисковими, касетними та ін.), призначеними для виділення з потоку розплаву сторонніх частинок, які не були виділені на попередніх стадіях перероблення. (Таким чином, у результаті гранулювання одержують більш чистий матеріал, ніж після агломерування, під час якого повного розплавлювання матеріалу не відбувається, а в такий спосіб проведення фільтрування неможливо.)

4.4. Змішування полімерів і матеріалів з їх застосуванням

4.4.1. Загальні відомості про процес змішування

Однією зі стадій одержання виробів з термопластичних матеріалів з використанням вторинної сировини, що визначають їх якість, є *процес змішування* – технологічний процес, який застосовують для введення в ТпМ одного або декількох компонентів, що цілеспрямовано змінюють його властивості.

Усі суміші у процесах перероблення полімерів, пластмас і гумових сумішей поділяють на гомогенні й гетерогенні.

Гомогенна суміш у всіх точках об’єму має однакові властивості, оскільки її складає лише одна фаза. Але на відміну від хімічних сполук гомогенна суміш складається з декількох компонентів (наприклад, суміші деяких полімерів) і тому не має визначених температур плавлення і тверднення.

Гетерогенна суміш у різних точках об’єму має різні властивості, оскільки її складають щонайменше дві фази.

Змішуванню піддаються компоненти, які перебувають у різних агрегатних станах:

– тверді речовини;
– тверді речовини й високов’язкі рідини;
– тверді речовини й низьков’язкі рідини;
– високов’язкі рідини;
– високов’язкі й низьков’язкі рідини;
– низьков’язкі рідини.

У практиці перероблення термопластичних матеріалів найбільшого поширення набули процеси змішування різноманітних компонентів (твердих і рідких) з високов’язкими рідинами – розплавами полімерів.

Змішування – це механічний процес, метою якого є перетворення вихідної системи, що характеризується впорядкованим розподілом компонентів суміші, на систему з невпорядкованим, статистично випадковим розподілом. Цей процес призначений передусім для усереднення параметрів багато- або однокомпонентного ТпМ у його об'ємі (здебільшого температури, густини, а також концентрацій компонентів).

(Для гомогенної системи частіше застосовують термін «перемішування», тобто процес багаторазового відносного пересування макроскопічних елементів об'єму рідкого середовища при введенні в цей об'єм енергії за допомогою перемішувального пристрою, потоку рідини, газу або пари.)

Залежно від механізму змішування поділяють на види:

– гомогенізувальне (дистрибутивне, розподільне); під час цього процесу збільшується випадковість просторового розподілу частинок компонентів без зміни їх розмірів;

– диспергувальне; під час цього процесу не тільки збільшується випадковість просторового розподілу частинок компонентів, але й зменшується розмір всіх або деяких частинок;

– активувальне; під час цього процесу збільшується випадковість просторового розподілу частинок компонентів і підвищується хімічна активність компонентів суміші (на поверхні частинок компонентів утворюються активні функційні групи);

– комбіноване (найчастіше гомогенізувально-диспергувальне).

Ідеальною називають суміш, у будь-якій точці якої концентрація кожного компонента залишається постійною. У мікрооб'ємах перемішуваної суміші можливе нескінченна різноманітність взаємного розташування частинок компонентів. У цих умовах їх співвідношення в довільній точці системи – величина випадкова. Тому значна кількість оцінок якості суміші (ступеня змішення) ґрунтуються на методах статистичного аналізу.

Оцінка якості змішення за допомогою статистичних критеріїв здійснюється обробленням даних, отриманих під час аналізу проб, відібраних у масі готової суміші.

Найчастіше міру відхилення стану реальної суміші від ідеальної виражають за допомогою вибіркового середнього значення, а також дисперсії вибіркової сукупності проб, взятих з досліджуваної суміші:

$$\bar{x} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i ; \qquad s^2 = \frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \bar{x}\right)^2 ,$$

де x_i – концентрація за кількістю частинок або об'ємна концентрація дисперсної фази (ДФ) в i-й пробі; $\bar{x}$ – середня концентрація ДФ у суміші; N – кількість проб;

Також застосовують такі статистичні критерії як індекс змішення, критерій Лейсі, коефіцієнт варіації (коефіцієнт неоднорідності).

Для оцінки чутливості різних статистичних критеріїв зіставимо характе-

ристики модельних сумішей і значення відповідних критеріїв:

1) експериментальна дисперсія дисперсної фази у пробах s^2

$$s^2 = \frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2 \text{ або } s^2 = \frac{1}{N-1}\left(\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - N\bar{x}^2\right),$$

де N – кількість паралельних проб; x_i – концентрація ДФ в i-й пробі; $\bar{x}$ – середня концентрація ДФ у суміші;

2) індекс змішення I_1

$$I_1 = \frac{\sigma^2}{s^2},$$

де σ^2 – генеральна дисперсія

$$\sigma^2 = \frac{q(1-q)}{n},$$

де q – відносний уміст ДФ у суміші; n – загальна кількість граничних частинок у пробі.

Значення індексу змішення змінюється від 0 до 1: значення $I_1 = 0$ відповідає абсолютно незмішаній системі, а за умови $I_1 = 1$ система має властивості ідеальної суміші;

3) критерій Лейсі I_2

$$I_2 = \frac{\sigma_0^2 - s^2}{\sigma_0^2 - \sigma^2},$$

де $\sigma_0^2 = q(1-q)$ – дисперсія вихідної системи, визначена за умови $n = 1$.

Значення критерію Лейсі також змінюється від 0 до 1: значення $I_2 = 0$ відповідає абсолютно незмішаній системі, а за умови $I_2 = 1$ система має властивості ідеальної суміші;

4) коефіцієнт варіації v (%)

$$v = 100\frac{s}{\bar{x}};$$

у сумішах високої якості значення коефіцієнта варіації становить частки відсотка.

Кожну з наведених на рис. 4.12 сумішей було отримано заповненням 600 клітинок у решітці, складеної з 5000 клітинок (отже відносний уміст дисперсної фази в суміші $q = 600/5000 = 0{,}12$).

На рис. 4.12,*а* наведено модель вихідної суміші, у якій усі 600 частинок дисперсної фази об'єднані в один агрегат. А на рис. 4.12,*г* показано модель майже ідеальної суміші, у якій вибір координат для кожної з 600 частинок дисперсної фази здійснено за таблицею випадкових чисел. Густина розподілу частинок у наведених на рис. 4.12,*б* і *г* моделях більша в їх лівій частині.

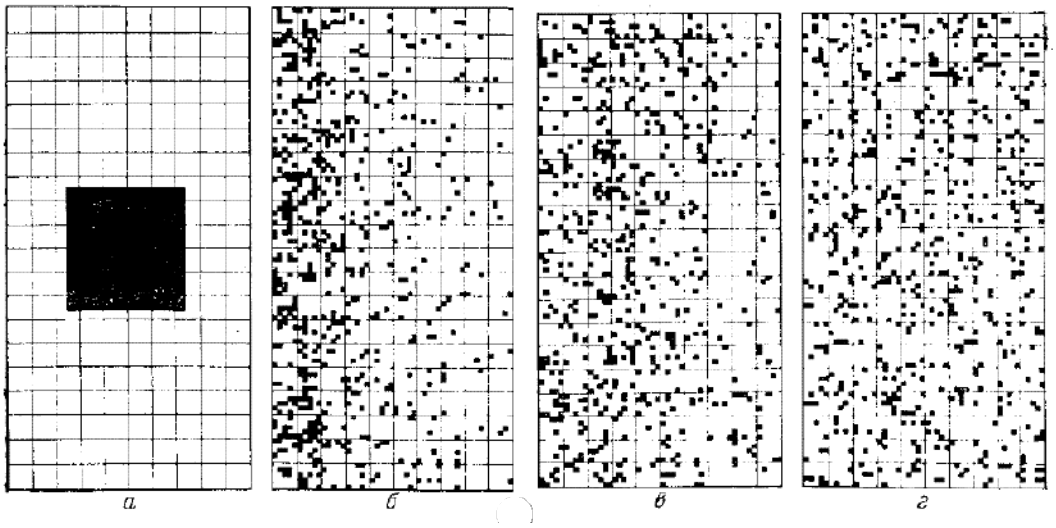


Рис. 4.12. Модельні суміші з різним ступенем однорідності (*а–г*)

Для статистичної оцінки кожної модельної системи як проби відбирали 100 частинок, розташованих навколо точки відбору, координати якої визначалися за таблицею випадкових чисел. У кожній модельній суміші відбирали по 20 проб, після чого підраховували кількість чорних частинок (частинок дисперсної фази). Отримані статистичні характеристики модельних сумішей наведено в табл. 4.3 ($q = 0{,}12$; $n = 100$; $\sigma^2 = 1{,}06 \cdot 10^{-3}$; $N = 20$).

Порівняння отриманих значень з характеристиками біноміального розподілу показує, що суміш рис. 4.12,*г* задовольняє умови випадкового розподілу. Суміші рис. 4.12,*а*, *б*, *в* далекі від ідеальної. Прийнято вважати, що для ідеальної суміші значення індексу змішення має бути більше 0,95. З табл. 4.3 видно, що критерій Лейсі не відображає різниці між сумішами рис. 4.12,*в* і *г* (при цьому значення критерію I_1 для цих сумішей відрізняються майже вдвічі). Так само незначна різниця в значеннях коефіцієнта варіації для сумішей рис. 4.12,*в* і *г*.

Таблиця 4.3. До оцінки чутливості різних критеріїв якості сумішей (див. рис. 4.12)

Характеристики сумішей	Суміш рис. 4.12,*а*	Суміш рис. 4.12,*б*	Суміш рис. 4.12,*в*	Суміш рис. 4.12,*г*
Експериментальна дисперсія ДФ у пробах $s^2 \cdot 10^4$	1050	125	21,3	10,9
Індекс змішення I_1	$1{,}01 \cdot 10^{-2}$	$8{,}5 \cdot 10^{-2}$	0,5	0,975
Критерій Лейсі I_2	0	0,85	0,99	1,0
Коефіцієнт варіації v, %	88	10,4	1,7	0,9

Отже, серед статистичних критеріїв якості сумішей найбільшу чутливість має критерій I_1 – індекс змішення.

Застосування статистичних критеріїв потребує дослідження реальних сумішей і не дає можливості безпосередньо за їх участі прогнозувати результат

змішування теоретично. Тому особливого значення набуває використання критеріїв, нестатистичних за своєю природою, які ґрунтуються на визначенні деформації, нагромадженої розплавом, температурної неоднорідності розплаву та ін.

Під час перероблення полімерів внаслідок їх високої в'язкості однією з поширених є теорія ламінарного змішування. Як свідчить багаторічна практика перероблення полімерів і матеріалів з їх застосуванням якість змішення істотно залежить від деформації зсуву в об'ємі суміші. при цьому з часом настає момент. коли якість суміші майже не залежить від подальшого змішування (рис. 4.13).

Очевидно. що якщо системою нагромаджено деформацію зсуву, не меншу від оптимального значення ($\dot{\gamma}_\Sigma \geq \dot{\gamma}_{\Sigma\,\text{опт}}$), то тоді досягається максимально можливе для певного типу обладнання гомогенність суміші й подальше збільшення тривалості змішування з метою підвищення гомогенності недоцільно.

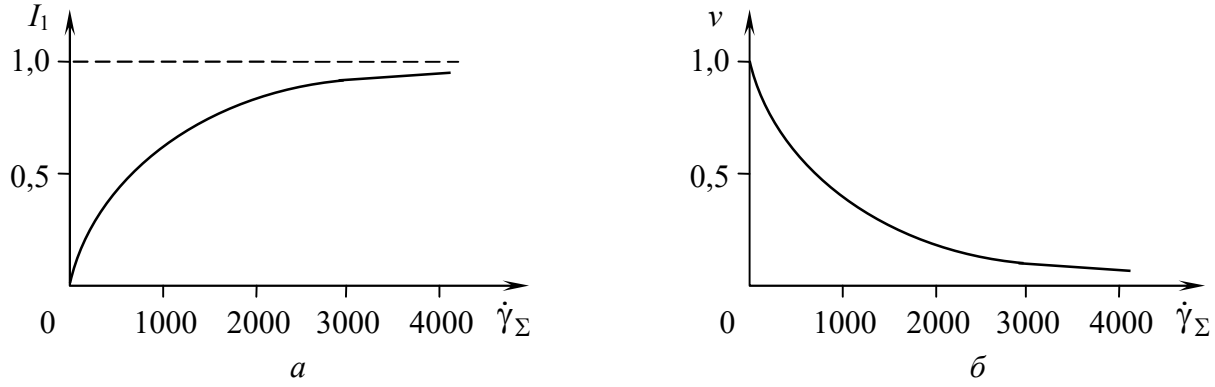


Рис. 4.13. Залежність індексу змішення (*а*) і коефіцієнта варіації (*б*) від загальної деформації зсуву

Загальну (нагромаджену сумішшю протягом процесу змішування) деформацію зсуву $\dot{\gamma}_\Sigma$ можна визначити як добуток середньої швидкості зсуву на тривалість змішування (тривалість дії зсуву)

$$\dot{\gamma}_\Sigma = \bar{\dot{\gamma}} t,$$

де $\bar{\dot{\gamma}}$ – середня швидкість зсуву, $с^{-1}$; t – тривалість змішування. с.

Практично доведено, що оптимальне значення нагромадженої деформації зсуву $\dot{\gamma}_{\Sigma\,\text{опт}}$ зазвичай становить 2000–2500.

Змішувачі для високов'язких середовищ (середовища, ефективна в'язкість яких зазвичай перевищує 0,01 МПа·с), до яких належить більшість ТпМ у в'язкотекучому стані, класифікують за різними показниками. Узагальнену класифікацію таких змішувачів наведено на рис. 4.14.

Проаналізуємо ефективність основних видів змішувального обладнання:

а) двороторний змішувач закритого типу «Бенбері»;

середня швидкість зсуву $\bar{\dot{\gamma}} = 10\ldots20\ \ с^{-1}$ (довідкові дані), тоді час змішування становить $t = \dot{\gamma}_{\Sigma\,\text{опт}} / \bar{\dot{\gamma}} = 2500/15 = 167$ с або трохи менше 3 хв;

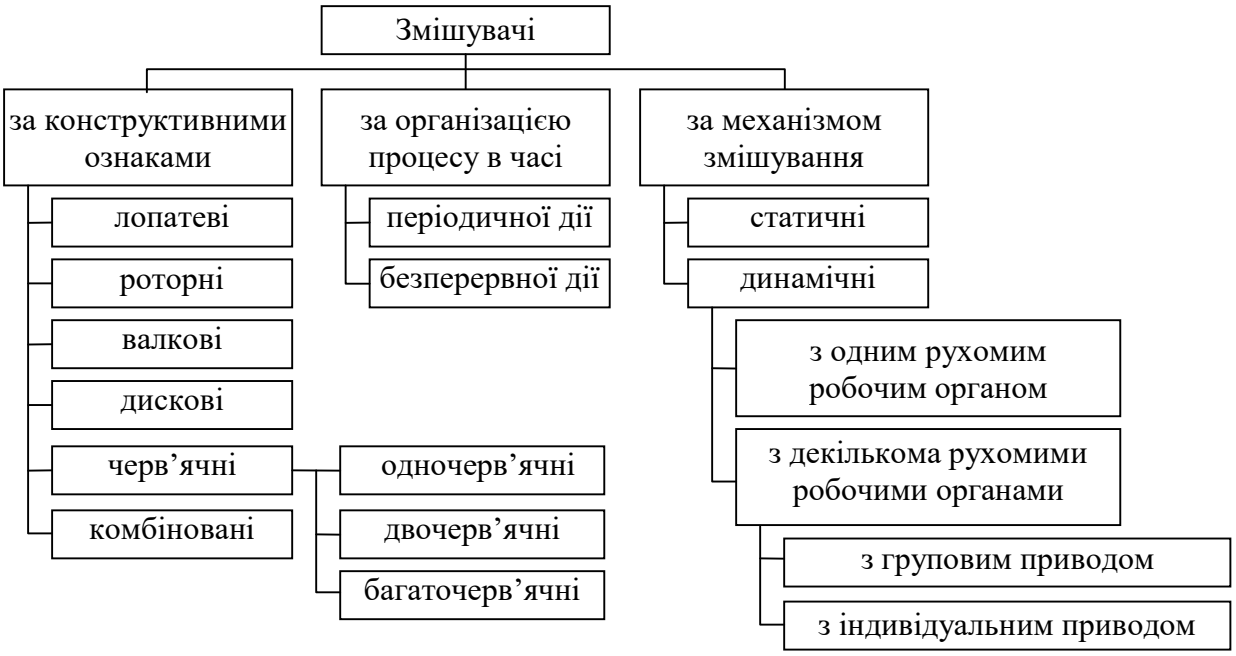


Рис. 4.14. Схема класифікації змішувачів

б) змішувальні вальці;

середня швидкість зсуву $\bar{\dot{\gamma}} = 10$ с$^{-1}$ (довідкові дані), тоді час змішування становить $t = \dot{\gamma}_{\Sigma\,\text{опт}} / \bar{\dot{\gamma}} = 2500/10 \approx 250$ с або трохи більше 4 хв;

в) одночерв'ячний екструдер;

середня швидкість зсуву $\bar{\dot{\gamma}} = 100$ с$^{-1}$ (довідкові дані), тоді час змішування становить $t = \dot{\gamma}_{\Sigma\,\text{опт}} / \bar{\dot{\gamma}} = 2500/100 \approx 25$ с або трохи менше півхвилини.

Автоматизоване керування процесом змішування ґрунтується на контролюванні таких параметрів процесу як:

– заданий (рекомендований) час змішування, впродовж якого в суміші нагромаджується потрібна деформація зсуву $\dot{\gamma}_\Sigma$;

– задана температура суміші, яка залежить від енергії, підведеної до перероблюваної суміші (тобто енергія дисипації – механічна енергія, розсіяна в суміші внаслідок в'язкого внутрішнього тертя);

– енергія, підведена до суміші; процес змішування закінчується за умови досягнення певного значення енергоспоживання; зазвичай питома потужність змішування становить $q = 0{,}5\ldots0{,}8$ МДж/кг ($q = 500\ldots800$ кДж/кг), тому, наприклад, за умови приготування $M = 196$ кг суміші споживана енергія становитиме $Q = qM = (0{,}5\ldots0{,}8)\cdot 196 = 98\ldots156{,}8$ МДж; тоді, в разі потужності, що споживається приводом змішувача, у $N = 400$ кВт тривалість змішування становитиме $t = Q/N = (98\ldots156{,}8)\cdot 10^3 / 400 = 245\ldots392$ с, або 4,08…6,53 хв.

Оскільки кожний з вищенаведених критеріїв характеризує процес лише частково, то часто на практиці застосовують декілька підходів, у зв'язку з чим тривалість змішування визначається осередненням декількох показників.

Серед змішувального обладнання найбільшого поширення у високопродуктивних технологічних лініях з перероблення ТпМ набули роторні змішувачі й вальці, які вирізняються високою продуктивністю, універсальністю та достатньою ефективністю.

4.4.2. Конструкція і принцип дії змішувача закритого типу періодичної дії з овальними роторами

Випуск технічних виробів із пластичних мас і гум полягає в реалізації деяких загальних процесів, а також низки технологічних операцій, специфічних для кожного виду виробів. До загальних процесів перероблення пластмас і гумових сумішей у вироби належать: приготування пластмасових і гумових сумішей і напівфабрикатів, формування виробів та їх термічна обробка.

Приготування композицій пластичних мас і гумових сумішей є найбільш відповідальним й найбільш трудомістким процесом перероблення пластмас і гум у вироби. Для виготовлення виробів із заданими експлуатаційними властивостями полімер або каучук змішують з різними інгредієнтами, які вводяться у суміш у певному масовому співвідношенні та визначеній послідовності. Залежно від призначення, інгредієнти пластичних мас і гум поділяють на пластифікатори (пом'якшувачі), наповнювачі, протистарителі, барвники, активатори, вулканізувальні речовини, прискорювачі вулканізації та ін. Якість суміші залежить від рівномірності розподілу в ній компонентів і визначається, крім того, її здатністю перероблятися без передчасної деструкції (для пластичних мас) і вулканізації (для гумових сумішей).

Змішування полімеру або каучуку з компонентами суміші може здійснюватися періодично (циклічно) або безперервно. Найбільшого поширення, особливо у великотоннажних виробництвах, набув перший спосіб. Він характеризується тим, що компоненти суміші перемішуються доти, поки не буде досягнуто певного ступеня однорідності суміші.

Періодичні процеси змішування відбуваються в одну або дві стадії. Під час одностадійного змішування кожна закладка суміші оброблюється за один прийом, а під час двостадійного – спочатку готують суміш без компонентів, які мають розподілятися в ній безпосередньо перед формуванням напівфабрикату або виробу (наприклад, прискорювачі вулканізації або вулканізувальні речовини), а після вивантаження суміші із змішувача та її охолодження відбувається друга стадія, результатом якої є кінцева суміш, яка і визначає властивості майбутнього виробу.

Продуктивність одностадійного змішування при використанні одного й того ж змішувача вища, ніж двостадійного, оскільки виключаються стадії розвантажування й охолодження проміжної суміші, а також її подальше завантажування й розігрівання. Проте двостадійний процес сприяє підвищенню фізи-

ко-механічних властивостей і характеристик готових сумішей, особливо на основі високов`язких полімерів і жорстких каучуків з активними наповнювачами.

Пласто- і гумозмішувачі періодичної дії за конструктивними ознаками поділяють на такі групи:

а) за формою роторів (змішувальних робочих органів) – з овальними, циліндричними, тригранними, чотиригранними й шевронними роторами;

б) за конструкцією приводу – з груповим та індивідуальним приводом роторів;

в) за способом вивантаження готової суміші: через бокову стінку змішувальної камери; за допомогою нижнього затвору з пневматичним або гідравлічним приводом; за допомогою нижніх відкидних дверцят;

г) за частотою обертання ротора – на швидкохідні (частота обертання 40–80 хв$^{-1}$) і тихохідні (20–30 хв$^{-1}$).

Найбільшого поширення в техніці перероблення пластмас і гумових сумішей у вироби набув змішувач періодичної дії з овальними роторами (рис. 4.15).

На станині *1* монтується корпус змішувача, основою якого є робоча камера *2*, всередині якої назустріч один одному обертаються ротори *3*, встановлені в підшипниках *20*. Робоча камера має два вікна: верхнє для завантажування вихідних компонентів суміші, яке закривається верхнім затвором *10*, і нижнє для вивантаження готової суміші, яке закривається нижнім затвором *12*. Затвори керуються силовими циліндрами *7* і *13*. Завантажувальна лійка *5* має засувку *6*, що керується циліндром *4*. Ротори споряджено системою водяного охолодження. Робоча камера охолоджується водою за допомогою колектора *11*. Для збільшення поверхні теплообміну зовнішню поверхню камери виконують ребристою. Ротори через з'єднувальну муфту *21* обертаються від індивідуального (на кожний ротор) або групового (для обох роторів) приводу.

Завантажування компонентів суміші у камеру в певній послідовності здійснюють крізь завантажувальну лійку, після чого завантажувальне вікно закривається верхнім затвором для запобігання видавленню суміші з камери під час роботи змішувача. За подальшого обертання роторів компоненти суміші перемішуються між зовнішніми поверхнями роторів і внутрішньою поверхнею робочої камери. Робочі поверхні роторів і внутрішня поверхня змішувальної камери з метою підвищення їх зносостійкості покриваються спеціальним покриттям. Після закінчення змішування обертання роторів уповільнюється, відкривається нижній затвор, і готова суміш під дією роторів видавлюється із змішувальної камери.

Змішування компонентів супроводжується інтенсивним тепловиділенням, тому для відведення зайвої теплоти змішувач має систему охолодження. Для відсмоктування газів і пилу, що проникають крізь ущільнювальні при-

строї й відкидні дверцята завантажувальної лійки, над останньою встановлюється витяжний зонт, з'єднаний із системою вентиляції цеху.

Основними конструктивними параметрами змішувачів цього типу є вільний об'єм змішувальної камери (тобто її внутрішній об'єм за винятком об'єму, що займають ротори), частота обертання роторів (або частота обертання швидкохідного ротора і фрикція – відношення частот обертання швидко- й тихохідного роторів), довжина й діаметр ротора, а також розташування привода роторів.

ГОСТ 11996–79Е «Резиносмесители периодического действия. Общие технические условия» регламентує основні параметри й розміри гумозмішувачів з вільним об'ємом камери від 4,5 до 630 дм^3. Потужність приводу змішувачів при цьому коливається від 37 до 4000 кВт, а їхня маса – від 3 до 190 т.

Змішувачі виготовляються у двох виконаннях – з лівим і правим розташуванням привода (якщо дивитися на відкидні дверцята завантажувальної лійки).

У початковий період процесу змішування (рис. 4.16,*а*) вихідні компоненти утворюваної суміші розшаровуються один відносно іншого невпорядковано, займають весь вільний об'єм робочої камери й горловину завантажувального отвору.

Унаслідок дії зусилля з боку силового циліндра керування верхнім затвором і під дією власної ваги верхній затвор чинить тиск на суміш. Фігурні ротори обертаються назустріч один одному і втягують усі компоненти у складний рух. Завдяки овальній формі роторів між їхньою зовнішньою поверхнею і внутрішньою поверхнею змішувальної (робочої) камери утворюються серпоподібні зони, у яких здебільшого й відбувається деформація суміші. Унаслідок дії сил тертя по робочих поверхнях роторів і стінкам камери суміш надходить у вузький проміжок між гребенями роторів і стінками камери. Овальна форма роторів, а також гвинтове розташування гребенів інтенсифікують процес змішування. При цьому утворюється рух компонентів не тільки по концентричних колах, але й в радіальному та осьовому напрямках. Деформування суміші відбувається й у просторі між роторами, а також між циліндричними частинами роторів і стінками камери (і зовнішніми поверхнями затворів).

Як уже було зазначено, розрізняють звичайне й диспергувальне змішування. За звичайного змішування не відбувається зменшення розмірів частинок компонентів, а за диспергувального ці частинки руйнуються, тобто розміри частинок зменшуються. Диспергувальне змішування характерне для приготування передусім гумових сумішей, коли відбувається подрібнювання агломератів наповнювача (зазвичай технічного вуглецю) на окремі колоїдні частинки. При цьому механічна потужність витрачається не тільки на просторовий перерозподіл частинок, а й на їх подрібнювання.

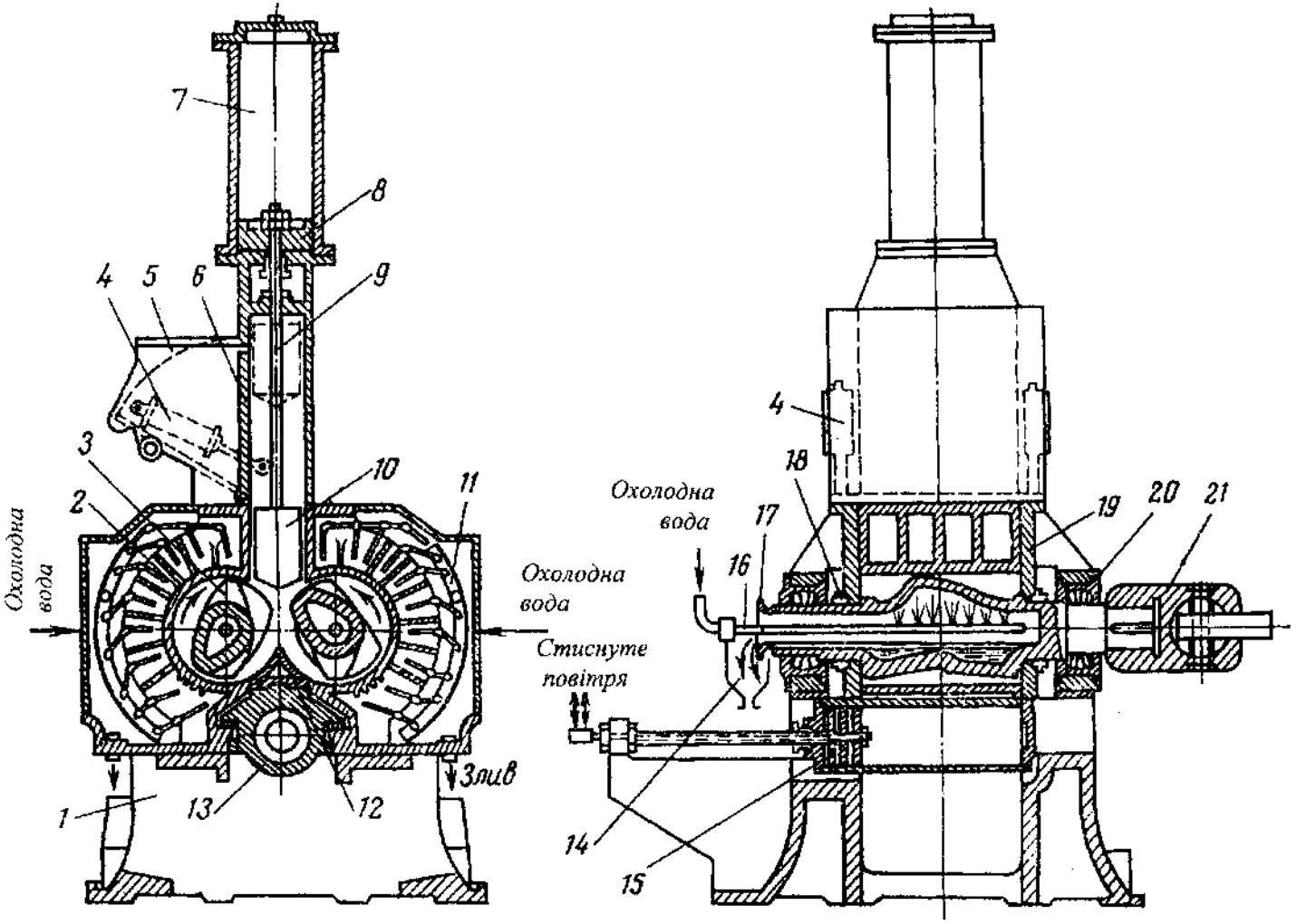


Рис. 4.15. Змішувач періодичної дії з овальними роторами: *1* – станина; *2* – корпус камери; *3* – ротор; *4* – циліндр керування засувкою завантажувальної лійки; *5* – завантажувальна лійка; *6* – засувка; *7* – силовий циліндр керування верхнім затвором; *8* – поршень силового циліндра верхнього затвора; *9* – шток верхнього затвора; *10* – верхній затвор; *11* – водяний колектор; *12* – нижній затвор; *13* – циліндр нижнього затвора; *14*, 1*6*, *17* – деталі підведення й відведення охолоджувальної води; *15* – поршень силового циліндра нижнього затвора; *18* – ущільнення роторів; *19* – бокова стінка камери; *20* – підшипник; *21* – з`єднувальна муфта

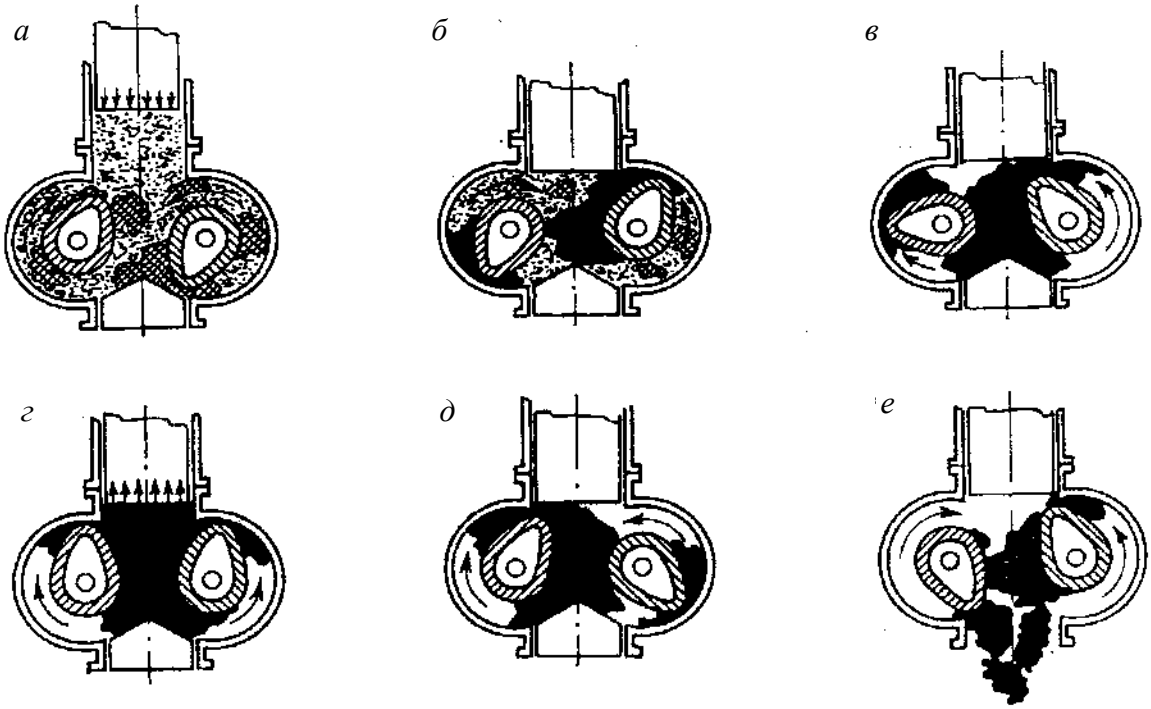


Рис. 4.16. Послідовні стадії (*а–е*) приготування суміші у змішувачі з овальними роторами

На початку процесу, коли температура суміші ще не підвищилася до температури текучості полімеру або каучуку, компоненти перетираються й поступово розігріваються. Розподілення дисперсної фази в полімері або каучуку супроводжується зменшенням об'єму, який займає оброблювана суміш: верхній затвор опускається й займає нижнє положення, замикаючи змішувальну камеру (рис. 4.16,*б*). Потім настає момент, коли утворюється груба суміш, яка займає не весь вільний об'єм камери. Наявність вільного простору в камері сприяє кращому змішуванню компонентів (рис. 4.16, *в–д*).

Унаслідок різних частот обертання роторів суміш безперервно переходить з однієї частини камери (півкамери) в іншу. Осьовий рух суміші регулюється боковими стінками камери (боковинами): зустрічаючись з ними, суміш розвертається й рухається у зворотному напрямку.

Кожний з овальних роторів виконують у вигляді переривчастої спіралі (рис. 4.17), а в будь-якому поперечному перерізі гребінь ротора представляє собою еліпс, що звужується в один бік. Поверхня кожного з роторів утворена двома гвинтоподібними лопатями, одна з яких, більш довга, має кут підйому гвинтової лінії 30°, а інша – 45°. Кут закручування гвинтової поверхні становить 90°. Така складна конфігурація роторів сприяє підвищенню їх змішувального ефекту. Розташування роторів у камері таке, що навпроти довгого гребеня одного ротора знаходиться короткий гребінь іншого. Внаслідок цього оброблювана суміш набуває руху складного характеру з траєкторією, що має вигляд просторової «вісімки».

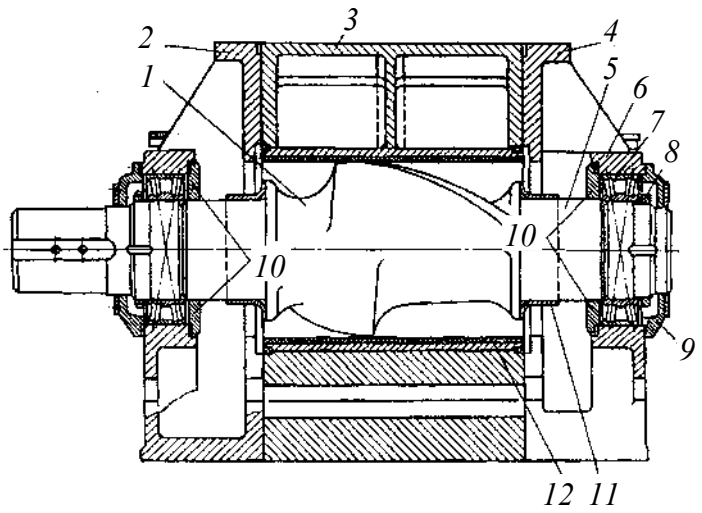


Рис. 4.17. Розташування овального ротора в робочій камері змішувача:
1 – ротор; *2*, *4* – бокові стінки камери; *3* – корпус змішувальної камери; *5* – шийка ротора; *6* – корпус підшипника; *7* – підшипник; *8* – гайка; *9* – кришка підшипника; *10* – ущільнення; *11* – ущільнювальна втулка; *12* – зносостійке внутрішнє покриття камери

Під час змішування оброблюваної суміші збільшується її однорідність і поверхня контакту полімеру або каучуку з інгредієнтами. Збільшення однорідності композиції відбувається передусім завдяки деформаціям зсуву й розтягу. Це досягається шляхом створення в робочій камері обертовими роторами такого характеру руху суміші, при якому лінії її течії безперервно змінюють свій напрямок.

Розглянемо процес деформування оброблюваної суміші в робочій камері змішувача з овальними роторами, схематично наведений на рис. 4.18.

Ротори *2*, обертаючись назустріч один одному з різними частотами у просторі, обмеженому стінками робочої камери *4*, верхнім *1* і нижнім *5* затворами, піддають змішуванню оброблювану суміш. Робочий об’єм камери змішувача умовно можна поділити на чотири характерні зони: серпоподібну область I ефективного змішування, яка утворюється стінкою однієї з півкамер і лобовою поверхнею відповідного ротора, затилкову область II, у яку потрапляє матеріал після проходження ним області III мінімального проміжку між стінкою півкамери і гребенем ротора, а також область IV між роторами, у якій здійснюється перерозподіл оброблюваної композиції між півкамерами (див. рис. 4.18). Найбільша інтенсивність деформування реалізується в об’ємах, обмежених лобовими поверхнями гребеня ротора і стінки камери, які відповідають серпоподібним зонам деформування I. Швидкість зсуву в серпоподібному зазорі змішувача досягає 500 $с^{-1}$, при цьому в мінімальному проміжку між гребенями роторів і стінки камери (зонам деформування III) реалізується максимальна швидкість зсуву.

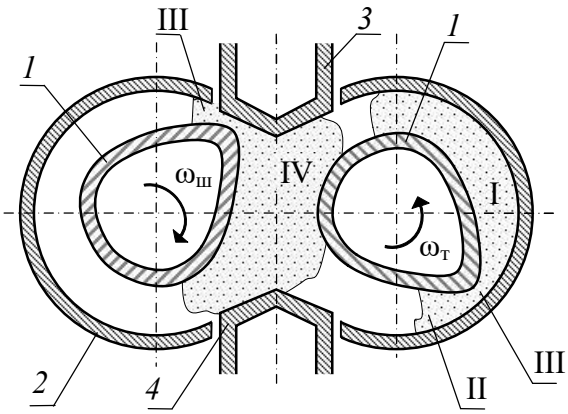


Рис. 4.18. Схема обробки композиції в камері змішувача: *1* – ротори; *2* – робоча камера; *3*, *4* – верхній і нижній затвори; I–IV – характерні області деформування композиції; $\omega_ш$ і $\omega_т$ – кутові швидкості швидкохідного й тихохідного роторів

Робочий об'єм камери змішувача умовно можна поділити на чотири характерних зони: серпоподібну область I ефективного змішування, яка утворюється стінкою однієї з півкамер і лобовою поверхнею відповідного ротора, затилкову область II, у яку потрапляє матеріал після проходження ним області III мінімального проміжку між стінкою півкамери і гребенем ротора, а також область IV між роторами, у якій здійснюється перерозподіл оброблюваної композиції між півкамерами.

За інтенсивного зсуву в суміші відбувається дисипативне виділення теплової енергії. З метою підтримування потрібного теплового режиму процесу з робочої камери за допомогою охолодження відводиться частина зайвої теплоти. Охолодженню піддають ротори, півкамери і кришку нижнього затвора, які мають порожнини для циркуляції охолоджувальної води.

4.5. Фарбування полімерів і матеріалів з їх застосуванням

4.5.1. Загальні відомості про процес фарбування

Більшість полімерів – це прозорі або залежно від ступеня кристалічності матово-білі безбарвні матеріали. У ряді випадків внаслідок особливостей хімічної будови й наявності добавок вони пофарбовані в жовті, червоні, коричневі, чорні тони (поліімиди, епоксидні полімери, феноло-формальдегідні полімери, фуранові смоли) і рідше – у зелені (кремнієорганічні полімери). Проте здатність офарблюватися в різні кольори є однією з найважливіших якостей, що обумовило широке застосування пластмас, особливо в побуті. Це робить фарбування необхідною частиною технології перероблення полімерних матеріалів.

Фарбування – сукупність фізико-хімічних і механічних процесів для одержання забарвлення матеріалу, яке має достатні для практичного використання водо- і світлостійкість, стійкість до тертя та інших експлуатаційних чинників.

Фарбування пластмас може проводитися під час синтезу або гранулювання полімерних матеріалів, під час перероблення полімерів або пластмас введенням у них барвних речовин (0,05–2,00 % (за мас.)), а також безпосереднім фарбуванням поверхні відформованого виробу (цей варіант можна віднести до заключних процесів перероблення полімерних матеріалів і тому його буде розглянуто в п. 6.4).

4.5.2. Барвні речовини

Первісним технологічним завданням під час виготовлення пофарбованих пластмасових виробів є вибір барвної речовини. Крім чисто естетичних міркувань при цьому необхідно враховувати такі вимоги: термостійкість барвників не повинна бути нижче, ніж у фарбованому полімеру; хімічна стійкість барвних речовин має забезпечувати експлуатацію виробів у необхідних умовах: барвні речовини не повинні погіршувати свої характеристики в результаті взаємодії з іншими добавками (отверджувачами, прискорювачами отвердіння тощо); світлостійкість барвних речовин не повинна бути нижчою, ніж у фарбованого полімеру; вони мають добре диспергуватися й рівномірно розподілятися в масі полімеру; вони не повинні мігрувати з маси на поверхню виробу, у тому числі в середовищах органічних і неорганічних розчинників (цей процес може призвести до необоротної зміни або ослаблення фарбування – вицвітання, а також до забруднення поверхонь, що контактують з такими матеріалами як під час експлуатації, так і під час перероблення); барвні речовини мають бути нетоксичними й за можливості легкодоступними.

Барвна речовина – це порошкоподібна органічна або неорганічна барвна речовина, нерозчинна або малорозчинна у воді та розчинниках, яку застосовують для фарбування полімерних матеріалів.

Барвні речовини поділяють на барвники й пігменти.

Барвники – це барвні речовини, розчинні в полімерах.

Зазвичай це азо- та антрахінонові сполуки різних кольорів. До цієї групи також належить такий чорний барвник як нігрозин. Внаслідок гарної сумісності барвників з полімерами пофарбовані ними пластмасові вироби зберігають прозорість, мають чудовий зовнішній вигляд, блискучу поверхню, рівномірне інтенсивне фарбування. Проте міграційна здатність їх значна, вони нестійкі до дії органічних розчинників. Хоча розроблені нові види барвників зі зниженою міграційною здатністю, частка їх в загальному обсязі застосовуваних у переробці пластмас барвних речовин становить лише кілька відсотків.

Пігменти – це барвні речовини, нерозчинні в полімерах.

Пігменти, які поділяють на неорганічні та органічні, мають мінімальну міграційну здатність.

Неорганічні пігменти відомі з найдавніших часів. Зазвичай це різні природні й синтетичні оксиди й солі металів. У цю групу входять найбільш термо-, світло- і хімічностійкі барвні речовини. Однак під час використання не-

органічних пігментів потрібні значні зусилля для їхнього розподілу в полімері. У загальному обсязі застосовуваних для виробництві пластмас барвних речовин частка цих пігментів становить близько 80 % (табл. 4.4).

Таблиця 4.4. Склад і колір найпоширеніших неорганічних пігментів

Тип сполуки	Колір						
	жовтий	червоний	синій	зелений	фіолетовий	білий	чорний
Оксиди	NiO	Fe_2O_3	CoO	Cr_2O_3 CoO		TiO_2, ZnO BaO, ZnS	технічний вуглець
Сульфіди	CdS						
Селеніди		CdSe					
Хромати	$PbCrO_4$	$PbCrO_4$		$PbCrO_4$			
Фосфати					$Co(PO_4)_2$		

Як чорний пігмент використовують високодисперсні сорти канальної й газової саж. Для надання пластмасовим виробам металічного блиску застосовують алюмінієву й бронзову пудри.

До органічних пігментів належать нерозчинні в полімерах органічні речовини, переважно синтетичні, зі складною хімічною структурою: фталоціанінові, азо-, поліциклічні, діоксазинові пігменти, а також лаки, одержувані осадженням барвних речовин з їхніх водяних розчинів. Ці барвні речовини краще диспергуються в полімерах, проте вони менш термостабільні, ніж неорганічні пігменти, а їх міграційна здатність вище. У загальному обсязі застосовуваних для фарбування пластмас барвних речовин частка органічних пігментів становить близько 20 % (табл. 4.5).

До цієї групи також належать флуоресцентні пігменти (жовті, жовтогарячі, зелені).

Таблиця 4.5. Склад і колір найпоширеніших органічних пігментів

Тип сполуки	Колір				
	жовтий	червоний	синій	зелений	фіолетовий
Азопінменти	+	+			
Фталоціанінові			+	+	
Поліциклічні	+	+	+		+
Лаки	+	+			

Для правильного вибору технології фарбування необхідна оцінка якості розподілу барвної речовини. Неякісне фарбування виражається або в наявності агрегатів частинок пігменту, або в різнотонності фарбування виробу. Відповідно до цього на практиці в основу визначення якості фарбування покладено три методи:

– підрахунок видимих неозброєним оком плям і смуг (великих агрегатів частинок пігменту) у плівках або тонких зрізах, при цьому видимі оком частинки за розміром не перевищують декількох десятих часток міліметра;

– підрахунок дрібних плям, що не розрізняються оком, за 100-кратного збільшення;

– визначення інтенсивності фарбування, тональних відхилень, різниці тону на ділянках поверхні виробу, проведене по затверджених еталонах.

Треба враховувати, що причинами появи зазначених дефектів крім поганого розподілу барвної речовини можуть бути наявність включень різного роду, різнотовщинність виробу (наприклад, плівки), перегріви формувальних елементів оснащення тощо.

Барвні речовини реалізуються у вигляді різних форм, до яких належать:

– неопрацьовані пігменти й барвники, які використовують, коли вимоги до якості фарбування невеликі (наприклад, у товстостінних виробах з матовою поверхнею);

– пігменти, модифіковані поверхневоактивними речовинами (ПАР), іноді у вигляді паст, дисперсійною фазою яких є пластифікатори полімерів, при цьому наявність ПАР поліпшує змочування поверхні частинок пігменту розплавом полімеру й сприяє руйнуванню агрегатів;

– концентрати або маточні суміші, що містять барвних речовин 10–15 % (за мас.), представляють собою концентровані дисперсії останніх у фарбованому полімері, використовують за підвищених вимог до якості фарбування (цього домагаються інтенсивним перемішуванням маточної суміші); збільшення кількості пігменту в концентраті обмежується підвищенням в'язкості його розплаву;

– суперконцентрати, що містять 20–85 % (за мас.) барвних речовин і представляють собою суміші барвних речовин з низькомолекулярними речовинами, наприклад парафінами, низькомолекулярним ПЕ, полімерними восками, які забезпечують їм низьку в'язкість у розплавах і, як наслідок, високу якість фарбування.

Перевагою концентратів і суперконцентратів є простота їх введення в суміші, технологічність, легкість переходу на інші кольори.

Для надання кольору поверхні виробу використовують різні лакофарбові композиції – дисперсії барвників у плівкоутворювальних розчинах полімерів.

4.5.3. Способи фарбування

Незважаючи на те, що фарбування виробу визначається кольором тонкого, завтовшки в частки міліметра, шару, найпоширенішими способами фарбування полімерів є способи, пов'язані із уведенням барвних речовин у масу полімеру. Більша витрата барвника в цьому випадку компенсується значно надійнішим і стійкішим фарбуванням. Крім того, об'ємне фарбування (фарбування в масі) потребує значно меншої кількості додаткових технологічних операцій, ніж поверхневе.

Отже, фарбування в масі – це введення барвної речовини (далі – барвник) у розчин або розплав полімеру на будь-якій стадії його готування або формування.

Застосовують такі способи введення барвників у полімерний матеріал:

– фарбування в процесі синтезу полімеру;

– сухе фарбування;

– фарбування в розплаві;

– фарбування виробу в розчині барвника крізь поверхню виробу.

Для здійснення цих способів використовують обладнання, застосовуване під час перероблення наповнених полімерних матеріалів.

Фарбування полімерів у процесі синтезу. Цей спосіб використовують для фарбування таких полімерів як ПММА, ПС, ПА, ПЕТФ – зазвичай для виготовлення з них волокон. Частковим випадком є фарбування термореактивних смол.

Цим високопродуктивним способом одержують як власно пофарбовані полімери, так і концентрати барвників. Типова технологічна схема такого процесу містить приготування пігментного препарату (суміші барвника, стабілізатора, загусників з мономером), змішування пігменту з основною масою мономера, полімеризацію (поліконденсацію) суміші. Барвник можна вводити в суміш до початку полімеризації (поліконденсації) одночасно з каталізатором або на стадії полімеризації (поліконденсації). У першому випадку створюються більш сприятливі умови для якісного фарбування, у другому полегшується перехід від одного кольору до іншого.

Сухе фарбування. Під час сухого фарбування гранули полімеру опудрюються порошками барвника. Сухе фарбування не має самостійного значення, а є проміжною (підготовчою) стадією виготовлення пофарбованих пластмас і використовується з метою підвищення рівномірності розподілу барвника в масі полімеру. Сухе змішування проводять у різних змішувачах інерційного типу, а також у тихохідних або швидкісних лопатевих змішувачах. При цьому пігменти рекомендується піддавати попередньому подрібненню. У разі збільшення концентрації барвників у суміші, з метою запобігання розшарування різних за дисперсністю гранул полімеру й частинок пігментів, застосовуються змочувачі (наприклад, вазелінове масло, поліетиленовий віск та інші речовини), що закріплюють порошки на поверхні гранул. Кількість змочувачів має бути мінімальним через можливість злипання гранул і погіршення умов живлення переробного обладнання та транспортувальної здатності черв'ячних машин.

Фарбування в розплаві. У цьому разі диспергування й розподілення барвників проводиться в розплаві полімеру під дією зсувних напружень і деформацій у переробному обладнанні. Цей спосіб є одним з найбільш важливих у технології перероблення пластмас.

Основна частина процесу виробництва пофарбованих пластмасових виробів включає початкове дозування компонентів. Для цього найчастіше використовують об'ємні дозатори з високою точністю дозування сипучих речовин (дискові, шнекові, вібраційні). Потім компоненти надходять у змішувач для сухого фарбування. Опудрені гранули направляються в спеціальний змішувач

для змішування компонентів у розплаві: вальці, роторні змішувачі закритого типу, одно- і двочерв'ячні екструдери. На цій стадії зазвичай одержують концентрати барвників, що дає змогу запобігти дії небажаного термомеханічного впливу на основну масу полімеру. З пристрою для грануляції концентрат барвника дозатором подається в змішувач для сухого перемішування, де він розбавляється основним полімером і направляється в екструдер-гранулятор, що забезпечує перемішування розплавів у більш м'яких умовах, ніж спеціальні змішувачі. Отриманий у такий спосіб пофарбований компаунд знову гранулюється й надходить на переробне обладнання (екструзійне, литтєве або інше), де й переробляється у вироби.

У деяких технологічних лініях передбачається живлення екструдера-гранулятора розплавом пігментного концентрату безпосередньо зі спеціального змішувача. Для цього використовують каскадні екструдери.

Використання зазначеної технологічної схеми потребує великої кількості одиниць складного обладнання й рентабельне лише за великих обсягів виробництва. Найбільш рентабельним є використання спеціального змішувального обладнання для виробництва суперконцентратів барвників за скороченою схемою.

Частіше для виробництва пофарбованих виробів із пластмас використовують більш дешеві лінії на основі спрощених схем, що виключають зокрема використання екструдера-гранулятора.

Фарбування виробу крізь поверхню. Цей спосіб фарбування використовують для виробництва волокон з полімерів. У цьому разі волокна забарвлюються під час проходження ванни, заповненої розчинником, що частково розчиняє полімер та утримує барвник. За час перебування волокна у ванні молекули барвника дифундують в об'єм волокна, забарвлюються його.

5. ФОРМОУТВОРЮВАЛЬНІ ПРОЦЕСИ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

5.1. Вальцювання і каландрування

5.1.1. Загальні відомості

Процеси вальцювання й каландрування реалізують на валкових машинах, які є базовими в багатьох технологічних лініях з перероблення полімерів, пластичних мас і гумових сумішей. Їхніми основними робочими органами є валки зазвичай однакового діаметра. Валки обігріваються (здебільшого під час перероблення пластмас) або охолоджуються (зазвичай під час перероблення гумових сумішей) та обертаються назустріч один одному з однаковими або різними коловими швидкостями (відношення швидкості швидкохідного валка до швидкості тихохідного валка називають фракцією, а величину, обернену фракції – коефіцієнтом фрикції). Геометричні розміри машини, температура поверхонь валків, величина проміжку між валками і швидкість їх обертання залежать від технологічного регламенту процесу перероблення й потрібної продуктивності.

До типових валкових машин для перероблення полімерних матеріалів належать вальці й каландри. На підготовчих операціях для змішування, підігрівання і пластикації матеріалу застосовують вальці, а для остаточного формування листових, рулонних і плівкових матеріалів – каландри. Крім того, існують валкові машини спеціального призначення, до яких належать тиснильні та гладильні каландри, розмелювальні і дробильні вальці, машини з плавильними валками для нанесення покриттів (каширувальні машини), валкові екструдери та ін. На валкових машинах реалізують такі операції як листування, тиснення, обкладання, промазування, дублювання і профілювання[*] (рис. 5.1–5.3).

---

[*] *Листування* (гумової [маточної] суміші) – додаткове оброблення гумової [маточної] суміші на вальцях після змішування в гумозмішувачі для одержання її у вигляді листів, часто поєднуваного з уведенням до маточної суміші вулканізувального агенту в разі двостадійного процесу її виготовлення (ДСТУ 3642); також процес одержання одношарового листового, рулонного або плівкового термопластичного матеріалу (гумової суміші) на каландрі.

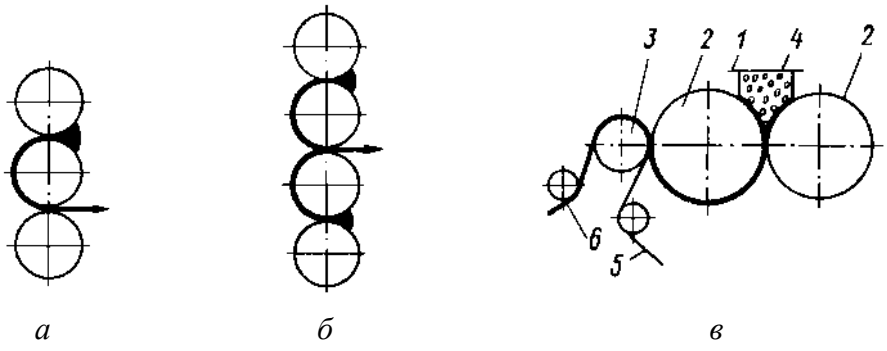
Тиснення – техніка художнього оброблення листового, рулонного та плівкового матеріалу для одержання на його поверхні рельєфних зображень витискуванням.

Обкладення тканини – накладення з певним тиском шару гумової суміші на тканину під час проходження її крізь проміжок між валками каландра, що обертаються з однаковими швидкостями.

Промазування тканини – втирання гумової суміші в тканину на каландрі, валки якого обертаються з різними швидкостями.

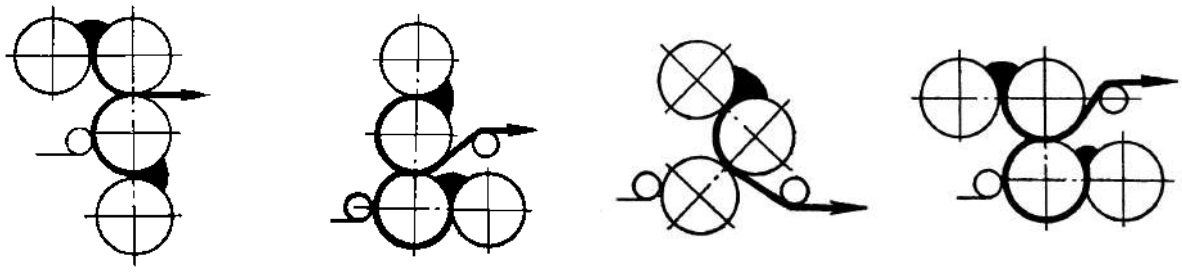
Дублювання – одержання каландрованих листів великої товщини здвоюванням або багатошарових заготовок, які складаються із шарів прогумованої тканини або гумової суміші і тканини, які чергуються між собою.

Каширування – процес нанесення плівки термопласту на паперову або тканинну основу.



а *б* *в*

Рис. 5.1. Схема листування на тривалковому вертикальному каландрі (*а*), дублювання на чотиривалковому вертикальному каландрі (*б*) і каширування (*в*): *1* – бункер; *2* – плавильні валки; *3* – притискний гумований валок; *4* – гранульований термопласт; *5* – армувальна основа; *6* – готовий виріб



а *б* *в* *г*

Рис. 5.2. Схема двобічного (*а, б*) обкладення, а також однобічного (*в*) і двобічного (*г*) промазування тканин

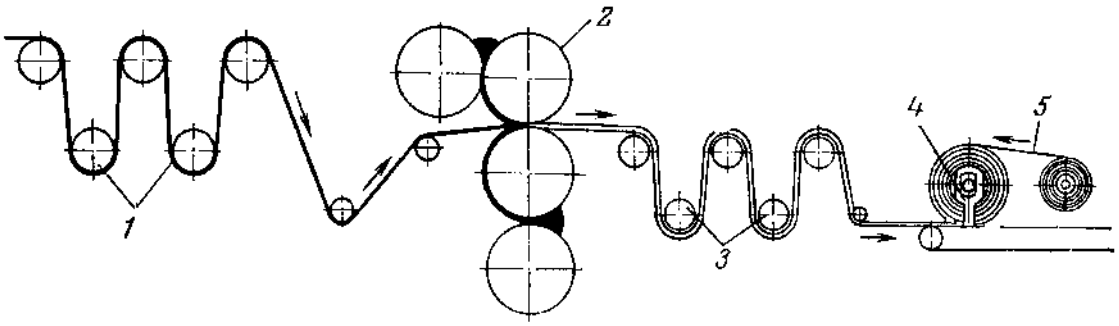


Рис. 5.3. Схема лінії для двобічного обкладення тканин: *1* – сушильні барабани; *2* – каландр; *3* – охолоджувальний пристрій; *4* – закатний пристрій; *5* – прокладка, що надходить з розкатного пристрою

Перевагами валкових машин є велика продуктивність на одиницю капіталовкладень і висока якість кінцевого продукту; простота здійснення контролю якості виробів; вільний доступ до робочих органів машини; незначні витрати часу на зміну товщини одержуваних виробів без заміни обладнання для калібрування (регулюванням величини міжвалкового проміжку).

Профілювання – неперервне формування довгомірних заготовок заданого поперечного перерізу під час пропускання суміші крізь проміжок між обертовими валками.

Висока якість виробів, одержуваних на валкових машинах, зокрема методом каландрування, є результатом того, що перероблення композиції на каландрі здійснюється у відкритому просторі (волога й газоподібні продукти розкладання можуть вільно видалятися) за відносно низьких температур, причому час впливу робочих органів (зокрема в одному або декількох міжвалкових проміжках) на полімер достатньо малий.

Застосування каландрів найбільш ефективно для виготовлення плівкових матеріалів середньої товщини (0,05–0,80 мм), а також рулонних і листових матеріалів з великою кількістю наповнювача (наприклад, лінолеуму).

Каландри й вальці для перероблення пластмас і гумових сумішей мають ряд типових вузлів і обладнань, що характеризують цей клас обладнання: валки, валкові підшипники та їхні корпуси, механізми регулювання міжвалкового проміжку й компенсації прогину валків (тільки для каландрів), системи терморегулювання валків, системи змащування, обмежувальні стріли, ножі для обрізання крайок, аварійні й запобіжні пристрої, станини, фундаментні плити, привід і т.д.

Робочу поверхню валків каландрів виконують гладкою або з рисунком для тиснення на одному з валків останнього (калібрувального) проміжку, а вальців – гладкою або рифленою для дроблення або рафінування.

5.1.2. Вальцювання. Конструктивні особливості вальців

До середини XX століття одним з найбільш поширеніших методів одержання плівкових, рулонних і листових матеріалів був метод вальцювання.

Вальцюванням називається процес багаторазового продавлювання формувальної суміші крізь проміжок між двома паралельними зустрічно обертовими валками, що приводить до її розігрівання, перемішування і гомогенізації (рис. 5.4).

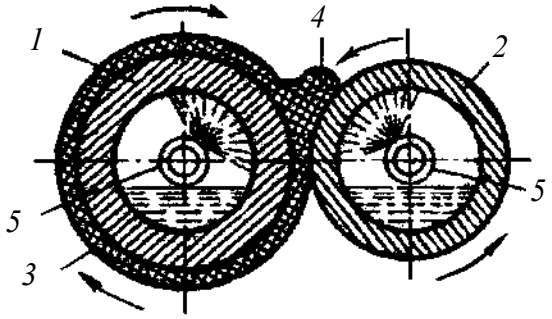


Рис. 5.4. Схема вальцювання гумової суміш:
1, *2* – передній і задній валки; *3* – оброблюваний матеріал; *4* – обертовий запас оброблюваного матеріалу; *5* – охолоджувальна вода

Внаслідок тертя та адгезії до поверхні валка матеріал, що завантажується, затягується в міжвалковий проміжок і багаторазово проходить крізь

нього. У проміжку між обертовими валками ТпМ піддається інтенсивним зсувним деформаціям і тиску з боку валків. Вальцьований матеріал змінює свою температуру як внаслідок контакту з валками, що обігріваються (у разі перероблення пластичних мас) або охолоджуються (у разі перероблення гумових сумішей), так і внаслідок енергії дисипації. У результаті значних механічних зусиль матеріал у міжвалковому проміжку інтенсивно деформується (стиск у комбінації із зсувом), розм'якшується, перемішується й гомогенізується. Під час вальцювання відбувається пластикація матеріалу, інтенсивність якої зростає зі збільшенням температури валків і тривалості вальцювання.

Найбільшого поширення процес вальцювання набув для змішування різних інгредієнтів з полімерами, сполучення полімеру із пластифікатором, для одержання рулонних матеріалів, а також листів (зазвичай з наступним каландруванням). Разом із цим вальцювання може застосовуватися для розігріву й розм'якшення готового полімеру.

Введення в міжвалковий проміжок полімеру або каучуку й різних твердих і рідких інгредієнтів дає можливість одержувати якісну суміш, яка в результаті регулювання температур валків та їх відносних швидкостей пристає до одного з валків.

Крім змішування на вальцях можуть здійснюватися процеси попереднього формування листової заготовки, а також дроблення, подрібнення й рафінування відходів.

Вальцювання може проводитися по-різному залежно від місця цього процесу й призначення в технологічному процесі, а також властивостей перероблюваного матеріалу. Зокрема процес вальцювання може бути як періодичним (циклічним), так і безперервним.

Процес періодичного вальцювання починається із завантаження полімеру або попередньо приготовленої композиції. Якщо матеріал надходить на вальці підігрітим, то все завантаження (зазвичай до 40–50 кг) може бути подано відразу, у той час як холодний матеріал завантажують поступово, протягом декількох хвилин. Для полегшення вальцювання перед завантаженням холодного матеріалу зазвичай подають «запал» – порцію гарячої вальцьованої маси (з попередньої операції). Після завантаження матеріал рівномірно розподіляють по всій довжині валків, при цьому частина матеріалу, що просипалася крізь міжвалковий проміжок повертають на вальці. Вальцювання ведуть здебільшого за умови мінімально допустимої величини міжвалкового проміжку, у результаті чого в ньому утворюється деякий наплив («запас») матеріалу. У процесі вальцювання матеріал нагромаджується на передньому, більш гарячому й тихохідному валку, покриваючи його суцільним шаром, а задній валок за правильного режиму вальцювання залишається чистим. Після плавлення основної маси шар матеріалу кілька раз підрізають мідним ножем (для запобігання пошкодження робочої поверхні валка), згортають у рулон і повертають

у робочу зону для поліпшення перемішування. Якщо процес вальцювання ведуть з метою змішування декількох інгредієнтів, то їх вводять поступово, у певній послідовності, після плавлення основної маси матеріалу.

Процес періодичного вальцювання закінчують після досягнення масою однорідності за консистенцією й кольором, а також зникнення включень непровальцьованого матеріалу. Готовий матеріал можна використовувати в наступних технологічних операціях для одержання різноманітних виробів.

Під час вальцьово-каландрового методу одержання плівок (за умови періодичного вальцювання) матеріал з рулону («ляльки») після вальцювання подають у міжвалковий проміжок каландра. Продуктивність каландра – машини безперервної дії – значно перевершує продуктивність вальців, тому для живлення каландра зазвичай використовують декілька вальців (вальців різного або одного призначення, робочі цикли яких зсунуто в часі). Перша група вальців (змішувальні вальці) служить для розігрівання й пластикації матеріалу; їхню продуктивність відносно невелика через велику тривалість вальцювання, тому на цій стадії працюють паралельно дві-три машини. Друга же група вальців (підігрівальні або змішувально-підігрівальні вальці) служить для остаточного гомогенізування матеріалу та одержання «ляльки»; тривалість вальцювання на цих машинах у 2–3 рази менше, і від цих машин безпосередньо живлять каландр.

У разі одержання на вальцях листів готову масу після вальцювання направляють на безфрикційні листувальні вальці, з яких після встановлення потрібного міжвалкового проміжку за допомогою широкого ножа, що підрізає матеріал по всій довжині, знімають лист. Матеріал після вальцювання можна використовувати також для живлення екструдерів та іншого полімер- і гумопереробного обладнання.

Цикл перемішування на вальцях періодичної дії залежить від реологічних і теплофізичних характеристик перероблюваного ТпМ і закінчується за умови досягнення певного ступеня гомогенності композиції. На вальцях же безперервної дії час перебування ТпМ на валках залежить від відстані між місцем завантаження матеріалу й місцем відбору його на наступну стадію перероблення.

Залежно від призначення вальців швидкості валків, що утворюють запроміжок, можуть бути однакові або різні. Як уже було зазначено, відношення швидкості валка, який обертається швидше, до швидкості більш повільного валка називають фрикцією (величину, обернену фрикції, називають коефіцієнтом фрикції). Фрикція може коливатися від 1,0 для листувальних вальців до 2,5...4,0 для дробильних та рафінувальних вальців.

У високопродуктивних технологічних лініях із застосуванням каландрів оброблення ТпМ на вальцях періодичної дії зазвичай заміняють безперервним процесом, за якого завантаження суміші на вальці здійснюють з одного торця бочки валка, а відбір – з іншого. У деяких випадках залежно від технологічної

схеми перероблення ТпМ завантаження вихідної суміші на вальці здійснюють з обох торців валка, а відбір – посередині, або завантаження – у центрі валка, а відбір – з обох його торців (рис. 5.5). Знімання готової полімерної композиції у вигляді неперервної стрічки, підрізування якої проводиться спеціальними ножами, здійснюють найчастіше з тихохідного валка з боку механізму регулювання величини міжвалкового проміжку. Після виходу з міжвалкового проміжку на ділянці завантаження матеріал покриває передній валок і знову вертається в міжвалковий проміжок, рівномірно розтікаючись по один або обидва боки завантажувальної ділянки (залежно від схеми завантаження вальців). На кожному оберті матеріал поступово просувається по спіралі до місця знімання його з вальців на похилий транспортер.

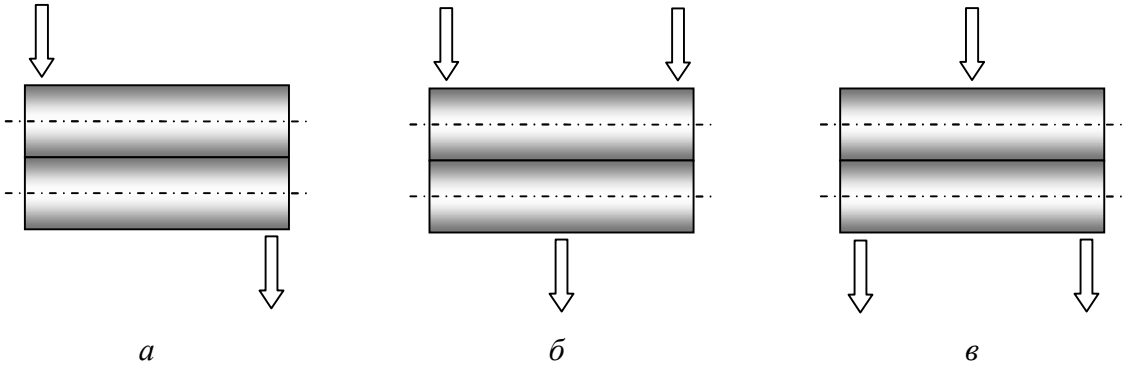


Рис. 5.5. Схеми завантаження-розвантаження вальців безперервної дії

Таким чином, під час безперервного вальцювання ТпМ послідовно проходить через ділянки міжвалкового проміжку, що чергуються із зонами контакту ТпМ з нагрітим до певної температури валком з одного боку і з навколишнім середовищем з іншого. При цьому температура матеріалу поступово збільшується, що приводить до зменшення споживаної потужності по довжині валків. З метою інтенсифікації змішування вальці споряджають різноманітними пристроями, наприклад підрізними, перемішувальними, клиновими.

Ступінь деформації ТпМ у проміжку можна змінювати регулюванням міжвалкового проміжку (ручним або електромеханічним способом) чи колових швидкостей валків. Найважливішою перевагою вальців є можливість одержання різних градієнтів швидкостей і напружень зсуву внаслідок регулювання міжвалкового проміжку. При цьому вплив валків на ТпМ полягає у втягуванні його в проміжок, стисканні, інтенсивному зсуві та проштовхуванні суміші до виходу з міжвалкового проміжку.

Поблизу поверхні валка матеріал рухається майже паралельно їй, а поверхня валка є граничною лінією струму. На вході в проміжок спостерігається утворення області циркуляції матеріалу із замкненими або такими, що періодично руйнуються, лініями струму, яка називається обертовим запасом, вільна поверхня якого має форму, близьку до циліндричної, а на її поверхні спостерігаються викиди, розриви й відшарування окремих ділянок ТпМ.

На вході в міжвалковий проміжок через наявність обертового запасу виникає протитечія. Після проходження мінімального міжвалкового проміжку релаксаційні властивості ТпМ й надлишок тиску в міжвалковому проміжку змушують матеріал переміщатися в напрямку зменшення тиску зі швидкістю, що перевищує лінійну швидкість поверхні валків. Ця зона називається зоною випередження. Після виходу з міжвалкового проміжку матеріал або знімається у вигляді стрічки з валка й надходить на наступну стадію перероблення, або разом з валком робить наступний оберт і повторно потрапляє в проміжок.

На рис. 5.6 наведено схему вальців для перероблення гумових сумішей, які відрізняються від вальців для перероблення пластмас передусім груповим приводом валків, за якого крутний момент від приводного електродвигуна через редуктор і пару приводних шестерень передається на задній валок, а від нього за допомогою пари фрикційних шестерень – на передній валок, який обертається повільніше за задній.

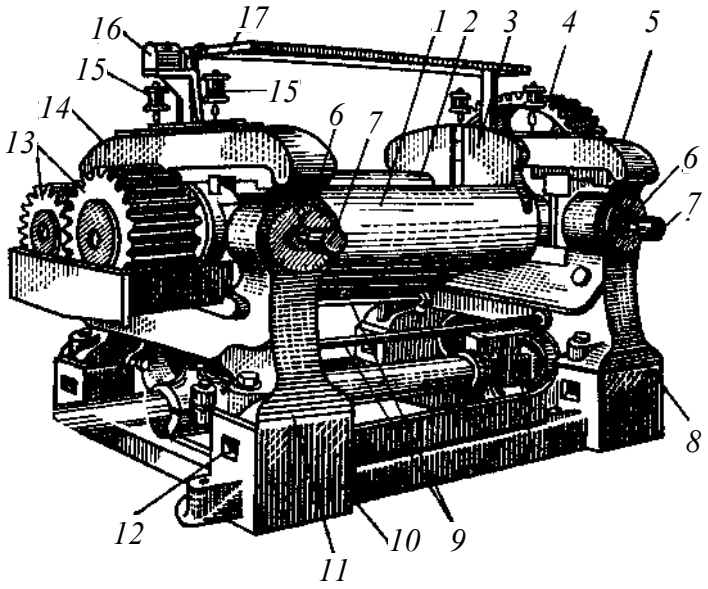


Рис. 5.6. Схеми вальців для перероблення гумових сумішей: *1*, *2* – передній і задній валки; *3* – обмежувальна стріла; *4* – привідна шестірня; *5*, *14* – траверси; *6* – ділильні диски; *7* – регулювальні гвинти; *8*, *11* – елементи станини; *9* – тяги; *10* – фундаментна плита; *12* – монтажне вікно; *13* – фрикційні шестерні; *15* – маслянки; *16* – аварійний вимикач; *17* – аварійна штанга

Співвідношення швидкостей і температур валків, що утворюють проміжок, значно впливає на характер і картину розподілу швидкісних і температурних полів. За умови симетричного процесу відносні швидкості руху частинок ТпМ у будь-якому перерізі проміжку мало відрізняються один від одного, зсувна деформація незначна, отже, і перемішувальний ефект цього процесу вкрай малий. За умови же несиметричного процесу деформація зсуву і перемішувальний ефект істотно зростають.

5.1.3. Каландрування. Конструктивні особливості каландрів

Каландрування – це неперервний технологічний процес формування виробів за допомогою системи паралельних зустрічно обертових валків продавлюванням вихідних матеріалів крізь проміжок між валками.

У результаті каландрування отримують плівкову, рулонну або листову нескінченну заготовку (виріб), товщину й ширину якої (якого) можна регулювати. За умови додаткової подачі в один із проміжків підкладки (рос. «подложки») здійснюється дублювання (за рівності швидкостей валків, що утворюють проміжок) або втирання й промазка (за різних швидкостей валків).

Каландри призначені для остаточного формування виробу з ТпМ, що пройшов стадію попереднього змішування і пластикації, і майже не використовуються як самостійні машини. Зазвичай вони входять до складу ліній для одержання рулонних матеріалів. Вибір каландра для комплектування ліній залежить від типу одержуваної продукції й призначення каландра. Каландри класифікують за різними ознаками, основними з яких є кількість валків і схема їх розташування, тип приводу та метод компенсації прогину валків.

На рис. 5.7 наведено схему чотиривалкового Z-подібного каландра для перероблення пластмас, що характеризується наявністю індивідуальних приводів валків, які забезпечують безступінчасте регулювання фрикції в кожному з трьох міжвалкових проміжків.

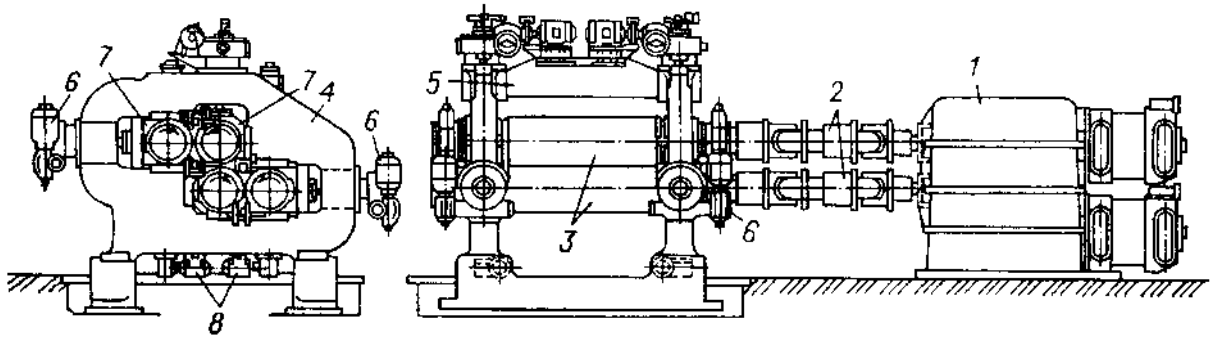


Рис. 5.7. Схеми чотиривалкового Z-подібного каландра: *1* – блок-редуктор; *2* – універсальний шпиндель; *3* – валок; *4* – станина; *5* – поперечна траверса; *6* – механізм регулювання міжвалкового проміжку; *7* – валкові підшипники; *8* – механізм перекошування валків

У найбільш поширених багатовалкових каландрах (три і більше валків) матеріал надходить на переробку в завантажувальний міжвалковий проміжок між першим і другим валками, а потім проходить крізь декілька проміжків, величини яких послідовно зменшуються (оскільки швидкість валків у напрямку каландрування зазвичай збільшується). Процеси, що відбуваються під час переходу каландрованого матеріалу з одного валка на інший, обумовлені спільною дією різниці температур (температура валків у напрямку каландрування зазвичай збільшується, оскільки адгезія розплаву полімеру більша до більш

гарячої поверхні) і колових швидкостей послідовно розташованих валків, а також відмінністю в шорсткості їхніх робочих поверхонь.

Під дією дисипативного виділення енергії в проміжку і внаслідок теплообміну з поверхнями валків, що утворюють проміжок, матеріал нагрівається. На інтенсивність дисипації впливають параметри процесу каландрування, реологічні й теплофізичні властивості перероблюваного ТпМ. Температура робочих поверхонь валків залежить від параметрів теплоносія в кожному з них. Аналогічний процес відбувається й у наступних проміжках. Під час руху ТпМ на валку від одного проміжку до наступного, а також перед зніманням виробу з останнього валка каландра температура ТпМ змінюється внаслідок теплообміну з навколишнім середовищем і з поверхнями валків.

У промисловості пластичних мас каландрування застосовують для одержання плівок із ПВХ і його співполімерів, поліетилену, ефірів целюлози, а також для дублювання полімерних плівок різними матеріалами. У процесі каландрування матеріалу під дією великих зсувних напружень виникає значна орієнтація макромолекул полімеру вздовж напрямку відбору продукту («каландровий ефект»). У результаті зазначеного ефекту виріб, одержаний методом каландрування, є анізотропним, тому міцність і розривне подовження продукту залежать від напрямку, у якому вирізано зразок для випробувань. Міцність зразків, вирізаних уздовж полотна, виявляється більшою, а відносне подовження під час розриву – меншим, ніж у зразків, вирізаних у поперечному напрямку. Матеріал під час каландрування перебуває у в'язкотекучому стані, однак релаксація напружень встигає відбутися повністю, у результаті чого лист або плівка мають різну усадку в поздовжньому й поперечному напрямках.

Зміна температури ТпМ під час каландрування впливає на енергосилові параметри процесу перероблення та якість виробу. Високі швидкості формування ТпМ спричинюють локальне підвищення температури внаслідок дисипації механічної енергії, що може призвести до термодеструкції матеріалу. Неправильний вибір параметрів теплоносія може стати причиною перегріву робочої поверхні валка й поверхневої термодеструкції ТпМ, а зниження температури валка – підвищення в'язкості ТпМ і збільшення споживаної потужності приводу.

Аналіз процесу каландрування показує, що робоча поверхня валка на холостому ходу машини нагрівається до певної температури й підтримується на цьому рівні системою теплозабезпечення. Інтенсивність нагрівання валка під час виходу каландра на режим або в процесі роботи залежить від конструкції валка, його розмірів і параметрів теплоносія. Під час контакту з матеріалом у міжвалковому проміжку робоча поверхня валка нагрівається внаслідок дисипативного виділення енергії. Після виходу з проміжку поверхня валка, покрита матеріалом, починає охолоджуватися. Інтенсивність охолодження вільної поверхні валка після сходу з неї матеріалу зростає. Під час усталеного процесу перероблення зростання температури поверхні валка в міжвалковому проміжку сумірна з величи-

ною зниження температури в результаті охолодженні поза проміжком. Залежно від інтенсивності дисипації енергії в проміжку й параметрів процесу системи теплозабезпечення кожного окремого валка каландра можуть працювати як у режимі нагрівання, так і в режимі охолодження.

На рис. 5.8 наведено схеми руху формованого виробу по валках каландра під час листування, а на рис. 5.9 – під час таких технологічних процесів:

– 1–11 – двостороннього промазування та/або обкладення текстильної чи металевої основи;

– 12–27, 58 – одностороннього промазування або обкладення текстильної чи металевої основи в міжвалковому проміжку;

– 28–36, 55–57 – одностороннього промазування або обкладення текстилем чи металевою основою за допомогою притискного ролика;

– 37–50 – дублювання полімерних (гумових) полотнищ;

– 51–54 – сендвіч-процесу.

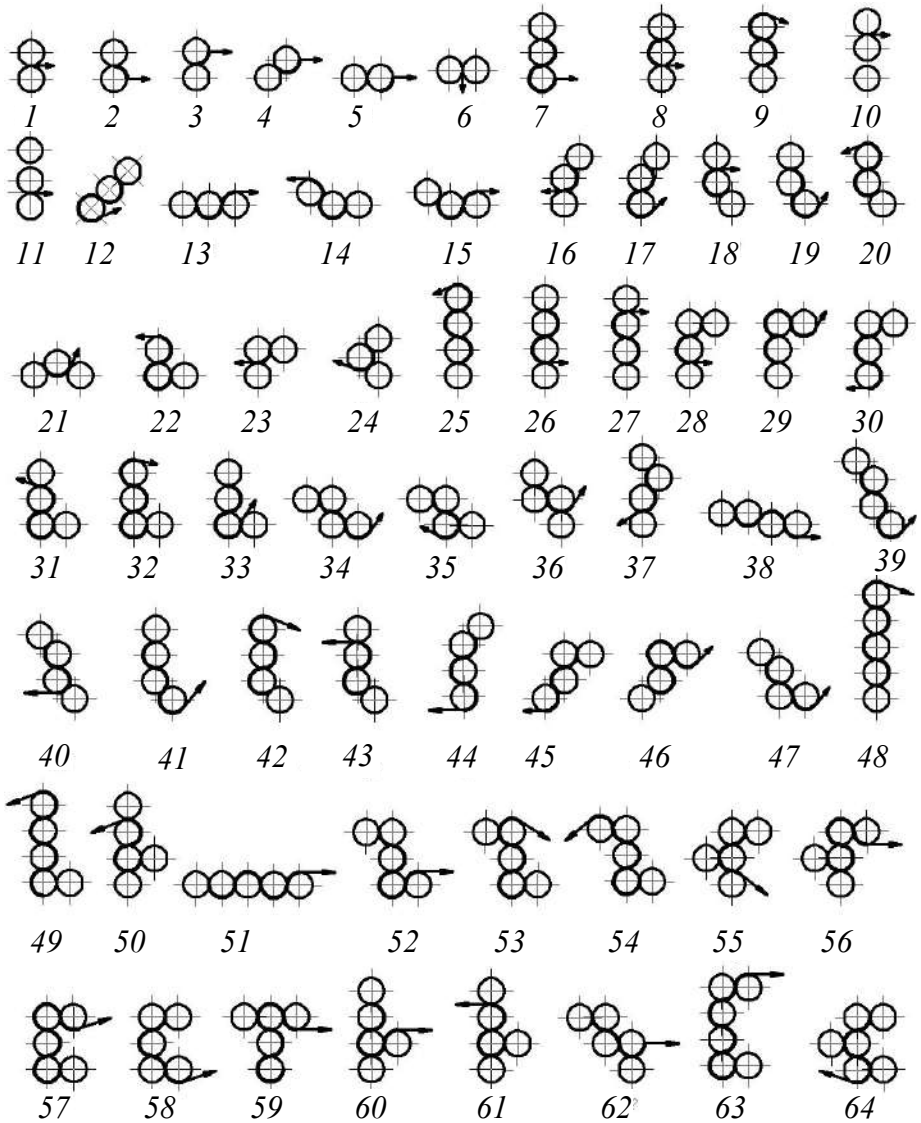


Рис. 5.8. Схеми руху формованого виробу по валках каландрів під час листування

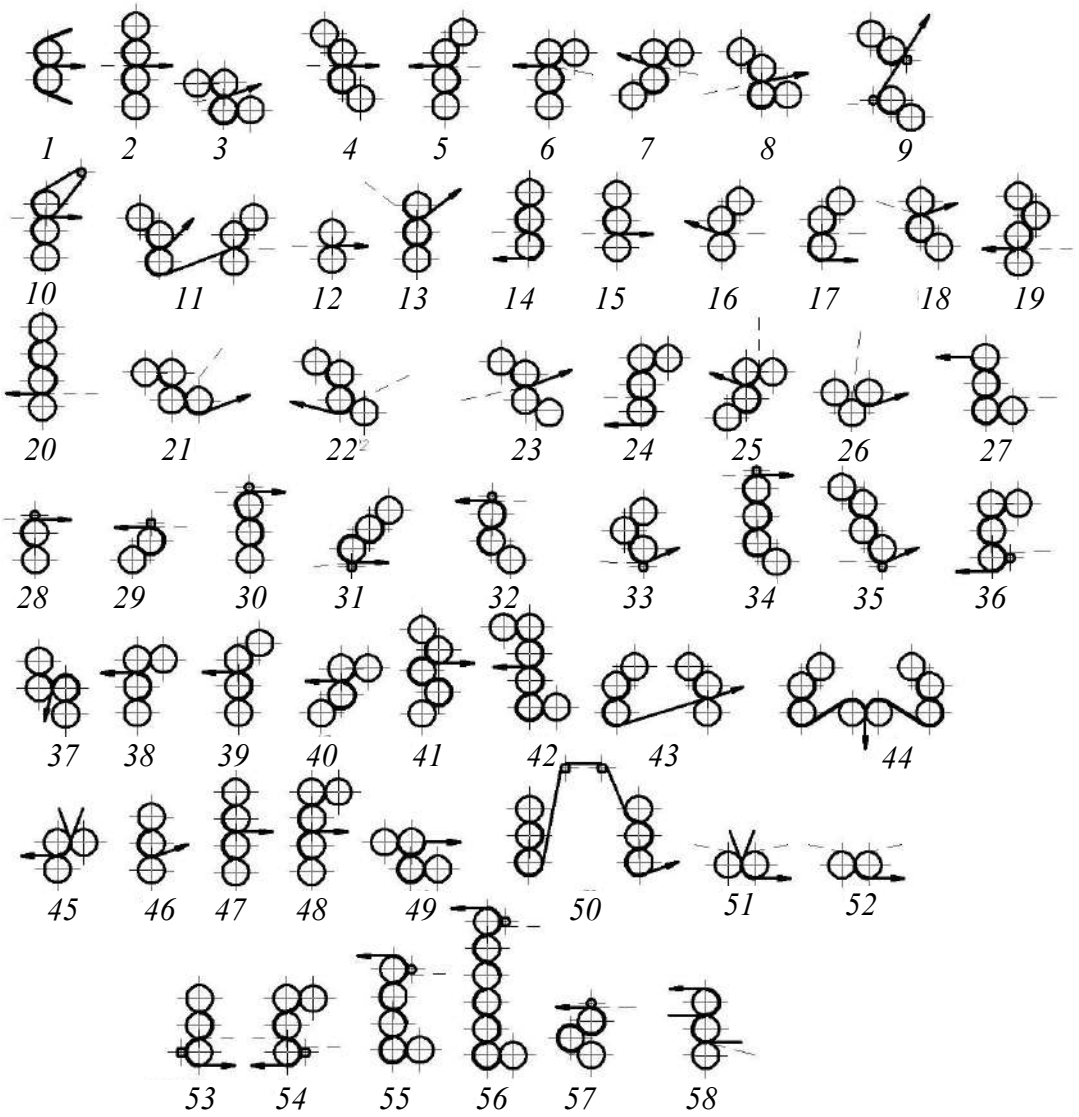


Рис. 5.9. Схеми руху формованого виробу по валках каландра під час різних технологічних операцій

Наведені на рис. 5.8 і 5.9 схеми каландрів і схеми руху матеріалу по валках каландрів дають змогу залежно від призначення машини, виду й властивостей перероблюваної полімерної композиції, а також наявності виробничих площ вибрати потрібну конструкцію каландра й технологію каландрування.

5.1.4. Особливості будови технологічних ліній для перероблення полімерних матеріалів і гумових сумішей вальцьово-каландровим методом

Одержання плоских плівкових, рулонних і листових виробів, у тому числі штучних шкір і транспортерних стрічок на основі полімерних матеріалів і гумових сумішей здійснюється переважно на технологічних лініях на базі валкових машин: вальців і каландрів.

Незважаючи на деякі відмітні технологічні особливості ліній для виробництва різних рулонних виробів і пов'язані з ними конструктивні рішення, процес перероблення полімерів на базі валкових машин можна поділити на ряд однотипних операцій: підготовка вихідної сировини й дозування компонентів; попереднє одержання композиції (змішування); пластикація, гомогенізація й підігрівання суміші на вальцях; формування виробу на каландрі; термічне оброблення виробу; оброблення поверхні для надання їй певних якісних властивостей; охолодження готового виробу; контроль якості продукції; сортування, намотування та упаковування.

Підготовка вихідної сировини полягає в розпакуванні, сушінні й зважуванні вихідних інгредієнтів, складанні відповідно до рецептури дозованої кількості вихідних компонентів на одну закладку змішувача періодичної (циклічної) дії. Попереднє змішування здійснюється в пласто- і гумозмішувачах, де вихідні компоненти зазнають грубого змішування. Під час змішування забезпечується потрібний ступінь диспергування й розподілу інгредієнтів у всьому об'ємі закладки.

Базовим обладнанням для виробництва каландрованих матеріалів, яке визначає продуктивність лінії та якість одержуваних виробів, є роторні змішувачі періодичної дії закритого типу, валкові машини: вальці (переважно безперервної дії) і каландри, а також охолоджувальні пристрої. Для виконання інших технологічних операцій використовують термокамери, транспортери, різальні, дублювальні, компенсаторні та інші види допоміжного устаткування.

Конструкції валкових машин безперервної дії задовольняють сучасним тенденціям підвищення продуктивності обладнання для перероблення ТпМ. У технологічних лініях на базі валкових машин для одержання рулонних матеріалів попереднє змішування найчастіше здійснюють у машинах періодичної дії. Для живлення високопродуктивних валкових машин використовують один або два змішувачі (кількість змішувачів визначається необхідністю узгодження їхньої продуктивності з продуктивністю каландра), які по черзі вивантажують на транспортер попередньо приготовлену композицію. З метою забезпечення якісного змішування за високої продуктивності між змішувачами й каландром установлюються кілька вальців (найчастіше двоє). У разі комплектування лінії вальцями періодичної дії до її складу включають не тільки змішувальні, але й підігрівальні вальці. Вони підготовлюють попередньо провальцьовану суміш, що зберігається на стелажах, до завантаження на каландр.

Остаточне формування полімерного полотна здійснюється на каландрі, тип якого вибирається залежно від технологічної схеми виготовлення виробу. Одним з етапів оброблення одержуваного листового матеріалу є витримування його за високої температури для зняття внутрішніх напружень, релаксації й вирівнювання якісних показників по всьому об'єму одержуваної продукції. В окремих випадках передбачають додаткове тиснильне або дублювальне устаткування, що дає можливість наносити на відформоване на каландрі полотно малюнок або дублювати його з плівкою, яка має декоративний покрив.

На наступних стадіях процесу рулонний матеріал підготовлюють до упаковування, безпосередньо упаковують і складують.

Технологічні вимоги, що ставлять до виробу перед упаковуванням, обмежують температуру намотування його в рулон величиною 30–35 °С. Для охолодження виробу після виходу з термокамери, де його нагрівають до температури 120–150 °С, в автоматизовані лінії включають охолоджувальні пристрої зазвичай барабанного типу.

Безпосередньо після охолодження полотна полімеру за допомогою контактного або безконтактного товщиноміру перевіряють відповідність геометричних розмірів одержаного виробу технічним умовам. Контроль експлуатаційних характеристик здійснюють вибірково з партії готової продукції.

Нерівномірність швидкості намотування рулону потребує установки після охолоджувального устаткування багатопетльового компенсатора, що дає можливість під час зміни бобін намотувального обладнання нагромаджувати до 40–50 м полотна.

У разі виробництва лінолеуму або транспортерних стрічок на тканій основі або в разі армування одержуваного полотна кордними нитками між вальцями й каландром установлюють розмотувальне устаткування, а також потрібні для з’єднання кінців основи компенсатор і зшивальну машину.

Автоматизований контроль роботи всіх машин лінії здійснюється із загального пульта, а керування роботою окремої машини ведеться з пульта оператора на кожному робочому місці. Синхронізація швидкості робочих органів усіх машин лінії здійснюється автоматично відповідно до швидкості видачі полотна каландром. Виникнення аварійних ситуацій упереджується спеціальними запобіжними пристроями на кожному робочому місці.

Продуктивність лінії має бути узгоджена з продуктивністю кожної окремої машини.

Технологічні лінії для перероблення пластичних мас на базі валкових машин представляють собою комплект складальних одиниць, об’єднаних цільовим призначенням у єдиний функційний ланцюжок (основні етапи виробництва плоских виробів з гумових сумішей подібні до відповідних етапів виготовлення аналогічних виробів із пластмас, хоча деякі технологічні операції й конструктивні рішення обладнання мають певні особливості).

Одним з основних видів полімерних матеріалів, використовуваних для одержання різних рулонних виробів, є композиції на основі полівінілхлориду з додаванням пластифікаторів і наповнювачів.

На рис. 5.10 наведено схему лінії для виготовлення азбестонаповненого лінолеуму на основі полівінілхлориду одношарового гладкого й тисненого завтовшки 2±0,1 мм або двошарового (другий шар – плівка з друкованим декоративним малюнком) завтовшки 1,8±0,1 мм і завширшки 1800±10 мм. Робочі швидкості всіх механізмів і задані температури в теплових зонах під час роботи лінії підтримуються автоматично.

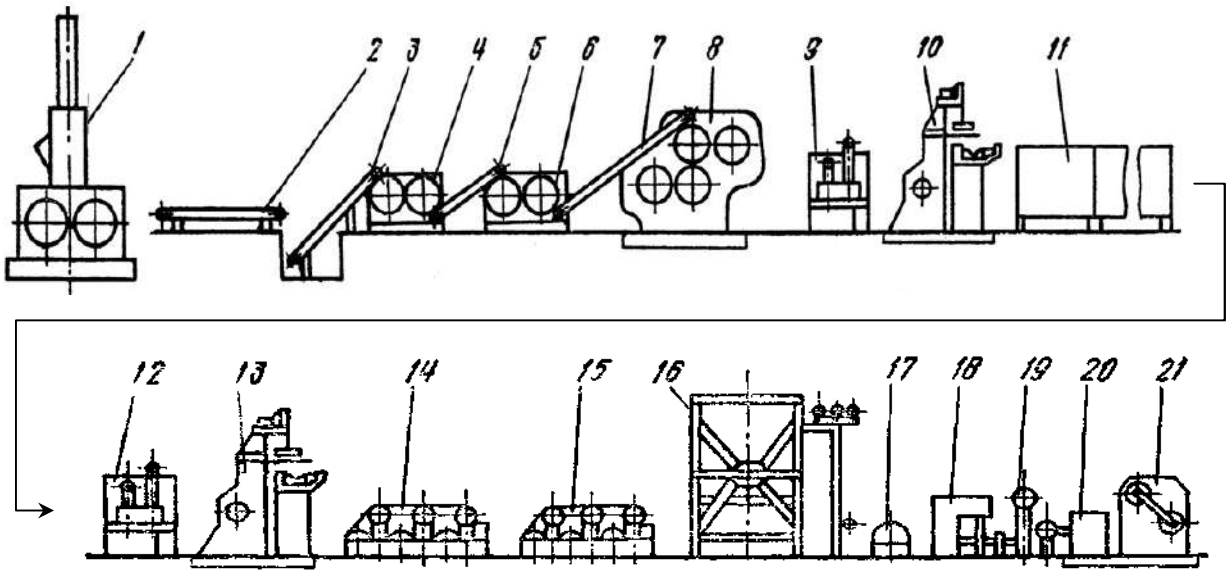


Рис. 5.10. Схема технологічної лінії для виготовлення азбестонаповненого лінолеуму на основі полівінілхлориду: *1* – змішувач; *2* – горизонтальний конвеєр; *3*, *5* – похилі конвеєри; *4* – змішувальні вальці; *6* – змішувально-підігрівальні вальці; *7* – хитний транспортер; *8* – каландр; *9*, *12* – розмотувальні пристрої; *10*, *13* – тиснильно-дублювальні пристрої; *11* – термокамера; *14*, *15* – охолоджувальні пристрої; *16* – багатопетльовий компенсатор; *17* – пристрій контролю товщини; *18* – пристрій обрізання крайок; *19* – пристрій відбору крайок; *20* – пристрій поперечного різання; *21* – намотувальний пристрій

Згідно із заданою рецептурою вихідні матеріали з відділення підготовки сировини надходять до відділення перероблення на завантаження у два змішувачі *1* (на рис. 5.10 умовно показано один змішувач). У змішувачах, які працюють зазвичай зі зсувом у часі, вихідні матеріали перемішуються й пластикуються. Отримана маса вивантажується на горизонтальний конвеєр *2* і з похилого конвеєра *3* надходить у центр валків вальців *4*. На вальцях маса багаторазово пропускається крізь міжвалковий проміжок і поступово переміщуються від середини робочого валка (валка, на якому під час вальцювання перебуває оброблювана композиція) до країв, а потім знімається з країв робочого валка та у вигляді двох стрічок конвеєрами *5* подається на другі вальці *6*. На других вальцях маса провальцьовується, поступово переміщаючись від країв робочого валка до його середини, а потім із середини валка у вигляді однієї стрічки хитним транспортером *7* подається на каландр *8*. Хитний транспортер рівномірно укладає стрічку матеріалу вздовж першого (завантажувального, живильного) міжвалкового проміжку каландра. Потім ТпМ послідовно проходить крізь декілька міжвалкових проміжків, кількість яких визначається кількістю валків каландра, і виходить у вигляді остаточно відформованого полотна заданої товщини. Установлені на третьому валку каландра дискові ножі обрізають крайки лінолеуму, які стрічковим транспортером повертаються в перший проміжок каландра й змішуються зі свіжою масою, що надходить з других вальців.

З каландра лінолеум конвеєром подається в тиснильно-дублювальний пристрій *10*, де дублюється із плівкою, що надходить із розмотувального пристрою *9* і має друкований декоративний малюнок. На пристрої *10* також може здійснюватися тиснення малюнка на поверхні рулонного виробу. Для зняття внутрішніх напружень у матеріалі лінолеум надходить до термокамери *11*.

Для розширення технологічних можливостей лінії до її складу включають другий розмотувальний *12* і тиснильно-дублювальний *13* пристрої. Охолоджувальні пристрої *14* і *15* знижують температуру полотна лінолеуму до температури, заданої технологічним регламентом. Охолоджене полотно крізь багатопетльовий компенсатор *16* надходить у пристрій контролю товщини *17*, що здійснює безперервний автоматичний контроль і реєстрацію товщини виробу, а також сигналізує про відхилення його товщини від номінального значення.

Після контролю товщини полотно полімеру направляється в пристрій обрізання крайок *18*, де йому надається задана ширина, а потім проходить крізь пристрій відбору крайок *19*, у якому обрізані крайки намотуються в рулони й видаляються за межі лінії для повторного перероблення. У пристрої поперечного різання *20* з поверхні відформованого виробу знімають заряди статичної електрики. Після намотування рулону заданої довжини в намотувальному пристрої *21* за командою лічильника метражу періодично проводиться поперечне різання. Потім вмикається привід тягнучих валків пристрою поперечного різання й полотно лінолеуму потрібної довжини, контрольованої лічильником метражу, надходить на сковзало.

За командою лічильника метражу сковзало піднімається й подає край полотна лінолеуму до оправки намотувального пристрою для заправлення. Заправлена оправка з позиції заправлення (нижньої) повертається в позицію намотування (верхню), а готовий намотаний рулон переходить у нижню позицію для знімання.

Під час роботи намотувального пристрою рухома рама багатопетльового компенсатора перебуває в нижньому положенні, при цьому сельсинний датчик багатопетльового компенсатора керує намотувальним пристроєм. За умови зупинки намотувального пристрою на час поперечного різання й заправлення сельсинний датчик багатопетльового компенсатора перемикається на керування швидкістю підйому рухомої рами компенсатора й нагромадження полотна лінолеуму.

Поперечне різання лінолеуму, зняття готового рулону лінолеуму та установлення порожньої оправки в намотувальному пристрої, що замикає лінію, не порушують безперервність технологічного процесу на ній завдяки багатопетльовому компенсатору, який у цей час нагромаджує лінолеум.

Лінія, що розглянуто, дає загальне уявлення про виробництво виробів із пластмас на базі валкових машин. Технологічні лінії залежно від призначення можуть видозмінюватися.

5.2. Екструзія

5.2.1. Загальні відомості

Екструзія – неперервний технологічний процес перероблення формувальної суміші, який полягає в розм'якшенні матеріалу під дією підвищеної температури і наданні йому потрібної форми продавлюванням крізь головку екструдера. Для аналогічного технологічного процесу під час перероблення гумових сумішей часто застосовують термін «шприцювання» – формування довгомірних заготовок заданого поперечного перерізу протисканням розігрітої ґумової суміші крізь канал певної геометричної форми.

Екструзію застосовують для промислової перероблення термопластичних матеріалів у плівки, листи, труби, різні профільно-погонні вироби, кабелі, а також для нанесення покриттів на папір, фольгу та інші підкладки (у тому числі полімерні плівки).

Основним обладнанням для екструзійної перероблення пластмас є черв'ячні екструдери (черв'ячні преси). В окремих випадках для перероблення полімерів і композицій на їхній основі успішно застосовують безчерв'ячні, зокрема дискові, екструдери, тиск формування в яких створюється завдяки ефекту Вайссенберга. Дискові екструдери використовують у тих випадках, коли важливо забезпечити якісне змішування, але не потрібно високого тиску формування. Також використовуються комбіновані, зокрема черв'ячно-дискові екструдери, особливо ефективні тоді, коли необхідна висока якість змішування, а розплав перероблюваного матеріалу має відносно низьку в'язкість й високу еластичність.

Екструзійне обладнання можна класифікувати за різними показниками: типом робочих органів, їх кількістю та геометрією, функційним призначенням екструдерів, режимом роботи, термодинамікою процесу перероблення, співвідношенням довжини до діаметра робочих органів тощо. При цьому найбільш характерною класифікацією можна вважати поділ екструдерів за конструктивними ознаками (рис. 5.11; табл. 5.1).

Як було зазначено, серед конструкцій екструдерів домінують машини з обертовими робочими органами або їхніми окремими ділянками у вигляді черв'яків, які характеризуються універсальністю й забезпечують достатню продуктивність за умови задовільного змішувального ефекту (при цьому існує тенденція до зростання частки двочерв'ячних екструдерів).

Класифікацію основних робочих органів черв'ячних екструдерів – черв'яків – наведено на рис. 5.12, при цьому найбільшого поширення в промисловості перероблення ТпМ набули одночерв'ячні екструдери з циліндричними черв'яками з постійним кроком і змінною глибиною каналу, а також двочерв'ячні екструдери з різно- та односпрямованим обертанням циліндричних черв'яків із їх взаємним зачепленням.

5.2.2. Загальні відомості про одночерв'ячні екструдери

Одночерв'ячні екструдери є одним із найпоширеніших типів технологічного обладнання, що використовується в промисловості виробництва та перероблення полімерів, а в останні роки їх почали використовувати і в інших галузях. Область їх застосування визначається тими процесами, які можливо реалізувати в робочих органах екструдерів. Основними робочими органами черв'ячних екструдерів є циліндр, у якому обертається черв'як (в екструдерах для перероблення гуми обертовий робочий орган іноді називають шнеком; звідси і назва таких екструдерів – шнековий екструдер, шнекова машина, шнек-машина), що має гвинтову нарізку.

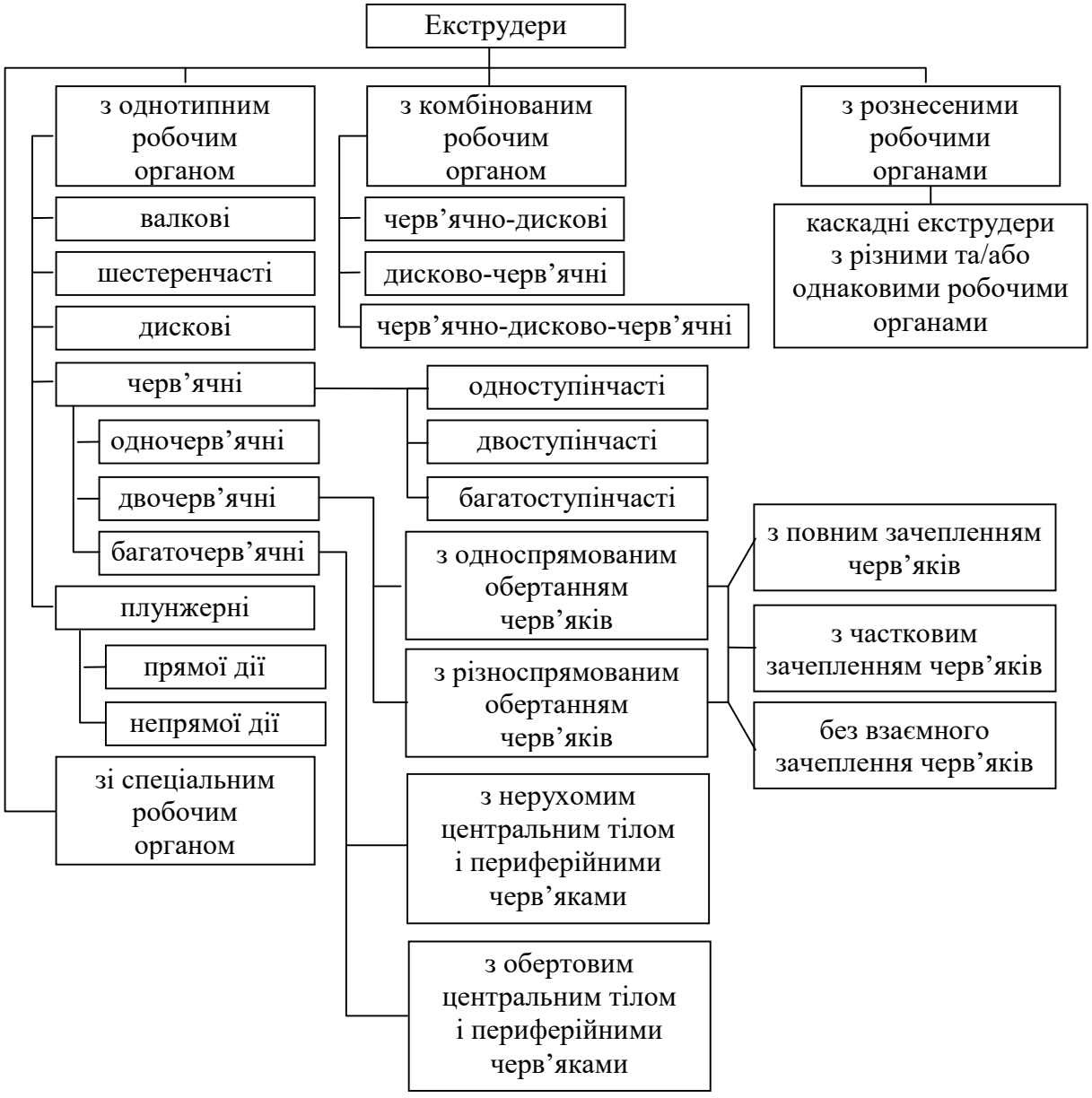


Рис. 5.11. Схема класифікації екструдерів за конструктивними ознаками

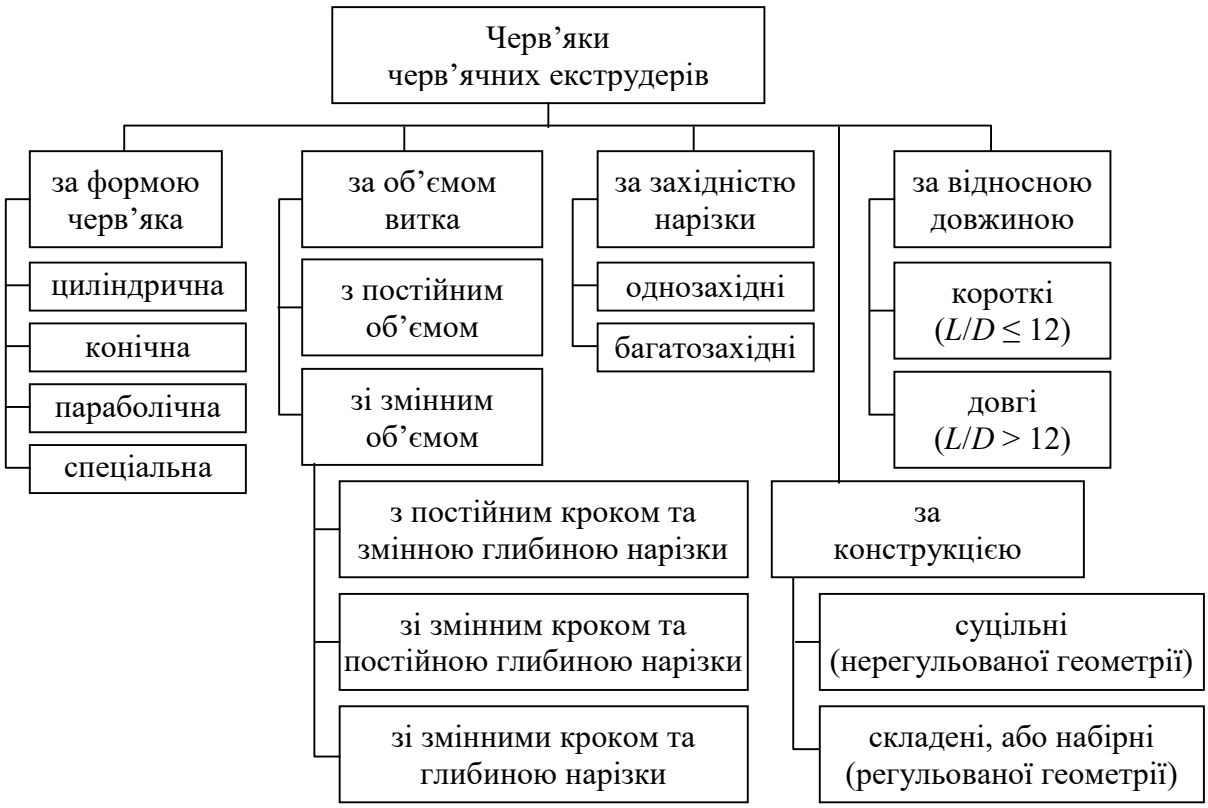


Рис. 5.12. Схема класифікації черв'яків черв'ячних екструдерів

Під час обертання черв'яка матеріал транспортується по гвинтовому каналу, утвореному внутрішньою поверхнею циліндра й нарізкою черв'яка. Транспортування супроводжується інтенсивними деформаціями матеріалу та зростанням тиску за одночасного проходження найрізноманітніших процесів: нагрівання матеріалу внаслідок енергії дисипації та енергії, що підводиться від системи нагрівання циліндра, ініційовані зростаючою температурою та тиском хімічні, фазові та інші перетворення, ущільнення та монолітизація сипких матеріалів, змішування компонентів, вилучення з матеріалів газоподібних та інших компонентів та ін. Завдяки цій різноманітності процесів екструдери використовують на різних стадіях у технологічних схемах виробництва полімерів і виробів із них, для перероблення композиційних матеріалів із застосуванням полімерів, для перероблення біосировини, вторинної сировини та інших матеріалів.

У технологічних схемах виробництва полімерів екструдери встановлюються після реакторів і використовуються для вилучення залишків мономерів (дегазації) з розплаву та подачі його в гранулювальну головку. Під час формування напівфабрикатів екструдери використовуються для плавлення й гомогенізації розплавів полімерів, а під час формування виробів, відповідно, для плавлення, гомогенізації і продавлювання розплаву крізь екструзійну головку, яка формує виріб певного профілю. Екструзійним методом виготовляють труби, плівки, листи, профільні вироби, наносять ізоляцію на кабелі та ін. Під час

екструзійно-видувного методу в екструдері формується трубчаста заготовка, з якої потім формується порожнистий виріб, а в машинах для лиття під тиском (термопласт-автоматах) екструдери виконують функції пластикатора й дозатора, що готує потрібну для формування виробу дозу розплаву.

Таблиця 5.1. Класифікація двочерв'ячних екструдерів за взаємним розміщенням черв'яків

Наявність зачеплення черв'яків		Схема зачеплення черв'яків		Обертання черв'яків у протилежних напрямах	Обертання черв'яків в одному напрямі
черв'яки, що перебувають у взаємному зачепленні	повне зачеплення	закриті в поздовжньому й поперечному напрямах			теоретично неможливо
		відкриті в поздовжньому й закриті в поперечному напрямах		теоретично неможливо	черв'яки
		відкриті в поздовжньому й поперечному напрямах		теоретично можливо, але майже не реалізується	кулачки
	частковe зачеплення	відкриті в поздовжньому й закриті в поперечному напрямах			теоретично неможливо
		відкриті в поздовжньому й поперечному напрямах			
черв'яки без взаємного зачеплення		відкриті в поздовжньому й поперечному напрямах	з контактом вершин гребенів черв'яків		
			без контакту вершин гребенів черв'яків		

У лініях для виробництва композиційних матеріалів і формування виробів із них екструдери використовують як розплавлювачі полімеру і змішувачі його з наповнювачами, барвниками, пластифікаторами, стабілізаторами та іншими добавками, а також для грануляції одержаної композиції або формування за допомогою екструзійних головок певних одержання виробів. Широкого застосування набули екструдери також у гумопереробній промисловості для пластикації каучуку, фільтрації та грануляції гумових сумішей, виробництва напівфабрикатів, девулканізації та зневоднення регенерату тощо.

Таким чином, найчастіше екструдери не експлуатуються самостійно, а входять до складу спеціалізованих ліній, агрегатів, технологічних схем, які мають в своєму складі й інше обладнання, що працює узгоджено.

5.2.3. Загальна будова та принцип дії одночерв'ячного екструдера

У зону живлення вихідна сировина надходить у вигляді гранул або порошку зазвичай за температури виробничого приміщення. Сучасні високопродуктивні екструдери споряджають устаткованням для підсушування й попереднього підігріву (до 60–110 °С) вихідної сировини. Під час перероблення деяких полімерів і пластмас на їх основі (наприклад, ПЕТФ, ПА-6, ПА-12) забезпечення низької вологості сировини є обов'язковим, оскільки без цього не вдається забезпечити стабільний режим екструзії та високу якість виробів.

Принципову схему черв'ячного екструдера наведено на рис. 5.13.

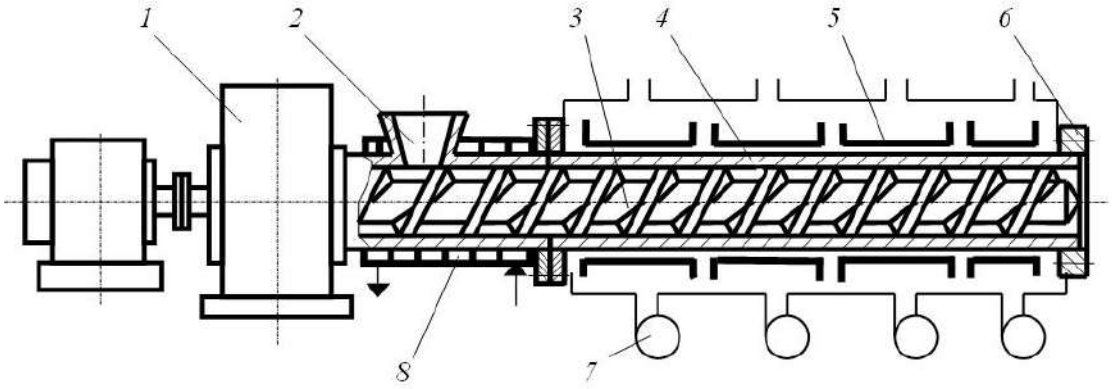


Рис. 5.13. Принципова схема одночерв'ячного екструдера

Гранульований полімер надходить у завантажувальну лійку *2* екструдера, транспортується вздовж циліндра *4* черв'яком *3*, який обертається від приводу *1*. Завдяки відповідним чином спроектованій геометрії черв'яка полімер під час свого руху стискається, плавиться, гомогенізується і під певним тиском потрапляє в екструзійну головку, яка кріпиться до циліндра за допомогою фланцевого з'єднання *6*. Повітря, що міститься в проміжках між гранулами, витискається завдяки ущільненню гранул крізь завантажувальну лійку *2*.

Теплота, потрібна для плавлення, підводиться здебільшого від приводу, механічна енергія якого внаслідок дисипації в об'ємі утворюваного розплаву (в'язкого тертя) перетворюється на теплову. Частина енергії підводиться від нагрівників *5*, розміщених на поверхні циліндра *4*. Потрібно зазначити, що в ряді випадків теплота дисипації перевищує потрібну для плавлення й гомогенізації, а тому передбачена можливість відведення її надлишку, яке здійснюється завдяки охолодженню за допомогою вентиляторів *7*. У ряді випадків застосовують і рідинне охолодження. Зона подачі екструдера охолоджується водою, яка подається в канали *8*, для запобігання передчасного початку плавлення.

Насипна маса полімеру, що надходить до завантажувальної лійки, менше за густину розплаву, тому в області плавлення об'єм каналу черв'яка поступово зменшується найчастіше внаслідок зменшення глибини нарізки й рідше внаслідок зменшення кроку нарізки (ширини гвинтового каналу). Відношення площі перерізу гвинтового каналу зони подачі до площі перерізу в зоні гомогенізації називають ступенем стиснення черв'яка. Це відношення приблизно дорівнює відношенню глибини нарізки в зазначених зонах.

Істотне значення має частота обертання черв'яка, яка в більшості екструдерів плавно регулюється завдяки застосуванню приводу постійного струму. Також застосовують двигуни змінного струму з паралельним збудженням, що дають змогу плавно регулювати частоту обертання черв'яка, а також гідропривід. За умови збільшення діаметра черв'яка верхня границя його частоти обертання зменшується.

З'єднання черв'яка з вихідним валом редуктора і передача крутного моменту забезпечуються шліцьовим з'єднанням. Потрібно зазначити, що в процесі роботи на черв'як діє значна осьова сила, тому обов'язковою умовою є установлення упорного підшипника. Вузол упорного підшипника може бути або вмонтованим безпосередньо в редуктор, або винесеним за його межі. Завдяки шліцьовому з'єднанню за знятої екструзійної головки черв'як може бути вилучений вперед без демонтажу фланцевих з'єднань.

Екструдери найчастіше класифікують за діаметром черв'яка D і відношенням робочої довжини L до діаметра (L/D). Промисловістю випускаються екструдери з діаметрами черв'яка 20, 32, 45, 63, 90, 125, 160, 250, 320 мм. Зарубіжні аналоги мають приблизно такі самі діаметри з незначним відхиленням в менший чи більший бік. Відношення L/D для пластикувальних екструдерів найчастіше становить 20, 25 і 30. Для екструдерів спеціального призначення це відношення може змінюватись. На його вибір істотно впливають властивості перероблюваного ТпМ. Менші значення L/D вибирають для перероблення термонестабільних полімерів, наприклад ПВХ. В екструдерах із зоною дегазації це відношення може досягати 40 і більше. Екструдери для розплаву і для перероблення гуми мають менші значення L/D, оскільки в цьому разі перероблюваний матеріал не потрібно піддавати плавленню.

Циліндр екструдера обігрівається найчастіше нагрівниками опору. Застосовується також індукційний, рідинний і паровий обігрів. Омічні нагрівники найдешевші, але мають високу інерційність і не забезпечують стабільність температурного режиму. Індукційні нагрівники позбавлені цього недоліку, але для роботи потребують спеціальні джерела живлення й систему внутрішнього охолодження. Також іноді використовують рідинні й парові системи нагрівання. Зазвичай по довжині циліндр ділиться на декілька зон нагріву, потужність яких регулюється автономно. Для цього в кожній зоні нагрівання екструдера в стінку циліндра вмонтовано термопару, сигнал якої передається на

прилади регулювання. Потрібно відзначити суттєву відмінність екструдера від інших теплових машин та апаратів, пов'язану зі специфічними властивостями полімерів. У процесі підготовки розплаву та його гомогенізації внаслідок високої в'язкості введення енергії в перероблюваний полімер здійснюється передусім внаслідок дисипації механічної енергії приводу. У разі зміни частоти обертання черв'яка продуктивність та інтенсивність дисипації змінюються пропорційно, тому температурний режим змінюється у відносно невеликих межах, оскільки інтенсивність дисипації в одиниці об'єму (маси) полімеру залишається майже сталою. Тому поверхня теплообміну не має такого значення, як, наприклад, в реакторах чи теплообмінниках.

За деяких режимів виникає потреба у відведенні частини теплоти дисипації, щоб уникнути перегріву маси. Системи охолодження екструдерів поділяють на повітряні, водяні й комбіновані. Водяні системи охолодження циліндра забезпечують більшу ефективність охолодження та більш жорсткий режим регулювання температури. Вони використовуються здебільшого для перероблення гуми. Охолоджувальна вода в таких системах циркулює в спіральному каналі, виконаному на зовнішній поверхні циліндра під нагрівниками. Повітряні системи охолодження циліндра можуть мати подовжнє або поперечне обтікання гладкого або ребристого корпуса повітрям, яке подається від вентиляторів. Повітряні потоки можуть бути організовані над поверхнею нагрівників або в каналі, виконаному в циліндрі під поверхнею нагрівників. Черв'яки середніх і великих діаметрів також споряджають системою водяного охолодження для запобігання перегріву перероблюваного матеріалу. Вмикання системи охолодження циліндра здійснюється автоматично залежно від температури його стінки, яка контролюється термопарами.

Для конструювання екструдерів особливо важливим є вибір геометрії черв'яка, від якої залежить як продуктивність, так і якість перероблення одержуваного розплаву. При цьому потрібно відзначити, що перероблення кожного полімеру або композиції потребує своєї геометрії робочих органів. Іншими словами, черв'як, сконструйований для одного ТпМ, не забезпечує якісної перероблення іншого ТпМ. У більшості випадків крок гвинтової нарізки дорівнює діаметру черв'яка, що відповідає куту нахилу нарізки 17,7°. Тому для даного діаметра шуканою величиною буде глибина гвинтової нарізки (глибина каналу) в кожній зоні.

На рис. 5.14 наведено приклади конструктивних схем черв'яків.

Найпростіша конструкція, так званий тризонний черв'як (рис. 5.14,*а*), має по довжині три зони: зону подачі з циліндричним осердям і найбільшою глибиною каналу, зону плавлення з конічним осердям і зону гомогенізації з циліндричним осердям і найменшою глибиною нарізки (зони *1*, *2* і *3* відповідно, рис. 5.14,*а*). Зауважимо, що наведені назви зон по довжині не обов'язково збігаються з процесами, які проходять у каналі черв'яка. На рис. 5.14,*б* наведено приклад черв'яка для перероблення ТпМ, які потребують дегазації. Пер-

ші три зони такі самі, як і в попередньому випадку, після яких глибина каналу істотно збільшується (зона *4*), завдяки чому зменшується тиск і створюється можливість відведення газів крізь спеціальний отвір у циліндрі, а в зонах *5* і *6*, відповідно, відбувається зростання тиску й подальша гомогенізація розплаву.

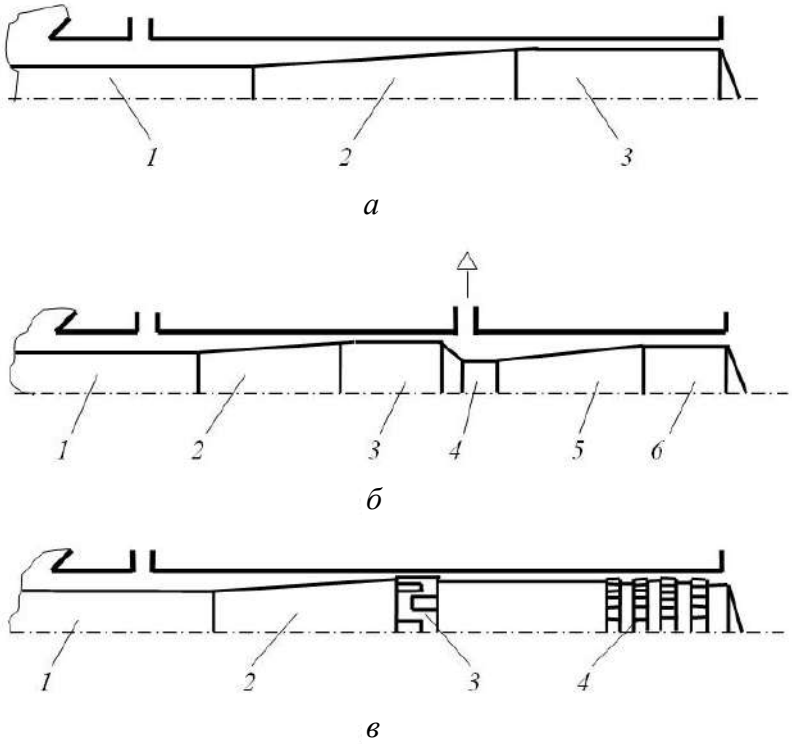


Рис. 5.14. Типи черв'яків одночерв'ячних екструдерів

Конструкція черв'яка на рис. 5.14,*в* після циліндричної й конічної ділянок *1* і *2* має спеціальний конструктивний елемент *3*, у якому забезпечується продавлювання розплаву крізь малий зазор і «розтирання» в ньому нерозплавлених частинок, а в кінці черв'яка встановлені гомогенізувальні елементи *4* (динамічний змішувач). Встановлення цих елементів можливе не для всіх полімерів і їх вибір та конструктивні особливості визначаються із врахуванням властивостей перероблюваного ТпМ.

Для організації ефективного перероблення полімерів в екструдері важливе значення має аналіз термомеханічних кривих відповідного матеріалу, оскільки характерні ділянки на цих кривих визначають вибір температур по зонах черв'яка. При цьому потрібно мати на увазі, що зі збільшенням швидкості деформації термомеханічні криві зсуваються в область більш високих температур. На перший погляд може здатися, що для обґрунтованого вибору температур по зонах черв'яка немає потреби в аналізі всієї термомеханічної кривій, а досить знати температуру розм'якшення полімеру, за якої він починає текти. Проте істотне підвищення деформованості матеріалу може бути спричинене не дійсною течією (необоротними деформаціями), а початком розвит-

ку високоеластичної (оборотної) деформації. Якщо температуру в зоні гомогенізації екструдера вибрати як температуру розм'якшення матеріалу, то в цій зоні можуть створитися умови, що відповідають області високоеластичності. Тоді екструдований матеріал під час нагрівання прагнутиме відновити форму, яку він мав до екструзії.

5.2.4. Загальна будова та принцип дії комбінованих і каскадних екструдерів

У процесі перероблення полімерів екструдер крім плавлення і гомогенізації забезпечує також тиск, необхідний для продавлювання розплаву крізь екструзійну головку. Причому тиск на виході екструдера дорівнює опору цієї головки $P_г$. Характер зміни тиску по довжині черв'яка істотно залежить від його геометрії. Характерні криві зміни тиску по довжині екструдера наведені на рис. 5.15.

Тиск по довжині черв'яка може безперервно зростати (крива *1*) або мати максимум (криві *2* і *3*). Якщо геометрія робочих органів спроектована таким чином, що максимум тиску розміщений ближче до зони подачі (крива *3*), то виникають умови для заміни гвинтової нарізки більш ефективними конструктивними елементами, оскільки створюється «надлишковий» тиск ΔP (див. рис. 5.15), необхідний для продавлювання розплаву крізь робочі канали цих елементів. Такими елементами в черв'ячному екструдері є динамічні змішувачі (див. рис. 5.14,*в*), конструкцій яких на сьогоднішній день розроблено досить багато.

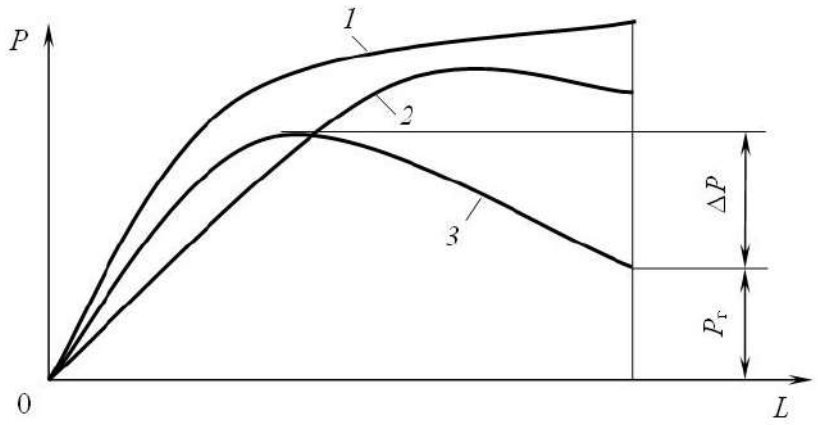


Рис. 5.15. Характерні криві зміни тиску по довжині екструдера

Якщо замість гвинтової нарізки встановити дискову головку (рис. 5.16), то одержимо комбінований черв'ячно-дисковий екструдер, у якому гомогенізація забезпечується в зазорі між нерухомим корпусом та обертовим диском. Робоча довжина черв'яка таких екструдерів становить близько 10*D* і вона забезпечує рівномірну подачу, часткове плавлення полімеру і тиск, потрібний

для продавлювання розплаву крізь робочі канали дискової та екструзійної головок. Також треба зазначити, що загальний опір каналів дискової головки не повинен перевищувати значення ΔP. Комбіновані екструдери більш універсальні порівняно з черв'ячними, бо в них передбачається можливість регулювання величини зазорів між дисками і, відповідно, керування в певних межах процесом підготовки розплаву.

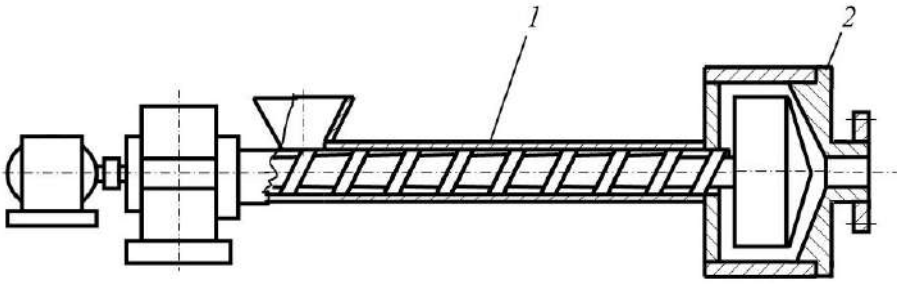


Рис. 5.16. Схема комбінованого екструдера: *1* – черв'ячна частина; *2* – дискова частина

Каскадні (тандемні) схеми екструзії містять два і більше екструдери з індивідуальними приводами рухомих робочих органів (рис. 5.17), що дає змогу розділити процес екструзії на окремі стадії та автономно керувати кожною з них. Такі схеми доцільно застосовувати для перероблення композиційних матеріалів, оскільки вони забезпечують можливість введення наповнювача в розплав, здійснювати ефективну дегазацію, застосовувати різноманітні динамічні змішувачі, регулювати якість перероблення на кожній стадії зміною частоти обертання, застосовувати дозаторів тощо.

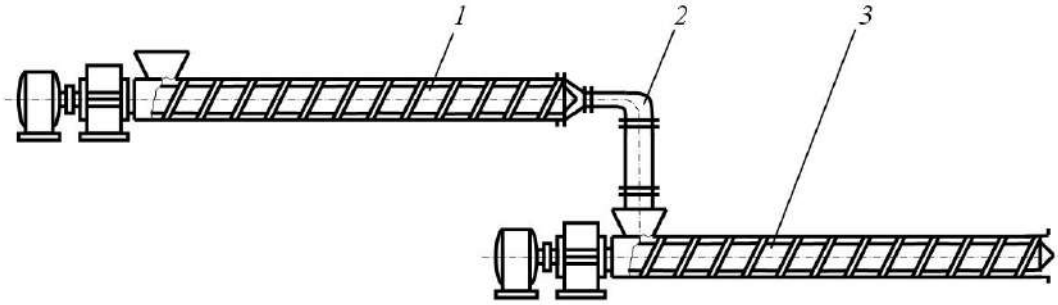


Рис. 5.17. Каскадна схема екструзії: *1* – перша гілка каскаду; *2* – розплавопровід; *3* – друга гілка каскаду

Таким чином, натепер існує значна кількість розроблених конструктивних елементів і схем екструзії, за допомогою яких забезпечується якісна перероблення різних матеріалів. Завданням конструктора є пошук у кожному конкретному випадку схеми екструзії, набору конструктивних елементів і режимів перероблення, які забезпечують потрібну якість розплаву й відповідного виробу. Проте при цьому потрібно мати на увазі, що, з іншого боку, недоцільно оплачувати витрати на забезпечення якості, яка перевищує вимоги, що ставляться до виробу. У зв'язку з цим особливого значення набуває моделювання

процесів перероблення, спрямоване на пошук оптимальної конфігурації й розмірів робочих органів вибраної схеми, які забезпечували би потрібні параметри розплаву для заданої продуктивності.

5.2.5. Класифікація виробів, одержуваних методом екструзії

За допомогою екструзії виготовляють такі вироби як плівки, рулонні матеріали, листи, стрічки і профілі.

Полімерна плівка – суцільний шар (суцільні шари) полімеру (полімерів) завтовшки зазвичай менше 0,5 мм. При цьому розрізняють плоскі й рукавні полімерні плівки.

Лист – виріб прямокутного перерізу завширшки 500 мм і більше з великим числовим відношенням ширини до товщини. Товщина листів становить 0,5 мм і більше. Листи завтовшки 4 мм і більше називають товстими (товстолистовими виробами), а листи завтовшки менше 4 мм – тонкими (тонколистовими виробами).

Рулонний матеріал – довгомірний гнучкий листовий матеріал, змотаний у рулон.

Стрічка – плівковий або рулонний матеріал завширшки до 500 мм.

Штаба – листовий матеріал завширшки до 500 мм.

Зазначені вироби можуть являти собою як однорідний матеріал, так і багатошаровий – листовий або плівковий матеріал, що складається з шарів зазвичай однакових за природою матеріалів (наприклад, полімерів або матеріалів з їх застосуванням), а також комбінований – листовий або плівковий матеріал, що складається з шарів різних за природою матеріалів (наприклад, полімерів, паперу, металевої фольги, тканин і т.п.; при цьому комбінований матеріал можна вважати термопластичним композиційним, якщо об’ємна частка та/або кількість шарів полімеру в матеріалі перевищує 50 %).

Профільний матеріал (*профіль*) – одержана екструзією продукція зі співвідношенням габаритних розмірів поперечного перерізу зазвичай до 1:2.

Профільні вироби поділяють (рис. 5.18):

– за призначенням: декоративно-оздоблювальні, конструкційні, комбіновані та спеціального призначення; декоративно-оздоблювальні профілі майже не сприймають навантажень і призначені зазвичай для надання різноманітній продукції естетичної привабливості; конструкційні профілі під час експлуатації сприймають навантаження, наприклад, віконні рами; комбіновані профілі одночасно виконують функції як декоративно-оздоблювальних, так і конструкційних профілів; профілі спеціального призначення зазвичай містять вставки з інших матеріалів, призначені для виконання виробом певної функції, наприклад, електричні кабелі;

– за можливістю збереження форми: жорсткі та гнучкі;

Рис. 5.18. Класифікація профільних виробів із застосуванням термопластичних полімерів

– за наявністю порожнин: канальні (порожнисті), безканальні й комбіновані (канально-безканальні) (рис. 5.19); канальні профілі мають одну або декілька замкнених порожнин, безканальні можуть бути як суцільними (стрижні, плити), так і у вигляді коробів різної форми; суцільні або трубчасті профілі зі значною товщиною стінки (найчастіше від (10–20) мм до 500 мм) іноді називають масивними профілями (зазвичай вони підлягають подальшому механічному обробленню);

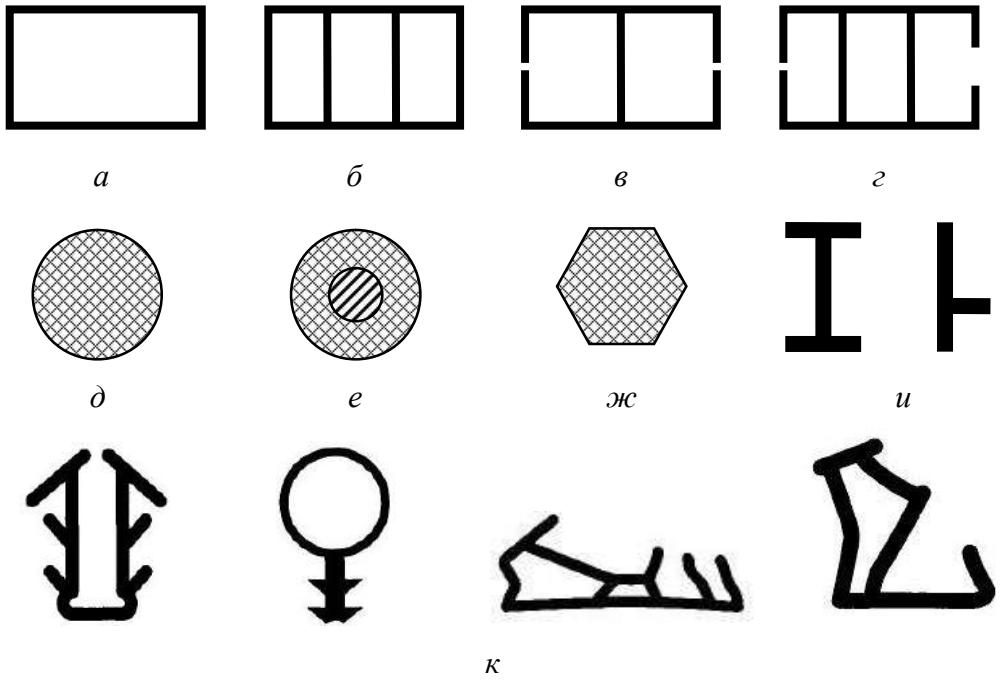


Рис. 5.19. Приклади профільних виробів: *а* – одноканальний (трубчастий); *б* – багатоканальний; *в* – коробчастий; *г* – комбінований; *г* – суцільний однорідний; *е* – суцільний з осердям; *ж* – сортовий; *и* – фасонні; *к* – ущільнювальні профілі з термоеластопластів

– за формою поперечного перерізу: сортові й фасонні; сортовий профіль має простий поперечний переріз, що не перетинається з жодною дотичною до нього або з продовженням однієї з його сторін; до сортового профілю належать круглий, квадратний, шестигранний, штабовий прокати та ін.; фасонний профіль – це профіль, поперечний переріз якого перетинається принаймні з однією дотичною до нього або з продовженням однієї з його сторін; до фасонних профілів належать, наприклад, тавр, кутик, зетовий профіль (Z-профіль) та ін.);

– за наявністю симетрії поперечного перерізу (несиметричні, з однією або декількома осями симетрії);

– за матеріалом (з одного полімеру; з декількох полімерів (як із суміші, так і багатошарові матеріали); комбіновані (з декількох різних за природою матеріалів);

– за структурою матеріалу (однорідні, дисперснонаповнені; армовані, газонаповнені).

Крім того, канальні й канально-безканальні профілі можна поділити:

– за розміром стінок на рівнотовщинні й різнотовщинні;

– за відносною товщиною стінок на тонкостінні ($h/b < 0{,}1$), нормальні ($h/b = 0{,}1…0{,}5$) і товстостінні ($h/b > 0{,}5$), де h і b – товщина й ширина стінки профілю.

Для виготовлення полімерних плівок і стрічок, одержуваних екструзією, зазвичай застосовують поліолефіни (поліетилен низької густини, поліетилен високої густини, поліпропілен, співполімер етилену з вінілацетатом (СЕВА)), а для виготовлення екструзією решти продукції найчастіше АБС-пластик, поліетилени, поліпропілен, полістирол, жорсткий і м'який полівінілхлорид, полікарбонат, поліметилметакрилат, поліамід, ефіроцелюлозні пластики, а також термоеластопласти.

Останніми роками все більшого поширення набувають найрізноманітніші профілі з термоеластопластів – полімерних матеріалів, які переробляється як термопласти, а під час експлуатації проявляють властивості гум. З термоеластопластів за допомогою екструзії виготовляють переважно різноманітні ущільнювачі складного профілю (див. рис. 5.19,*к*).

Методом екструзії також одержують різноманітні *неткані матеріали* – матеріали (зазвичай полотна), які виготовляють з волокон або ниток без застосування прядіння чи ткацтва. Неткані матеріали часто використовують як звуко- та (або) теплоізоляційні.

Беручи до уваги, що пошуки нових пластмас і матеріалів з їх застосуванням тривають майже безперервно, то варто очікувати появи одержуваних екструзією нових виробів, передусім профільних.

5.2.6. Технологія рукавних плівок методом екструзії з роздуванням полімерного рукава

Схеми одержання рукавної плівки методом екструзії з роздуванням наведено на рис. 5.20.

Розплав, що утворюється в екструдері, видавлюється крізь екструзійну головку з кільцевим формувальним каналом. Одержана в такий спосіб тонкостінна полімерна трубчаста заготовка за допомогою стисненого повітря піддається пневматичному розтягуванню. Усередині рукава установлюється надлишковий тиск. Повітря в рукаві замикається в просторі, обмеженому безпосередньо полімерним рукавом, екструзійною головкою й тягнучими (стискальними) валками. Щоби плівкова заготовка зберігала циліндричну форму, а одержуваний кінцевий продукт мав рівномірну товщину, тонкостінну трубу піддають швидкому й рівномірному охолодженню за допомогою холодного повітря, що подається в змонтоване навкруги щілини екструзійної головки. Надалі рукав охолоджують повітрям на шляху від кільця до валків. За допомогою двох щік здійснюють складання рукава, який після валків через натяж-

ний ролик потрапляє на намотувальний пристрій. За недостатнього охолодження плівки вона може злипатися й навіть зварюватися. Швидкість відведення плівки при цьому визначається швидкістю обертання тягнучих валків.

Виробництво плівок методом екструзії з роздуванням рукава може бути здійснене за трьома схемами напрямку руху рукава від головки до приймально-намотувального устаткування полімерних плівок (див. рис. 5.20): вертикально вгору, вертикально вниз і горизонтально.

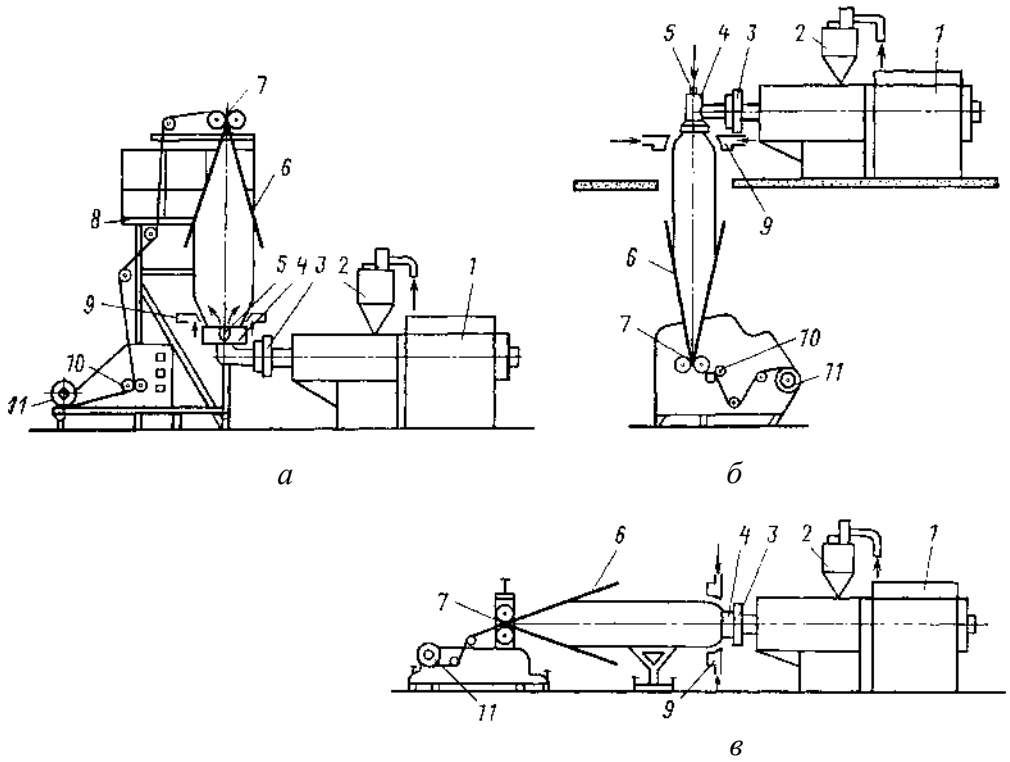


Рис. 5.20. Схеми виробництва рукавних полімерних плівок: *а* – вертикально вгору; *б* – вертикально вниз; *в* – горизонтально (*1* – екструдер; *2* – бункер; *3* – фільтр; *4* – екструзійна кільцева головка; *5* – трубопровід; *6* – складальний пристрій; *7*, *10* – тягнучі валки; *8* – естакада; *9* – охолоджувальне кільце; *11* – приймальний (намотувальний) пристрій)

Одержання плівки заданої товщини й ширини здійснюють, змінюючи поздовжню витяжку частотою обертання тягнучих валків і ступенем роздування рукава (внаслідок зміни тиску повітря всередині рукава). За надто великих значень поздовжньої витяжки плівка може набувати різко вираженої анізотропії властивостей. Ступінь роздування регламентується насамперед деформованістю розплаву й допустимими значеннями різнотовщинності готової плівки. Відстань, на якій здійснюється витягування рукава, залежить від швидкостіотвердніння (кристалізації) полімеру, тому під час перероблення різних пластмас потрібна різна довжина зони витяжки та охолодження рукава. Так, ПЕНТ, ПА та ПС тверднуть порівняно швидко, і довжина зазначеної зони може бути порівняно невелика.

У разі горизонтальної схеми процесу змінювати робочу довжину рукава (шлях витяжки) виявляється простіше. Цей шлях задають залежно від потрібної товщини продукту й швидкості, з якої змінюється товщина матеріалу під час витягування й роздування рукава. Важливо також враховувати температуру, за якої рукав проявляє схильність до злипання. Так, ПЕВТ проявляє цю схильність аж до температури 40 °С.

Необхідно вживати заходів, що виключають коливання роздутого рукава доти, поки не відбудеться твердіння полімеру. В іншому випадку через вигини рукава на плівці будуть виникати складки, а її поверхня набуває хвилястості. Тому протяги та інтенсивний рух людей поблизу екструдера неприпустимі. Для запобігання зазначених впливів рукав іноді «капсулюють», розташовуючи його в спеціальній шахті з прозорими стінками.

Також у разі горизонтальної схеми процесу охолодження верхньої й нижньої сторін рукава відбувається з різною швидкістю. Крім того, значний шлях витяжки може сприяти неприпустимому провисанню рукава під дією сили тяжіння.

Горизонтальну схему екструзії з прямоточною головкою зазвичай використовують для виготовлення плівок з непластифікованого ПВХ, який має низьку термостабільність і більшу чутливість до перегріву. У кутових головках, застосовуваних в інших схемах екструзії («нагору» і «вниз»), небезпека перегріву й термодеструкції полімеру більша через викривлення шляху розплаву в підвідній частині головок.

Велике значення має обладнання, за допомогою якого забезпечується рівномірне охолодження екструдованого рукава. Можливо різне розташування охолодного кільця відносно формувальної частини екструзійної кільцевої головки: безпосередньо в торці головки або на деякій відстані від нього. Чим ближче кільце до головки, тем менше навколишнього повітря підсмоктується струменем холодного повітря, що виходить з охолоджувального кільця, тому кільце часто встановлюють на відстані близько 50 мм від торця екструзійної головки. Охолодне повітря має надходити рівномірно, інакше воно спричинить викривлення рукава та його нерівномірне охолодження.

Розташування щілини кільця, з якої надходить охолодне повітря, за інших однакових умов визначає форму рукава, що роздувається.. За певної температури розплав твердне, і з цього моменту діаметр рукава по його довжині не змінюється. Границя тверднення полімеру визначається початком сталості діаметра рукава. Цю лінію називають лінією твердіння (кристалізації). Для одержання прозорої плівки з високими фізико-механічними властивостями лінія твердіння рукава має розташовуватися якнайближче до екструзійної головці, тому що при збільшенні відстані від головки до лінії твердіння плівки швидкість охолодження полімеру знижується, що супроводжується зростанням кристалічних утворень. Доки полімер залишається в розплавленому стані, відхи-

лення від правильної форми рукава зменшуються за рахунок сил поверхневого натягу. При зменшенні відстані від головки до лінії твердіння кількість дефектів поверхні плівки зменшується. Така характеристика, як мутність плівки є результуючою для всіх перелічених вище чинників. Відношення величини постійного діаметра роздутого рукава до діаметра заготовки кільцевого перетину на виході з формувальної частини головки називають ступенем роздування.

Роздутий рукав перед надходженням у тягнучі валки за допомогою напрямних щік поступово складається в плоску двошарову плівку. Щоки можуть бути виконані у вигляді суцільних листів, сіток або системи напрямних роликів. Конструкції щік мають забезпечувати доступ охолодного повітря до плівки, тому що у верхній частині рукава (при схемі екструзії «знизу нагору») зосереджується тепле повітря. Крім того, тертя плівки по напрямних щоках має бути мінімальним. Велике значення має кут сходження щік і стінок рукава перед валками, при цьому велике значення кута приводить до утворення складок на плівці, а мале – до збільшення габаритів технологічної лінії.

Величина кута сходження щік впливає на відносну деформацію країв й середини складеного рукава, а отже й на утворення складок. Особливо небажані складки, що виникають посередині рукава, оскільки вони не можуть бути видалені в результаті обрізання крайок плівки. Тому рекомендується забезпечувати по можливості мінімальне значення зазначеного кута. Однак зі збільшенням довжини щік зростає поверхня контакту їх з рукавом, а отже, збільшується сила тертя по них полімеру, у результаті чого посередині плівкового рукава утворюються складки. Щоб складений рукав входив у притискні тягнучі валки по можливості більш плоским, напрямні щоки потрібно розташовувати якнайближче до валків. В іншому випадку перед входом у валки на рукаві може утворюватися пухир, що сприяє виникненню складок на плівці.

Для зниження необоротної деформації рукава після виходу з головки іноді вдаються до додаткового внутрішнього охолодження рукава, наприклад, за допомогою розміщеного всередині нього теплообмінника, вільно змонтованого на дорні.

Внаслідок неминучої (хоча й незначної) нерівномірності розподілу температури в екструзійній головці, а також нерівномірності охолодження рукава спостерігаються певні коливання товщини плівки. Ці відхилення по товщині зазвичай виникають у тому самому місці й підсумуються по шарах плівки під час намотування на бобіну. Накладаючись один на одного, місцеві стовщення плівки утворюють на рулоні валик. Щоб уникнути таких місцевих стовщень і ущільнень у рулоні, вдаються до обертання екструдера або екструзійної головки, а також системи тягнучих валків відносно осі рукава. У першому випадку використовують вертикальний екструдер, установлений на обертовій платформі. Такий екструдер та охолоджувальне кільце повертають поперемінно в різні боки на 360° з частотою, близько один оберт на хвилину. У разі горизонта-

льної схеми розташування екструдера роздутий рукав і охолодне кільце залишають нерухомими, а притискні тягнучі валки й намотувальне обладнання періодично повертають відносно осі рукава.

Після охолодних валків поверхня плівки може зазнати спеціальної обробки, мета якої полягає в підвищенні сприйнятливості плівкою кольорового друку, а також у відведенні електростатичних зарядів, що нагромаджуються під час тертя поверхонь плівки одна об одну та елементи обладнання. Часто використовують розгладжувальні валки, а також пристрої для розрізання рукава за допомогою спеціальних лез або дискових ножів.

Намотування плівки здійснюють за постійного зусилля для забезпечення низького натягу плівки (для цього застосовують так зване периферійне намотування плівки).

У процесі виробництва рукавної плівки методом екструзії з роздуванням зміна технологічних параметрів миттєво позначається на якості продукту. З'ясовано, що температура головки має бути трохи вище за максимальну температуру матеріального циліндра екструдера. Для ПЕВТ рекомендується температура головки в інтервалі 170–200 °С, для ПЕНТ – 190–220 °С, а для ПП – 210–230 °С. Інтенсифікація процесу, наприклад, внаслідок підвищення частоти обертання черв'яка іноді змушує підвищувати температуру екструзії. Проте потрібно мати на увазі, що при цьому інтенсифікуються окисні процеси, що призводять до зниження якості плівок.

За підвищеної вологості сировини в розплаві утримуються бульбашки газу, що лопаються після виходу з головки. У цьому разі необхідне попереднє підсушування полімерної сировини.

Значний вплив на фізико-механічні властивості (зокрема ударну міцність, міцність на роздирання і руйнівне напруження) плівки у всіх напрямках виявляє ступінь роздування. За інших однакових умов збільшення продуктивності супроводжується підвищенням ударної міцності й руйнівного напруження під час розтягування, але при цьому міцність на роздирання, навпаки, знижується.

Залежно від співвідношення швидкостей витяжки рукава в поздовжньому й поперечному напрямках змінюються характеристики міцності плівки.

Екструзійні плівки виготовляють не лише методом роздування рукава. Натепер для виробництва полімерних плівкових матеріалів широко використовуються три основні екструзійних методи: екструзія з наступним роздуванням; полив екструдованої заготовки на охолоджувальний барабан (або екструзія плоскої плівки з охолодженням на барабані); полив екструдованої заготовки у водяну ванну. Проте екструзійно-роздувний метод набув найбільшого поширення через такі його переваги:

– можливість одержання плівок, що мають «збалансовані» показники механічних властивостей у поздовжньому й поперечному напрямках;

– незначна схильність рукавних плівок до розщеплення на поздовжні смужки під час ударних навантажень порівняно з плоскими екструзійними плівками;

– можливість одержання плівок з достатньою орієнтацією в обох напрямках, що дає змогу використовувати їх як термоусадні пакувальні матеріали;

– можливість одержання з того самого полімеру плівки з більш високою густиною й міцністю, ніж у результаті екструзії крізь плоскощілинну головку;

– зручність використання рукавної плівки для виготовлення мішків, виключення при цьому вертикальних швів і зниження небезпеки розриву в місцях зварювання;

– низькі відходи виробництва порівняно з відходами при виробництві плоскої плівки завдяки виключенню операції обрізання крайок;

– можливість за допомогою головок порівняно малих розмірів одержувати широку плівку; наприклад, у разі головки з діаметром формувальної щілини 250 мм можна виготовляти рукав завширшки до 1600 мм; взагалі цим методом виготовляють плівки завтовшки від 5 до 500 мкм при ширині від 50 мм до 30 м;

– простота зміни ширини плівки регулюванням швидкості відбору плівки й подачі повітря в рукав, тоді як під час екструзії плоских плівок для цього потрібно змінювати ширину самої головки.

5.2.7. Технологія плоских плівок методом екструзії з охолодженням на валках

Одержання плоских плівок екструзією крізь плоскощілинну головку з охолодженням плівкової заготовки на валках (або поливом на охолоджувальний барабан) має низку переваг, насамперед перед екструзійно-роздувним методом: висока прозорість плівки; відсутність небезпеки склеювання плівок внаслідок більш інтенсивного охолодження; зручність контролю товщини плівок; спрощення намотування, що сприяє одержанню плівок без складок; менша висота технологічної лінії; можливість наносити плівки на різноманітні підкладки безпосередньо після її одержання без додаткового нагрівання. У той же час, незважаючи на відносну легкість контролю товщини плівок, регулювання їхньої товщини пов’язане із труднощами. Крім того, показники механічних властивостей плоских плівок зазвичай трохи нижче, ніж екструзійно-роздувних плівок (але більш низькі механічні властивості можуть бути поліпшені додатковою орієнтацією плівки у двох напрямках).

Для одержання плоскої плівки з охолодженням на валках може бути використана установка, наведена на рис. 5.21. Розплав з екструдера *1*, профільтрований крізь фільтр, потрапляє в плоскощілинну головку *2*. Живлення головки здійснюють боковою або центральною подачею розплаву з екструдера. Для одержання високоякісної плівки потрібно домагатися певного розподілу

температури розплаву в головці. Задане значення товщини плівки досягається завдяки високій жорсткості корпуса й формувальних губок головки.

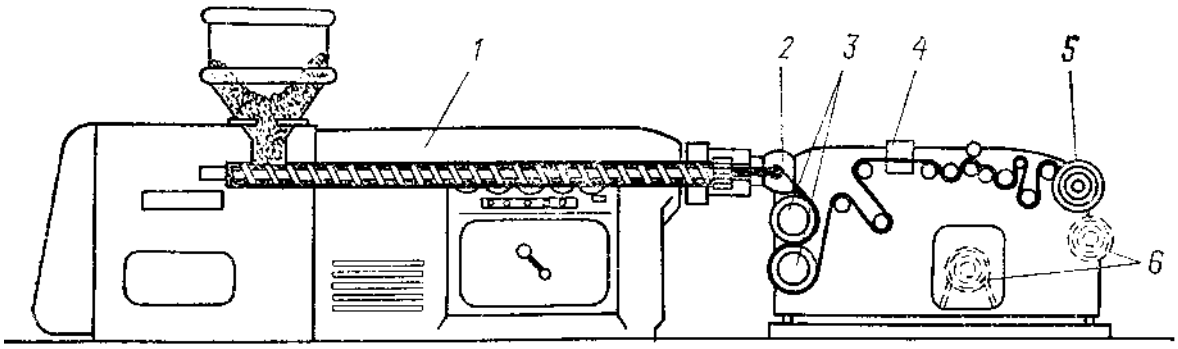


Рис. 5.21. Схема виготовлення плоских плівок методом екструзії з охолодженням на валках: *1* – екструдер; *2* – плоскощілинна головка; *3* – валки попереднього охолодження; *4* – пристрій контролю товщини плівки; *5* – приймальний пристрій; *6* – намотувальний пристрій

Розплав із плоскощілинної головки потрапляє на охолоджувані водою хромовані й ретельно відполіровані валки *3* (див. рис. 5.21), де здійснюється швидке твердіння матеріалу плівки.

Таким чином, незалежно від способу виробництва плівок з розплаву процес перероблення полімеру містить перехід полімеру зі склоподібного (аморфного або частково кристалічного) у в'язкотекучий стан та знову у твердий. Швидкість таких переходів, як відомо, впливає на тип надмолекулярної структури формованого полімеру, яка разом з його молекулярними характеристиками визначає комплекс експлуатаційні властивості продукту.

Після охолодження на валках *3* плівка проходить через пристрій для вимірювання товщини *4* (товщиномір), пристрій для обрізання крайок і надходить на намотувальну станцію *6*. Потрібна товщина плівки досягається переважно не внаслідок зміни щілинного зазору головки (який рідко буває менше 0,5 мм), а витяжкою та орієнтацією плівкового полотна в поздовжньому й поперечному напрямках. Наприклад, для ПЕНТ прозорі плівки одержують за товщини, що не перевищує 5–6 мкм (за більшої товщини час охолодження заготовки істотно збільшується, так що значною мірою встигне відбутися кристалізація матеріалу). Натепер виготовляють плоскощілинні головки із шириною робочої частини до 1800 мм.

5.2.8. Технологія плоских плівок методом екструзії з охолодженням у водяній ванні

Істотне поліпшення якості плоских плівок з поліпропілену й поліетилену (особливо їхньої прозорості) за високих швидкостей екструзії досягається застосуванням охолодної водяної ванни.

Під час реалізації цього методу плівка виходить із головки вертикально вниз (рис. 5.22) і потрапляє у водяну ванну, де швидко охолоджується. На якість плівок значно впливає відстань від формувальних губок плоскощілинної головки до поверхні («дзеркала») води. При цьому встановлено, що ця відстань не повинна перевищувати 6–12 мм. У процесі екструзії необхідно забезпечувати, щоб поверхня води була спокійною. Також під час охолодження плівки у воді істотне значення має сталість температури води. Місце введення води розташовують так, щоб холодний потік не потрапляв безпосередньо на плівку, для чого використовують спеціальні циркуляційні установки.

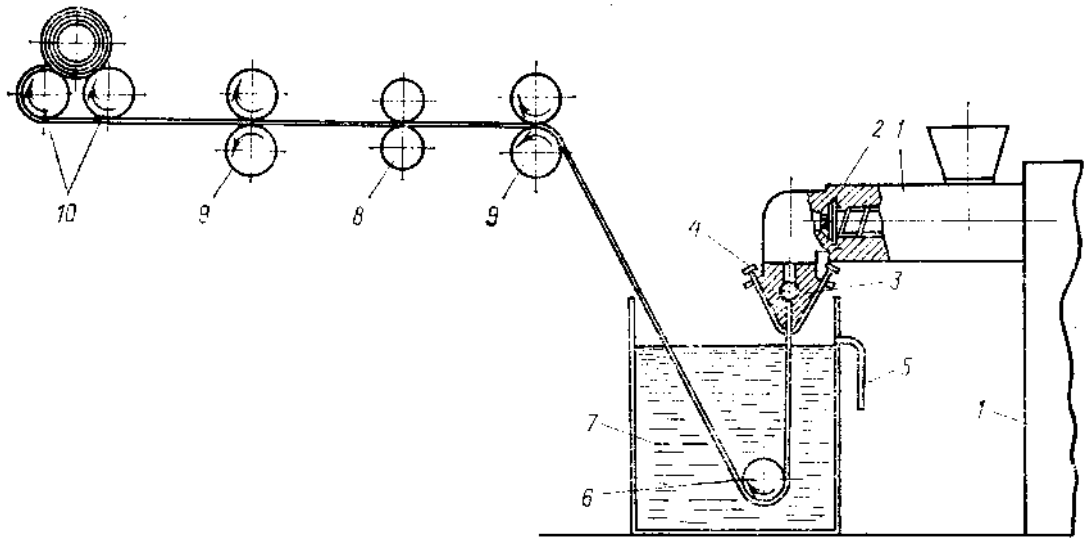


Рис. 5.22. Схема виготовлення плоских плівок методом екструзії з охолодженням у водяній ванні: *1* – екструдер; *2* – фільтр; *3* – плоскощілинна головка; *4* – регулятор зазору щілини головки; *5* – штуцер для відведення води; *6* – напрямний валок; *7* – охолоджувальна ванна; *8* – ножі для обрізання крайок; *9* – тягнучі валки; *10* – намотувальний пристрій

Температурні режими екструзії плівок з охолодженням у воді не можна вказати однозначно. Вони істотно залежать як від конструкції й режиму роботи екструдера й головки, так і від властивостей перероблюваного матеріалу. Наприклад, для ПП рекомендується послідовно підвищувати температуру по зонах екструдера до 250 °С у зоні нагнітання в разі наявності черв'яка із плавно зменшуваною глибиною каналу, забезпечувати температуру головки на рівні 265 °С, а температуру води у ванні – у діапазоні 30–35 °С.

У разі підвищення температури води у ванні збільшується схильність плівки до склеювання під час її намотування в рулон, зберігання й транспортування, але при цьому поліпшуються її механічні властивості.

5.2.9. Технологія орієнтованих плівок

Полімерні плівки можуть піддаватися витягуванню в одному або у двох напрямках. При накладенні механічного поля прості аморфні тіла, у тому чис-

лі такі, що складаються з асиметричних молекул або асиметричних структурних елементів, здатні набувати анізотропію властивостей, обумовлену процесами орієнтації. Чим вище асиметрія структурних елементів, тим інтенсивніше проходять ці процеси. У кристалічних полімерах відбувається розгортання гнучких структурних елементів, що складаються з макромолекул, та їх орієнтація відповідно до напрямку дії зовнішніх сил. Важливе значення мають особливості поведінки під час орієнтації як кристалічних, так і некристалічних областей полімеру.

Орієнтоване розташування макромолекул термодинамічно вигідно тільки в умовах дії зовнішньої сили. Після зняття деформувального зусилля внутрішній тепловий рух порушує порядок, що було досягнуто, і ланки макромолекул знову прагнуть повернутися в неупорядкований стан. Це прагнення може проявлятися значною мірою тільки за температури вище за температуру склування або температуру плавлення.

У напрямку орієнтації спостерігається істотне збільшення значень модуля пружності й руйнівного напруження матеріалу. У той же час залежно від температури деформації механізм структурних перебудов полімерного тіла може бути різним, а різні механізми перебудови приводять до появи різноманітних типів кінцевого орієнтаційного порядку й відповідно до різних механічних властивостей орієнтованої полімерної плівки.

Орієнтовані плівки одержують на спеціальних установках для орієнтації плоских плівок або методом роздування рукава. Крім цих способів одновісна орієнтація плівок може здійснюватися за допомогою витяжки на валках. Зазвичай полімер у вигляді розплаву екструдують крізь Т-подібну плоскощілинну головку, а потім охолоджують на валках (барабані) або пропускаючи крізь ванну з водою. Отриману неорієнтовану плівку нагрівають до температури високоеластичного стану, але нижче від температури плавлення полімеру й розтягують спочатку в поздовжньому напрямку, а потім – у поперечному (також розроблено обладнання для одночасного розтягання плівки у двох напрямках). Після такого розтягання закріплену по краях плівку піддають термофіксації за підвищеної температури. На рис. 5.23 наведено схему описаного процесу. Орієнтації в поздовжньому й поперечному напрямках можна піддавати плівки з поліолефінів, полівінілхлориду, гідрохлориду поліізопрену та інших термопластів.

Витяжку плівки в поздовжньому напрямку здійснюють її пропущенням через систему обігрівних валків, які обертаються з різною швидкістю, при цьому ведучими є тільки перший і останній валки, а інші обертаються вільно. Температуру валків і швидкість руху плівки (а, отже, час її контакту з нагрітою поверхнею валків) задають відповідно до режиму формування певних надмолекулярних структур полімеру. Останні, у свою чергу, визначаються потрібним комплексом властивостей кінцевого продукту для певних режимів

експлуатації. Так, розміри сферолітів поліпропілену, обумовлені режимом підготовки плівкової заготовки перед орієнтацією, забезпечують одержання відповідних структурних утворень у плівці після витяжки й відповідно різних властивостей продукту. Слід пам'ятати, що оптимальних структур полімерних плівок (і взагалі виробів) для всіх режимів експлуатації не існує. Структури, що забезпечують, наприклад, найбільшу міцність за одних швидкостей розтягування, виявляються гіршими за інших швидкостей деформування.

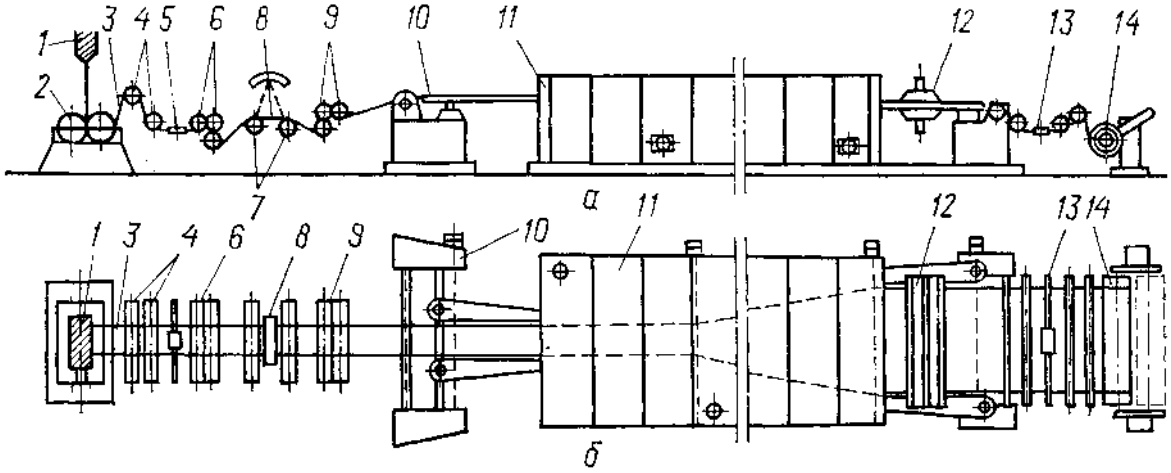


Рис. 5.23. Схема установки двовісної орієнтації плоскої плівки (*а* – вид збоку; *б* – вид зверху): *1* – плоскощілинна екструзійна головка; *2* – валкова пара занурення у ванну з водою; *3* – плоский напівфабрикат; *4* – компенсатор натягу; *5* – безконтактний товщиномір; *6* – група повільнообертових валків; *7* – нагрівальні валки; *8* – інфрачервоний випромінювач; *9* – група швидкообертових валків; *10* – напрямний пристрій; *11* – машина поперечної орієнтації; *12* – обладнання для остаточного охолодження на повітрі; *13* – товщиномір; *14* – намотувальна станція

Щоб уникнути нерівномірності розтягування плівки під час її поздовжньої витяжки, необхідно точно дотримуватися режиму охолодження. Звуження плівки усувають використанням конструктивно-технологічних удосконалень витяжки (наприклад, плівку попередньо нагрівають на декількох валках, потім витягають під час нагрівання між трохи розсунутими валками). У поперечному напрямку розтягання проводиться на установці типу ширильної рами, застосовуваної в текстильних виробництвах. При цьому обидва крайки плівок захоплюються затискачами («клупами»). Відстань між затисками зазвичай становить 5–10 см. Плівка попередньо зазнає нагрівання, а потім – розтягання. Якщо не потрібно одержання термоусадної плівки, то після витяжки її піддають термофіксації, тобто прогріву а умовах фіксації («утримання») її розмірів (при одержанні термоусадної плівки стадію термофіксації виключають).

Розглянемо механізм одержання термоусадної плівки. Деформувальне зусилля змінює не тільки розміри, але й структуру плівки. Для полімерів хара-

ктерні більші та оборотні зміни структури, що супроводжують їхню деформацію. Ці зміни особливо великі в області високоеластичного стану за умови деформацій, близьких до руйнівних. Якщо полімер перебуває за температури вище температури склування, то після зняття деформувального навантаження під впливом теплового руху відбувається перехід матеріалу до термодинамічно рівноважного стану, що відповідає нульовому значенню деформувальної сили.

Залежно від природи полімеру та умов його деформування різні компоненти деформації можуть набувати різного значення, проте в загальному виді повна деформація полімеру складається із трьох складових: пружної деформації (виникає й зникає майже миттєво), високоеластичної деформації (розвивається й зникає згодом у результаті зміни конформаційного набору й надмолекулярної структури полімеру) і необоротної деформації (розвивається внаслідок необоротного переміщення центрів маси макромолекул або їхніх агрегатів відносно один одного).

Основний вплив на властивості орієнтованої плівки виявляє температура розтягання. З одного боку, з підвищенням цієї температури збільшується деформаційна здатність плівок (що дає змогу одержати плівки з великою попередньою витяжкою у двох напрямках, отже, з великою усадкою під час нагрівання), зменшується частка необоротної й зростає частка оборотної під час нагрівання деформації. Властивості плівок, які попередньо витягнуто за підвищених температур, також поліпшуються. З іншого боку, з підвищенням температури розтягання зменшується величина усадки (за температур усадки нижче від температури розтягання).

5.2.10. Технологія виробництва комбінованих плівкових матеріалів

5.2.10.1. Технологія нанесення полімерних плівок на підкладки методом екструзії

Екструзіоним методом полімерні плівки з поліетилену, поліпропілену, пластифікованого полівінілхлориду, поліаміду та інших термопластичних полімерів можна наносити на різні підкладки.

Процес нанесення полімерної плівки на підкладку методом екструзії складається з одержання плоскої полімерної плівки та її нанесення в гарячому стані на підкладку. На рис. 5.24 наведено схему нанесення полімерних плівок на папір. Полімер екструдується крізь плоскощілинну екструзійну головку *6* на паперову стрічку. Плівка в розм'якшеному стані під тиском валків *4* і *7* наноситься на папір (або плівку-основу). Гумований валок створює тиск, достатній для опресовування гарячої плівки (температура якої вище 200 °С) на папері. Папір перед подачею в зазор валків *4* і *7* попередньо підігрівають для пі-

двищення адгезії полімеру до паперу. Під час нанесення розплаву поліетилену на плівку-основу останню попередньо обробляють коронним розрядом, ультрафіолетовим світлом або різними речовинами, що забезпечують взаємодію адгезиву й субстрату.

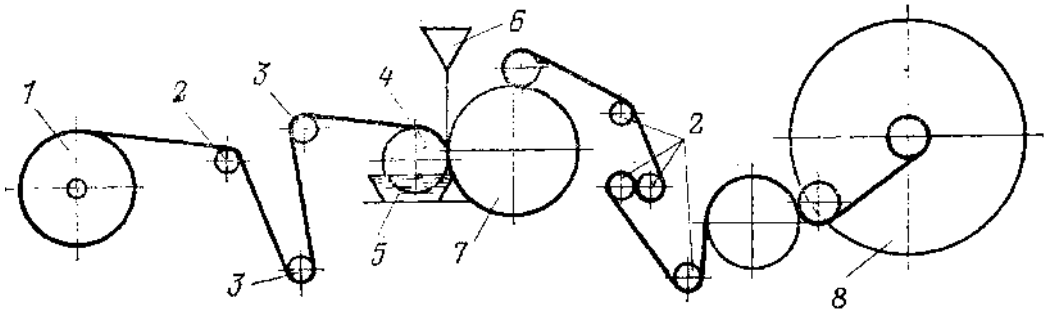


Рис. 5.24. Схема установки для нанесення полімерної плівки на папір: *1* – рулон з папером; *2* – напрямні валки; *3* – сушильні валки, що обігріваються водяною парою; *4* – валок, вкритий шаром силіконової гуми; *5* – охолоджувальна водяна ванна; *6* – плоскощілинна екструзійна головка; *7* – полірований барабан, охолоджуваний водою; *8* – вузол намотування

Основне завдання під час одержання комбінованих плівкових матеріалів полягає в забезпеченні адгезії між шарами, що значно різняться за хімічною будовою. Гарна адгезія може бути досягнута за умови великої дійсної (ефективної) поверхні контакту й достатньо міцних хімічних зв'язках на цій поверхні. У кожному випадку необхідно з'ясувати механізм розвитку в часі дійсної поверхні контакту. Знаючи цей механізм, можна кількісно прогнозувати вплив на нього різних чинників.

Так, для комбінованої плівки «целофан – поліетилен» встановлено, що залежність ефективної поверхні контакту від часу й температури визначається заповненням розплавленим поліетиленом дефектів на поверхні склоподібного целофану.

Збільшення температури й часу контакту, а також тиску сприяє підвищенню адгезії в процесі формування адгезійного шва. Під час його руйнування зростання температури розшаровування й часу дії деформувальної сили супроводжується зменшенням руйнівного напруження.

Міцність зв'язку між адгезивом і субстратом визначається енергією взаємодії між молекулами. Збільшення міжмолекулярної взаємодії має супроводжуватися підвищенням міцності адгезійного зв'язку. Введення активних функційних груп у макромолекули адгезиву або хімічне оброблення поверхні субстрату, дія радіації або ультразвуку сприяють збільшенню адгезійної взаємодії.

Найбільша міцність адгезійного шва досягається за умови максимального заповненні мікродефектів на поверхні субстрату. Це саме відноситься й до випадку одержання комбінованої плівки на екструдері або пресі. Затікання ро-

зплаву поліетилену в мікродефекти на поверхні целофану сприяє збільшенню контактів між активними функційними групами обох матеріалів. Також збільшенню кількості таких контактів сприяє й підвищення тиску.

5.2.10.2. Збільшення адгезійної міцності комбінованих плівкових матеріалів

Викладений вище підхід до вибору оптимальних параметрів процесу виробництва комбінованих плівкових матеріалів методом екструзії носить загальний характер. Він достатньо ефективний у виробництві різних комбінованих плівкових матеріалів. Проте для більшості систем рівень енергії адгезійних зв'язків унаслідок сил міжмолекулярної взаємодії виявляється настільки низьким, що для забезпечення достатньої міцності склеювання необхідно застосовувати спеціальні технологічні методи.

Широкого поширення як фізичний метод оброблення поверхонь полімерних плівок для поліпшення взаємодії (зчеплення) із друкованими фарбами, лаками, клеями й іншими матеріалами набуло оброблення коронним розрядом. Для одержання коронного розряду за атмосферного тиску необхідно використовувати генератор високої частоти й систему електродів. Генератор виробляє синусоїдальну змінну напругу в 12–18 кВ, при цьому частота постійно збільшується й досягає 20–40 кГц, що сприяє рівномірному та ефективному обробленню матеріалу. Енергія генератора передається на поверхню полімерної плівки через систему електродів.

Ефект коронування лінійно залежить від швидкості плівки й потужності електродів. Так, збільшення потужності вдвічі наполовину скорочує кількість електродів. Ефект залежить також від таких чинників, як, наприклад, температура кристалізації й морфологія поверхні полімерних матеріалів, які, у свою чергу, визначаються технологією плівкового матеріалу. Питому потужність електродів не можна збільшувати занадто сильно, тому що теплота, що виділяється в результаті електричного розряду, може негативно вплинути на якість плівки, спричинюючи утворення мікроскладок, деякі зміни структури, а також зниження прозорості плівок.

Ефект обробки коронним розрядом полягає в такому. Електрони після емісії в електричному полі прискорюються й віддають свою енергію поверхні полімеру. При цьому відбувається розрив макромолекулярних ланцюгів. У результаті утворення вільних радикалів та їх взаємодії з іншими продуктами розряду, такими, як озон, оксид азоту й вода, утворюються пероксиди, озоніди, кетони, альдегіди, карбонові кислоти тощо. Функційні групи утворюваних сполук беруть участь у формуванні адгезійних зв'язків між плівками і сприяють поліпшенню їх зчеплення між собою.

У технологічній практиці комбінованих плівкових і багатошарових полімерних плівкових матеріалів успішно використовують комбінацію екструзійного та клейового способів.

5.2.11. Технологія виробництва багатошарових полімерних плівок методом співекструзії

Крім вищенаведених методів одержання багатошарових полімерних плівкових матеріалів, а також комбінованих плівкових матеріалів, коли на попередньо виготовлену плівку-основу наноситься полімерне покриття або з'єднуються дві готові плівки (склеюванням або зварюванням), останнім часом широкого поширення набув метод співекструзії (соекструзії, коекструзії).

Під час співекструзії дві або кілька плівок з'єднуються безпосередньо в процесі їх виготовлення: за допомогою двох екструдерів крізь спільну головку із двома або декількома формувальними зазорами одночасно екструдують дві або більше плівкові заготовки з різних полімерів. Одержувані шари заготовки з'єднують безпосередньо у формувальному інструменті або одразу після виходу з нього. Під час формування рукавних плівок заготовки в розплавленому стані зварюються на виході з формувального інструмента під час їх роздування. Під час спільної екструзії, наприклад, поліетилену й поліпропілену одержують плівки з високою прозорістю й міцністю адгеійного шва.

5.2.12. Технологія виробництва полімерних листів

Листи виготовляють з ударомі́цного полістиролу, непластифікованого полівінілхлориду, поліетилену, поліпропілену та інших термопластів. Найбільш поширеним методом виготовлення листів є екструзійний (рис. 5.25).

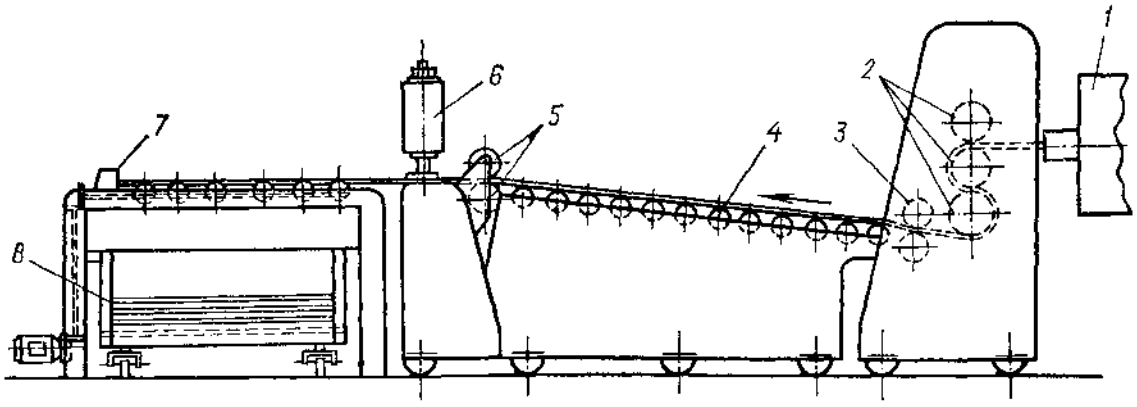


Рис. 5.25. Схема технологічної ліній для виробництва листів на базі одночерв'ячного екструдера: *1* – екструдер з плоскощілинною головкою; *2* – гладильний каландр; *3* – дискові ножі для обрізання крайок; *4* – транспортер (рольганг); *5* – тягнучі валки; *6* – відрізний пристрій; *7* – рухомий кінцевий вимикач відрізного пристрою; *8* – штабелювальний пристрій

Розплав полімеру формується за допомогою плоскощілинної екструзійної головки *1* у плоску заготовку, що далі направляється в тривалковий вертикальний гладильний каландр *2*, де відбувається розгладження й попереднє охолодження полотна. Після обрізання крайок *3* полотно проходить транспор-

тер *4* і потрапляє в тягнучі валки *5*. Розрізання безперервного полотна на мірні відрізки (окремі листи) здійснюють обладнанням гільйотинного типу *6*, після чого готові листи надходить на штабелювальний пристрій *8*.

Для формування листової заготовки на виході з екструдера використовують плоскощілинні головки (переважно з підвідними каналами типу «риб'ячий хвіст»). Ширина розподільного каналу й довжина попередньої зони в середині й по краях головки підібрані так, щоб забезпечити одержання рівномірної по товщині плоскої заготовки. При цьому між розподільним каналом (колектором) і губками головки розташовано пружну призматичну планку, яка за допомогою регулювальних болтів може вигинатися на окремих ділянках по щілині щілинного каналу, що забезпечує можливість розподілу потоку матеріалу по ширині головки й рівнотовщинність одержуваного напівфабрикату.

Гладильний каландр складається зі змонтованих на станині валків і ножів для обрізання крайок. Величина проміжків між валками і температура валків регулюються. Гладильні валки охолоджують і полірують заготовку. На відміну від традиційних каландрів у гладильних каландрах усі валки обертаються з однаковою швидкістю (коефіцієнт фрикції в міжвалкових проміжках дорівнює одиниці) і мають температуру нижче за температуру твердіння перероблюваного полімеру, що сприяє утворенню з обох поверхонь одержуваного листа ділянок затверділого матеріалу й, таким чином, фіксацію калібру (товщини) одержуваного листа.

Набагато рідше листи одержують також за допомогою кільцевої екструзійної головки (наприклад, у виробництві листів з ПВХ на двочерв'ячних екструдерах). Зазвичай установка складається з горизонтального екструдера з кутовою головкою, яка екструдує розплав вертикально вниз. Після виходу з головки одержуваний рукав розрізають, розвертають у плоске полотно й перед приймальним пристроєм пропускають крізь камеру термостабілізації для зняття внутрішніх напружень.

5.2.13. Технологія гладких полімерних труб і погонних виробів

Останнім часом полімерні труби в багатьох галузях промисловості впевнено заміняють металеві й бетонні труби. Це передусім пов'язано з певними перевагами полімерних труб:

– висока корозійна й хімічна стійкість, довговічність (гарантований строк експлуатації – від 25 років); виключення можливості утворення накипу на внутрішній поверхні труб;

– низький коефіцієнт шорсткості – коефіцієнт шорсткості полімерної труби в середньому у 20 разів менший від сталевих і в 40–50 разів – від чавунних; потребують менших витрат електроенергії на перекачування рідини (це актуально для гарячого й холодного водопостачання, оскільки тут реалізується велика швидкість потоку транспортованого середовища);

– у 5–7 разів легші за сталеві, що спрощує монтажні роботи, тому їх невеликі переміщення під час монтажу не потребують вантажопідйомних механізмів; відносно недорога доставка;

– низька теплопровідність стінки, що знижує теплові втрати, а також зменшує утворення конденсату на зовнішній поверхні труб;

– відсутність потреби в обслуговуванні й катодному захисті; стикове зварювання поліетиленових труб дешевше, простіше, займає менше часу, не потребує додаткових витратних матеріалів; є можливість багаторазового монтажу й демонтажу за низьких витрат; має місце висока надійність зварних швів з'єднань протягом усього строку експлуатації трубопроводів; відмінна ремонтопридатність труб дає змогу швидко ліквідувати механічні пошкодження;

– низька ймовірність фізичного руйнування трубопроводу в разі замерзання рідини, оскільки при цьому труба збільшується в діаметрі, а після відтавання вмісту набуває колишнього розміру; майже відсутня небезпека фізичного руйнування трубопроводу від гідроударів внаслідок порівняно низького модуля пружності; стандартний запас міцності полімерних труб становить 50–60 % понад розрахунковий робочий тиск;

– існує можливість постачання довгомірними відрізками (бухтами), що скорочує строки й вартість монтажу й прокладки трубопроводу (на 1 км газопроводу діаметром 110 мм доводиться всього два стики), гнучкість деяких видів труб дає змогу проходити повороти траси трубопроводу без використання фасонних деталей;

– можна об'єднати в одній оболонці до чотирьох труб, що дає змогу максимально оптимізувати схему прокладки залежно від призначення й характеру траси;

– є можливість використовувати полімери для ремонту (фактично – для відновлення) сталевих трубопроводів: протягання профільованих поліетиленових труб усередині зношених сталевих незначно змінює діаметр водопроводу, що дає змогу зберегти в ньому тиск; профільована труба відновлює свою первісну форму й щільно прилягає до стінок труби під впливом пари; протягання застосовне для реконструкції водопроводів діаметром від 100 до 500 мм; існуюча труба при цьому використовується як футляр; це істотно зменшує обсяг ґрунтових робіт, витрати на капітальний ремонт, скорочує строки робіт;

– полімерні труби дають змогу одержати істотну економію води під час промивання трубопроводів, що вводяться в експлуатацію, – їх досить промити один раз, тоді як сталеві – щонайменше тричі;

– мінімальна звукопередача в приміщенні, яка досягається за рахунок високої пружності стінки; це дає змогу збільшувати швидкість транспортованих рідин.

У той же час потрібно зазначити, що полімерні труби мають і певні недоліки, зокрема істотні обмеження по робочому тиску, що безпосередньо залежить від середньої температури експлуатації, а також максимальному діаметру труб.

Технологічний процес виробництва труб здійснюють на технологічних лініях (рис. 5.26), що складаються з екструдера для підготовки розплаву, головки для формування з розплаву трубчастої заготовки, калібрувального пристрою (калібратора), тягнучого пристрою для відведення труби із заданою швидкістю, відрізного пристрою для розрізання безперервної труби на мірні відрізки та приймального пристрою для укладання готової продукції.

Для виробництва труб з поліолефінів зазвичай використовують одночерв'ячні екструдери з відносною довжиною черв'яка (20–25)*D*. Для інших полімерів застосовують як одно-, так і двочерв'ячні екструдери. При цьому двочерв'ячні екструдери здебільшого застосовують для перероблення в труби порошкоподібних композицій без їх попередньої грануляції.

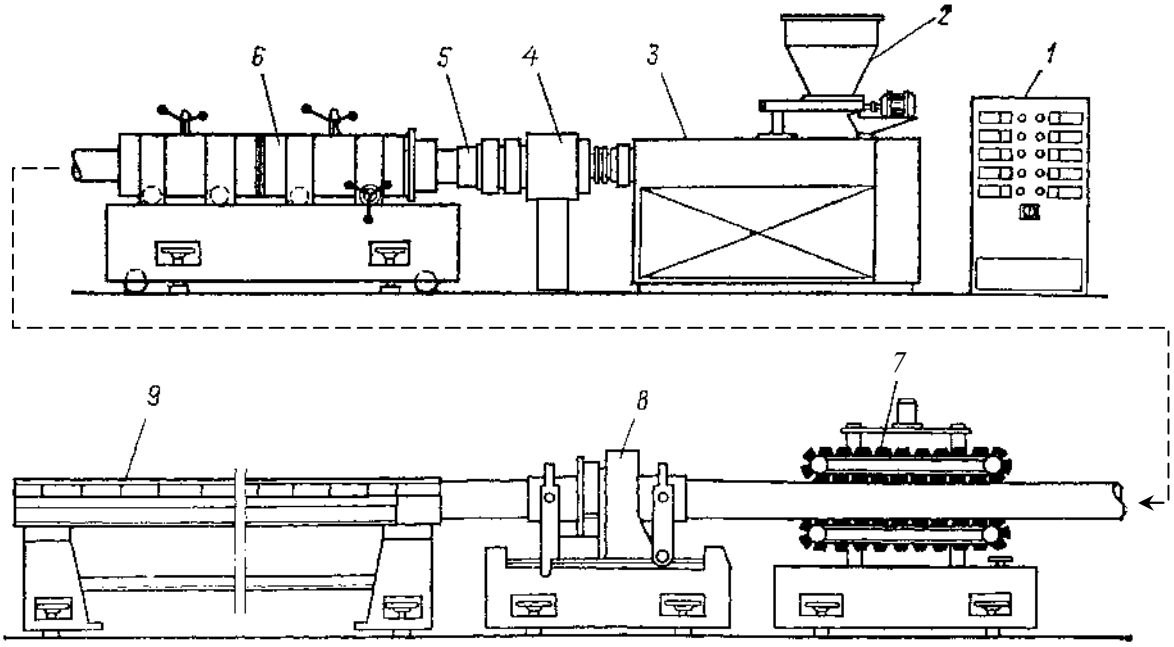


Рис. 5.26. Схема технологічної ліній для виробництва гладких труб на базі одночерв'ячного екструдера: *1* – пульт керування; *2* – завантажувальна лійка; *3* – екструдер; *4* – трубна екструзійна головка; *5* – калібрувальний пристрій; *6* – ванна охолодження; *7* – тягнучий пристрій; *8* – відрізний пристрій; *9* – пристрій для укладання труб

Важливе значення для одержання якісної продукції має конструкція трубної головки, яка за масою в сучасних лініях для випуску труб великого діаметра наближається до самого екструдера. Складність конструкції головки обумовлена необхідністю монтажу в ній так званого витискувального елемента (дорна), що забезпечує утворення порожнини всередині труби.

Наявність стійок дорнотримача обумовлює поділ розплаву на окремі потоки, які потім мають бути знову з'єднані між собою. Неякісне з'єднання за-

значених потоків може призвести до неоднорідності структури полімеру, що впливає на властивості одержуваного виробу. Для зменшення кількості утворюваних неоднорідностей структури істотне значення крім правильного вибору геометрії дорна має довжина ділянки розплаву між мундштуком і дорном на прямолінійній ділянці – так званої «зони згладжування» («заспокоєння» потоку). З метою зменшення неоднорідності розплаву, що виникає через стійки дорнотримача, після нього розташовують перфоровану шайбу. При цьому замість шести або восьми перемичок (що поділяють потік відповідно на 6 або 8 струменів) є велика кількість отворів, і відповідно утворюється багато тонких струменів, які надалі зливаються в єдиний потік. На вході в екструзійну головку тиск розплаву дорівнює тиску, що розвивається черв'яком екструдера. У міру проходження розплавом головки його тиск падає, і на виході з головки він майже дорівнює нулю.

Для поліпшення з'єднання окремих потоків після дорнотримача остання ділянка головки повинна мати достатню довжину (в іншому разі «зона згладжування» буде неефективною). Довжина цієї зони має в 5–20 разів перевищувати ширину кільцевого зазору. Тиск у головці залежить від природи перероблюваного матеріалу, температурного режиму процесу й переважно становить 15–20 МПа; а для високов'язких матеріалів він може досягати 30 МПа й більше.

Розплав після виходу з головки потрапляє в калібрувальний пристрій, де відбувається остаточне формування профілю виробу відповідно до заданих розмірів. У більшості випадків труби калібрують по зовнішньому діаметру, оскільки для стикування труб у процесі монтажу трубопровідних систем важливо, щоб зовнішні діаметри елементів збігалися. Калібрування труб по зовнішньому діаметру проводять у процесі екструзії шляхом їхнього розтягування до стінок калібрувального пристрою. Розтягування трубчастої заготовки здійснюється за допомогою вакууму, створюваного в просторі між стінкою калібратора й трубою, або тиском стисненого повітря, що надходить всередину трубчатої заготовки.

У випадку вакуумного калібратора між стінкою калібрувальної втулки та екструдованої трубою створюється вакуум (рис. 5.27). Внаслідок цього під тиском повітря, що перебуває в трубі (атмосферний тиск), вона розширюється й притискається до внутрішньої стінки калібрувальної втулки. Зусилля притиску труби до втулки відносно невелике й не перешкоджає протягуванню труби крізь калібратор. Поверхня труби при цьому охолоджується водою й набуває певної твердості й жорсткості, достатніх для ковзання. Діаметр пластичної трубчастої заготовки має бути трохи більше за діаметр отвору калібрувальної втулки, щоб вона щільно прилягала до внутрішніх стінок пристрою для унеможливлення витоку повітря.

Схему калібрування труб за другим способом подано на рис. 5.28. У цьому випадку між калібрувальним пристроєм і головкою зазор відсутній, а

зовнішній діаметр труби менше від діаметра отвору калібру (у разі наявності зазору між торцем головки та калібратором стиснене повітря може зруйнувати трубчасту заготовку, що перебуває ще у в'язкотекучому стані). Діаметр формувальної щілини головки завжди має бути трохи менше від діаметра каліброваного отвору, щоб труба легко входила в калібрувальний пристрій. Притискання труби до металевої втулки калібратора досягається повітрям, що нагнітається під тиском всередину труби. Виходу стисненого повітря із труби перешкоджає пробка, яка втримується металевим тросом, пропущеним крізь дорн.

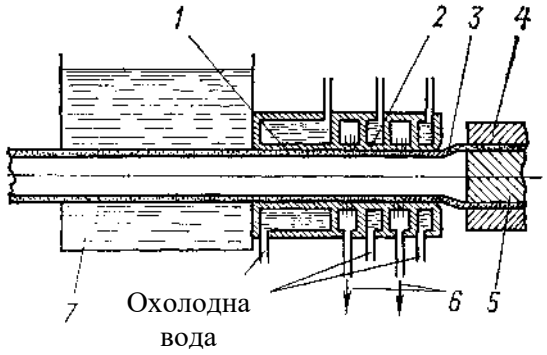


Рис. 5.27. Схема калібрування труб за допомогою вакууму: *1* – труба; *2* – калібрувальна втулка; *3* – розплав на виході з головки; *4* – мундштук; *5* – дорн; *6* – вакууммагістраль; *7* – ванна охолодження

На практиці розташування пробки сполучена з певними труднощами. Для полегшення цієї операції використовують так звану підвідну трубку, яку всувають крізь калібрований пристрій й скріплюють тросом з екструдованою трубою. Для цього екструдовану заготовку безпосередньо після виходу з головки стискають і обв'язують. При цьому виникнення вакууму всередині труби виключають подачею в неї повітря. Після заправлення екструдованої труби в тягнучий пристрій його швидкість має бути синхронізована з лінійною швидкістю екструзії для забезпечення узгодженої роботи лінії в цілому.

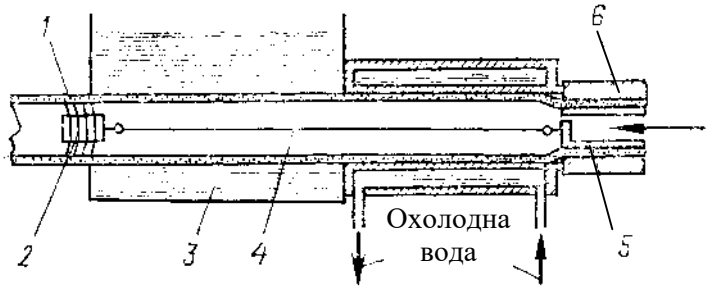


Рис. 5.28. Схема калібрування труб за допомогою надлишкового тиску в трубі: *1* – труба; *2* – пробка; *3* – ванна охолодження; *4* – трос; *5* – дорн; *6* – головка

Охолодження труб проводять попередньо в каліброваному пристрої та остаточно у водяній ванні. Ванна зазвичай складається з окремих шестимет-

рових секцій. У ванні є жолоби або ролики, по яких рухається труба. Охолодження труби здійснюється розбризкуванням води з форсунок на поверхню труби або зануренням труби в шар води (у цьому випадку іноді використовують розташовані над трубою притискні ролики для запобігання спливання труби). Довжина ванни (а отже і час охолодження труби) визначається матеріалом, товщиною стінки і швидкістю руху труби.

Тягнучий пристрій зазвичай виконують у вигляді гусеничного транспортера з гумовими накладками. Після тягнучого пристрою затверділу трубу розрізають на мірні відрізки, а гнучку намотують у бухти.

Під час виготовлення двошарових гофрованих труб екструзія заготованок шарів відбувається одночасно, але з двох екструдерів крізь дві головки (рис. 5.29, 5.30).

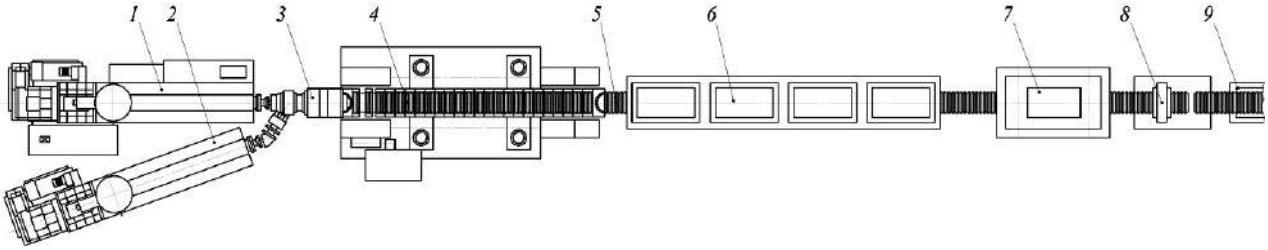


Рис. 5.29. Принципова апаратно-технологічна схема виробництва двошарових полімерних гофрованих труб: *1, 2* – екструдери; *3* – трубна головка; *4* – гофратор; *5* – полімерна гофрована труба; 6 – ванна охолодження; 7 – тягнучий пристрій; *8* – відрізний пристрій; *9* – приймальний пристрій

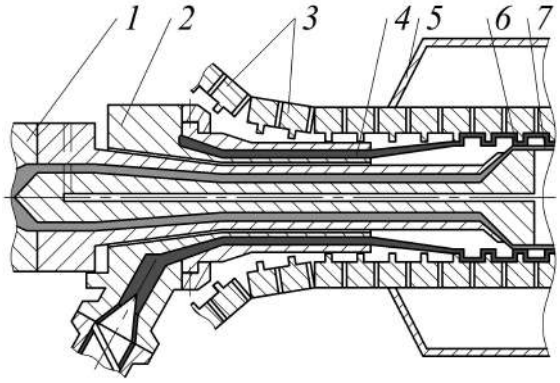


Рис. 5.30. Схема зовнішнього калібрування гофрованих двошарових труб: *1* – прямоточна головка, *2* – кутова головка, *3* – напівформи гофратора, *4* – трубна заготованка, *5* – вакуумна камера, *6* – зовнішній гофрований шар, *7* – внутрішній гладкий шар

Гомогенний розплав з першого екструдера потрапляє в прямотечійну головку *1*, де формується трубна заготованка гладкого шару двошарової труби *7* (див. рис. 5.30). Ділянки транспортувального й формувального конфузорного проміжків головки *1* знаходяться в циліндричній порожнині кутової трубної головки *2*. У головці *2* для гофрованого шару *4* формується заготовка, з якої за допомогою вакууму в камері *5* півформами *3* утворюються гофри *6*.

Поперечний переріз профільно-погонних виробів може бути різним: чотиригранними, багатогранними, прямокутними, С-подібним та ін.

Виробництво профілів може бути організоване за допомогою різних екструдерів, придатних для перероблення відповідних полімерних матеріалів. Принципи вибору екструдера залишаються тими самими, що і для виготовлення полімерних труб.

Більшість профілів одержують із композиційних матеріалів на основі ПВХ. Оскільки ПВХ надходить на перероблення у вигляді порошку, то для виготовлення профільно-погонних виробів використовують здебільшого двочерв'ячні екструдери.

5.2.14. Технологія полімерних сіток

Останнім часом як у промисловості, так і в побуті набули поширення полімерні сітки, що виготовляються методом екструзії.

Полімерна сітка – це універсальний матеріал у господарських роботах, а також під час будівельних робіт. Сітки виготовляють різної щільності, з комірками різноманітних форми й розмірів, що і визначає широке поширення цих виробів. Основні функції полімерних сіток – це захисна, декоративна, армувальна й господарська. При цьому основні характеристики сіток, такі як гнучкість, хімічна стійкість, міцність і легкість, залежать від процесу виробництва сітки.

Найпоширеніші сітки з ромбічною й прямокутною формою комірок, при цьому вид одержуваної сітки визначається конструкцією екструзійної головки.

Сітки з ромбічними комірками одержують за допомогою кутових головок, які мають розташовані по колу отвори, половина кожного з яких виконана в дорні, а половина – в матриці (рис. 5.31).

Під час роботи дорн і матриця обертаються в протилежних напрямках й коли половинки отворів збігаються, то екструдовані напівкруглі стренги також збігаються й з'єднуються у вузли, а в разі неспівпадіння півотворів дорна й матриці утворюються поздовжні нитки сітки, і в такий спосіб формується сітка з ромбічними комірками.

Схему технологічної лінії для виробництва сіток з ромбічними комірками наведено на рис. 5.32.

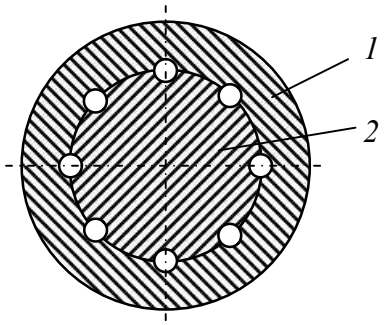


Рис. 5.31. Схема обертової сіткової головки: *1* – матриця; *2* – дорн

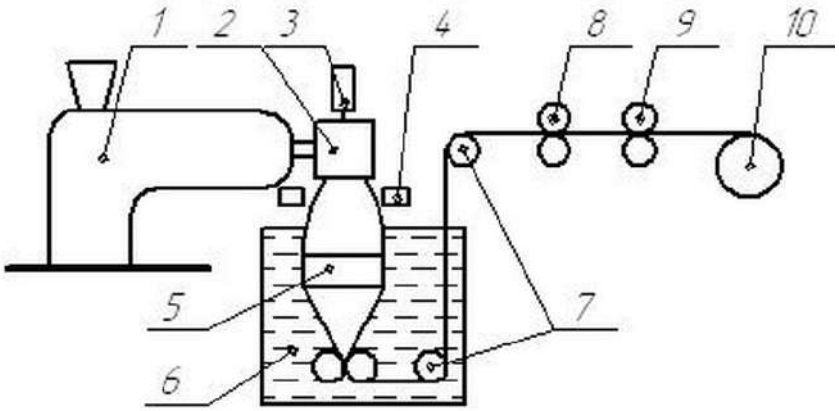


Рис. 5.32. Схема виробництва сіток з ромбічними комірками: *1* – екструдер; *2* – головка; *3* – привід обертової головки; *4* – охолоджувальне кільце; *5* – орієнтувальний конус; 6 – ванна; *7* – напрямні валки; *8* – тягнучі валки; *9* – орієнтувальні валки; *10* – намотувальний пристрій

Утворюваний у головці сітковий рукав направляється на орієнтувальний конус (орієнтувальне кільце). Рукав при цьому може обдуватися стисненим повітрям крізь отвори охолоджувального кільця. Під час обдування виключається прилипання сітки на орієнтувальний конус. Після цього сітковий рукав потрапляє у водяну ванну, де матеріал сітки твердне й далі за допомогою вільнообертових роликів прямує до пари тягнучих роликів. Розправлений за допомогою орієнтувальних валків рукав намотується в рулон. Оскільки тягнучі та орієнтувальні валки обертаються з різною швидкістю, то за рахунок цього забезпечується поздовжня витяжка рукава.

Сітки із прямокутними комірками одержують екструзією полімеру крізь плоскощілинну головку, на виході з якої з можливістю руху поперек щілини встановлена гребінка: під час безперервної екструзії в разі повністю відкритого каналу утворюється «поперечна нитка» (так званий утік), а в разі перекриття каналу гребінкою – поздовжні нитки (основа) по всій довжині утворюваних «поперечних ниток»; при цьому ширина прямокутних комірок визначається шириною виступів гребінки й кроком їх розташування, а довжина – відносною швидкістю екструзії та руху гребінки.

5.2.15. Технологія нанесення полімерного покриття на осердя

Полімерне покриття на осердя наносять здебільшого у виробництві електричних кабелів і проводів.

Для одержання полімерного покриття на осерді зазвичай використовуються ті самі екструдери, що й для виготовлення труб малих діаметрів.

Основна специфіка екструзійних установок для кабельної ізоляції й покриттів проводів пов’язана з особливостями конструкції формувальних головок. Обов’язковим елементом такої головки є вкладиш, що спрямовує рух

осердя майбутнього кабелю або проводу. Одну з конструкцій кабельних головок наведено на рис. 5.33.

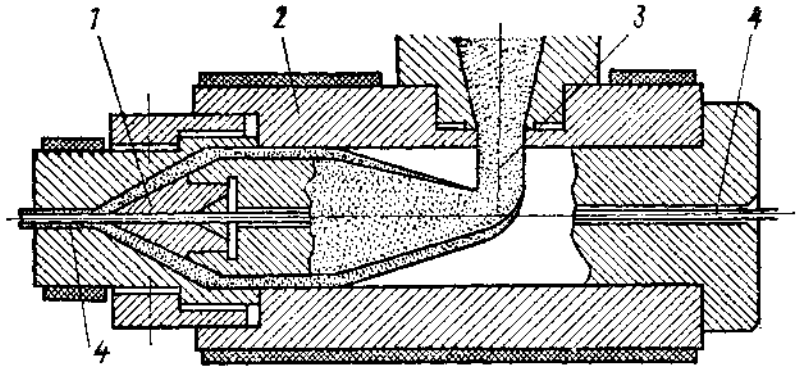
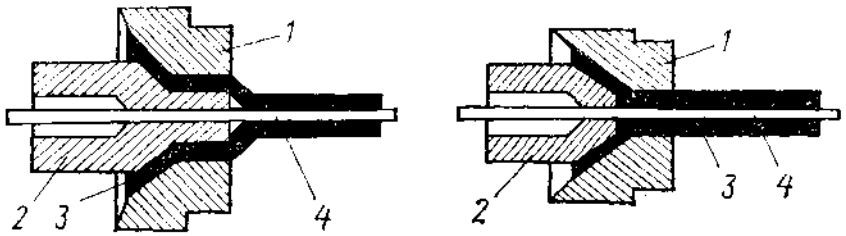


Рис. 5.33. Схема кабельної головки напірного типу: *1* – напрямний вкладиш; *2* – корпус кабельної головки; *3* – розплав полімеру; *4* – осердя (жила кабелю)

Зазвичай у виробничій практиці використовують кабельні головки двох типів – трубні й напірні, або головки тиску (рис. 5.34).



а *б*

Рис. 5.34. Кабельні головки трубного (*а*) і напірного (*б*) типів: *1* – корпус; *2* – напрямний вкладиш; *3* – розплав полімеру; *4* – осердя (жила кабелю)

У кабельній головці трубного типу (рис. 5.34,*а*) напрямний вкладиш наближений до вихідного отвору головки. Тому він добре центрує осердя, але не дає змоги використовувати створюваний черв'яком тиск для обпресування екструдатом осердя.

У головці же напірного типу (головці тиску) основна функція напрямного вкладиша – запобігання протитечії розплаву (рис. 5.34,*б*). Розташування вкладиша таке, що він мало впливає на центрування осердя в полімерній оболонці, але при цьому добре обпресовує осердя екструдатом.

Для більш рівномірного розподілу потоку розплаву під час ізолювання осердя напрямні вкладиші споряджають каналами спеціальної форми. Обкладення кабелю пластмасою проводять з високою швидкістю. Так, установки для виготовлення проводів з поліамідною ізоляцією працюють зі швидкістю понад 1200 м/хв, а з полівінілхлоридною ізоляцією – зі швидкістю майже 400 м/хв. Збільшення точності центрування осердя дає змогу знижувати середню товщину ізоляції, що забезпечує заощадження полімерних матеріалів.

5.2.16. Технологія об’ємних виробів екструзією з роздуванням

Останнім часом широкого поширення набув метод формування об’ємних виробів з термопластів екструзією з роздуванням стисненим повітрям.

Екструзійно-видувне (екструзійно-роздувне) формування пластмас – це метод виготовлення порожнистих виробів із екструдованої трубчастої заготовки у формі роздуванням стисненим повітрям.

Якість виробів, одержуваних методом екструзійно-видувного формування, залежить від властивостей вихідного матеріалу, конструкції формувального інструмента, умов виготовлення й формування заготовки.

Із властивостей вихідного матеріалу на процес видувного формування найбільше впливають густина і показник текучості розплаву полімеру. Збільшення густини робить виріб більш жорстким і надає йому підвищену хімічну й термічну стійкість. Одночасно знижується ударна в’язкість і підвищується газопроникність. Зі збільшенням показника текучості розплаву поліпшується глянсуватість виробу, і знижуються ударна в’язкість, відносне подовження й опір розтріскуванню.

Обидва ці показники, а також режим охолодження визначають зовнішній вигляд об’ємного виробу – глянсуватість і прозорість. Чим вище ступінь кристалічності полімеру, тим більшою мірою прозорість залежить від режиму охолодження. Стан поверхні виробу, формованого із заготовки з відносною низькою температурою, визначається здебільшого станом поверхні заготовки, навіть за умови шорсткуватої поверхні форми. Однак для більшості термопластів одержати вироби із блискучою поверхнею за низької температури заготовок досить важко. Навпаки, за високої температури заготовок глянсуватість поверхні виробу визначається станом поверхні прес-форми. У виробах із глянсуватою поверхнею менше зародкових мікротріщин. Інтенсивність розвитку цих тріщин визначається структурою полімеру: кристалізація та зростання сферолітів у виробі сприяють розвитку тріщин. Чим більше кількість центрів кристалізації, тобто чим вище швидкість охолодження виробу, тим нижче загальний ступінь кристалічності й менше можливість утворення великих сферолітів. Процес кристалізації, хоча й повільно, триває за кімнатної температури, тому через кілька днів міцність виробів стає значно нижчою.

Збільшення ступеня роздування, що сприяє підвищенню різнотовщинності стінок, спричинює крім підвищеної усадки по діаметру збільшення ступеня орієнтації матеріалу в місцях різкої зміни перерізу виробів, що знижує як ударну в’язкість, так і стійкість до розтріскування.

Усадка об’ємних виробів є важливим експлуатаційним чинником. Вона залежить не тільки від коефіцієнта термічного розширення перероблюваного матеріалу, але й від структури матеріалу, внутрішніх напружень, форми виробу та здатності матеріалу текти в холодному стані.

Головною причиною усадки виробів є відновлення пружних деформацій. Якщо заготовка не зазнала попередньої витяжки, найбільша усадка виробів спостерігається по діаметру. У виробах складної конфігурації важко спрогнозувати характер усадки. Проблема нерівномірної усадки може бути вирішена відпалюванням виробів за температури вище за точку розм'якшення безпосередньо у формах, однак це пов'язане з подовженням циклу, зниженням температури форми й підвищенням швидкості охолодження виробу.

І, нарешті, на якість об'ємних виробів впливають умови виготовлення й формування заготовки.

Багато об'ємних виробів з термопластів (бочки, фляги, каністри та ін.) можна виготовити тільки методом видувного формування.

Переваги цього методу: порівняно проста технологія, висока продуктивність обладнання, можливість автоматизації виробництва, невисока вартість оснащення та ін.

Об'ємні вироби з термопластів виготовляються трьома способами:

– склеюванням або зварюванням двох половин (заготовок), отриманих литтям під тиском або вакуумформуванням;

– роздуванням стисненим повітрям трубчастої заготовки, отриманої литтям під тиском;

– роздуванням стисненим повітрям трубчастої заготовки, отриманої витискуванням у відкритий простір.

Виробництво об'ємних виробів зварюванням або склеюванням попередньо відформованих заготовок не набула широкого поширення в промисловості через низьку продуктивність способу.

Виготовлення об'ємних виробів з термопластів методом видувного формування складається із двох стадій: одержання трубчастої заготовки й роздування трубчастої заготовки стисненим повітрям. Заготовку з термопласту для наступного роздування можна одержати, як уже було сказано, литтям під тиском або екструзією, тому розрізняють два методи виробництва роздувних об'ємних виробів: литтєвий та екструзійний.

Сутність литтєвого методу полягає в такому: термопласт, доведений до в'язкотекучего стану в обладнанні для нагрівання й пластикації матеріалу, впорскується під тиском у попередньо зімкнену литтєву форму, усередині якої закріплено порожнисте осердя. Трубчаста заготовка оформляється в зазорі між осердям і внутрішньою поверхнею литтєвої форми. Заготовка може бути відлита за формою, близькою до виробу, що роздувається. Під час лиття частини, що не роздуваються (горловина, різьба, ручки, припливи та ін.) можуть повністю відповідати частинам готового виробу. Після оформлення заготовки литтєва форма відразу ж розмикається, після чого осердя разом з гарячою заготовкою переноситься в роздувальну форму. Після змикання півформ роздувальної форми крізь отвори в осерді всередину заготовки подається стиснене повітря, і заготовка роздувається по конфігурації оформлювальної порожнини

форми, при цьому товщина стінок заготовки зменшується, а її розміри по перерізу збільшуються в три-п’ять разів.

Виріб охолоджується повітрям, що надходить на роздування, а також внаслідок контакту з поверхнею оформлювальної порожнини форми (півформи охолоджуються водою). По закінченню охолодження виробів півформи розмикаються, і виріб видаляється. Виробництво об’ємних виробів за литтєвим методом потребує значних капітальних витрат через високу вартість обладнання, а також через додаткові витрати на виготовлення дорогих литтєвих форм. Тому цей метод рекомендується лише для виробництва малих ємностей великих серій, незважаючи на те, що якість виробів, що роздуваються із заготовок, отриманих литтям під тиском, значно вище, ніж виробів, що роздуваються із заготовок, отриманих методом вільної екструзії. Проте найбільшого поширення в промисловості набув екструзійний метод, що забезпечує високу продуктивність обладнання за порівняно невисоких капітальних витрат.

Сутність екструзійного методу пояснюється рис. 5.35.

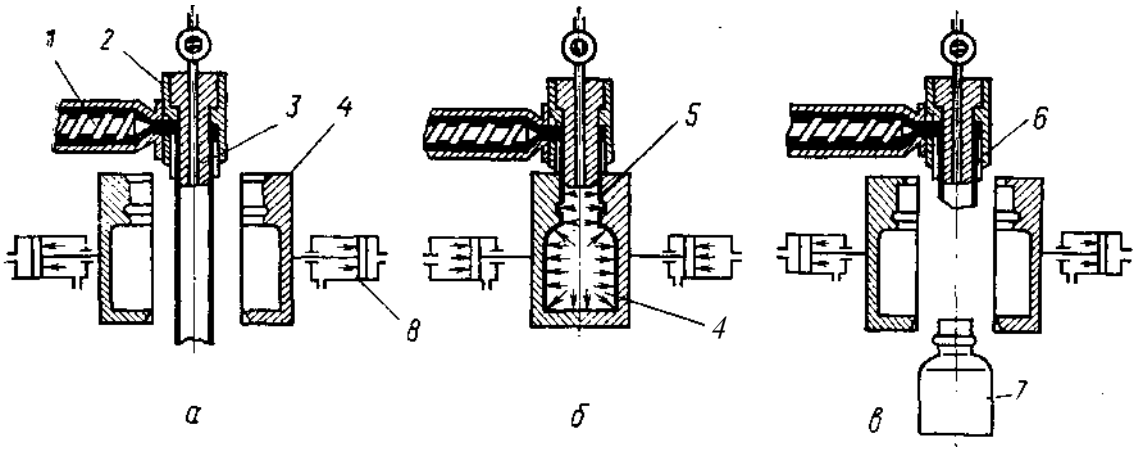


Рис. 5.35. Схема виробництва об’ємних виробів екструзійним методом: *а* – витискування заготовки; *б* – роздування; *в* – знімання виробу; *1* – екструдер; *2* – екструзійна головка; *3* – дорн; *4* – півформа: *5* – заготовка: *6* – мундштук; *7* – виріб; *8* – привід півформ

Порошок або гранули термопласту завантажуються в бункер екструдера й захоплюються обертовим черв’яком. За рахунок механічної енергії обертового черв’яка й теплоти, що підводиться до циліндра екструдера нагрівальними елементами, термопласт розігрівається, пластикується під час інтенсивного перемішування та в розм’якшеному стані видавлюється крізь формувальний інструмент (прямоточну або кутову головку) в атмосферу у вигляді трубчастої або листової заготовки. При досягненні потрібної довжини заготовки замикаються півформи роздувальної форми. Усередину заготовки подається стиснене повітря, яке забезпечує її роздування. Після охолодження виробу форма розмикається й виріб вилучають з неї.

Повітря на роздування заготовок (рис. 5.36), отриманих витискуванням термопласту крізь формувальний інструмент в атмосферу, може подаватися

зверху крізь отвір у дорні екструзійної головки, знизу крізь отвір у формувальному ніпелі, на який у процесі витискування надівається заготовка, або крізь дуттьову голку.

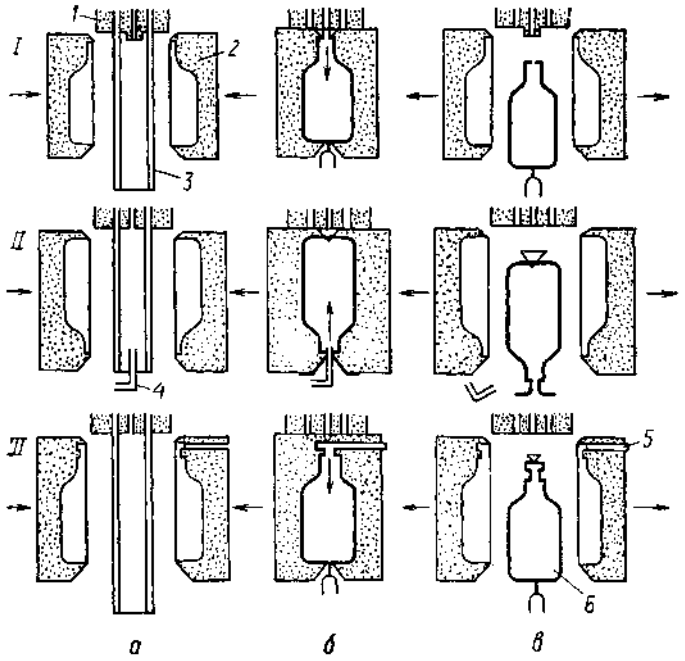


Рис. 5.36. Схеми роздування заготовки стисненим повітрям, що подається зверху (I), знизу (II) або крізь дуттьову голку (III): *а* – змикання форми; *б* – роздування заготовки та охолодження виробу; *в* – розмикання форми й знімання виробу; *1* – екструзійна головка; *2* – півформа; *3* – заготовка; *4* – дуттьовий ніпель; *5* – дуттьова голка; *6* – виріб

Недоліком екструзійного методу виробництва об'ємних виробів роздуванням є нерівномірна товщина стінок виробу (різнотовщинність), що виникає в результаті різнотовщинності заготовки через її витяжку під дією власної ваги за час екструзії, а також через нерівномірність температури заготовки по висоті (більш низьку температуру має нижня частина заготовки, яка встигає значно остудитися). Відмінність у товщині стінок виробів круглого поперечного перерізу по висоті досягає 30–40 %, а для виробів інших перерізів – ще більше. Другим недоліком цього методу є велика кількість відходів – до 50 % від маси виробу.

На рис. 5.37 наведено послідовність операцій під час двостадійного роздування трубчастої заготовки стисненим повітрям. Під час першої стадії здійснюють одержання преформи – заготовки ємності зі сформованою горловиною, а під час другої стадії – витягування розігрітої преформи з наступним роздуванням здеформованої в осьовому напрямку заготовки.

На рис. 5.38 наведено послідовність видозмінювання преформи під час реалізації другої стадії двостадійного роздування трубчастої заготовки стисненим повітрям.

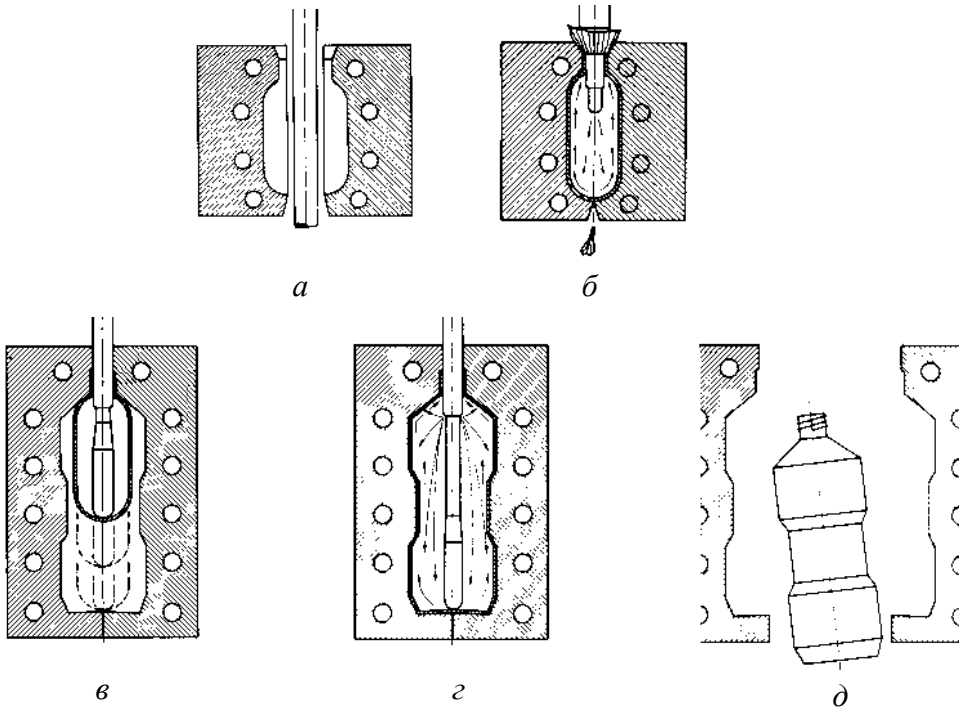


Рис. 5.37. Схеми двостадійного роздування трубчастої заготовки стисненим повітрям: *а–д* – послідовність процесу

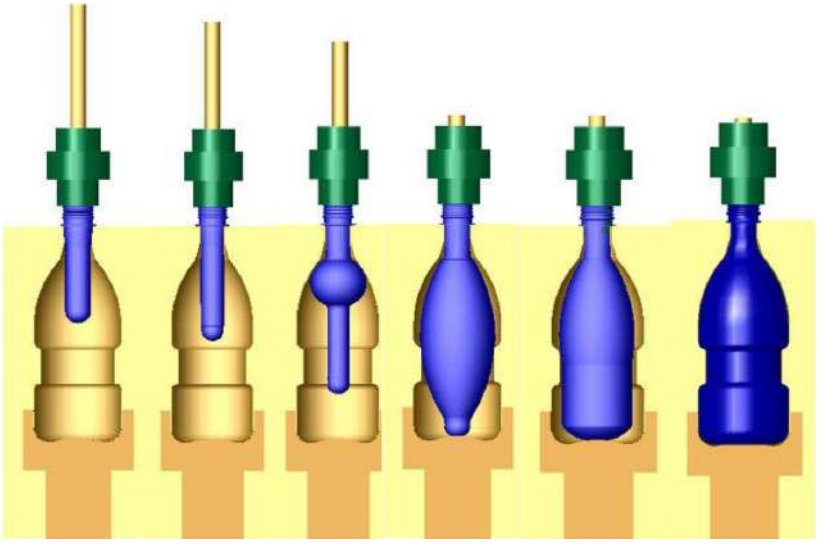


Рис. 5.38. Послідовність зміни преформи під час реалізації другої стадії двостадійного роздування трубчастої заготовки стисненим повітрям та її витягуванням

Використання відходів під час перероблення термопластів методом роздувного формування багато в чому визначає рентабельність виробництва. Проте повернення на повторне перероблення великої кількості відходів може змінити в'язкість розплаву й насипної густини суміші, тим більше що частина відходів може перероблятися по декілька разів. Зміни реологічних властивостей залежать також від виду полімеру, його якості та умов роздування.

Для роздування іграшок і товстостінних промислових деталей придатна суміш із будь-яким вмістом відходів (зазвичай від 10 до 100 %). Це обумовлене тим, що подібні вироби виготовляються з термопластів, не чутливих до нагрівання та переважно з низькими температурами плавлення. У виробництві тонкостінних виробів допускається додавання не більше 50 % відходів, подальше збільшення кількості відходів спричинює значну зміну в'язкості розплаву, у результаті чого знижується якість виробів.

5.2.17. Технологія екструзійного 3D-друку

З кінця минулого тисячоліття широкого поширення набуває так звана 3D-екструзія як одна з технологій 3D-друку, або «адитивного виробництва» (тобто виготовлення виробу додаванням матеріалу, а не його видаленням від заготовки як під час фрезерування, свердління, шліфування тощо; при цьому на відміну, наприклад, від лиття під час адитивного виробництва певного об'єкта матеріал додається поступово, або порційно, а не одноразово).

Існує багато технологій 3D-друку, проте найбільшого поширення серед них набув екструзійний друк, до якого належать пошарове наплавлення (FDM), а також багатоструминний друк (MJM). В основі екструзійного друку лежить видавлювання (екструзія) витратного матеріалу з послідовним формуванням готового виробу. Зазвичай витратними матеріалами є термопласти або композиційні матеріали з їх застосуванням.

FDM (від англ. *Fused deposition modelling*) – моделювання методом пошарового наплавлення – найбільш доступний метод тривимірної побудови об'єктів, що й обумовлює його високу популярність.

Основним обладнанням технології FDM є 3D-принтер, призначений для друку термопластами, які зазвичай постачаються у вигляді намотаних на котушки тонких ниток (при цьому одним з поширених витратних матеріалів для 3D-принтерів є полілактид, проте внаслідок його одержання з природних полімерів він характеризується незначним терміном служби і поступово замінюється більш довговічним АБС-пластиком, поліамідом, полікарбонатом, поліетиленом та іншими полімерами).

При цьому головним елементом 3D-принтера є друкувальна головка, яка представляє собою екструдер, який призначений для плавлення й подавання на одержуваний виріб розплаву з термопласту. Механізм подачі нитки екструдера містить валики й шестірні, що обертаються від електродвигуна, здійснює подачу нитки в спеціальну металеву обігрівну трубку з соплом малого діаметра (рис. 5.39). Цей механізм використовується і для витягування нитки в разі потреби в зміні матеріалу. Сопло призначене для нагрівання й плавлення нитки, що надходить від механізму її подачі. Зазвичай сопла виготовляють знім-

ними з латуні або алюмінію або більш термостійких матеріалів. Діаметр сопла визначає товщину стренги розплаву полімеру, а отже й якість друку (на початку 2017 року широкого поширення набули принтери з роздільною здатністю 16 мкм, що дає змогу одержувати вироби практично з гладкими поверхнями). Також на якість друку істотно впливає температура розплаву, тому сопло споряджається регулятором температури (у тому числі для швидкого охолодження надто розігрітого витратного матеріалу верхня частина сопла споряджається радіаторами й вентиляторами).

Екструдер рухається в горизонтальній і вертикальної площинах під контролем алгоритмів, аналогічних використовуваним у верстатах з числовим програмним керуванням. Сопло переміщається по траєкторії, заданою системою автоматизованого проектування. При цьому модель будується шар за шаром, знизу вгору. Зазвичай екструдер рухається покроковими двигунами або сервоприводами. Найбільш популярною системою координат при цьому є декартова, побудована на прямокутному тривимірному просторі з осями *x*, *y* і *z*. Альтернативою є циліндрична система координат, використовувана так званими «дельта-роботами».

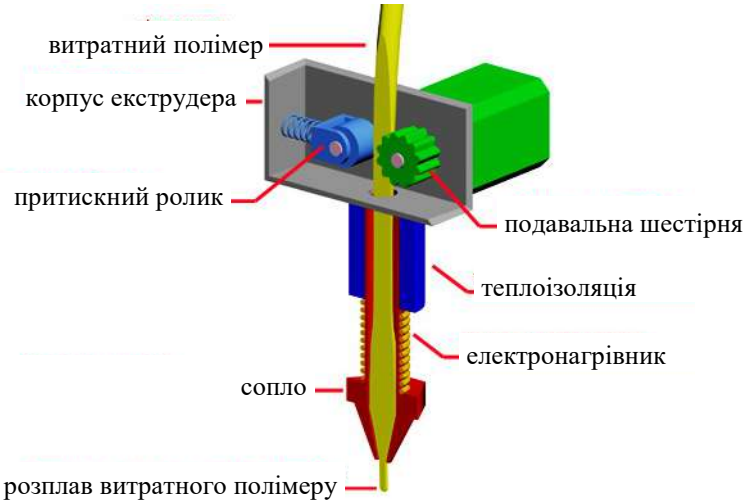


Рис. 5.39. Схема роботи 3D-принтера

Побудова моделей здійснюється на спеціальній платформі, що найчастіше споряджується нагрівниками для роботи з багатьма полімерами, зокрема АБС-пластиком, що має високий ступінь усадки під час охолодження, оскільки швидке зменшення об’єму холодними шарами полімеру може призвести до деформації моделі або її розшарування. Підігрів платформи дає змогу істотно вирівняти градієнт температур по висоті моделі.

Кількість екструдерів може змінюватися залежно від призначення 3D-принтера. Найпростіші варіанти використовують одну друкувальну головку.

Подвійний екструдер значно розширює можливості обладнання, даючи змогу друкувати одну модель двома різними кольорами, а також використовувати різні матеріали. Останній варіант важливий для побудови складних моделей з навісними елементами конструкції: FDM-принтери не можуть друкувати «по повітрю», оскільки шарам матеріалу, що наносяться, потрібна опора. У випадку з навісними елементами доводиться друкувати тимчасові опорні структури, які видаляються по закінченню друку (наприклад, тимчасові структури можуть друкуватися з водорозчинного полівінілового спирту). При цьому процес видалення може призвести до пошкодження самої моделі. Крім того, якщо модель має складну структуру з важкодоступними внутрішніми порожнинами, побудова звичайних опор може виявитися недоцільною через складність видалення зайвого матеріалу.

Моделювання методом FDM застосовується для швидкого прототипування та виробництва. Швидке прототипування полегшує повторне випробування з послідовною, покроковою модернізацією виробу. Швидке виробництво служить як відносно дешева альтернатива стандартним методам для одержання дрібносерійних партій (рис. 5.40).

Рис. 5.40. Фігура кішки, орержаної 3D-друком*

* URL: https://www.cgtrader.com/3d-print-models/art/sculptures/cat-for-3d-printing-13097adc-dc84-41ac-b65d-fdafb3422c90 (дата доступу: 03.0792024).

5.3. Теплове оброблення виробів, виготовлених безперервним формуванням

5.3.1. Загальні відомості

Виробництво безперервних або погонних виробів з полімерних матеріалів каландровим або екструзійним методами передбачає сукупність різних технологічних процесів, що забезпечують одержання продукції з певними властивостями, одним з яких є термообробка й зокрема процес охолодження матеріалу від температури формування до температури в зоні приймального пристрою. При цьому довжина зони термообробки може досягати ста метрів, що свідчить про значний вплив цього процесу на якість одержуваного виробу.

Під час проектування обладнання для термообробки шуканою величиною є довжина цього обладнання (за умови відомої продуктивності технологічної лінії й кінцевої температури оброблюваного виробу) або кінцева температура оброблюваного виробу та/або режим термообробки, що забезпечують зазначену температуру (за умови заданої довжини обладнання).

За способом впливу на оброблюваний матеріал найбільшого розповсюдження набуло обладнання для термообробки, у яких реалізується конвективний і променевий теплообмін, а також їх комбінація, а за характером впливу – охолодне обладнання (рис. 5.41). При цьому спосіб організації теплового потоку в зазначеному обладнанні зазвичай визначається формою, розмірами і властивостями оброблюваного виробу.

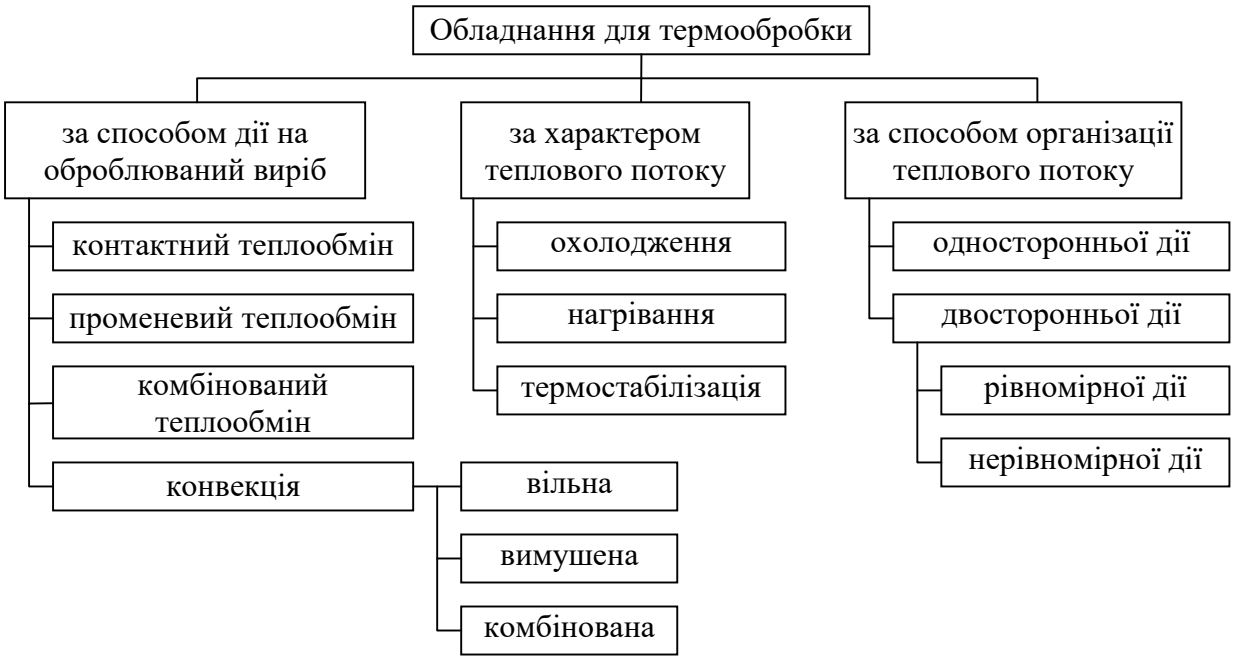


Рис. 5.41. Схема класифікації обладнання для термообробки

Основними видами пристроїв для термообробки безперервних і погонних матеріалів є конвективні пристрої (рольганги і транспортери для охолодження жорсткого листового матеріалу, ванни та короби для термообробки профільних погонних матеріалів, плівок і труб в умовах вимушеної та/або вільної конвекції з однієї або обох сторін), а також пристрої барабанного й комбінованого типу для обробки гнучких матеріалів при їх контакті з поверхнею барабана з однієї сторони та охолодження в умовах конвекції з іншої (рис. 5.42).

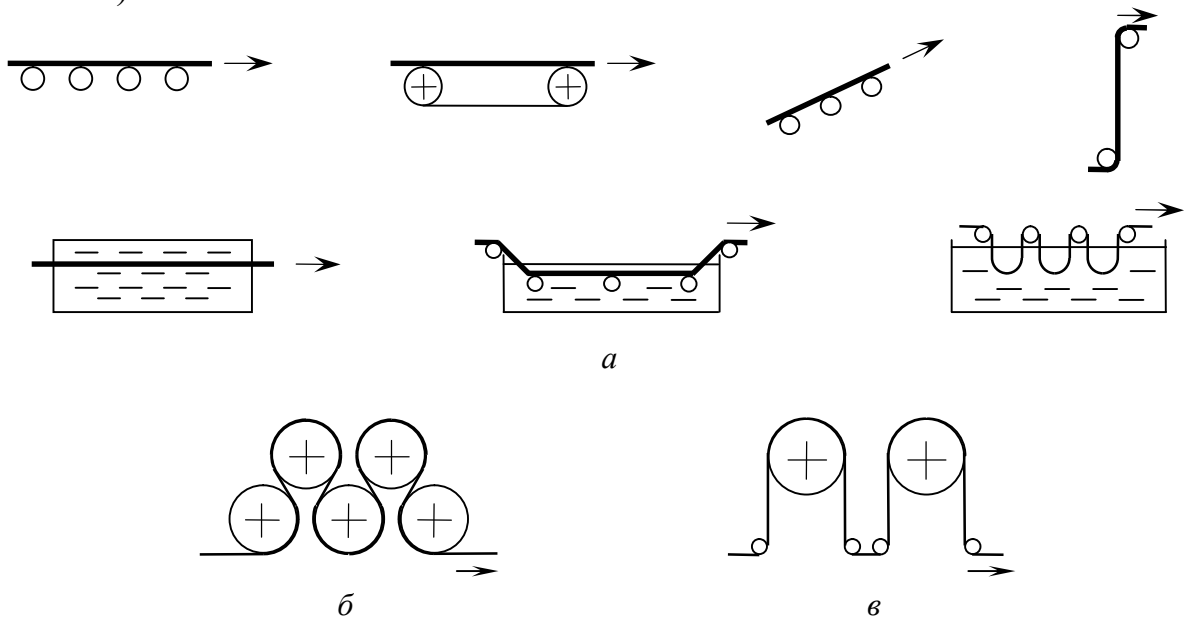


Рис. 5.42. Основні типи пристроїв для термообробки безперервних і погонних ТпМ: *а* – конвективні (рольганг, транспортер, ванни різних видів); *б* – барабанний; *в* – комбінований

Як видно з рис. 5.42, процес термообробки на пристрої будь-якого типу можна розглядати як обробку матеріалу або виробу на сукупності послідовно розташованих типових ділянок: горизонтальних, похилих, вертикальних та криволінійних (як при контакті виробу з твердим тілом, так і вільно розташованих у теплоносії). При цьому основні матеріали і вироби, які піддаються обробці (однорідні або шаруваті листові, рулонні (у тому числі й плівкові), трубчасті, стрижневі), можна поділити переважно на три типи: прямокутного, кільцевого та кругового поперечного перерізу, що істотно спрощує математичне моделювання відповідних процесів та обладнання.

На рис. 5.43 наведено розрахований розподіл температури по товщині деревонаповненого поліетиленового листа завтовшки 5 мм після його охолодження на рольгангу лінії для виробництва деревнополімерних листів ЛДПЛ–1200, а на рис. 5.44 – розподіл температури T по радіусу r проводу з мідною жилою діаметром 1 мм і ПВХ ізоляцією завтовшки 2 мм після проходження ним модернізованого охолодного пристрою лінії для нанесення ізоляції з пла-

стмас на проводи й кабелі типу ЛЕК–63 виробництва ПАТ «НВП „Більшовик”», м. Київ.

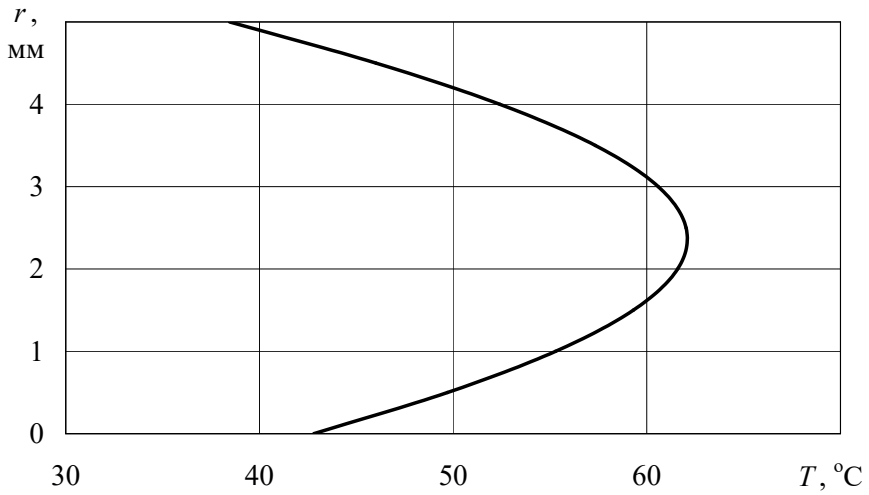


Рис. 5.43. Розподіл температури по товщині листа з наповненого ТпМ після його охолодження на рольгангу

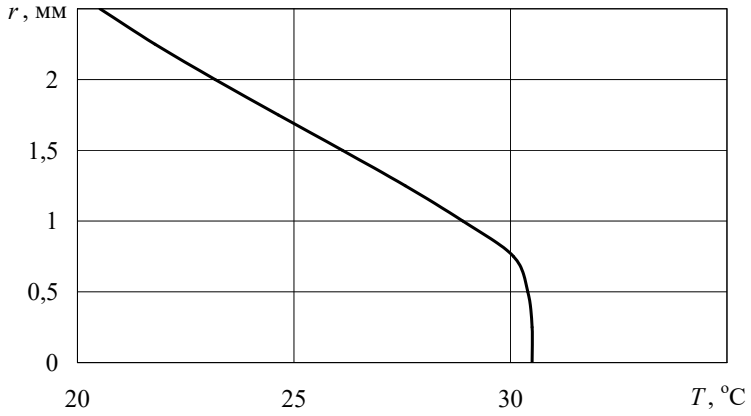


Рис. 5.44. Розподіл температури по радіусу проводу з мідним осердям і ПВХ ізоляцією після його охолодження у ванні

Як видно з рис. 5.43 нижня поверхня горизонтально розташованого листа охолоджується менш інтенсивно, ніж верхня, тому для забезпечення однакових умов охолодження іноді нижню поверхню листів обдувають повітрям.

З рис. 5.44 видно, що температура по радіусу мідної жили майже не змінюється, що пояснюється істотно. різницею коефіцієнтів теплопровідності ПВХ (приблизно 0,2 Вт/(м·К) і міді (приблизно 400 Вт/(м·К)).

5.3.2. Термостабілізація виробів, одержаних каландруванням

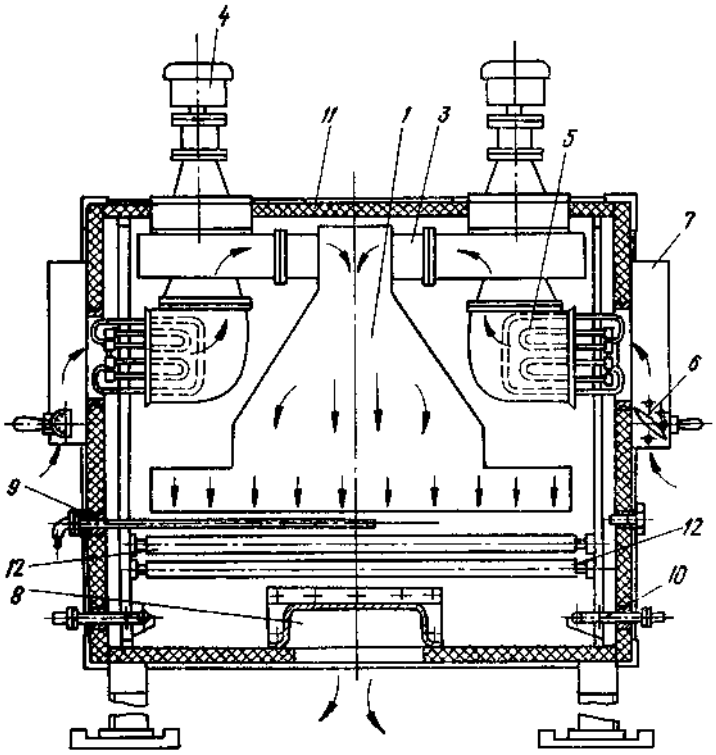
Комплектування ліній пристроями для термообробки (нагрівання, охолодження) продиктоване технологічними вимогами.

Вплив на полотно високої температури протягом певного часу дає можливість прогріти матеріал, зняти внутрішні напруження, стабілізувати його властивості, усунути усадку після формування на каландрі, а в деяких випадках і здійснити фізико-хімічні перетворення в матеріалі. Після каландрування відформований матеріал потрібно подати до термокамери, яка представляє собою горизонтально розташовану одно- або багатоярусну збірну конструкцію секційного типу, споряджену вхідною й вихідною ділянками. Термокамера містить пристрої для транспортування полімерного полотна всередині секцій, пристрої для нагрівання й подавання гарячого повітря, а також аварійні пристрої пожежогасіння й систему теплоізоляції.

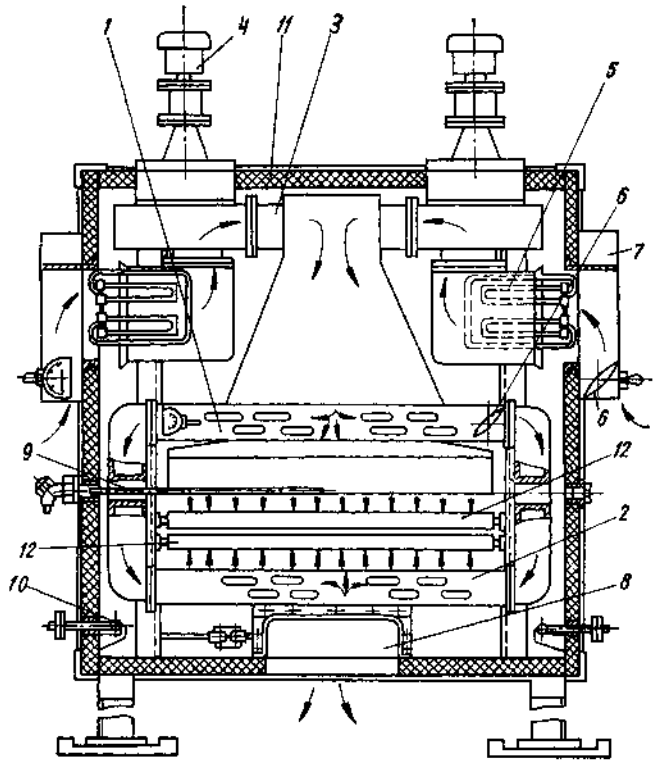
Секційна конструкція термокамери дає можливість уніфікувати її компонування, змінювати довжину кількістю секцій залежно від технологічного регламенту, регулювати температуру в кожній із секцій. Вхідні й вихідні секції ізолюють внутрішній об'єм термокамери від навколишнього середовища. Переміщення виробу всередині термокамери здійснюється транспортерами, що забезпечують підведення нагрітого повітря до полотна з одного або двох боків. Нагріте електричними нагрівниками або газовими пальниками повітря вентиляторами подається в короби, що мають соплові щілини, спрямовані в бік матеріалу, при цьому швидкість виходу повітря із щілин регулюється. З погляду дотримання техніки безпеки газовий обігрів більш доцільний, ніж обігрів електричними нагрівниками, тому що газоподібні продукти, що випаровуються з поверхні матеріалу, згоряють у відкритому полум'ї пальника й не створюють вибухопожежонебезпечних концентрацій у внутрішньому об'ємі термокамери.

Схеми поперечного перерізу одно- і двоярусних термокамер наведено на рис. 5.45. Нагрівання матеріалу в кожній секції термокамери здійснюється одностороннім (див. рис. 5.45,*а*) або двостороннім (див. рис. 3.45,*б*) обдуванням його зверху або зверху і знизу гарячим повітрям, що надходять із верхнього *1* або з верхнього *1* і нижнього *2* коробів.

Гаряче повітря подається по системі трубопроводів *3* у кожний короб від індивідуальної установки, що складається з вентилятора *4* та електрокалорифера *5*. Витрата гарячого повітря, а також швидкість виходу його з коробів регулюються за допомогою шиберів *6*. Система обігріву термокамери є замкненою, але при цьому забезпечується часткове підведення свіжого повітря крізь повітрозабірник *7* і видалення відпрацьованого повітря крізь систему витяжної вентиляції *8*. Вимірювання температури повітря в кожній секції проводиться термоелектричним перетворювачем *9*, що передає сигнал на щит автоматики й за потреби – і на систему пожежогасіння *10*.



а



б

Рис. 5.45. Схема термокамери з одностороннім (*а*) і двостороннім (*б*) обдуванням матеріалу: *1*, *2* – верхній і нижній короби; *3* – система трубопроводів; *4* – вентилятор; *5* – електрокалорифер; *6* – шибери; *7* – повітрозабірник; *8* – система витяжної вентиляції; *9* – термоелектричний перетворювач; *10* – система пожежогасіння; *11* – теплоізоляцію; *12* – стрижневий транспортер

Для запобігання теплових втрат у навколишнє середовище термокамера має теплоізоляцію *11*. По обидва боки термокамери по всій її довжині встановлено дверцята. Переміщення матеріалу всередині термокамери здійснюється стрижневим транспортером *12*, а швидкість полотна транспортера регулюється тиристорним електроприводом.

Синхронізація швидкостей полотна транспортера термокамери зі швидкістю робочих органів наступних елементів лінії здійснюється за допомогою сельсинного датчика.

Кількість секцій у термокамері коливається від 8 до 10 (з урахуванням вхідних і вихідних камер).

Нагрівання (охолодження) полотна матеріалу в термокамері здійснюється в умовах вимушеної конвекції гарячим або холодним повітрям, що надходять крізь соплові щілини кожуха, розташовані перпендикулярно до напрямку руху полотна. Матеріал надходить до термокамери з певною швидкістю й початковою температурою. Розподіл температури по товщині полотна й середня температура на виході з камери залежить як від тривалості, так і від умов нагрівання. Тривалість процесу має забезпечити задану температуру матеріалу наприкінці кожної зони.

5.3.3. Охолодження виробів, одержаних каландруванням

Після термокамери полотно матеріалу надходить на охолоджувальний пристрій, призначений зазвичай для контактного охолодження полотна до потрібної за технологічним режимом температури перед намотуванням у рулон. (Для товстостінних листів охолоджувальний пристрій зазвичай являє собою рольганг – сукупність паралельно розташованих в одній площині обертових роликів – з підведенням повітря або лише з однієї сторони роликів, або з обох сторін для двостороннього охолодження листа в умовах вимушеної конвекції.)

У лініях для виробництва рулонних полімерних матеріалів найпоширенішою є конструкція охолоджувального пристрою барабанного типу. Пристрій (рис. 5.46) складається з рами *3*, стійок *4*, барабанів *2* і приводу їх обертання. Барабани мають регульовану безступінчасту швидкість обертання, забезпечувану тиристорним електроприводом з електродвигуном постійного струму через редуктор і систему зубчастих передач *5*. Синхронізація швидкості барабанів зі швидкістю робочих органів інших одиниць обладнання лінії здійснюється за допомогою сельсинного датчика *8*. Кількість води, що надходить у барабани, регулюється відповідними вентилями *6* за заданим режимом охолодження відповідно до показань термометрів, установлених у зливальних патрубках охолоджувальних барабанів. Натяг полотна на барабанах регулюється пристроями *7*. Безпека роботи та обслуговування забезпечується аварійними вимикачами тросового типу *1*.

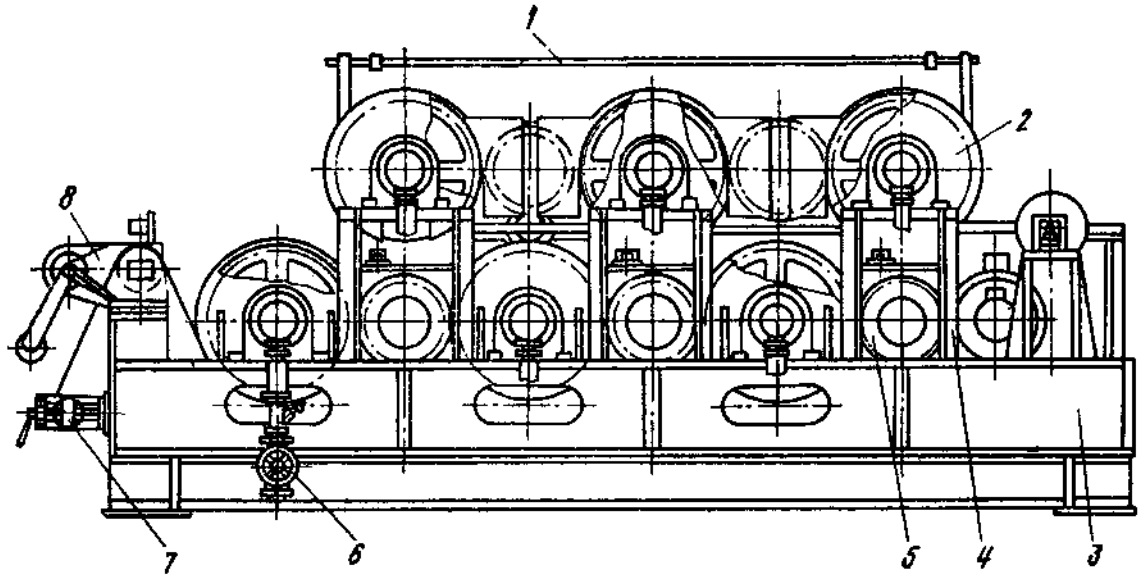


Рис. 5.46. Схема охолоджувального пристрою барабанного типу: *1* – аварійний вимикач тросового типу; *2* – барабан; *3* – рама; *4* – стійки; *5* – зубчаста передача; *6* – вентиль; *7* – натяжний пристрій; *8* – сельсинний датчик

Кількість барабанів в охолоджувальному пристрої залежить від потрібної температури матеріалу на виході з нього (зазвичай від двох до шести барабанів). Охолодження кожного барабана здійснюють водою, яку подають у внутрішню порожнину або в оболонку зовнішньої обичайки. Теплоносій в оболонці рухається по спіральних каналах або вздовж твірної.

Після потрапляння полотна матеріалу в охолоджувальний пристрій його охолодження здійснюється з однієї сторони внаслідок контакту із зовнішньою поверхнею барабана, охолоджуваного водою в умовах вимушеної конвекції, а з іншої сторони – внаслідок вільної конвекції й променевого теплообміну з навколишнім середовищем. Тривалість охолодження має бути такою, щоб забезпечити задану температуру полотна на виході з останнього барабана.

Ця вимога обумовлена тим, що температура полотна на виході з охолоджувального пристрою не повинна перевищувати величини, що допускається намотуванням полотна в рулон.

В охолоджувальному пристрої полотно ТпМ послідовно переходить з одного барабана на інший, причому поверхня полотна, яка охолоджувалася повітрям на попередньому барабані, контактує з обичайкою наступного барабана. Потрібна кількість барабанів визначається в такому порядку: розраховують розподіл температури по радіусу полотна й зовнішньої обичайки барабана і визначають середню температуру полотна на виході з кожного барабана; порівнюють середню температуру полотна на виході з кожного наступного барабана із заданою температурою полотна на виході з охолоджувального пристрою. Кількість барабанів, для якої виконується остання умова, вважається остаточною.

Інтенсифікація процесу охолодження може бути здійснена зануренням нижнього блоку барабанів у ванну з водою (збільшується коефіцієнт тепловіддачі від ТпМ у навколишнє середовище) і зрошенням водою верхнього блоку барабанів, а також інтенсифікацією теплообміну із внутрішньої сторони обичайки барабана.

5.4. Лиття під тиском

5.4.1. Загальні відомості

Лиття під тиском – це метод формування виробів із полімерів і пластмас у литтєвих машинах, який полягає в розм'якшенні матеріалу до в'язкотекучого стану й наступному переміщенні його в литтєву форму, де матеріал, змінюючи свою температуру, твердне й набуває конфігурацію внутрішньої порожнини форми (або технологічний процес одержування виробів з розплавлених мас заповненням ними під тиском замкнених форм).

Лиття під тиском застосовують переважно для виготовлення виробів з термопластів.

Процес здійснюють під тиском 80–140 МПа на литтєвих машинах поршневого або черв'ячного (шнекового) типу, що мають високий ступінь механізації та автоматизації. Литтєві машини здійснюють дозування гранульованого матеріалу, переведення його у в'язкотекучий стан, упорскування (інжекцію) дози розплаву в литтєву форму, витримку у формі під тиском до його твердіння, розмикання форми й виштовхування готового виробу.

Під час перероблення термопластів литтєву форму термостатують (температура її не повинна перевищувати температури склування або температури кристалізації), а під час перероблення реактопластів нагрівають до температури твердnення. Тиск лиття залежить від в'язкості розплаву матеріалу, конструкції литтєвої форми, розмірів ливникової системи й формованих виробів. Лиття за надвисокого тиску (до 500 МПа) зменшує залишкові напруження в матеріалі, збільшує ступінь орієнтації кристалічних полімерів, що сприяє зміцненню матеріалу й забезпечує більш точне відтворення розмірів деталей.

Тиск у литтєвій формі під час заповнення розплавом полімеру підвищується поступово (наприкінці витримки під тиском величина тиску досягає 30–50 % від тиску лиття) і розподіляється по довжині оформлювальної порожнини, нерівномірно внаслідок високої в'язкості розплаву й швидкого її наростання під час охолодження або твердіння.

Лиття під тиском дає змогу виготовляти деталі масою від часток грама до кількох кілограмів. При виборі машини для формування виробу враховують об'єм розплаву, потрібний для його виготовлення, і зусилля змикання, що необхідне для утримання форми в замкненому стані в процесі заповнення розплавом оформлювальної порожнини.

Для вирівнювання тиску й поліпшення умов заповнення форми застосовують лиття під тиском з попереднім стиском розплаву, інжекційне пресування, лиття під тиском з накладенням механічних коливань та інші методи.

Лиття під тиском з попереднім стисканням розплаву здійснюють на литтєвій машині, сопловий блок якої споряджено краном. При закритому крані здійснюють стискання розплаву полімеру в нагрівальному циліндрі машини до тиску лиття. Після відкриття крана розплав під високим тиском з великою швидкістю заповнює порожнину литтєвої форми й додатково нагрівається внаслідок роботи сил в'язкого тертя. Для запобігання механодеструкції полімерного матеріалу швидкість течії литтєвого розплаву по ливникових каналах іноді обмежують. Попереднє стискання розплаву дає змогу в півтора-два рази зменшити час заповнення форми й підвищити шлях течії розплаву до моменту його застигання, що дає змогу відливати довгомірні тонкостінні деталі.

Інжекційне пресування відрізняється від звичайного лиття під тиском тим, що упорскування дози розплавленого полімерного матеріалу здійснюють у неповністю замкнену форму. Ущільнення матеріалу здійснюють під час остаточного змикання форми (пресування). Метод дає змогу одержувати як дуже тонкостінні, так і товстостінні вироби з термо- і реактопластів. Виготовлені цим методом вироби мають меншу анізотропію (залежність фізичних властивостей речовини від напрямку) механічних властивостей і меншу усадку.

Лиття під тиском з накладенням механічних коливань застосовують для виготовлення виробів з полімерних матеріалів, розплави яких мають яскраво виявлені властивості псевдопластичних рідин. Вплив механічних коливань спричинює різке зниження в'язкості таких розплавів, у результаті чого зменшується час заповнення форми й відбувається більш рівномірний розподіл тиску по довжині оформлювальної порожнини.

Інтрузія – метод формування товстостінних виробів на черв'ячних (шнекових) литтєвих машинах, об'єм упорскування яких може бути значно менше об'єму формованого виробу. У процесі заповнення форми литтєва машина працює в режимі екструдера, нагнітаючи розплав полімеру крізь широкі ливникові канали в оформлювальну порожнину за відносно невеликого тиску; після заповнення форми черв'як (шнек) під дією гідроциліндра рухається як поршень уперед і подає у форму під більш високим тиском об'єм розплаву, потрібний для оформлення деталі й компенсації усадки матеріалу. Іноді для компенсації усадки матеріалу в результаті його охолодження литтєві інтрузійні машини споряджають пристроями дотискання (пристроями підпресовування).

Мультикомпонентне лиття. Завданням цього процесу є автоматизоване виготовлення виробів з більш ніж одного полімерного компонента в рамках одного робочого циклу. У цьому процесі кожний колір або компонент чітко розмежований один від одного; наступний компонент впорскується поверх попереднього. Мультикомпонентне (багатобарвне) лиття може передбачати

два, три або чотири компоненти. При цьому значно збільшується складність конструкції прес-форми. Для складних конфігурацій стикування компонентів часто використовують прес-форми з поворотними модулями.

Лиття з газом – прийнятний метод виготовлення товстостінних виробів з полімерів і пластмас. Під час лиття великогабаритних виробів, таких як бампери й панелі приладів автомобілів, корпуси телевізорів, моніторів, лиття пластмас із газом дає змогу одержувати високоякісні деталі, застосовуючи менші зусилля змикання термопластавтоматів. При цьому під час лиття з газом зазвичай використовують стандартні литтєві машини. Лиття з газом дає змогу використовувати термопластавтомати з невеликим зусиллям змикання, що приводить до відмінних економічних результатів в разі лиття великих виробів.

Зазвичай під час традиційного лиття під тиском, ущільнення полімеру в прес-формі відбувається внаслідок тиску, створюваного на стадії витримки полімерного матеріалу під тиском у гідроциліндрі вузла упорскування термопластавтомата. Якщо виріб товстостінний, то часто на стовщеннях (у конструкційних вузлах виробу, наприклад, напроти ребер жорсткості або закраїн) з'являються утяжини. Нерівномірне ущільнення полімеру призводить до нерівномірності усадкових процесів, а, отже, до жолоблення готового продукту й спричинює підвищені залишкові напруження у виробі.

У разі ж застосування лиття пластмас із газом, ущільнення полімеру досягається здебільшого не внаслідок тиску витримки, а внаслідок тиску газу (5–20 МПа). Як газ найчастіше використовують відносно дешевий азот, який до того ж інертний до більшості хімічних сполук. Газ у формоутворювальну порожнину прес-форми надходить або з балонів, або з генераторів азоту. Технологія лиття пластмас із газом допомагає робити вироби з високою стабільністю розмірів, гарною якістю поверхні, мінімумом утяжин і жолоблень, і все це за значної економії полімерної сировини.

Зазавичай виділяють два різновиди технологій лиття з газом.

1) технології, у яких газ подається в розплавлений полімер і формує порожнини всередині розплаву;

2) технології, у яких газ подається у форму між стінкою її порожнини та поверхнею виробу.

Обидва варіанти майже завжди можуть бути реалізовані на одному обладнанні.

У свою чергу технології з подачею газів у розплав полімеру (перший тип) поділяють на кілька різновидів, які можуть бути класифіковані за особливостями проведення технологічного процесу, місцем подачі газу, типу одержуваних виробів:

– лиття пластмас із газом, використовуючи неповне упорскування матеріалу;

– лиття пластмас із газом з повним упорскуванням полімерного матеріалу (тобто повне заповнення формоутворювальної порожнини полімером перед подаванням газу у форму);

– лиття пластмас із газом з повним упорскуванням з наступним витисненням розплаву назад у циліндр литтєвої машини;

– лиття пластмас із газом, використовуючи точкове упорскування газу в деякі області виробу для запобігання утворення утяжин;

– лиття пластмас з газом зі зсувом знаків прес-форми.

Принцип другого типу технології лиття з газом полягає в тому, що після впорскування розплаву в порожнину форми подається газ. В іншому лиття проводиться у звичайному режимі. Газ у цьому разі подається між поверхнею виробу, протилежною лицьовій (фронтальній), і стінкою прес-форми. Ця технологія також дає змогу одержати якісну лицьову поверхню виробу, проте в цьому разі страждає протилежна поверхня виробу, з боку якої діє тиск газу, яка виходить нерівною. Крім того, у цьому випадку ставлять високі вимоги до якості обробки змикних поверхонь півформ, які мають точно прилягати одна до одної для запобігання витоків газу.

5.4.2. Особливості процесу лиття під тиском

За конструкцією пластикатора литтєві машини поділяють на дві основні групи: машини із пластикаторами плунжерного й черв'ячного типів.

Відомі конструкції плунжерних литтєвих машин з роздільними улаштуванням пластикатора й литтєвого циліндра; у машинах такого типу пластикація чергової порції полімерної композиції сполучається за часом з охолодженням відформованого виробу. Розплав при цьому надходить із пластикатора в литтєвий циліндр, поступово відсуваючи назад литтєвий плунжер. Пластикатори поршневого типу не можуть забезпечити достатньо рівномірного розподілу температури в різних точках розплаву, тому що нагрівання здійснюється внаслідок теплопередачі від стінок пластикатора до розплаву. У цих умовах для створення відповідного теплового потоку необхідний значний перепад температур. До того ж однорідність теплового поля в пластикаторах поршневого типу знижується зі збільшенням продуктивності машини внаслідок зменшення часу перебування розплаву в пластикаторі.

У черв'ячних литтєвих машинах (термопластавтоматах) тиск і пластикація полімерної композиції відбуваються в циліндрі із черв'яком. Найбільшого поширення набула конструкція черв'ячного пластикатора, наведена на рис. 5.47. У такому пластикаторі черв'як може не тільки обертатися, але й робити зворотно-поступальний рух внаслідок змінювання тиску в гідравлічному циліндрі *10*. Під час роботи машини полімерна композиція у вигляді гранул або порошку з бункера *7* надходить у пластикаційний (інжекційний) циліндр *6* литтєвої машини. У пластикаційному циліндрі матеріал прогрівається й пере-

міщається обертовим черв'яком *5*. У міру пластикації черв'як відходить назад, при цьому утворюваний розплав нагромаджується в циліндрі перед наконечником черв'яка. Після утворення достатнього об'єму розплаву черв'як за допомогою поршня в гідравлічному циліндрі починає рухатися в напрямку до форми. При цьому відбувається заповнення форми розплавом, і формоутворення виробу.

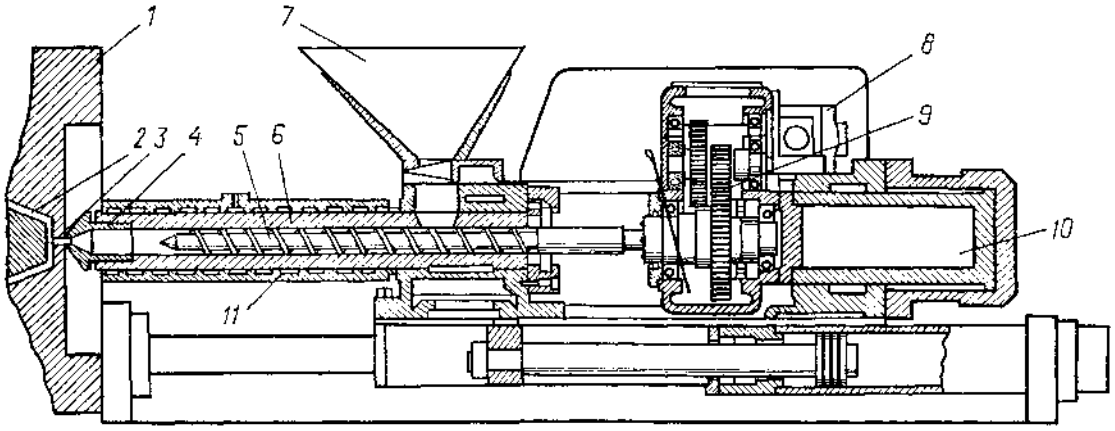


Рис. 5.47. Схема литтєвої машини: *1* – форма; *2* – виріб; *3* – ливниковий канал; *4* – ливникова втулка; *5* – черв'як; *6* – пластикаційний циліндр; *7* – бункер; *8* – привід; *9* – редуктор; *10* – гідравлічний циліндр; *11* – нагрівник

Під час перероблення термопластів циліндр розігрівають до температури 180–320 °С, а реактопластів – до 80–200 °С. Полімерна композиція у в'язкотекучому стані в результаті поступального руху черв'яка або поршня нагнітається в литтєву форму. Режим охолодження матеріалу залежить, насамперед від природи полімеру (або полімерів), що становить основу перероблюваної композиції. Так, якщо базовим полімером є полістирол або поліетилен, то форму охолоджують до 20–60 °С, а якщо поліформальдегід або полікарбонат – то до 80–120 °С. Реактопласти зазвичай нагрівають у формі до 160–200 °С. Відмінність у температурах, до яких охолоджують форму, обумовлена відмінністю температур, за яких певні полімерні матеріали набувають формостійкості. Це визначається здебільшого термомеханічними властивостями полімеру або композиції на його основі.

Перед переробленням вихідні матеріали мають бути звільнені від вологи й низькомолекулярних фракцій, для чого піддаються попередньому сушінню (табл. 5.2). Значення основних параметрів безпосереднього перероблення полімерів і пластмас методом лиття під тиском наведено в табл. 5.3.

У формі матеріал перебуває під тиском для зменшення усадки під час охолодження виробу.

Під час витримки під тиском через охолодження матеріалу в ливнику приплив нових порцій розплаву з інжекційного циліндра вповільнюється. Тиск у формі при цьому зменшується. Зазвичай падіння тиску починається в найбільш віддалених від ливника ділянках форми. Після відключення ливника

(закінчення часу витримки під тиском) відбувається подальше охолодження матеріалу у формі без надходження свіжих порцій. Спад тиску у формі проходить інтенсивніше. Характер зміни тиску в процесі формування залежить передусім від конфігурації й розмірів внутрішньої порожнини форми, прикладеного тиску, температурного режиму лиття й природи перероблюваного матеріалу. Тиск у різних частинах форми змінюється неоднаково: він залежить від характеру розподілу тиску на вході у форму й відстані певної ділянки від впускного отвору, а також від взаємного впливу зазначених чинників.

Таблиця 5.3. Параметри сушіння полімерів і відповідних пластмас перед литтям під тиском

Матеріал	Температура сушіння, К	Час сушіння, хв
Полівінілхлорид	330–360	60
Полістирол	340–350	60
Поліетилен	360–370	60
Поліпропілен	360–380	60
Поліметилметакрилат	340–370	до 300
Поліоксиметилен	370–380	360
Полікарбонат	380–395	360
Поліамід	350–360	до 480
Поліуретан	360–370	до 480

Загальний цикл формування матеріалу в литтєвій формі можна поділити на три стадії: заповнення форми, підвищення тиску й зниження тиску. На першій стадії відбувається послідовне заповнення форми матеріалом, що перебуває у в'язкотекучому стані. Стадія підвищення тиску починається після заповнення форми, супроводжується збільшенням тиску на всіх її ділянках і зменшенням втрат тиску у формі. Стадія зниження тиску характеризується зменшенням тиску по довжині форми. При цьому визначальну роль відіграє процес охолодження матеріалу.

Кожна зі стадій формування впливає на властивості одержуваного виробу, однак процеси, що проходять на цих стадіях, взаємозалежні й визначають різні вимоги до умов лиття, до конструкції машини та оснащення. Процеси, що проходять на стадії заповнення форми, визначають вимоги, що ставлять до конструкції й потужності приводу інжекційного поршня (або черв'яка). Проходження стадії заповнення форми матеріалом впливає на формування його надмолекулярних структур, що відбивається на комплексі властивостей кінцевого продукту. Режим наростання тиску позначається на фіксації орієнтації полімеру, яку досягнуто в результаті заповнення форми, отже, на міцнісні показники виробу. Крім того, ця стадія визначає зусилля, необхідне для запирання форми, і конструкцію так званої пресової частини литтєвої машини. Стадія спаду тиску є найбільш тривалою в процесі формування. Процеси, що проходять на цій стадії, впливають на фіксацію й вирівнювання внутрішніх напружень у виробах, а також на продуктивність машини в цілому. В остаточ-

ному підсумку властивості виливків залежать від сукупного впливу процесів, що проходять на всіх стадіях перероблення.

Таблиця 5.3. Параметри перероблення полімерів і пластмас методом лиття під тиском

Матеріал	Тиск лиття*, МПа	Температура в зоні сопла, К	Температура форми, К	Усадка, %
Полівінілхлорид – непластифікований – пластифікований	 100–200 80–100	 450–460 440–455	 330 320	 0,5–1,0 0,5–2**
Полістирол	50–200	430–450	300–320	0,5–0,6
Полістирол ударостійкий	100	420–440	320–340	0,7–1,0
Співполімер стиролу з акрилонітрилом	50–180	510–520	320–350	0,15–0,2
АБС-пластик	80–180	490–510	330–360	0,4–0,7
Поліетилен низької густини	60–120	420–510	320–360	1,5–5,5
Поліпропілен	180–200	470–520	320–330	1,2–1,5***
Поліметилметакрилат	80–-200	450–520	320–370	0,2–0,6
Поліоксиметилен	80–150	440–500	330–360	1,5–3,5
Полікарбонат	80–120	570–580	360–390	0,7–0,8
Поліамід	70–120	490–530	320–350	0,2–2.0
Поліуретан	70–100	450–470	300–360	1,0–1,5
Ацетат целюлози	80–120	440–480	310–340	0,4–0,7****
Фенопласти	90–100	370–390	430–460	0,5–0.9
Амінопласти	70–160	365–390	430–450	0,3–1,0
Поліефіри	90–120	335–350	410–460	0,1–0,2

Примітки:

* – залежить від молекулярної маси полімеру;

** – за вмісту 40 % діоктилфталату;

*** – істотно залежить від напрямку орієнтування зразка.

Температурний інтервал формування визначається як діапазон між температурою термодеструкції та мінімальною температурою формування.

Під терміном «швидкість лиття» зазвичай мають на увазі час упорскування або об'ємну швидкість упорскування ($см^3/с$). Час упорскування – це один з основних технологічних параметрів, що визначають якість литтєвих виробів. Процес формування в литтєвій формі характеризується деформуванням розплавленого матеріалу (течією), що супроводжується його охолодженням. Під час течії відбувається орієнтація матеріалу. Ступінь охолодження матеріалу залежить від швидкості заповнення форми. Чим вище швидкість течії матеріалу (менше час упорскування), тем меншою мірою під час течії матеріал охолоджується в об'ємі, а, отже, у ньому менше фіксується досягнута орієнтація розплаву. Оскільки орієнтація матеріалу супроводжується посиленням анізотропії механічних властивостей, зокрема міцнісних показників, то швидкість лиття істо-

тно впливає на властивості виробів у цілому. Регулюванням швидкості упорскування протягом процесу заповнення форми вдається впливати на якість виливка. При цьому досягають двох основних результатів. По-перше, одержують так звані «безоблойні» деталі, без надлишків матеріалу. Зниження швидкості упорскування на останній стадії заповнення форми приводить до падіння тиску у формі. Це, у свою чергу, зменшує розпірне зусилля у формі, тому форма не розкривається (півформи не відтискаються одна від одної), і не утворюється облой. По-друге, спрямоване регулювання швидкості заповнення обумовлює різні ступені орієнтації матеріалу на різних ділянках форми.

Температура матеріалу під час лиття під тиском змінюється від температури навколишнього середовища до температури формування. Температура перероблення – умовний термін, який передусім означає температуру, яку має матеріал в інжекційному циліндрі. Ця температура залежить від режиму пластикації й конструктивних особливостей інжекційного вузла. При упорскуванні у форму його температура на виході із циліндра (у соплі) змінюється, що пов'язано з мінливістю тиску лиття при пластикації дисипативними втратами в матеріалі, що перебуває в соплі, і стисканням матеріалу.

Параметри лиття під тиском визначаються природою, фізико-механічними й хімічними властивостями матеріалу, типом литтєвої машини, конструкцією литтєвих форм, видом і параметрами виробу. Заповнення порівняно холодної форми надто нагрітою в'язкою рідиною – складний процес, пов'язаний з низкою фізико-хімічних явищ, які значною мірою визначають властивості й зовнішній вигляд одержуваних виливків.

Для одержання стабільних за розмірами виливків умови лиття після технологічного налагодження мають бути постійними, а живлення матеріального циліндра машини потрібно суворо контролювати. Температуру пластикатора по можливості плавно збільшують від зони завантаження до інжекційного сопла. Під час перероблення первинного полімерного грануляту разом із вторинною сировиною – регенератом (зазвичай до 10 % (за масою)) для запобігання погіршення якості виробів температуру перероблення зазвичай підвищують на 10–25 °С. Як і під час екструзії, температура розплаву визначається не тільки режимом роботи зовнішніх джерел тепла (нагрівників циліндра), але й тепловиділеннями від внутрішнього тертя, що виникає внаслідок зсувних деформацій матеріалу, тому температурні режими в істотних межах можна регулювати, змінюючи температуру (потужність) нагрівників і частоту обертання черв'яка пластикатора. У разі виготовлення тонкостінних виробів з поліолефінів (наприклад, ПЕВТ) регулювання температурного режиму доцільно здійснювати тільки змінюванням швидкості й величини ходу черв'яка, допускаючи при цьому деякий поздовжній градієнт температури. Для товстостінних виробів варіювання температури матеріалу рекомендується проводити, навпаки, відповідним змінюванням частоти обертання черв'яка. Проте такий спосіб

регулювання температури матеріалу потребує обережності й навичок: так, зі збільшенням частоти обертання черв'яка зростає нерівномірність розподілу температури, що може знизити гомогенність упорскуваного матеріалу і як наслідок спричинити низьку якість виробів.

Розрізняють два типи орієнтації під час заповнення литтєвих форм: орієнтацію в пристінному шарі та орієнтацію в результаті розширення потоку в порожнині форми. Різке охолодження матеріалу приводить до фіксації орієнтації пристінних шарів у поздовжньому (відносно напрямку течіє) напрямку та до утворення в полімері тонких фібрил, які стають центрами кристалізації. Напрямок орієнтації під час розширення потоку у формі перпендикулярний напрямку течії. Напруження та орієнтація, що виникають у матеріалі, розподіляються нерівномірно, зменшуючись від поверхні до центру виливка. Якщо переріз каналу змінюється по довжині, наприклад розширюється до виходу (конвергентний канал), то розвивається біаксіальна орієнтація. При цьому максимальний ступінь орієнтації досягається на ділянці інжекції матеріалу у форму, а біля протилежної стінки форми вона має мінімальне значення.

Таким чином, як і при багатьох інших методах перероблення (наприклад, у разі одержання плівок і ниток), під час лиття під тиском твердіння розплаву відбувається в полі дії напружень зсуву змінної величини, що впливає не тільки на режим кристалізації, але й на структуру литтєвих виробів.

Таким чином, литтєвий виріб з погляду його структури потрібно розглядати як композит, що має шарувату будову. Відповідно його механічні властивості багато в чому визначаються співвідношенням між перерізами складових шарів у площині, перпендикулярній дії навантаження, і можуть регулюватися в разі зміни умов лиття. Дослідження структури зразків залежно від температури й тиску під час лиття показали, що відносні площі перерізів шарів по-різному залежать від режимів лиття.

Як і за інших способів перероблення пластмас, під час лиття під тиском може виникати брак у виробах. Аналогічно недопресуванню під час компресійного пресування можливо неповне оформлення виробу, або так званий «недолив», основна причина якого полягає в недостатньому надходженні матеріалу в інжекційний циліндр і литтєву форму. Останнє може бути обумовлене зниженням температури розплаву, а також забрудненням ливникового або розвідного каналів.

Знижена температура розплаву або форми, а також охолодження потоків розплаву до їхнього злиття, так само як і недостатній тиск інжекції, можуть обумовити виникнення стикових швів на виробі, які істотно знижують його механічну міцність. За підвищеного вмісту летких у вихідній сировині або за перегріву розплаву на поверхні виробу виникають здуття й бульбашки. Вилучення виливків з форми до досягнення потрібного ступеня їх остигання призводить до іншого виду браку – жолоблення. Жолоблення також спостеріга-

ється і внаслідок неприпустимо великої різниці температур в окремих частинах форми. Наявність значних залишкових напружень у виливках може призвести до виникнення тріщин. Останні утворюються також у разі значної адгезії матеріалу до стінок форми. У цьому разі доцільне застосування силіконових антиадгезійних мастил для формувальних порожнин. За підвищеного вмісту вологи в сировині або її потраплянні в литтєву форму може відбуватися розшарування матеріалу, причому на поверхні виробу часто з'являється дефект у вигляді малюнка типу «мороз».

За погано обробленої або пошкодженої оформлювальної поверхні форми на виробі можуть утворюватися подряпини й навіть поверхневі відколи. Розкладання барвника в процесі лиття або його погане перемішування з іншими інгредієнтами композиції є причиною неоднорідності поверхневого фарбування виробу. Відхилення від номінальних розмірів виробу – це здебільшого наслідок надмірної усадки матеріалу або невдалої конструкції литтєвої форми.

Заходи попередження браку у всіх випадках полягають у суворому контролі над справністю обладнання, дотриманням технологічного регламенту виробництва й відповідності сировини вимогам нормативної документації.

5.5. Пресування

5.5.1. Загальні відомості

Пресування – це метод формування виробів з полімерів або гумової суміші, який полягає в пластичному деформуванні матеріалу за одночасної дії на нього теплоти й тиску та подальшому фіксуванні форми виробу.

Пресування є одним з розповсюджених методів одержання виробів з полімерів, передусім з термореактивних матеріалів. Існують такі різновиди пресування: компресійне (пряме), литтєве (трансферне), роторне, безперервне профільне (штранг-пресування).

Пресування передбачає завантаження матеріалу в прес-форму, його переведення під час нагрівання у в'язкотекучий стан, формування виробу під дією тиску й фіксацію заданої конфігурації виробу в результаті прискореного зшивання олігомерів за підвищеної температури (у разі перероблення реактопластів) або охолодження матеріалу до температури нижче від температури склування (у разі формування термопластів). У циклі пресування реактопластів одночасно з наданням заданої форми відбувається його твердіння. Одержаний цим методом виріб зазвичай має формостійкість за підвищеної температури й не потребує охолодження перед вилученням його із прес-форми. У результаті пресування термопластів виріб набуває формостійкість тільки під час охолодження під тиском.

Пряме, або компресійне, пресування – це процес, за якого матеріал завантажується безпосередньо в оформлювальну порожнину прес-форми, де відбувається його формування та твердіння.

Процес пресування здійснюють на спеціальних пресах (гідравлічних або механічних) в обігрівних прес-формах.

Технологічний процес компресійного пресування включає такі стадії: підготовка й дозування прес-матеріалу, його попереднє підігрівання, завантаження прес-форми, опускання плит преса й змикання прес-форми, підпресування, витримка під тиском, підйом рухомої плити преса з пуансоном і розмикання прес-форми, вилучення виробу, очищення прес-форми й підготовка її до наступного робочого циклу (до наступного «запресовування»). Готовий виріб після вилучення з прес-форми звільняють від різьбових знаків, вставок, грату (облою) і за потреби направляють на механічне та остаточне оброблення. Великогабаритні вироби після видалення з форми для зменшення залишкових напружень часто піддають нормалізації.

Прямим, або компресійним, пресування переробляють у вироби передусім термореактивні й деякі термопластичні матеріали. Під час прямого пресування надання виробам потрібної форми й твердіння виробів з термореактивних матеріалів проводиться в нагрітій прес-формі.

На рис. 5.48 наведено прес-форму для прямого (компресійного) пресування. Пресувальний матеріал завантажують в оформлювальну порожнину *2* і завантажувальну камеру *5* матриці *3* прес-форми. Тиск, створюваний пресом, передається через пуансон *1* безпосередньо на виріб (пряме пресування). Прес-форма замикається після остаточного оформлення виробу.

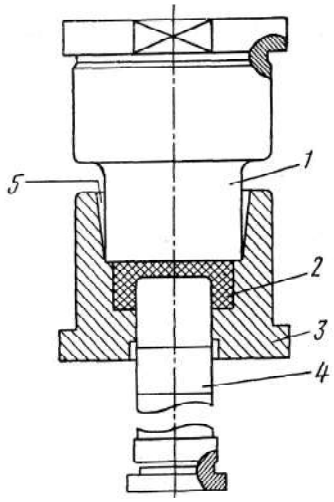


Рис. 5.48. Схема прес-форми для прямого пресування: *1* – пуансон; *2* – заповнена матеріалом оформлювальна порожнина; *3* – матриця; *4* – виштовхувач; *5* – завантажувальна камера

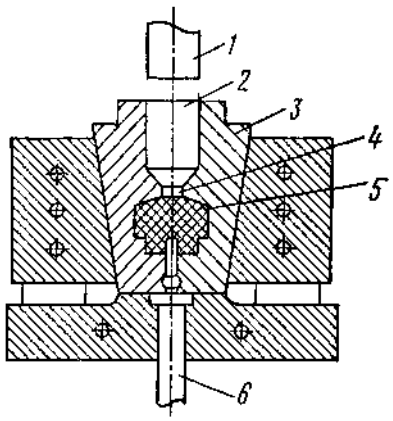


Рис. 5.49. Схема прес-форми для литтєвого пресування: *1* – нагнітальний шток; *2* – завантажувальна камера; *3* – рознімна матриця; *4* – ливниковий канал; *5* – заповнена матеріалом оформлювальна порожнина; *6* – виштовхувач

Литтєве пресування застосовують переважно для перероблення термореактивних матеріалів, рідше для термопластичних. Під час литтєвого пресу-

вання пресувальний матеріал поміщають у завантажувальну камеру *2* (рис. 5.49), сполучену з оформлювальною порожниною *5* прес-форми одним або декількома ливниковими каналами *4*. Прес-форма замикається до початку оформлення виробу. Тиск преса передається тільки на пресувальний матеріал у камері, з якої він після нагрівання надходить крізь ливникові канали в оформлювальну порожнину прес-форми й заповнює її. Матриця *3* – рознімна.

Цей спосіб застосовують для оформлення виробів із глибокими отворами малого діаметра, а також деталей, що містять складні або тонкі металеві вставки (арматуру). У прес-форму надходить розм'якшений матеріал, тому він не деформує арматуру або тонкі стрижні, що оформляють отвори у виробі.

5.5.2. Вимоги до матеріалів для пресування

Методом пресування переробляють матеріали на основі різних олігомерів і наповнювачів. Найбільшого поширення як сировина для пресування набули фенопласти (матеріали на основі феноло-формальдегидних олігомерів), а також амінопласти (матеріали на основі продуктів поліконденсації карбаміду й меламіну з формальдегідом).

Залежно від виду наповнювача прес-матеріали поділяють на преспорошки, волокнити й шаруваті прес-матеріали. У прес-порошках як наповнювачі застосовують деревне та слюдяне борошно, крейду, барит та інші речовини в дрібнодисперсному стані. Залежно від методу приготування прес-порошки можуть постачатися у вигляді матеріалів різної дисперсності (зернистості). Прес-порошки повинні мати гарну сипкість і легко піддаватися таблетуванню. Також прес-матеріали випускають і в гранульованому виді. При цьому основною є вимога до розмірів гранул (їхні розміри мають бути в межах 3–5 мм).

Волокнитами називають прес-матеріали, у яких як наповнювач використані різні волокна – як органічного (бавовняні, сизальні, синтетичні та ін.), так і мінерального (скляні, базальтові, азбестові та ін.) походження. Волокнити часто мають вигляд маси, що складається з великих грудок, схильних до злежування й поганого подрібнювання, вони погано таблетуються, а їх перероблення пов'язане з певними труднощами.

Останнім часом широкого поширення набувають скловолокнисті композиції на основі поліефірних смол (гак звані премікси), які також відносять до волокнитів. Однак ці матеріали, що мають тістоподібну консистенцію, істотно відрізняються від звичайних волокнитів за властивостями й технологією перероблення (їх пресують за низьких значень тиску).

Група шаруватих прес-матеріалів включає гетинакс, текстоліт, склотекстолит та інші матеріали, у яких наповнювачами служать різного роду папір, мати, тканини, плівки тощо. Зазвичай пресування цих матеріалів проводять із метою одержання листів і плит.

Для вибору оптимальної технології й режимів пресування важливо знати технологічні властивості прес-матеріалів, основними з яких є вологість, вміст летких, гранулометричний склад (для прес-порошків), вміст зв'язуючого (для шаруватих матеріалів), швидкість твердіння, текучість, питомий об'єм (або насипна густина), тривалість перебування у в'язкотекучому стані та усадка.

Феноло-формальдегідні, мочевино-формальдегідні та інші види смол можуть містити певну кількість води, особливо багато вологи вбирають композиційні матеріали з целюлозними наповнювачами – деревним борошном, бавовняним волокном та ін. Під час сушіння потрібно прагнути до максимального зниження вологості прес-матеріалів. Підвищена вологість є однією з найчастіших причин браку виробів, одержуваних пресуванням. Випарювання вологи під час розігрівання та твердіння матеріалу призводить до утворення раковин, порожнин, пористості; одночасно стрімко погіршуються фізико-механічні й діелектричні властивості виробів, збільшується їх схильність до старіння. Також важливе значення має вміст у сировині летких низькомолекулярних продуктів. Як і волога, вони спричинюють утворення здуттів, жолоблення виробів та інші види браку, крім того, підвищений вміст летких призводить до збільшення тривалості циклу пресування.

Також бажано оцінювати розмір частинок прес-порошку та відносний вміст частинок різних розмірів, тобто гранулометричний склад. Зазначені параметри істотно впливають на зовнішній вигляд виробів. Однорідність порошку за розміру частинок важлива для забезпечення високої швидкості й рівномірності прогрівання матеріалу у формі. Нарешті, гранулометричний склад визначає й такі технологічні властивості матеріалу, як його сипкість і здатність до таблетування. Для його визначення застосовують ситовий аналіз – процес розсіювання проби матеріалу на кількох ситах з різними стандартними розмірами отворів певного модуля (модуль шкали грохочення – постійне відношення розміру отворів кожного попереднього сита до наступного (зазвичай дорівнює 2, $2^{0,5}$ або $2^{0,25}$) (див. рис. 4.10).

Найважливішою характеристикою технологічних властивостей порошкоподібних прес-матеріалів є їхня текучість. Матеріали з підвищеної текучістю пресуються за більш низьких значень тиску й краще заповнюють прес-форми складної конфігурації. У результаті пресування таких матеріалів добре оформляються навіть найдрібніші деталі поверхні, тонкі різьби й знаки.

Важливою характеристикою порошкоподібного прес-матеріалу є його насипна густина (питомий об'єм), тому що вона визначає розміри завантажувальної камери або завантажувальної порожнини форми, а також вибір способу дозування матеріалу. Насипна густина залежить від тонкості помелу, гранулометричного складу й вологості прес-матеріалу, а також від технології його виготовлення й тривалості зберігання.

Швидкість отвердіння матеріалу визначають за часом, необхідним для повного твердднення зразка.

Усадка, що характеризує зміну розмірів виробу після його вилучення з форми, може бути віднесена до технологічних властивостей тільки з певними застереженнями, оскільки вона проявляється лише в готових виробах і значною мірою залежить від конфігурації виробу та умов пресування.

5.5.3. Особливості процесу пресування

Загальні відомості. Підготовка прес-матеріалу до перероблення включає оцінку його технологічних характеристик і за потреби їх доведення до потрібних значень показників шляхом сушіння, подрібнювання, розсіву та інших операцій.

Для виключення зниження текучості матеріалу, пов'язаного з передчасним його твердінням під час підвищення температури, сушіння прес-порошків для видалення надлишкової вологи й летких доцільно проводити за помірної температури під вакуумом з використанням полкових або барабанних вакуум-сушарок.

Існує кілька способів дозування прес-порошків: об'ємне, масове й поштучне (для таблетованих матеріалів). У першому випадку потрібну для запресовування кількість матеріалу відбирають за допомогою мірної посудини або бункера відомого об'єму, у другому випадку порцію матеріалу зважують, у третьому – завантажують певну кількість таблеток відомої маси. Найбільшу точність забезпечує другий метод, а найбільш простий і зручний – третій.

Об'ємне дозування доцільно використовувати тільки для завантаження багатогніздних форм. Найбільший недолік об'ємного дозування – порівняно низька точність, пов'язана з відмінністю партій матеріалу за насипною густиною. Це стає причиною частої зміни мірного об'єму, що на практиці досить складно.

Недоліки масового дозування – трудомісткість і тривалість. Проте масове дозування дає змогу звести до мінімуму втрати прес-матеріалу.

Поштучне дозування дуже зручне, воно значно поліпшує умови праці (істотно знижує запиленість приміщень), підвищує продуктивність, дає змогу зменшити об'єм завантажувальної камери (а отже, і розміри прес-форм) і прискорити розігрів прес-матеріалу у формі. До найважливіших переваг поштучного дозування належить можливість використання високочастотного підігрівання прес-матеріалу. Єдиний, але досить суттєвий недолік цього методу дозування матеріалу – необхідність використання таблеткових машин для попередньої підготовки прес-матеріалу й пов'язане із цим підвищення капітальних витрат на виробництво виробів методом пресування.

Таблетування. Існують два основні типи таблеткових машин – гідравлічні й механічні (ексцентрикові й ротаційні). Це достатньо високопродуктивні агрегати, що виробляють до декількох тонн таблеток на добу. Тиск таблетування

становить 40–60 МПа в ексцентрикових машинах і до 150 МПа – у ротаційних. Ротаційні машини застосовують здебільшого для пресування дрібних таблеток, тоді як на ексцентрикових машинах можна виготовляти також великогабаритні таблетки прес-матеріалів, а можливість регулювання ходу пуансона дає змогу змінювати масу таблеток і ступінь ущільнення прес-порошку. На практиці особливо зручні таблетки одного діаметра, але різної висоти.

У процесі ущільнення матеріалу в результаті великого внутрішнього й зовнішнього тертя відбувається значне падіння тиску по висоті таблетки. Тому ступінь ущільнення таблетки по висоті виявляється різною. Це небажане явище спричинює нерівномірність прогріву таблеток під час високочастотного попереднього підігрівання, а також погіршує рівномірність розподілу прес-матеріалу у формі. Більш рівномірним ущільненням характеризуються таблетки, одержані в ротаційних таблеткових машинах, у яких пресування здійснюється двома пуансонами – верхнім і нижнім.

З метою полегшення процесу таблетування в прес-порошки вводять невелику кількість мастил; аналогічний вплив виявляють і мала кількість води (до 2 %), тому в деяких випадках рекомендується попереднє зволоження прес-матеріалу перед таблетуванням.

Важче за інші таблетуються матеріали з волокнистими наповнювачами. Іноді для таблетування волокнитів застосовують гідравлічні преси, однак їхня продуктивність значно нижче, нім звичайних таблеткових машин.

Гідравлічні таблеткові машини представляють собою горизонтальні прес-автомати, у яких здійснюється двостороннє пресування. Цим машинам властиві всі переваги гідравлічних пресів: простота й надійність конструкції, широкий діапазон регулювання параметрів пресування, незалежність регулювання тиску пресування від висоти пресованої таблетки.

Гідравлічні таблеткові машини можуть розвивати більші зусилля пресування за відносно невеликих габаритних розмірів машин, тому їх використовують для пресування великих таблеток. У зв’язку з тим, що зусилля, необхідне для пресування порошкоподібного матеріалу, істотно збільшується наприкінці циклу, у гідравлічних таблеткових машинах використовують насоси низького й високого тиску або гідроприводи з мультиплікатором тиску.

Принципову пооперацію схему роботи гідравлічної таблеткової машини наведено на рис. 5.50. Нерухомі плити *1* і *7* з’єднані між собою колонами (на рис. 5.50 не показано). До плити *1* прикріплено нерухомий пуансон *5*. Рухомий пуансон *6* закріплено на робочому плунжері *8*. Диференціальний робочий плунжер переміщається під дією робочої рідини, що надходить у головну або поворотну порожнину гідравлічного циліндра *9*. Бункер *2* і матриця *4* закріплені в рухомій плиті *3*, яка за допомогою тяги *14*, поршня *13* і допоміжного гідравлічного циліндра *12* може рухатися по колонах. Щоб уникнути перекосу плити застосовують два допоміжні циліндри, які розташовані по діагоналі (на рис. 5.50 умовно показано один циліндр).

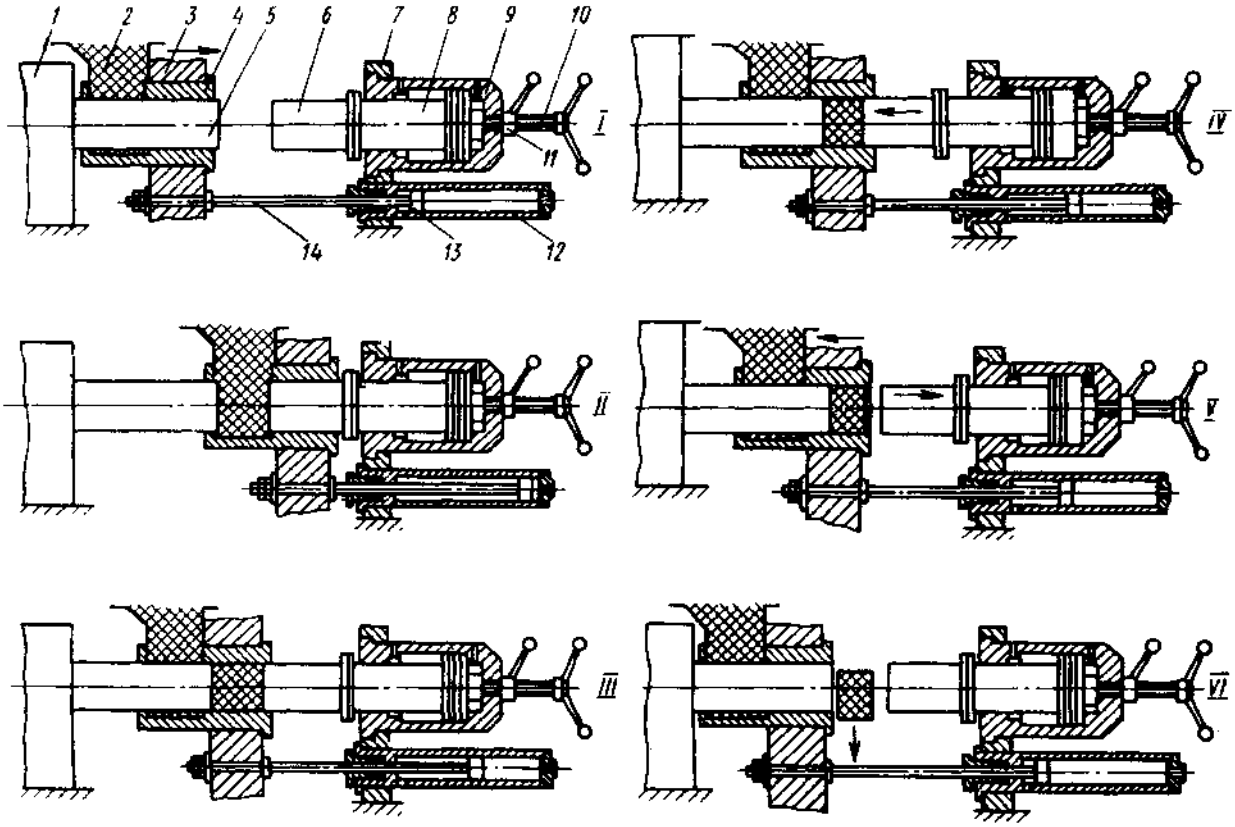


Рис. 5.50. Пооперaційна схема роботи таблеткової машини (пояснення в тексті)

Робота машини складається з послідовно повторюваних операцій. Позиція I є вихідною. У позиції II рухома плита перебуває в крайньому правому положенні, бункер зупиняється над вільним простором між пуансонами й відбувається дозування. Об'єм дози матеріалу, що надходить у матрицю, можна змінювати за допомогою гвинта *10*, який обмежує крайнє положення плунжера *8*. Обране положення фіксується контргайкою *11*. Така конструкція потребує надійного ущільнення гвинта від гідравлічних витоків. Іноді регулювання дози забезпечується зміною довжини нерухомого пуансона. У цьому разі виключається можливість гідравлічних витоків, проте виникає необхідність регулювання ходу рухомої плити *3*.

У позиції III рухома плита переміщається в середнє положення, при цьому доза прес-порошку для виготовлення таблетки опиняється в замкненому просторі між матрицею й двома пуансонами.

У позиції IV відбувається пресування таблетки. У цій позиції робоча й поворотна порожнини допоміжних циліндрів з'єднуються зі зливальною магістраллю. Сила тертя прес-порошку по матриці, що виникає під час пресування, трохи змішує матрицю ліворуч, при цьому досягається ефект двостороннього пресування в плаваючій матриці. Після закінчення пресування рухомий пуансон відходить від спресованої таблетки, бічний тиск таблетки на матрицю

зменшується й починається виштовхування таблетки (позиція V). Виштовхування здійснюється внаслідок переміщення рухомої плити в крайнє ліве положення. У позиції VI таблетка скидається. Це відбувається під дією сили тяжіння, проте машину зазвичай споряджають скидачем, який може відокремити таблетку від пуансона, якщо вона втримується на ньому силами адгезії. Після цього таблетка потрапляє на лоток.

Для одержання таблеток малих розмірів використовують багатопуансонні таблеткові машини, що забезпечують високу поштучну продуктивність.

Попереднє підігрівання. Нагрівання прес-матеріалу до температури пресування й витримка під тиском (твердіння) – найбільш тривалі стадії технологічного процесу пресування.

З урахуванням низької теплопровідності пластмас (особливо в порошкоподібному стані) зрозуміле прагнення скоротити час циклу пресування шляхом попереднього підігріванням матеріалу до його завантаження в прес-форму. Для того щоб на стадії пресування твердіння не встигало пройти занадто глибоко, попередній підігрів матеріалу необхідно здійснювати досить швидко. З іншого боку, матеріал важливо прогрівати в повному об’ємі рівномірно, не перегріваючи його поверхневі шари. Для попереднього підігрівання використовують термостати, нагрівальні шафи із циркуляцією вологого повітря, інфрачервоні нагрівники, високочастотні нагрівальні установки. Найбільш ефективним у цьому разі є метод високочастотного підігрівання. Паровий та електричний методи (нагрівання внаслідок конвекції й випромінювання), а також нагрівання інфрачервоним випромінюванням значно поступаються високочастотному способу за швидкістю, рівномірністю та економічністю.

Високочастотний розігрів речовини заснований на перетворенні енергії електричного поля високої частоти на теплову енергії в результаті розсіяння енергії під час коливального руху полярних груп молекул прес-матеріалу.

Деякі матеріали, зокрема поліолефіни, фторопласти, матеріали на основі кремнієорганічних сполук вирізняються високими діелектричними властивостями, тому нагрівати їх струмами високої частоти не вдається. Високочастотне нагрівання найбільш ефективне для новолачних феноло-формальдегідних прес-матеріалів і амінопластів і менш ефективне для резольних матеріалів.

Температуру попереднього підігрівання задають залежно від розмірів і конструкції виробу, температури форми, текучості матеріалу та інших чинників. Потрібна температура таблеток досягається змінюванням часу їх витримки в робочій зоні високочастотного конденсатора. Застосування попереднього підігрівання дає змогу підвищити текучість прес-матеріалу, завдяки чому знижується потрібний тиск пресування, полегшується текучість матеріалу у формі (забезпечується можливість формування великих і складних виробів),

підвищується температура пресування (отже і швидкість твердіння прес-матеріалу), скорочується час витримки під тиском і в підсумку помітно зростає продуктивність праці, знижується брак і поліпшуються властивості готових виробів внаслідок зниження внутрішніх напружень і підвищення однорідності структури по товщині матеріалу.

Завантаження. Перед пресуванням у прес-форму поміщають матеріал у кількості, що відповідає масі готового виробу. Як уже зазначалося, найбільш зручним є поштучне дозування таблетованого матеріалу, проте в ряді випадків застосовують також й інші методи дозування сировини, завантажуючи в прес-форми матеріал у вигляді порошку, крихти, гранул тощо. У тих випадках, коли об'єм завантажувальної камери недостатній для розміщення всієї навіски, завантажувати форму доводиться в кілька прийомів, послідовно ущільнюючи матеріал кожної порції шляхом опускання пуансона. Під час пресування великогабаритних виробів у місцях контакту таблеток, що розтікаються, можливе утворення стиків, тому для одержання високоякісних виробів у цьому разі рекомендується застосовувати таблетки максимально можливого розміру, укладаючи їх стопкою. Волокнисті матеріали зазвичай мають великий питомий об'єм і низьку текучість, внаслідок чого найбільш доцільно використовувати їх у таблетованому виді.

Шаруваті прес-матеріали переважно застосовують у вигляді пакетів, попередньо вирубаних заготовок, рулонів або попередньо спресованих брикетів, конфігурація яких близька до конфігурації одержуваного виробу.

Як уже зазначалося, перед завантаженням прес-матеріалу його доцільно попередньо підігрівати до 90–110 °С. Вироби технічного призначення зазвичай виготовляють з металевою арматурою, яка призначена для місцевого зміцнення виробів, спрощення складання (з'єднання) різноманітних деталей, для більш надійного скріплення виробів із пластмас між собою, а в деяких випадках – і як провідник електричного струму. Арматури втримується у виробі внаслідок певної конфігурації кільцевих виточок, отворів тощо, а також значної усадки прес-матеріалу.

Зазвичай арматуру встановлюють у прес-форму до завантаження прес-матеріалу й набагато рідше впресовують у вже оформлений виріб відразу після пресування або в неповністю ствердилий виріб. Для фіксації арматури в прес-формі можуть бути передбачені оформлювальні знаки, спеціальні отвори з фіксаторами або різьбові шпильки. Арматуру великих розмірів перед установкою у форму підігрівають.

З моменту закінчення завантаження матеріалу у форму починається технологічна стадія пресування.

Замикання форми. Після установки арматури й завантаження прес-матеріалу пуансон опускають, і починається формування виробу: тиск робочої

рідини в циліндрі преса через пуансон передається у формі на матеріал, який розтікається й заповнює порожнину форми.

На пресах із груповим приводом холостий хід пуансона здійснюється з високою швидкістю за низького тиску в гідравлічній системі, а формування виробу аж до замикання форми проводиться повільно за високого тиску. На пресах з індивідуальним приводом після стикання пуансона з матеріалом тиск у гідросистемі починає зростати й досягає максимального значення до моменту повного змикання прес-форми. Занадто швидке змикання форми може призвести до викидання матеріалу, а також істотно збільшує зношування форми, тому перед стиканням пуансона з матеріалом хід плунжера потрібно сповільнювати.

Підпресування. Підпресуванням називають короткочасний підйом пуансона з відкриттям порожнини форми й наступним її змиканням. Основне призначення підпресування – дегазація форми, тобто видалення летких і водяної пари, які починають інтенсивно виділятися під час твердіння нагрітого прес-матеріалу. Завдяки підпресуванню скорочується час витримки, а підвищення однорідності структури й зняття внутрішніх напружень, що виникають у результаті виділення газоподібних продуктів, дає змогу істотно підвищити фізико-механічні та електричні властивості готових виробів.

Підпресування особливо ефективне для виготовлення товстостінних виробів. Залежно від розмірів і складності виробів можливо застосування двох-трьох і більше циклів підпресування. Потрібно зазначити, що підпресування можливе не у всіх випадках: для пресування виробів з арматурою, за наявності у формі різних знімних вставок і знаків, а також для пресування тонкостінних виробів значної висоти застосування підпресування призводить до браку.

Вибір моменту початку підпресування залежить від характеристик прес-матеріалу, ступеня й швидкості його прогріву у формі. У разі пресування матеріалів з низькою текучістю й високою швидкістю отвердіння, а також застосування попереднього підігрівання матеріалу підпресування можна починати відразу після змикання форми. Навпаки, у разі пресування високотекучих матеріалів з низькою швидкістю отвердіння, а також пресування товстостінних виробів проміжок часу між змиканням форми й початком підпресування може досягати 15–30 с.

Тривалість безпосередньо підпресування залежить від розмірів виробу, але коливається в порівняно вузьких межах (2–5 с), зазвичай більш доцільним виявляється проведення декількох коротких підпресувань замість одного тривалого підпресування.

Витримка – це час перебування матеріалу в нагрітій формі, потрібний для його повного отвердіння. Витримка починається з моменту першого змикання форми й закінчується в момент підйому пуансона перед вилученням (виштовхуванням) виробу з форми. Витримка залежить від швидкості отвер-

діння прес-матеріалу, температури його попереднього підігріву, а також від виду виробу та його товщини.

Оскільки різні показники властивостей матеріалів досягають оптимальних значень за різних часів отвердіння, то вибір часу витримки певною мірою визначається призначенням готових виробів. Збільшення тривалості витримки не завжди приводить до погіршення властивостей, у деяких випадках це дає протилежний результат. Витримка – найбільш тривала операція циклу пресування, тому зниження її тривалості має велике значення для підвищення продуктивності процесу пресування в цілому.

Для пресування виробів, які необхідно охолоджувати під тиском, наприклад, шаруватих пластиків, час витримки може бути дуже значним і через низьку теплопровідність матеріалу швидко зростає зі збільшенням товщини пресованих виробів.

Вилучення виробів з форми. Підйом пуансона й вилучення виробів здійснюють після закінчення стадії витримки. Залежно від конструкції прес-форми й виду виробу його вилучення може відбуватися за допомогою штовхачів (у матриці й пуансоні), спеціальних знімачів або вручну (у разі багаторознімної форми чи наявності вкладишів і складної арматури).

Готові вироби звільняють від вкладишів і маркувальних деталей. Після охолодження вироби відправляють на механічне оброблення (видалення грату, ливників, свердління отворів, шліфування, нарізування різі тощо) та остаточне оброблення (полірування, фарбування, металізацію тощо).

Після витягу з форми вироби зазвичай мають високу температуру, і їх охолодження відбувається поза формою на повітрі. Для запобігання жолоблення великогабаритних виробів під впливом залишкових напружень їх охолоджують у спеціальних затискних пристроях або на оправках. Великогабаритні вироби з великою різнотовщинністю після пресування іноді піддають додатковій термообробці. Термообробка за підвищених температур сприяє більш повному й рівномірному завершенню процесів зшивання, що поліпшує механічні властивості та однорідність матеріалу, а також підвищує його твердість. У деяких випадках проводять нормалізацію виробів, яка полягає в їх плавному повільному охолодженні після нетривалої витримки за підвищеної температури й сприяє більш повній релаксації напружень у матеріалі, що виникають через нерівномірність нагрівання й неоднакової швидкості твердіння прес-матеріалу в різних частинах виробу.

Для термообробки зазвичай використовують електричні термошафи із циркуляцією повітря й спеціальні печі. У ряді випадків (для виробів з матеріалів без шаруватих наповнювачів) для термообробки й нормалізації застосовують ванни з рідкими середовищами – мінеральними маслами, силіконовими рідинами та ін.

Після вилучення готового виробу форму готують до наступного запресовування: її очищають від залишків матеріалу (зазвичай обдуванням стисненим повітрям), за потреби оформлювальні поверхні для запобігання прилипанню матеріалу під час запресовування змазують різними складами (милами, воском). Потім у формі закріплюють змінні знаки й вкладиші, закладні деталі, арматуру й приступають до наступного запресовування.

Одне з найпоширеніших різновидів пресування – литтєве пресування – відоме також під назвою прес-лиття або трансферного пресування. Принципова відмінність литтєвого пресування від прямого (компресійного) пресування, як уже було зазначено, полягає в тому, що матеріал завантажується не в порожнину прес-форми, де відбувається формування виробу, а в завантажувальну камеру («форкамеру»), у якій він переводиться у в'язкотекучий стан, а потім по спеціальних литтєвих каналах упорскується в оформлювальну порожнину форми. При цьому виріб оформляється в зімкненій формі, а потрібний тиск створюється в завантажувальній камері й передається через матеріал, тому тиск в оформлювальній порожнині створюється тільки наприкінці стадії формування. Завдяки цим особливостям методом литтєвого (трансферного) пресування можна виготовляти такі вироби, які не вдається одержати під час компресійного формування, – вироби складного профілю, зі значною різнотовщинністю в різних перерізах, з тонкою арматурою, складними тонкими вставками, різьбовими знаками тощо. Крім того, виготовлені цим методом вироби вирізняються підвищеною точністю розмірів (малими допусками) і мінімальною кількістю грату, що в ряді випадків має вирішальне значення.

Під час течії крізь вузький литтєвий канал нагрітий прес-матеріал інтенсивно перемішується й додатково розігрівається внаслідок тертя (підвищення температури при цьому може досягати 50–80 °С). За рахунок цього незалежно від товщини стінки виробу твердіння матеріалу відбувається глибше й більш рівномірно. Це сприяє одержанню виробів з високою однорідністю властивостей, передусім міцнісних та електричних, а також підвищує рівномірність фарбування продукту.

5.5.4. Вплив параметрів процесу пресування на якість виробів

Процес пресування характеризується трьома основними технологическими параметрами – тиском, температурою й часом витримки. Їх змінювання позначається не тільки на тривалості циклу пресування, але й на якості готових виробів. Зупинимося на впливі кожного із цих параметрів на властивості готових виробів.

Зазвичай підвищення температури пресування дає змогу знизити тривалість робочого циклу й сприяє поліпшенню фізико-механічних та електричних властивостей виробів. Проте підвищення температури вище за певну границю

призводить до передчасного твердіння, деструкції матеріалу (полімеру та інших інгредієнтів композиції), а також до підвищеного виділення газоподібних продуктів, тому вибір температури пресування кожного виробу (у межах рекомендованого для кожного типу прес-матеріалу інтервалу температур перероблення) залежить від швидкості ствердіння матеріалу, його текучості, вмісту вологи й летких, а також від конфігурації виробу, конструктивних особливостей прес-форми й застосовуваної технології пресування.

Матеріали з високою швидкістю отвердіння й низькою текучістю пресують за знижених температур. Аналогічно, температуру пресування необхідно знижувати, якщо тривалість процесу формування достатньо велика. За зниженої температури пресують нетаблетовані порошки (оскільки перегрів поверхні форми може призвести до передчасного твердіння зовнішнього шару матеріалу), а також пофарбованих (особливо у світлі тони) прес-матеріалів.

Застосування попереднього підігріву, підпресувань і таблетованої сировини дає змогу підвищити температуру пресування, особливо якщо конфігурація виробів нескладна. Крім того, зі збільшенням температури пресування зменшується час витримки виробу в пресі й знижується необхідний тиск пресування. Разом з тим підвищення температури пресування призводить до швидкого зниження текучості прес-матеріалу, що накладає певні обмеження на підвищення температури, особливо для виготовлення тонкостінних виробів. Пресування за підвищеної температури сприяє поліпшенню зовнішнього вигляду прес-виробів (їхня поверхня стає блискучою й глянсовою), проте надмірне підвищення температури, навпаки, призводить до погіршення зовнішнього вигляду виробів (на їхній поверхні можуть виникати здуття й тріщини).

Інший негативний наслідок підвищення температури пресування – збільшення усадки. Так, у разі підвищення температури від 120 до 160 °С усадка амінопластів збільшується приблизно на 25 %. Аналогічним чином змінюється усадка й фенопластів. Також мати на увазі, що процес твердіння – екзотермічна реакція, що супроводжується виділенням значної кількості теплоти, вплив якої стає особливо помітним зі збільшенням розмірів виробу (передусім товщини) і збільшенням вмісту зв’язуючого. Виділення теплоти сприяє підвищенню температури матеріалу, яка за достатньої товщини запресовування може помітно перевищити температуру форми. Це також необхідно враховувати під час вибору температури пресування.

Після контакту пуансона, що опускається, з поверхнею матеріалу у формі виникає надлишковий тиск, під дією якого матеріал розтікається, заповнюючи порожнину форми. Тиск досягає найбільшого значення в момент остаточної «посадки» пуансона після змикання форми.

Зусилля, що розвивається пресом, витрачається на тертя матеріалу під час течії у формі, на подолання внутрішнього тиску газоподібних продуктів твердіння й летких. Зазвичай режим пресування характеризують величиною

тиску пресування – зусилля, що діє на 1 $см^2$ площі найбільшого поперечного перерізу оформлювальної порожнини (камери) прес-форми (точніше, її нерухомої частини, або матриці). На величину необхідного тиску пресування значно впливає текучість прес-матеріалу. Волокнити й шаруваті прес-матеріали, які вирізняються особливо низькою текучістю, пресуються з найбільшим тиском пресування; зі збільшенням текучості сировини тиск зменшується.

Підвищений питомий тиск необхідний також для пресування реактопластів, що мають високу швидкість отвердіння, тому що в'язкість таких матеріалів збільшується в процесі формування дуже швидко, і оформлення виробу може не встигати проходити повністю.

Пресування за недостатнього тиску призводить до появи недопресувань, погіршення зовнішнього вигляду та інших видів браку виробів.

Значно впливають величину тиску формування тип прес-форми та її конструкція – величина зазорів, кількість гнізд, а також ступінь зношування.

Час, за який завершується процес формування, має бути менше або дорівнювати часу перебування композиції у в'язкотекучому стані.

5.6. Ротаційне формування

5.6.1. Загальні відомості

Ротаційне формування пластмас – це метод виготовлення порожнистих виробів з порошкоподібних термопластів (або їх паст) у формах, що обертаються в одному чи двох взаємно перпендикулярних напрямах. Відповідно до ДСТУ 3642 ротаційне формування – це формування порожнистих виробів у формах, які обертаються навколо двох взаємно перпендикулярних осей.

Під час ротаційного формування дозовану порцію матеріалу завантажують у порожню металеву форму, яку герметично закривають і приводять в обертання в одній або у двох взаємно перпендикулярних площинах. Одночасно форму нагрівають до температури, потрібної для плавлення полімеру (для порошкоподібної сировини) або для його набрякання в пластифікаторі (для паст).

Під час обертання форми матеріал рівномірно розподіляється по її внутрішній поверхні, гомогенізується, й на гарячих стінках форми утворюється тонке монолітне покриття, яке втримується внаслідок адгезії й відцентрових сил. Форми нагрівають або в печах газовим полум'ям, або гарячим повітрям. У деяких випадках обігрів форм здійснюють інфрачервоним випромінюванням або сумішшю нітридів натрію й калію, яка плавиться за температури 200–300 °С і розприскується на обертові форми.

Після гомогенізації розплавленої композиції форму охолоджують. Залежно від виду виробу й типу перероблюваного полімерного матеріалу використовують рознімні або нерознімні форми. Під час формування виробів з поліві-

нілхлоридних пластизолей придатні нерознімні форми: готові вироби витягають, використовуючи пружну деформацію матеріалу. Для витягування виробів із жорстких матеріалів застосовують рознімні форми, які зазвичай дорожчі від нероз'ємних.

5.6.2. Особливості циклу ротаційного формування

Процес ротаційного (відцентрового) формування включає чотири основні стадії. Перша стадія – це завантаження матеріалу. На рис. 5.51,*а* схематично наведено положення рознімної форми під час завантаження. Друга стадія – власне формування виробу (рис. 5.51,*б*). У результаті обертання форми відносно двох осей матеріал рівномірно розподіляється по внутрішній поверхні форми. Третя стадія полягає в охолодженні відформованого виробу (рис. 5.51,*в*). І, нарешті, четверту стадію – вилучення виробу з форми – схематично показано на рис. 5.51,*г*.

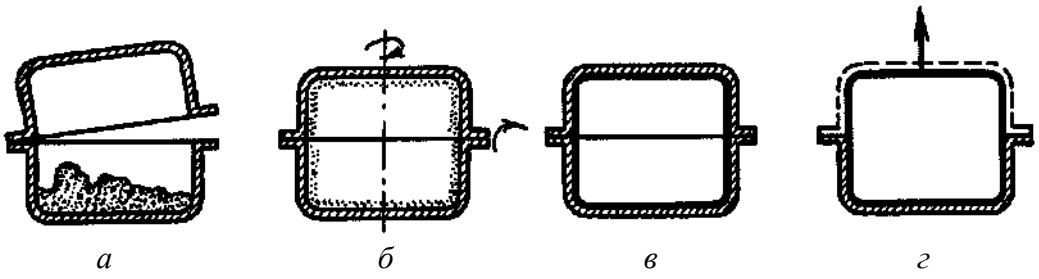


Рис. 5.51. Послідовність процесу (*а–г*) ротаційного формування

Перевага ротаційного формування полягає насамперед у простоті одержання виробів з арматурою. Вартість перероблення матеріалу у великогабаритні вироби під час ротаційного формування нижче, ніж за інших методів. Це досягається внаслідок зменшення кількості (або повного виключення) складальних і оздоблювальних операцій, таких, як зварювання, механічне оброблення та ін.

Основний недолік ротаційного формування – значна тривалість циклу.

Методом ротаційного формування можна виготовляти не тільки закриті вироби, але й вироби без замкнених порожнин.

При цьому одержують спарені формовки, які потім розрізають на два вироби. Для виробництва виробів дрібного й середнього розміру придатні литі алюмінієві форми. Великогабаритні вироби одержують у формах, виготовлених зі сталевого лиття або листового алюмінію. Пластизолі переробляють у формах з гальванічним покриттям.

Натепер методом ротаційного формування переробляються поліолефіни, поліамід, полістирол, поліакрилати, полікарбонат та ін.

Із сумішей полімерів, що відрізняються один від одного значеннями температури плавлення, одержують двошарові вироби с. різними властивостями

шарів. З метою запобігання окиснення деяких термопластів (наприклад, поліамідів) у форму нагнітають інертний газ. Іноді ротаційне формування здійснюють із використанням твердих вкладишів. Це робиться з метою збільшення міцності великих ділянок формованих виробів.

Вибір устаткування для ротаційного формування визначається конфігурацією й розмірами виробу, типом перероблюваного матеріалу й серійністю виробництва. Застосовуються, наприклад, одно-, три- і чотиришпиндельні установки періодичної й безперервної дії. Одношпиндельні установки доцільно використовувати для виготовлення дослідних зразків або для наукових досліджень. Три- і чотиришпиндельні агрегати або машини каруселього типу застосовують у тих випадках, коли потрібна підвищена продуктивність.

Методом ротаційного формування вдається виготовляти вироби достатньо великих розмірів. Так, з поліетилену, наповненого технічним вуглецем, одержують резервуари ємністю 2,7; 5 і 7,25 м^3. Ці резервуари мають циліндричну форму з діаметром до 2 м і заввишки до 4,5 м. Товщина стінок і днища залежно від розмірів посудини становить від 8 до 16 мм, плавно зменшуючись у верхній частині.

Товстостінні вироби, наприклад, з поліамідів, виготовляють методом відцентрового формування, за якого на відміну від ротаційного формування використовуються відцентрові сили, що виникають під час високочастотного обертання форми й частково компенсують усадку матеріалу під час його охолодження.

Під час обертання форми з великою частотою в матеріалі розвиваються значні тиски. За однією технологією формування можна здійснювати витискуванням розплаву поліетилену, поліамідної смоли або інших термопластів із плавильної камери або екструдера в необігрівну форму. За іншим методом розплав, наприклад, капролактаму з додаванням активатора витискують в обігрівну форму, яку потім приводять в обертання.

Ротаційним формуванням можна одержувати шаруваті вироби, наприклад, втулки й підшипники ковзання з поліаміду, наповненого частинками графіту. Завдяки різниці густин у результаті формування внутрішні шари виробу містять майже чистий поліамід, а зовнішні – механічну суміш поліаміду з частиками графіту.

Для підвищення якості продукції, одержуваної ротаційним формуванням, з полімерних матеріалів, що легко піддаються деструкції під час перероблення (зокрема поліамідів), використовують герметичні форми, з яких після завантаження сировини відсмоктують повітря до залишкового тиску 0,01–0,13 МПа. Це не лише зменшує ймовірність окиснення розплаву полімеру, а й дає змогу дещо знизити частоту обертання форми.

5.7. Формування виробів з листових і плівкових термопластів

5.7.1. Загальні відомості

Одержання виробів з листових термопластів може здійснюватися різними методами: механічним формуванням (штампуванням), формуванням із проковзуванням листа в притискній рамі, пневмоформуванням і вакуумформуванням.

Механічне формування – це спосіб формування виробів із нагрітих до високоеластичного стану листових термопластичних матеріалів під дією сили, зумовленою матрицею та пуансоном, між якими закріплено лист.

Отже, під час механічного формування листову заготовку з термопластичного матеріалу нагрівають до температури розм'якшення й після цього формують за допомогою матриці й пуансона (рис. 5.52).

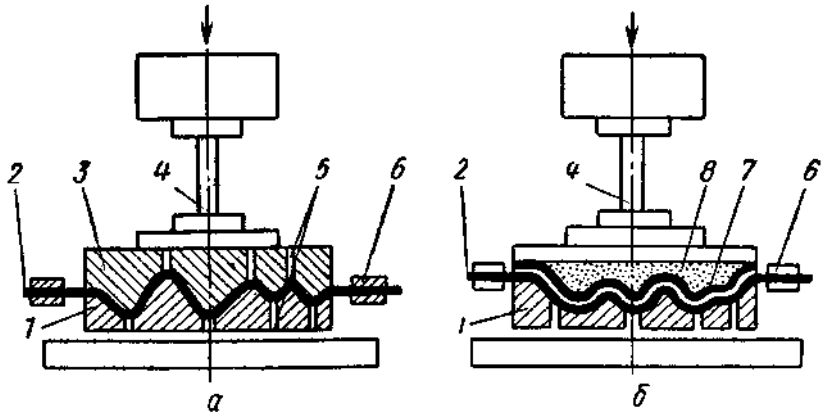


Рис. 5.52. Схеми механічного формування виробів: *а* – жорстким пуансоном; *б* – еластичним пуансоном; *1* – матриця; *2* – листова заготовка; *3* – жорсткий пуансон; *4* – шток; *5* – отвори для відведення повітря; *6* – притискна рама; *7* – гумова діафрагма; *8* – рідина або повітря

Під час *формування із проковзуванням листа в притискній рамі* розігрітий лист термопластичного матеріалу натягується на опуклу форму (пуансон). Процес здійснюється на пневматичному пресі з верхнім і нижнім циліндрами (рис. 5.53).

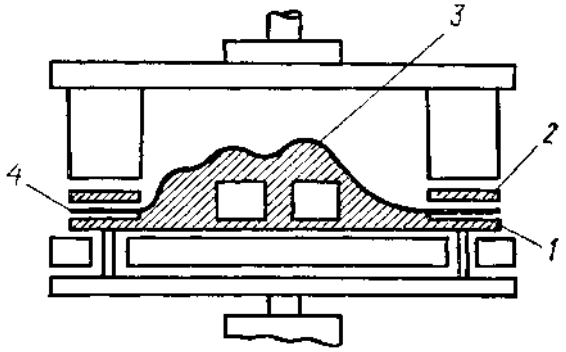


Рис. 5.53. Схема формування із проковзуванням листа в притискній рамі: *1*, *2* – нижня і верхня притискні піврами; *3* – пуансон; *4* – лист термопласту

Пневмоформування – спосіб формування виробів з нагрітих до високоеластичного стану листових термопластичних матеріалів під дією сили, що виникає внаслідок надлишкового тиску повітря, створеного всередині порожнини форми, у якій закріплено лист.

Під час пневмоформування листову заготовку закріплюють по контуру форми й нагрівають до температури, за якої полімер переходить у високоеластичний стан. Після цього під дією підігрітого стисненого повітря лист оформляється у виріб (рис. 5.54).

Вакуумформування – спосіб формування виробів із нагрітих до високоеластичного стану листових термопластичних матеріалів під дією сили, що виникає через різницю між атмосферним тиском повітря і розрідженням, утвореним усередині порожнини форми, над якою закріплено лист.

Під час вакуум-формування лист термопласту закріплюють по контуру форми й нагрівають за допомогою радіаційних нагрівників. Тиск, потрібний для формування виробу, забезпечується різницею між атмосферним тиском і розрідженням, створюваним у порожнині між листом і поверхнею форми. Після охолодження, необхідного для фіксації форми виробу, його видаляють із матриці (рис. 5.55).

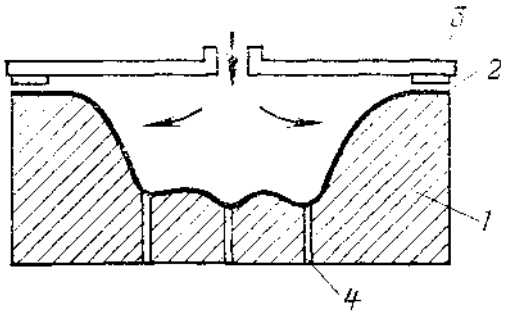


Рис. 5.54. Схема пневмоформування: *1* – матриця; *2* – лист термопласту; *3* – прокладка; *4* – канали для виходу повітря

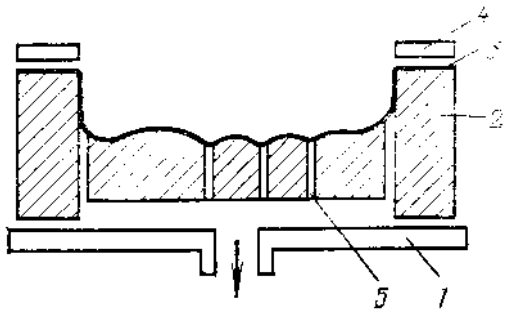


Рис. 5.55. Схема вакуумформування: *1* – вакуумний стіл; *2* – матриця; *3* – лист термопласту; *4* – притискна рама; *5* – вакуумні канали

На рис. 5.56 наведено схему вільного пневмоформування (без застосування твердої оформлювальної поверхні).

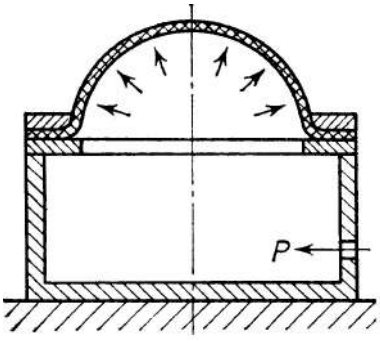
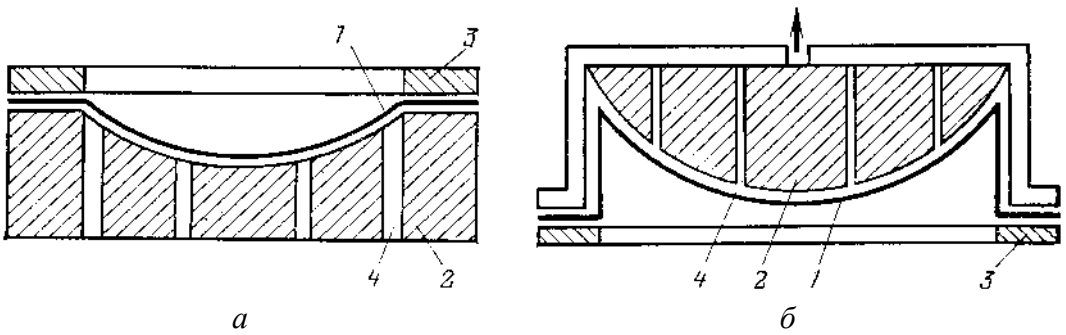


Рис. 5.56. Схема вільного пневмоформування (*p* – подавання стисненого повітря)

Залежно від характеру розташування виробів у формі розрізняють вільне, негативне, позитивне формування та їхні комбінації.

Найбільш широко застосовують негативний і позитивний способи. Негативний спосіб (формування в матриці) дає можливість одержувати вироби, зовнішня поверхня яких у точності відтворює форму або малюнок внутрішньої поверхні матриці. Лист закріплюють над формою або формувальною камерою за допомогою притискної рами, яка ущільнює матрицю й запобігає потраплянню повітря в порожнину камери в процесі формування (рис. 5.57,*а*). До поверхні затисненого по контуру листа підводять нагрівник. Після того, як лист розм'якшиться, нагрівник видаляють і у формувальній камері створюють розрідження. У результаті цього лист втягується в її порожнину.

Під час позитивного формування замість матриці у формувальну камеру встановлюють опуклий оформлювальний пуансон, розмір і малюнок якого відтворюються на внутрішній поверхні виробів (рис. 5.57,*б*).



а *б*

Рис. 5.57. Схема негативного (*а*) і позитивного (*б*) формування:
1 – лист термопласту; *2* – вакуумна форма; *3* – притискна рама; *4* – вакуумні канали

Для одержання виробів складної форми часто одночасно використовують різні комбінації описаних способів формування. Найчастіше поєднують методи вакуумного, пневматичного й механічного формування.

Машини для термоформування можуть бути однопозиційними й багатопозиційними. Багатопозиційні пневмовакуумформувальні машини вирізняються тим, що основні технологічні операції на них здійснюються одночасно в різних робочих зонах. Найбільшого поширення набули трипозиційні револьверні (карусельні) машини. Машина складається з ротора з укріпленими на ньому трьома притискними рамами, формувальної камери, нагрівника, змикального пристрою й легкої зварної станини. У першій позиції в притискну раму укладається листова заготовка. Через певний час ротор повертається на 120°, і заготовка потрапляє в другу позицію, де відбувається її розігрівання. Потім ротор повертається ще на 120°, і нагріта заготовка надходить у третю позицію для формування та охолодження виробу. Існують чотирипозиційні револьверні пневмовакуумформувальні машини, у яких нагрівання проводиться у дві стадії, що здійснюються у двох позиціях робочого ротора.

Відносно плоскі фасонні вироби з листових заготовок одержують за методом, що сполучає пресування й пневмоформування.

5.7.2. Особливості циклу термоформування

Нагрівання листових заготовок. Для виготовлення високоякісних виробів методом термоформування важливе значення має вибір і підтримка основних технологічних параметрів процесу. До основних параметрів належать температура формування, критична температура формування, температура форми й плунжера, швидкість формування й ступінь витяжки.

Найбільш важлива температура формування, під якою розуміють температуру листа перед початком формування. Вибір температури формування залежить від методу формування, бажаного ступеня витяжки й комплексу вимог, що ставлять до готових виробів. За умови обмеженості зусилля формування й підвищених вимогах до чіткості оформлення виробів рекомендується підвищувати температуру формування. Визначати температуру формування з високою точністю особливо важливо під час одержання виробів з великим ступенем (глибиною) витяжки. Разом з тим температура формування істотно впливає на орієнтацію полімерного матеріалу й стабільність розмірів виробів. Чим вище температура формування, тем менше внутрішні напруження в матеріалі й тим вище стабільність розмірів виробів.

Однак температура формування не повинна перевищувати деякого максимального значення – так званої критичної температури формування, під якою розуміють таку температуру, вище якої починається помітна деструкція матеріалу або провисання листа. Провисання листової заготовки під час нагрівання виникає внаслідок теплового розширення матеріалу та його деформації під дією сили тяжіння. Провисання листа внаслідок розширення матеріалу оборотне: воно зникає під час охолодження заготовки й не виявляє істотного впливу на якість виробу. Провисання листа під дією сили тяжіння пов’язане з течією матеріалу й тому стрімко зростає з підвищенням температури нагрівання заготовки.

За однакових умов нагрівання провисання листа залежить від властивостей матеріалу показника текучості розплаву та інших чинників.

Завичай листи з термопластів виготовляють методом екструзії, і вони зазвичай мають деяку орієнтацію та анізотропією властивостей. У процесі нагрівання заготовок перед формуванням відбувається зменшення орієнтації матеріалу внаслідок релаксаційних процесів. Це зниження орієнтації полімеру тим більше, чим вище температура нагрівання листа.

Витяжка листів під час формування. Під ступенем витяжки в технологічній практиці зазвичай розуміють відношення висоти виробу до характерного розміру його основи. Витяжка пов’язана зі збільшенням поверхні заготовки, тому при витяжці змінюється товщина листа, що впливає на механічні властивості одержуваного виробу. Витяжка матеріалу супроводжується його

орієнтацією, у результаті чого також змінюються механічні властивості матеріалу. Орієнтація термопластів під час термоформування залежить здебільшого від ступеня витяжки й температури формування. Підвищення ступеня витяжки й зниження температури формування приводять до збільшення міцності під час розтягування та ударної в'язкості матеріалу.

Отже, під час істотного деформування (великого ступеня витяжки) листової заготовки треба брати до уваги можливе місцеве стоншення стінок формованого виробу (рис. 5.58).

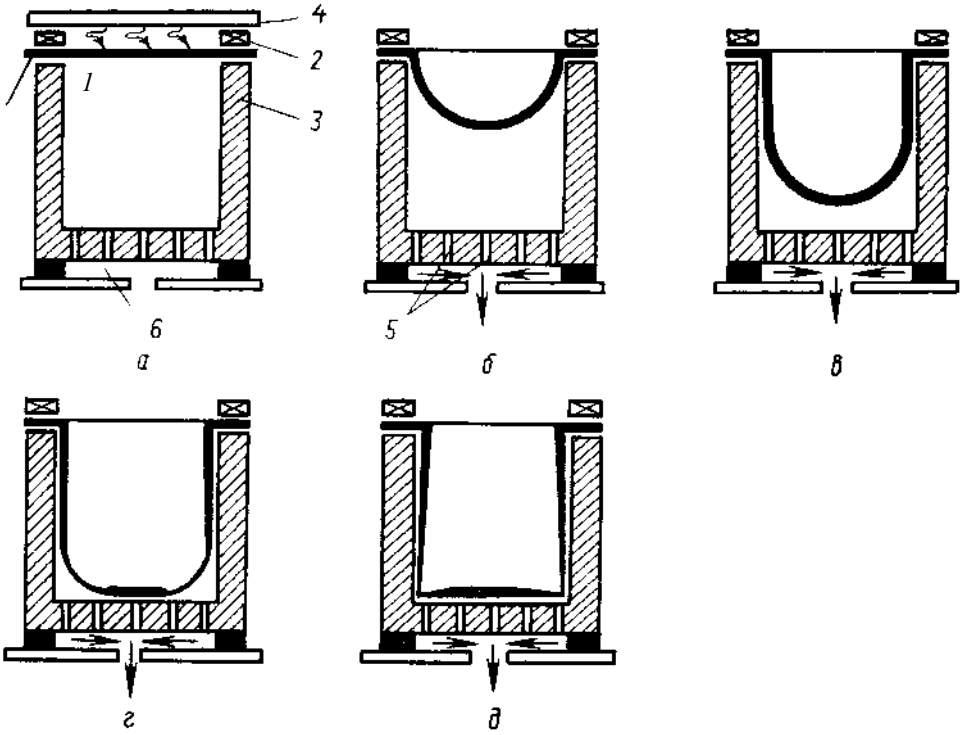


Рис. 5.58. Місцеве стоншення стінок формованого виробу під час стадій (*а–д*) негативного вакуумформування: *1* – лист; *2* – рама; *3* – форма; *4* – нагрівник; *5* – вентиляційні канали; *6* – дренажна порожнина

Теплообмін між листовою заготовкою й пуансоном служить однією із причин нерівномірності витяжки термопласту.

Зменшення різнотовщинності стінок, а отже, і більш рівномірна витяжка різних ділянок виробу можуть бути досягнуті вибором раціональних конструкцій виробу й форми.

Охолодження виробів. Режим охолодження готового виробу має велике значення для всього процесу формування з листових заготовок. Наприклад, тонкостінні вироби із жорстких листових матеріалів після охолодження на пуансоні іноді розтріскуються під час їх знімання. Тому температура пуансона й матриці мають підтримуватися в певних межах. Надто висока температура форми або дуже швидке знімання виробу можуть спричинити появу зморшок на ньому. Швидкість охолодження залежить здебільшого від теплопровідності матеріалу й товщини стінок виробу.

Методами термоформування натепер переробляють лише термопласти (ПММА, ПС, пластифікований ПВХ, ПЕНТ, ПЕВТ, ПП, ПК, ПЕТФ, ПА й деякі види ПКМ), оскільки термореактивні матеріали під час нагрівання зазнають хімічних перетворень необоротного характеру: вони тверднуть, після чого їх не можна знову перевести в пластичний стан.

Внутрішні напруження у відформованих виробах можуть виникати під впливом низки чинників, зокрема в результаті витягування під час формування й супутнього йому процесу орієнтації в результаті нерівномірного охолодження матеріалу.

Формування виробів з листових термопластів завжди супроводжується орієнтацією матеріалу. Для кожного полімеру існують оптимальні умови витяжки, що дають змогу одержати твердий орієнтований матеріал з високими експлуатаційними властивостями. В орієнтованому полімері зазвичай молекули витягнуті, тому уздовж ланцюгів діють сили, що прагнуть повернути їх у ненапружений стан. За низьких температур цьому перешкоджає міжмолекулярна взаємодія. У результаті орієнтований полімерний матеріал поводиться як тверда нерівноважна система, що прагне до скорочення.

На відміну від орієнтаційних напружень, які є стискальними, так звані термічні напруження, що виникають в результаті охолодження матеріалу, а також напруження від зовнішнього механічного впливу можуть бути розтягувальними. Розтягання – найнебезпечніший вид деформації. Саме розтягувальні напруження спричинюють розтріскування виробів. Орієнтаційні й розтягувальні напруження виникають майже у всіх виробах, отриманих вакуумформуванням, і впливають на їхню якість.

5.8. Формування полімерних плівок поливанням з розчину

5.8.1. Загальні відомості

Формування плівок поливанням (з розчину) – це метод виготовлення тонких полімерних плівок з компаундів* або розчинів полімеру, наприклад на рухомій або нерухомій плоскій підкладці.

Формування плівок з розчину є не тільки єдиним способом одержання плівок з полімерів, для яких температура переходу у в'язкотекучий стан вище за температуру початку інтенсивного термічного розкладання. Плівки з гідрату целюлози, гідрохлориду поліізопрену, полівінілового спирту дотепер одержують поливанням з розчину, незважаючи на те, що цей спосіб формування характеризується невисокою продуктивністю, потребує в ряді випадків складного обладнання для рекуперації розчинників, ускладнюється необхідністю сушіння. Проте цей спосіб має й свої переваги. Внаслідок того, що перероб-

* *Полімерний компаунд* – композиція на основі термореактивних олігомерів або мономерів, призначена для ізоляції струмопровідних схем і деталей в електричній, радіотехнічній та електронній апаратурі.

лення композиції в плівку поливанням з розчину ведеться за порівняно низьких температур (зокрема порівняно з екструзією), виявляється можливим введення в композицію нетермостійких компонентів: лікарських препаратів, консервантів, стабілізаторів та інших речовин.

Формування плівок зазначеним методом здійснюють поливанням розчинника з нерухомої фільєри на рухому нескінченну металеву стрічку або обертовий барабан. На рис. 5.59 наведено принципову схему виробництва плівок методом поливу з розчину.

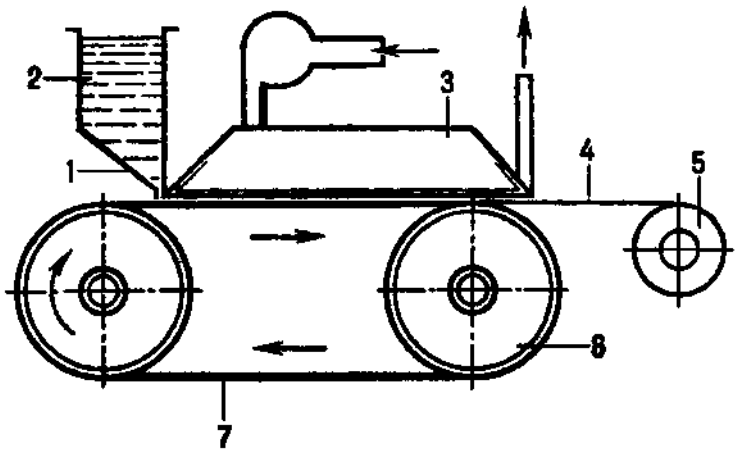


Рис. 5.59. Принципова схема формування плівок поливанням: *1* – фільєра; *2* – бак з розчином полімеру; *3* – сушильна камера; *4* – плівка полімеру; *5* – намотувальний пристрій; *6* – барабан транспортера; *7* – транспортерна стрічка

Компоненти полімерної композиції надходять з дозаторів у змішувач, у якому відбувається змішання полімеру з низькомолекулярним розчинником. Для інтенсифікації процесу змішування (враховуючи малу швидкість взаємної дифузії змішуваних компонентів) змішувачі споряджають мішалкою. Приготовлений розчин містить деяку кількість домішок у вигляді нерозчинних частинок і бульбашок повітря. Тому до фільєри його пропускають послідовно крізь фільтри й деаератори. У результаті у фільєру надходить прозорий гомогенний розчин полімеру, що містить потрібні інгредієнти: пластифікатори, стабілізатори, барвники, пігменти, консерванти й інші добавки.

За допомогою фільєри розчин рівномірно розподіляється по ширині стрічки, що безперервно рухається, відливальної машини або барабана. Безперервна стрічка або барабан, на які наноситься розчин полімеру, розміщують у герметичному кожусі, що дає змогу безперервно видаляти розчинник з поверхні відлитої плівки. Проте повного видалення розчинника при цьому досягти не вдається. Відформована плівка містить значну кількість розчинника, який видаляють у камері досушування. Щоб запобігти злипанню шарів плівки під час намотування, її охолоджують на барабані й тільки після цього направляють у намотувальний пристрій. Пари розчинника з кожуха відливальної машини надходять у систему рекуперації.

Відповідно до технології, що розглянуто, процес формування плівок поливанням з розчину включає такі стадії:

– приготування розчину;

– очищення розчину (фільтрування та деаерація);

– формування плівки;

– сушіння плівки;

– обрізання крайок і намотування продукту.

Розглянемо перераховані вище стадії виробництва плівок поливанням з розчину більш докладно.

5.8.2. Особливості процесу формування полімерних плівок поливанням з розчину

Приготування розчину. Робочий розчин представляє собою складну багатокомпонентну систему, яка складається із плівкоутворювального полімеру або суміші полімерів, розчинника або частіше суміші розчинників, пластифікатору, барвника або пігменту та стабілізатору. У деяких випадках додатково вводять спеціальні добавки, такі, як, наприклад, консерванти, лікарські препарати та ін.

Щоб розчин був досить однорідним, полімер має самовільно змішуватися з розчинником у тих співвідношеннях, у яких речовини використовуються в обраній композиції.

Щоб уникнути значної усадки й жолоблення плівки під час випаровування розчинника бажано, щоб в'язкість розчину відносно слабко змінювалася зі зміною концентрації. У той же час бажано забезпечити як можна більш високе значення температурного коефіцієнта в'язкості системи, що дає змогу за рахунок підвищення температури істотно зменшувати в'язкість розчину для полегшення фільтрування, деаерації та інших операцій.

Розчинник має бути настільки леткий, щоб за певної продуктивності установки можна було забезпечити його випаровування. Під час вибору розчинника потрібно звертати увагу на його вибухо- і пожежобезпечність, а також хімічну стійкість розчинника відносно інших компонентів композиції. Нарешті, до розчинників ставлять загальні вимоги економічного характеру, які полягають не тільки в низькій вартості й доступності розчинника, але й у легкості його рекуперації.

Після вибору інгредієнтів композиції потрібно забезпечити їхнє однорідне змішування, що досягається в результаті правильного вибору типу змішувача, порядку завантаження компонентів розчину й режиму змішування.

Очищення розчину. Очищення розчину здійснюють багатоступінчастою фільтрацією та деаерацією. Фільтрацію розчинів завичай здійснюють на фільтр-пресах однокамерного або багатокамерного типу.

Звільнення розчину від розчинених у ньому газів і бульбашок повітря –

деаерацію – здійснюють вакуумуванням розчину або його нагріванням з наступним відстоюванням.

Формування плівки. Формування плівок з розчину здійснюють за допомогою спеціальної фільєри, тип якої залежить від в'язкості розчину й потрібної товщини плівки.

Товщину шару розчину, що наносять на поверхню нескінченної стрічки, можна регулювати, змінюючи зазор щілини фільєри або відстань від планки, прикріпленої до передньої стінки фільєри, яка служить для розподілу розчину по ширині нескінченної стрічки, до поверхні стрічки-підкладки.

Останнім часом перевагу віддають приймальним пристроям барабанного типу. Порівняно зі стрічковими машинами вони більш компактні й прості у виготовленні. Діаметр відливальних барабанів коливається в межах від 1,5 до 5,5 м при ширині переважно від 1,2 до 1,5 м. Поліровану поверхню барабана покривають шаром срібла, нікелю, а в деяких випадках додатково «дзеркальним» шаром желатини або похідних целюлози. Рівномірність температури поверхні барабана забезпечується водою, що циркулює в його порожнині.

Сушіння плівки. Плівки сушать продуванням нагрітого газу. Коли концентрація пари розчинника не досягає нижньої границі вибуховості, як газ (сушильний агент) можна використовувати повітря. У разі небезпеки вибуху повітря заміняють інертним газом.

Для одержання плівок з однорідною структурою й прискорення дифузії розчинника із внутрішніх шарів матеріалу до поверхні випарювання процес випарювання сповільнюють, зменшуючи градієнт концентрації середовища. Для цього застосовують теплоносій з підвищеним вмістом пари розчинника.

Процес рекуперації може бути здійснений адсорбційним, абсорбційним або конденсаційним способом. Абсорбційний метод ґрунтується на поглинанні пари розчинника рідким, а адсорбційний – твердим вбирачем. Після вбирання розчинника здійснюють його десорбцію із вбирача, подаючи в адсорбент чи абсорбент гостру водяну пару Під час конденсаційного способу рекуперації парогазову суміш охолоджують, у результаті чого розчинник переходить у рідкий стан.

5.9. Виготовлення гумових виробів умочанням

Тонкостінні гумові вироби зазвичай досить складної форми (наприклад, медичні рукавички) у масовому масштабі виготовляються з гумових клеїв і латексів.

Гумові клеї – клеї (продукти, здатні утримувати разом поверхні матеріалів унаслідок адгезії та когезії), одержувані розчиненням каучуку або гумової суміші в органічних розчинниках (бензині, етилацетаті та ін.). Для приготування гумових клеїв можуть бути використані майже всі каучуки. Залежно від температури, за якої утворюється клейове з'єднання, розрізняють гумові клеї високотемпературної, або гарячої (зазвичай вище 100 °С), і

низькотемпературної, або холодної, вулканізації; останні називають також самовулканізувальними. Гумові клеї готують перемішуванням компонентів у спеціальних апаратах, так званих клеємішалках. Самовулканізувальні гумові клеї постачають у вигляді двох розчинів (один містить каучук або його суміш із деякими інгредієнтами, інший – високоактивну вулканізувальну систему), які змішують перед застосуванням клею. Основні характеристики клейових з'єднань (міцність при розшаровуванні й відриві, стійкість до дії агресивних середовищ, вологи, тепло- і морозостійкість та ін.) залежать передусім від типу каучуку.

Латекс – колоїдна водна дисперсія каучуку (ДСТУ 2214); водна дисперсія каучукоподібних полімерів (ДСТУ 3642); колоїдна водна дисперсія полімерів, які мало набрякають у воді.

Латекс синтетичний – водна дисперсія каучуків або деяких полімерів, що утворюється під час емульсійної полімеризації.

Латекс штучний – дисперсія, одержувана емульгуванням розчинів полімерів у воді (найчастіше для цього застосовують каучуки, які синтезують полімеризацією в розчині, – бутилкаучуки, ізопренові каучуки).

Технологічний процес одержання мочаних виробів включає такі стадії: умочання форми у ванну із клеєм або латексом, твердіння клейової або латексної плівки, вулканізацію та знімання готових виробів.

Латекси поступово витісняють клеї у виробництві тонкостінних виробів. Переваги латексів полягають у тому, що до їхнього складу не входять органічні розчинники, пари яких є пожежовибухонебезпечними й мають певну токсичність. Обладнання для виробництва виробів із клеїв виготовляють у вибухобезпечному виконанні, а обладнання для виробництва латексних виробів – у звичайному виконанні.

Крім того, приготування клеїв займає багато часу. До того ж латекси легше транспортувати, ніж клеї (їх транспортують по трубах насосами, самопливом або стисненим повітрям).

На рис. 5.60 наведено схему напівавтоматичної лінії типу ОДМ-1 для виробництва медичних мішків, камер та інших виробів.

Основним вузлом агрегату є ланцюг *8* із закріпленими на ньому формами. Форми кріпляться шарнірно й зазвичай висять на нижній ланках ланцюга у вертикальному положенні. Паралельно ланцюгу закріплені металеві напрямні, між якими рухається шток кріплення форми. Саме щілина між напрямними й визначає положення форми на кожній ділянці шляху. Форми можуть перебувати у вертикальному, похилому або горизонтальному положенні залежно від технологічної необхідності.

Форма на шляху руху з ланцюгом, який рухається із зупинками за заданою програмою, проходить кілька пристроїв, у кожному з яких послідовно здійснюється потрібна технологічна операція. На початку шляху ланцюг переміщає форми в камеру *1*, куди подається тепле повітря для їх підігріву. Після підігріву форми займають вертикальне положення над пересувний ванною *2* з фіксатором. Ванна переміщається за допомогою черв'яка нагору, і форма занурюється у фіксатор, транспортувальний ланцюг у цей час нерухомий. Після потрібної витримки ванна *2* опускається, ланцюг знову починає рухатися і пересуває форму в камеру *3*, де вона обдувається теплим повітрям; фіксатор

при цьому підсушується. У цей час чергова форма проходить оброблення у ванні з фіксатором.

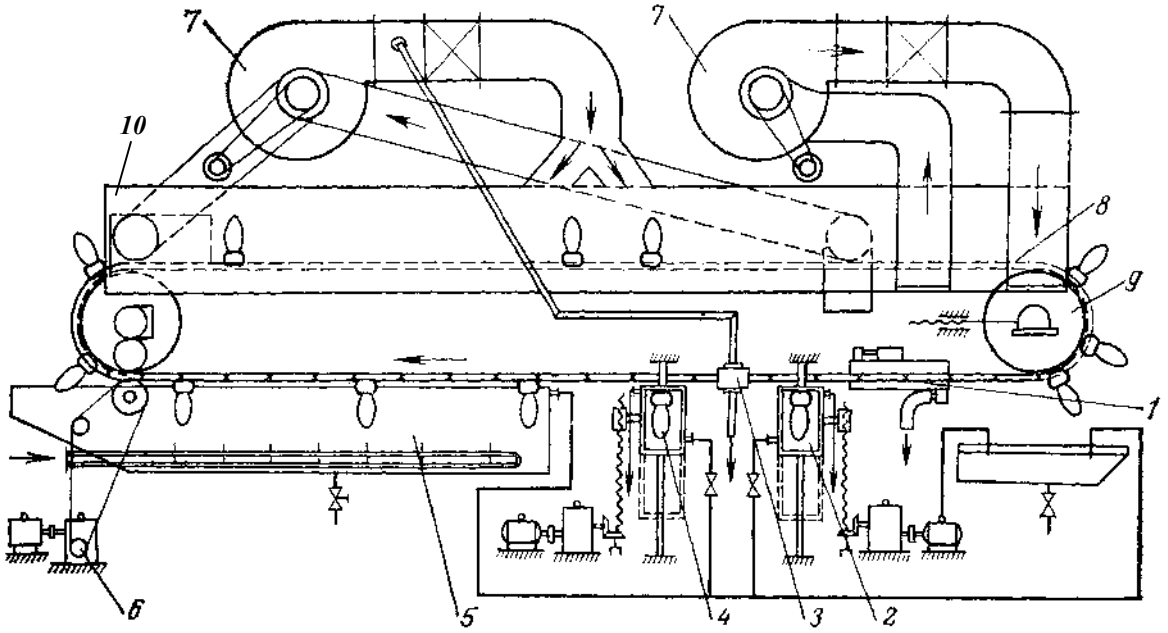


Рис. 5.60. Схема технологічної лінії виготовлення гумових виробів умочанням: *1* – камера підігрівання форм; *2* – ванна з фіксатором; *3* – камера підсушування; *4* – ванна з латексом; *5* – ванна синерезису: *6* – приводна станція ланцюга транспортера; *7* – установки для підігрівання й циркуляції повітря; *8* – ланцюг транспортера; *9* – поворотна зірочка; *10* – тунель

Після підсушування фіксатора на першій формі вона пересувається вперед і опиняється над ванною з латексом. Ця ванна за конструкцією аналогічна ванні з фіксатором; при її підйомі форма з попередньо нанесеним на її поверхню шаром фіксатора занурюється в латекс. Після потрібної витримки ванна опускається, і форма продовжує рух уперед на наступну ділянку. Форма послідовно проходить ділянки повітряного й водного синерезису у ванні *5* (синерезис – самовільне зменшення об'єму драглів і гелів, що супроводжується відділенням рідини), потім із плівкою на поверхні потрапляє в тунель *10* для сушіння й вулканізації. Тунель обладнано двома установками *7* для підігріву й циркуляції повітря, яке є теплоносієм, кожна з яких складається з калорифера, вентилятора й повітроводів. Ці ж установки подають частину гарячого повітря в зони для обігріву форм і підсушування. Рухаючись разом з ланцюгом, форма проходить тунель за час, потрібний для повної вулканізації. Після виходу з камери вулканізації готовий виріб знімається з форми, і цикл повторюється.

На такій технологічній лінії можна одержувати одночасно різноманітні вироби. Для цього необхідно тільки встановити потрібні форми на тримачі ланок ланцюга.

Під час експлуатації обладнання у виробництві виробів із клеїв найбільшу небезпеку представляють пожежа або вибух, які можуть відбутися в ре-

зультаті порушення правил роботи на обладнанні. Особливо важливо, щоб машини та електроустаткування були виконані у вибухобезпечному варіанті й перебували в повній справності.

Під час експлуатації обладнання латексного виробництва потрібно дотримуватися звичайних заходів безпеки.

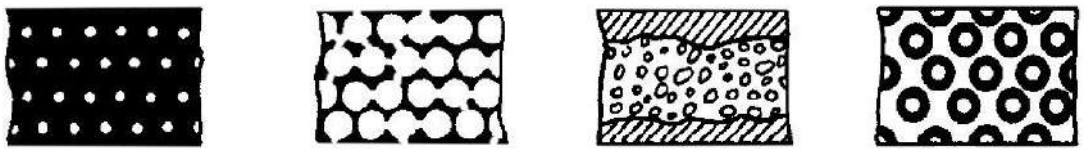
5.10. Технологія газонаповнених пластичних мас

5.10.1. Загальні відомості

Композиційні матеріали на основі полімерів, що містять у своєму складі газову фазу, називають газовмісними, або газонаповненими, полімерними матеріалами. Вони вирізняються легкістю, високими тепло- і звукоізоляційними властивостями й застосовуються в різних галузях техніки для зниження маси конструкцій; тепло-, хладо- і звукоізоляції; амортизації й вібродемпфування; фільтрації, розділення, поглинання рідин і газів; скріплення сипучих матеріалів, декоративної обробки, упаковування, а також одержання вихідних заготовок під час створення нових багатостадійних технологій.

Основою структури газовмісних матеріалів є газоструктурний елемент (ГСЕ), що складається із власно газової комірки, а також її стінок і ребер з полімерної фази. ГСЕ повторюється з певною періодичністю в об'ємі матеріалу. Як полімерні матриці можуть використовуватися термо- і реактопласти, а також еластомери. Залежно від будови ГСЕ структура матеріалу може бути закрито- й відкритопористою (рис. 5.61).

За структурою газовмісні полімерні матеріали традиційно поділяють на чотири групи: із закритопористою структурою – пінопласти (рис. 5.61,*а*), з відкритопористою структурою – поропласти (рис. 5.61,*б*), інтегральні піноматериали (рис. 5.61,*в*) і синтактичні пінопласти (рис. 5.61,*г*).



а *б* *в* *г*

Рис. 5.61. Типи структур газовмісних полімерів: *а* – закритопориста, *б* – відкритопориста; *в* – інтегральна; *г* – синтактична (з порожнистим наповнювачем)

Проте потрібно зауважити, що поропласти не є композиційними матеріалами, оскільки їхні пори заповнені газом тільки в разі перебування зазначених матеріалів в атмосфері певного газу (у вакуумі поропласт стає однофазним матеріалом). При цьому до композиційних матеріалів можна віднести пінопоропласти, тобто газовмісні полімерні матеріали, які мають як закриті, так і відкриті пори.

Піноматеріали, що мають чітко виявлений градієнт густини при переході від поверхні до серцевини виробу та виготовлені за одну технологічну операцію, називаються інтегральними, або структурними. Пінопласти, структура яких формується введенням порожнистих наповнювачів, набули назви синтактичних пін.

Вміст газової фази в піно- і поропластах залежно від способу її введення, властивостей полімерної матриці й методу перероблення може досягати 98 % (об.), що дає змогу регулювати їхню густину у широких межах: майже від густини полімеру до густини газової фази (густина повітря – 1,29 кг/м^3).

За значенням уявної густини ρ піноматеріали поділяють на: надлегкі ($\rho = 3…50$ кг/м^3), легкі ($\rho = 50…150$ кг/м^3), напівщільні (або середньої густини; $\rho = 150…400$ кг/м^3), щільні (або важкі; $\rho = 400…700$ кг/м^3) і надщільні (або надважкі; ($\rho > 700$ кг/м^3). Залежно же від значення уявного модуля пружності газовмісні матеріали поділяють на еластичні й жорсткі (рис. 5.62). Еластичні піноматеріали за 50 %-ї деформації стиску мають значення напруження менше 0,01 МПа, а жорсткі – понад 0,15 МПа. Як величину, що характеризує спінювання, використовують ступінь або кратність спінювання, яка дорівнює відношенню об'єму одержаного пінопласту до об'єму вихідної композиції та яка для газонаповнених пластмас може змінюватися від 1,5 до 400.

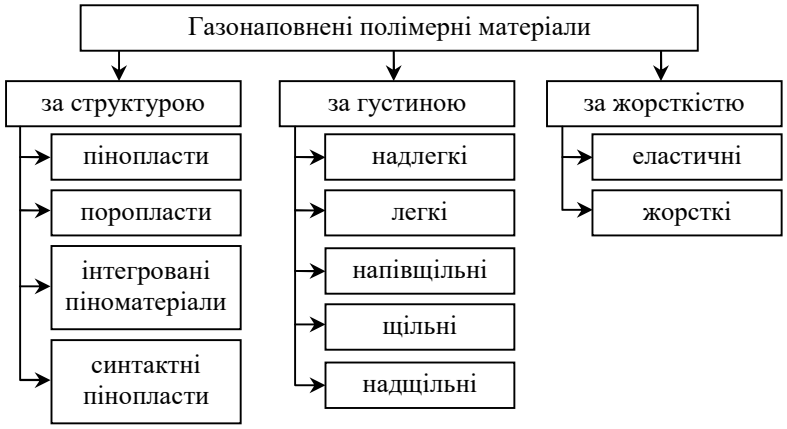


Рис. 5.62. Класифікація газонаповнених полімерних композиційних матеріалів

5.10.2. Фізичні основи одержання газонаповнених полімерних матеріалів

Піно- і поропласти одержують із композицій на основі олігомерів і полімерів, що містять розчинену газову фазу або компоненти, здітні в умовах перероблення утворювати газоподібні продукти й пори (газоутворювачі, порофори, спінювальні агенти, вимивні наповнювачі, порожнисті й пористі наповнювачі та ін.).

Полімерні композиції для одержання газовмісних матеріалів крім основних компонентів можуть містити низку сполук і наповнювачів цільового призначення: каталізатори, інгібітори та ініціатори процесів полімеризації,

зшивання; емульгатори, ПАР, стабілізатори, пластифікатори, антипірени, модифікувальні добавки, барвники тощо.

Формування газовмісної структури може супроводжуватися спінюванням або відбуватися без спінювання.

Основні способи введення газової фази в полімери (олігомери):

– зі спінюванням: 1) механічне або пневматичне введення газу в рідку композицію за нормального тиску; 2) введення в рідкі й тверді композиції різних речовин (газоутворювачів), що виділяють велику кількість газоподібних продуктів під час термічного, каталітичного, радіаційного розкладання, а також хімічних реакцій; 3) насичення рідкої композиції інертним газом або легкокиплячими рідинами під підвищеним тиском, що випаровуються під час нагрівання або зняття підвищеного тиску; 4) виділення газів у результаті хімічних реакцій у самому полімері (олігомері);

– без спінювачння: 1) видалення – вимивання, розчинення, виплавлення, сублімація тощо – частинок одного з компонентів ПКМ; 2) наповнення порожнистими й пористими наповнювачами; 3) часткове спікання пористих і монолітних полімерних порошків; 4) висушування рідких систем, отриманих полімеризацією в розчині.

Спінювання можна вести в необмеженому (вільне спінювання) або замкненому (обмежене спінювання) об’ємі.

Існують два основні механізми спінювання, які полягають у:

– диспергуванні газової фази в рідкій системі;

– конденсації (виділенні) розчиненої газової фази з рідкофазної системи.

Перший механізм реалізується здебільшого для низьков’язких систем (олігомери, розчини й дисперсії полімерів), а другий – для в’язких розплавів полімерів. Другий механізм є більш складним і включає не тільки попередній розподіл газоутворювача (або газу) у полімері, але й такі основні стадії, як: 1) розчинення газу, 2) рівномірний розподіл розчиненого газу в об’ємі системи, 3) зародження газових комірок, 4) зростання комірок і 5) фіксація структури газовмісного матеріалу.

Фіксація структури піно- і пороластов може відбуватися без зміни хімічної природи полімеру в процесі охолодження й кристалізації, а також у результаті хімічних реакцій (ствердіння й зшивання).

Розрізняють хімічні й фізичні газоутворювачі (ГО). Найважливішими характеристиками ГО є: газове число (приведений до нормальних умов об’єму газу, що виділяється під час перетворення 1 г газоутворювача (мол/г, $см^3$/г) в одиницю часу (1 хв) за температури максимального газовиділення); початкова температура розкладання (тверді ГО) або кипіння (рідкі ГО); температурний інтервал максимальної швидкості розкладання; швидкість і кінетика газовиділення; тиск, що розвивається газом.

Фізичні газоутворювачі (ФГО) – це власно гази й речовини, що виділяють гази в результаті фізичних процесів (випаровування, десорбція) при підвищенні температури й зниженні тиску, ФГО мають бути інертними по відношенню до компонентів композиції й економічно доступними, легко розчинятися й змішуватися, мати низькі теплоємність, приховану теплоту газоутворення й швидкість дифузії.

До ФГО належать низькокиплячі леткі рідини, аліфатичні й галогеновані вуглеводні, у тому числі хладони (фреони), низькокиплячі спирти, прості ефіри, кетони, ароматичні вуглеводні, а також високопористі сорбенти, насичені газами й низькокиплячими рідинами. Застосування як спінювальних агентів власно газів дає змогу значно спростити технологію одержання піноматеріалів.

Для газів, що легко розчиняються в полімерах (NH_3, CO_2), не потрібно створення високих тисків (досить тиску не більшt 0,5–2,0 МПа), а для таких розчинних газів, як N_2, H_2, Не та ін., потрібні тиски 10–30 МПа й вище. Ці гази використовують для одержання деяких видів пінопластів середньої уявної густини на основі ПВХ, ПС і ПО.

Як ФГО знайшли застосування бутан ($T_{пл}$ = –0,5 °С), пентан (30–38 °С), гексан (65–70 °С), гептан (96–100 °С), толуол (110–112 °С), метиленхлорид (40 °С), трихлоретилен (87 °С), трихлорфторметан – фреон-11 (24 °С), трифторхлорметан – фреон-13 (–81 °С), 1,2,2-трихлортрифторетан – фреон-113 (47 °С). Залежно від кінцевої уявної густини піноматеріалу вміст ФГО може становити 2–20 % (за мас.), при цьому уявна густина пінопластів зменшується з 350 до 20 кг/м^3.

Хімічні газоутворювачі (ХГО) – речовини та їхні суміші, що виділяють газ у результаті процесів термічного розкладання (порофори) або хімічних реакцій взаємодії компонентів композиції.

Основні вимоги до ХГО зводяться до такого: температура розкладання ХГО має бути близькою до температури плавлення або ствердіння полімеру; газ має виділятися у вузькому температурному інтервалі.

Основними представниками ХГО першого типу є амонійні солі мінеральних та органічних кислот; гідрокарбонати й карбонати лужних або лужноземельних металів, а також різні ароматичні, жирно-ароматичні та аліфатичні азо- і діазосполуки, а також діазоаміди.

Для зниження температури й збільшення швидкості розкладання порофорів з метою наближення їх до параметрів перероблення композицій застосовують активатори розкладання. Наприклад, найбільш ефективними активаторами розкладання ЧХЗ-21 і аналогічних йому порофорів є сечовина, оксиди металів, стеарати та ацетати цинку й свинцю за вмісту до 1 % (за мас.).

Створенню піноматериалів з однорідною дрібнокомірковою структурою (особливо під час фізичного спінювання) сприяє введення зародкоутворюва-

чів. Їхня роль полягає в полегшенні виникнення й збільшенні кількості комірок, що одночасно зростають. Як зародкоутворювачі найчастіше застосовують високодисперсні порошки тальку, діоксиду кремнію (аеросил), діоксиду титану, цитрат натрію та ін.

5.10.3. Технологічні основи одержання газонаповнених полімерних матеріалів

Вироби зі спінених термопластичних полімерів одержують литтям під тиском, екструзією та пресуванням. Під час пресування можуть бути одержані заготовки, які охолоджують, вилучають із прес-форми й через певний час нагрівають. За температури вище від температури склування полімеру відбувається спінювання заготовки й збільшення її розмірів до заданих.

Лиття під тиском та екструзія термопластів з хімічним газоутворювачем здебільшого аналогічні переробці полімеру із примусовою подачею газу. Розкладання газоутворювача відбувається в матеріальному циліндрі машини, а формування спінених виробів – у литтєвій формі (або під час витискування розплаву полімеру крізь екструзійну головку).

Для одержання пропластів з термопластичних полімерів попередньо змішують порошкоподібний полімер з розчинними у воді речовинами та з приготовленої композиції пресують вироби. Після охолодження вироби вилучають із форми й вимивають розчинні речовини водою, у результаті чого в полімері утворюються відкриті пори.

На рис. 5.63 наведено принципові схеми литтєвих машин для одержання виробів з пінопластів.

У бункер *5* (рис. 5.63,*а*) завантажують суміш полімеру та твердого або рідкого порофору (газоутворювача). Під час пластикування матеріалу в циліндрі *3* температура розплаву має бути нижче за температуру спінювання. Розплав, що під дією поршня *6* гідравлічного циліндра *7* нагнітається черв'яком *4*, проходить крізь довгий канал насадки *2*, де виділяється теплота дисипації, і температура підвищується до температури спінювання пінопласту.

Литтєва форма *1* сконструйована так, що під час нагнітання в неї матеріалу та його спінювання об'єм форми збільшується за рахунок відходу однієї з півформ, яка рухається під дією пневматичного циліндра *13* (рис. 5.63,*б*).

Застосовуються також машини, у яких операції пластикації та інжекції розділені. У цьому разі матеріал спочатку пластикується й нагнітається обертовим черв'яком *4* крізь відкритий клапан *8* в інжекційний циліндр *10*. Кількість матеріалу, що нагнітається в циліндр, точно дозується. Після цього клапан *8* закривається, а клапан *11* відкривається, і розплав впорскується поршнем *9* у форму *1*, об'єм якої збільшується, як і в попередній схемі. Між інжекційним циліндром і формою встановлено насадку *12* з довгим каналом і поворотним клапаном.

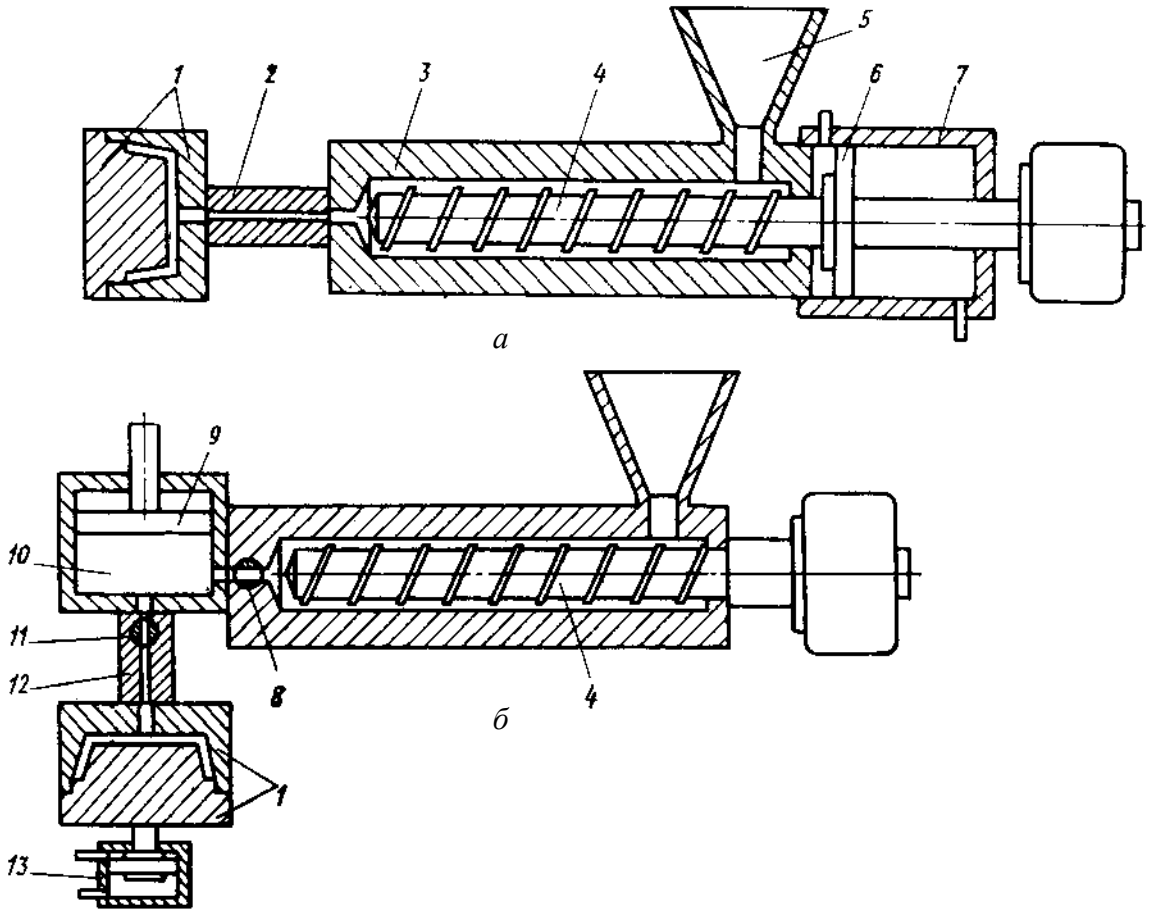


Рис. 5.63. Литтєві машини для одержання виробів з пінопластів:
а – черв'ячна; *б* – черв'ячно-поршнева (пояснення в тексті)

Пінополівінілхлорид. Труднощі одержання пінопластів на основі ПВХ визначається двома чинниками: низькою температурою термічної деструкції й недостатньо високою текучістю полімеру нижче за цю температуру. Тому для одержання спіненого ПВХ потрібно готувати композиції, що містять пластифікатори, а також реакційноздатні мономери та олігомери. Такі композиції, що представляють собою концентровані дисперсії полімеру в органічних розчинниках, називають пластизолями. Для виготовлення пінопластів на основі ПВХ придатні майже всі відомі методи одержання газонаповнених пластмас – пресові, екструзійні та ін. Цими методами можна одержувати як тверді, так і еластичні (м'які) пінопласти.

При виготовленні спінених виробів із ПВХ методом екструзії хімічний газоутворювач вводять під час змішування у двостадійних змішувачах. Для одержання досить міцних пін до ПВХ додають каучук. Спінений матеріал, що виходить із головки екструдера, характеризується гарною формостійкістю.

З ПВХ пластизолей пінопласти одержують також насиченням вихідного матеріалу інертним газом, низькокиплячими рідинами та фреонами з наступним спінюванням на транспортері. Пінопласти на основі ПВХ використову-

ють здебільшого як тепло- і звукоізоляційні матеріалу, а також фільтрів і сепараторів в електротехнічній промисловості.

Пінополіетилен одержують передусім екструзією (прямою екструзією, екструзією з наступним спінюванням), а також методами пресування й лиття під тиском. Для регулювання властивостей пінополіетилену в нього вводять наповнювачі (технічний вуглець, графіт та ін.). Для виготовлення виробів з пінополіетилену використовують передусім хімічні газоутворювачі (найчастіше азоформамід). Застосування як спінювальних агентів легкокиплячих рідин забезпечує можливість одержання високоспінених продуктів. Одержання пінополіетилену часто поєднують з його хімічним зшиванням органічними пероксидами (наприклад, пероксидом дікумілу) або зшиванням під дією іонізуючого випромінювання. Пінополіетилен широко застосовують як електричну ізоляцію.

Пінополістирол. Одержують з емульсійного полістиролу з хімічними газоутворювачами. Технологія його одержання аналогічна технології одержання пінополіетилену. Як спінювачі широко застосовують легкокиплячі рідини. Безперервний метод одержання газонаповненого полістиролу заснований на поєднанні процесу полімеризації та спінювання. Як хімічний газоутворювач вводять 2,2-азо-біс-ізобутиронітрил, який одночасно є також ініціатором полімеризації. Газонаповнений полістирол широко застосовується як теплоізоляційний матеріал.

Пінополіуретани. До основних продуктів для одержання поліуретанів належать прості й складні олігоефири та ізоціанати. Для прискорення реакцій, що проходять під час одержання пінополіуретанів, застосовують каталізатори. Важливим компонентом також є поверхнево-активні речовини, які потрібні для емульгування вихідних компонентів, регулювання швидкості утворення й розміру комірок і надання піні стійкості в момент її утворення. Як газоутворювачі часто застосовують фреони.

Вироби з пінополіуретанів виготовляють методом заливання у форми, де відбувається спінювання та твердіння. Широко застосовують напилювання пінополіуретану за допомогою спеціальних змішувальних портативних установок (пістолетів). Ще один спосіб одержання пінополіуретанів – попереднє спінювання композиції з наступним її введенням у порожнину виробу й остаточним спінюванням (так званий форсинг-процес). Вироби, одержувані цим методом, мають підвищені міцнісні показники.

Еластичні пінополіуретани використовують для виготовлення м’яких меблів, килимів та інших предметів широкого вжитку, а тверді застосовуються як конструкційні матеріали для виготовлення деталей машин і приладів.

Пінофенопласти. Для підвищення міцності піношарів до фенолоформальдегідних олігомерів додають бутадієн-стирольний каучук. Пінофенопласти використовуються як тепло- і звукоізоляційні матеріали.

Газонаповнені полімери на основі поліепоксидів, поліорганосилоксанів, карбамідних олігомерів одержують тими самими методами, що й піношари, описані вище.

Інтегральні пінопласти. Одержують на основі поліуретанів, полістиролу, поліетилену, полівінілхлориду, а також полікарбонатів, АБС-пластиків, полісульфону, поліформальдегіду, співполімерів етилену з вінілацетатом (СЕВА) та інших полімерів. Основний обсяг випуску інтегральних пінопластів припадає на пінополіуретани. Завдяки «інтегральній» структурі ці матеріали мають дуже високі твердість і міцністю під час вигину, а їх питомі (на одиницю маси) міцність і твердість перевищують навіть показники деяких металів і деревини. Основні методи одержання інтегральних пін – лиття під тиском, звичайне лиття, ротаційне формування, екструзія, вільне спінювання.

При цьому в разі застосування хімічних спінювальних агентів у виробництві й переробленні пінополімерів у вироби процес спінювання може бути як екзотермічним, так і ендотермічним, тобто супроводжуватися як виділенням, так і поглинанням теплоти.

Для виготовлення інтегральних пін застосовують фізичні й хімічні газоутворювачі та звичайні гази. З фізичних газоутворювачів перевагу зазвичай віддають фреонам, оскільки в цьому разі густина отриманих матеріалів і цикл спінювання менші, а з хімічних – азоформаміду й гідрокарбонатам лужних металів. Технологічно зручно використовувати спеціальні полімерні концентрати, що містять хімічні газоутворювачі (іноді в суміші з фізичними газоутворювачами).

5.11. Технологія виробів зі склопластиків

Склопластик – композиційний матеріал, обов’язковими компонентами якого є склонаповнювач та зв’язуюче.

Види склопластиків визначає ДСТУ 2241:

– склопластик абляційний – теплостійкий склопластик, відмітною властивістю якого є здатність до керованої деструкції під дією інтенсивних теплових потоків;

– склопластик анізотропний – склопластик, що характеризується залежністю його властивостей від напряму;

– склопластик армований – склопластик з орієнтацією волокон склонаповнювача переважно у напряму дії експлуатаційних навантажень;

– склопластик багатофункційний – склопластик, що виконує зазвичай у складі конструкції дві і більше функцій;

– склопластик декоративний – склопластик, використовуваний як оздоблювальний матеріал у будівництві, побутовій техніці;

– склопластик електротехнічний – склопластик, домінуючими властивостями якого є високий електричний опір, електрична та механічна міцність;

– склопластик звукопоглинальний – склопластик, домінуючою властивістю якого є здатність перешкоджати поширенню звукових хвиль та поглинати акустичні шуми;

– склопластик ізотропний – склопластик, що характеризується незалежністю його властивостей від напряму;

– склопластик конструкційний – склопластик, відмінною властивістю якого є здатність витримувати механічні навантаження;

– склопластик, одержуваний екструзією – склопластик, що формується продавлюванням суміші дисперсного склонаповнювача та ініційованого зв'язуючого крізь профільні отвори;

– склопластик, одержуваний контактним формуванням – склопластик, одержуваний ручним викладанням просочених скловолокнистих матеріалів на негативні або позитивні формоутворювальні поверхні, оснащення та подальше їх ущільнення вручну прокатними валками, штапелем тощо;

– склопластик, одержуваний литтям – склопластик, одержуваний примусовим подаванням суміші дисперсного наповнювача та ініційованого зв'язуючого в ливарні рознімні форми;

– склопластик, одержуваний намотуванням – склопластики, одержуваний намотуванням під натягом на оправку витків ниткоподібного склонаповнювача;

– склопластик, одержуваний напиленням – склопластик, одержуваний пульверизацією суміші дисперсного склонаповнювача та ініційованого зв'язуючим на позитивну або негативну форму;

– склопластик, одержуваний непрямим пресуванням – склопластик, процес виготовлення якого включає рівномірне поверхневе притискання склопластикової заготовки до формоутворювальної поверхні технологічного оснащення за допомогою аеро- або гідростатичного притиску;

– склопластик, одержуваний протяжкою – поздовжньо армований склопластик, одержуваний продавлюванням ініційованого зв'язуючим разом з армувальним елементом (ниткою, ровінгом) крізь профільний отвір;

– склопластик, одержуваний прямим пресуванням – шаруватий склопластик, одержуваний на пресах з обігрівними плитами;

– склопластик, одержуваний формуванням у рознімній формі – склопластик, одержуваний розміщенням у матриці просоченого ініційованою смолою скловолокнистого наповнювача та його формуванням пуансоном, що має еквідистантну до матриці поверхню;

– склопластик радіаційнозахисний – склопластик, здатний чинити опір дії іонізованому випромінюванню;

– склопластик радіотехнічного призначення – склопластик, відмітними властивостями якого є специфіка його взаємодії з електромагнітними хвилями;

– склопластик світлопрозорий – склопластик, домінуючою властивістю якого є здатність пропускати електромагнітні хвилі оптичного діапазону;

– склопластик теплоізоляційний – склопластик, відмітною властивістю якого є обмежена здатність теплоперенесення;

– склопластик теплостійкий – склопластик, відмітною властивістю якого є здатність зберігати експлуатаційні властивості в разі підвищення температури;

– склопластик термопластичний – склопластик на основі термопластичних зв'язуючих;

– склопластик термореактивний – склопластики на основі термореактивних зв'язуючих;

– склопластик термостійкий – склопластик, відмітною властивістю якого є здатність зберігати хімічну будову та фізичні властивості в разі підвищення температури;

– склопластик хемостійкий – склопластик, домінуючою властивістю якого є стійкість до хімічних речовин;

– склопластик шаруватий (волокнистий) – склопластик з еквідистантними шарами скловолокнистого наповнювача.

Методи виготовлення виробів зі склопластиків за апаратурно-технологічним оформленням достатньо різноманітні. Це обумовлене особливостями вихідних матеріалів, формою й розмірами виробів. Залежно від виду вихідних скловолокнистих матеріалів існують установки для формування виробів, армованих стклоджгутом, стрічкою, тканиною, скломатою, рубаним скловолокном. Як сполучник використовуються поліефірні, фенольні, кремнієорганічні, епоксидні смоли й компаунди (термореактивна полімерна смола, що твердне у звичайних умовах).

Методи виготовлення виробів зі склопластиків поділяють на відкриті й закриті, з тиском і без тиску, з попереднім сполученням зв'язуючого й наповнювача та наступним формуванням або з одночасним здійсненням усіх цих операцій.

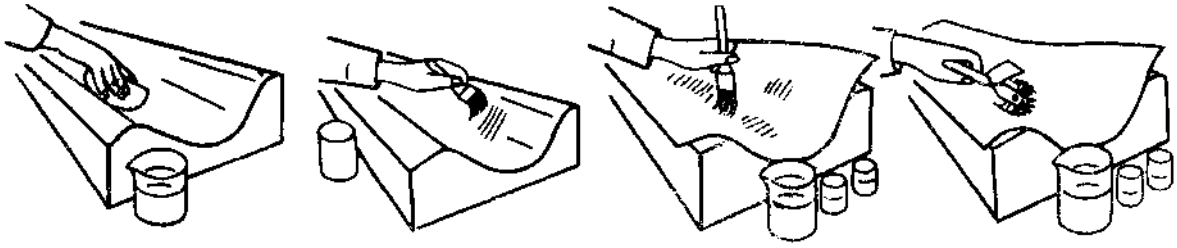
У технологічній практиці застосовують кілька методів формування виробів зі склопластиків: метод контактного формування, метод напилювання, метод формування за допомогою еластичної діафрагми, метод пресування, намотування та ін.

Технологічний процес виготовлення виробів зі склопластиків незалежно від методу формування складається з таких операцій: підготовка зв'язуючого й наповнювача, сполучення зв'язуючого й наповнювача; а також формування виробів.

Обладнання для виробництва виробів зі склопластиків різноманітно в конструктивному відношенні, оскільки воно відбиває специфіку методів формування та вид армувального наповнювача. Зазвичай вироби зі склопластиків формують на спеціальному обладнанні, проте використовують і стандартні гідравлічні преси й литтєві машини.

Метод контактного формування застосовується для виготовлення будівельних конструкцій, корпусів човнів, кузовів автомобілів, а також для футерування хімічних апаратів і ємностей (рис. 5.64).

У разі контактного формування вартість виробів висока, тому що цикл виготовлення виробів тривалий і має місце значний обсяг ручної праці. Перевагою методу є його універсальність, тобто можливість одержання виробів будь-якої форми й розмірів.



а *б* *в* *г*

Рис. 5.64. Типові стадії процесу контактного формування виробів зі склопластиків: *а* – підготовка поверхні форми; *б* – нанесення зв'язуючого; *в* – укладання й просочування склонаповнювача; *г* – просочування зв'язуючим та коткування роликом

Метод напилювання полягає в одночасному напилюванні на поверхню форми рубаного скловолокна і зв'язуючого. Метод напилювання можна комбінувати з іншими методами формування виробів зі склопластиків. Метод напилювання більш продуктивний, ніж метод контактного формування, однак і він не позбавлений недоліків (значні втрати скломатеріалів, тяжкі умови праці, труднощі виготовлення виробів складної форми).

Метод формування за допомогою еластичної діафрагми полягає в ущільненні поверхні формованого виробу через еластичну діафрагму стисненим повітрям або під вакуумом. Цим методом можна одержувати вироби різного призначення, у тому числі труби й оболонки. Порівняно з методом контактного формування забезпечується більш висока якість поверхні виробу й більша точність одержуваних деталей. До недоліків методу потрібно віднести високу вартість застосовуваного обладнання і складність технологічного процесу.

Пресування дає змогу уникнути появи різнотовщинності та одержувати вироби з високою якістю поверхні. Метод набув широкого поширення, тому що він досить високопродуктивний і здійснюється на серійному обладнанні – гідропресах. За технологічними ознаками метод близький до методу пресування реактопластів. Специфіка перероблення склопластиків визначає деякі модифікації конструкцій пресів, наприклад введення системи регулювання швидкості змикання форм тощо.

Просочення під тиском у замкненій формі дає змогу одержати вироби високої якості без повітряних включень. Метод використовується для формування різноманітних корпусних виробів, ємностей, кузовів машин. Одержувані вироби стабільні за фізико-механічними й діелектричними властивостями. Метод високопродуктивний і доцільний для виготовлення великих і середніх серій виробів.

Намотування – метод одержування зі склопластиків виробів, що мають форму тіл обертання (рис. 5.65).

Цей метод є одним з найбільш перспективних методів виготовлення високоміцних виробів зі склопластиків. Метод дає змогу одержувати вироби із заздалегідь заданими властивостями створенням орієнтованої структури. Метод намотування застосовують для виробів типу оболонок, що мають форму тіл обертання (рис. 5.66).

Рис. 5.65. Види намотування: *а* – тангенціальна; *б* – поздовжньо-поперечна; *в* – сполучення намотки по спіралі з тангенціальною; *г* – спіральна; *д* – зі змінним кутом армування; *е* – планарна

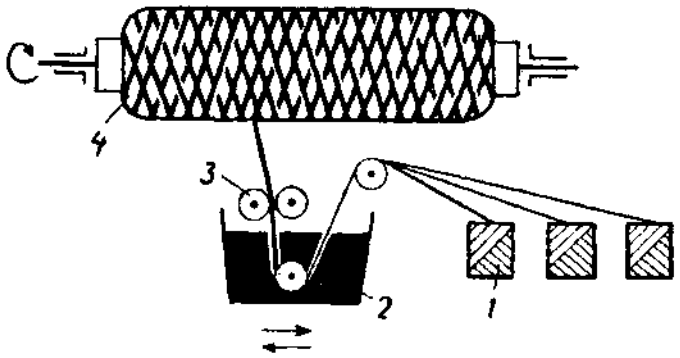


Рис. 5.66. Схема виготовлення виробу зі склопластику намотуванням:
1 – склоджгут; *2* – ванна зі зв'язуючим; *3* – відтискні валики; *4* – оправка

Найбільшого поширення метод намотування набув під час виготовлення апаратів, ємностей і труб, а також елементів конструкцій літаків і ракет. Метод намотування в комбінації з методом пресування використовують для формування виробів складної форми. Особливе місце метод намотування посідає у виробництві труб, тому що дає змогу повністю механізувати процес і зробити його безперервним.

Відцентрове формування використовується передусім для виготовлення труб. Процес полягає в просоченні попередньо ущільненого наповнювача зв'язуючим під дією відцентрових сил. Труби, одержані цим методом, вирізняються високою герметичністю й мають гладку внутрішню поверхню. Цей метод застосовується для футерування пластмасових і металевих труб. перевагою методу є можливість оформлення сполучних елементів (муфт, фітингів).

Протягування (*пултрузія*) застосовується для одержання труб і профільних виробів зі склопластиків протягуванням вихідного матеріалу крізь фільєру, нагріту до температури полімеризації зв'язуючого. Односпрямоване розташування волокна у виробах, одержаних цим методом, обумовлює їхню високу механічну міцність. Метод високопродуктивний і допускає механізацію.

Отже, пултрузія – метод виготовлення профільних виробів постійного перерізу (стрижні, трубки, профілі різноманітного поперечного перерізу та ін.), під час якого армувальний наповнювач разом зі зв'язуючим складають у пучок і протягують крізь формувальну головку, у якій формується виріб і частково твердне зв'язуюче.

Під час реалізації цього відносно простого методу, який спочатку використовувався для виготовлення рибальських вудок, один або декілька тягнучих пристроїв тягнуть рівниці на основі скляних волокон з котушкових стійок у ванну зі зв'язуючим, де відбувається їхнє просочування. Надлишок зв'язуючого витискується й напівфабрикату надається приблизна форма заготовки. Отвердіння й надання остаточної форми досягається у нагрітій фільєрі. Наприкінці лінії відрізний пристрій нарізає заготовки на відрізки потрібної довжини.

Існує багато варіантів пултрузійного процесу. Більшість виробничих ліній горизонтальні, хоча іноді для усунення коливань концентричності під час

виробництва порожнистих профілів застосовується вертикальне компонування. Технологічний процес може бути періодичним (із зупинками в протягуванні) і безперервним.

Тягнучі пристрої в періодичному процесі зупиняються протягом процесу твердіння й такі процеси достатньо повільні. Однак вони підходять для виробництва одиночних виробів, таких як елементи електронних пристроїв, де необхідна виняткова якість поверхні.

Більш продуктивними є безперервні пултрузійні машини, які забезпечують швидкість формування до 8 м/хв залежно від часу твердіння й розмірів одержуваного виробу.

Технологічна лінія для формування методом пултрузії (рис. 5.67) складається зі шпулярника *1*, на якому встановлені механічні або фотоелектричні датчики обриву ниток і регульовані натяжні пристрої; просочувальної ванни *2*, формувальної фільєри (матриці) *3*, камери термообробки *4*, охолоджувального пристрою *5*, тягнучого пристрою *6*, циркулярної пилки *7*, зварної станини *8* і пульта керування *9*.

Формувальна фільєра (рис. 5.68) у свою чергу складається з розподільної плити *1*, потрапляючи в отвори якої просочені зв'язуючим волокна *2* рівномірно розподіляються по контуру майбутнього виробу. Одночасно з них знімається надлишкова кількість зв'язуючого. Потім волокна потрапляють в охолоджувані вхідні губки фільєри, утворені охолоджуваною матрицею *3* і дорном *4*. У губках профілювальної щілини остаточно відтискається все зайве зв'язуюче, після чого відформований виріб надходить у відділену від охолоджуваних губок термоізоляційною прокладкою *7* гарячу секцію фільєри *5*, що обігрівається пластинчастим нагрівником *8* з термопарою *6*. Кріплення розподільної плити до корпуса фільєри здійснюється за допомогою чотирьох сталевих стрижнів *9*. Довжина обігрівної частини фільєри вибирається такою, щоб за час її охолодження основна частина зв'язуючого встигла піддатися полімеризації, й на виході з фільєри був фактично сформований готовий виріб.

Остаточне отвердіння виробу (див. рис. 5.67) відбувається в камері термообробки *4*, звідки він надходить до камери водяного охолодження *5*. Протягування волокон і готового виробу крізь розподільну плиту, формувальну фільєру й камеру отвердіння та охолодження здійснюється за допомогою гусеничного тягнучого механізму *6* з регульованою швидкістю.

Ролтрузія – метод виготовлення профільних виробів постійного перерізу (стрижнів, трубок, профілів різноманітного поперечного перерізу та ін.), під час якого армувальний наповнювач разом зі зв'язуючим складають у пучок і протягують крізь систему роликів, у проміжках між якими формується виріб і частково твердне зв'язуюче.

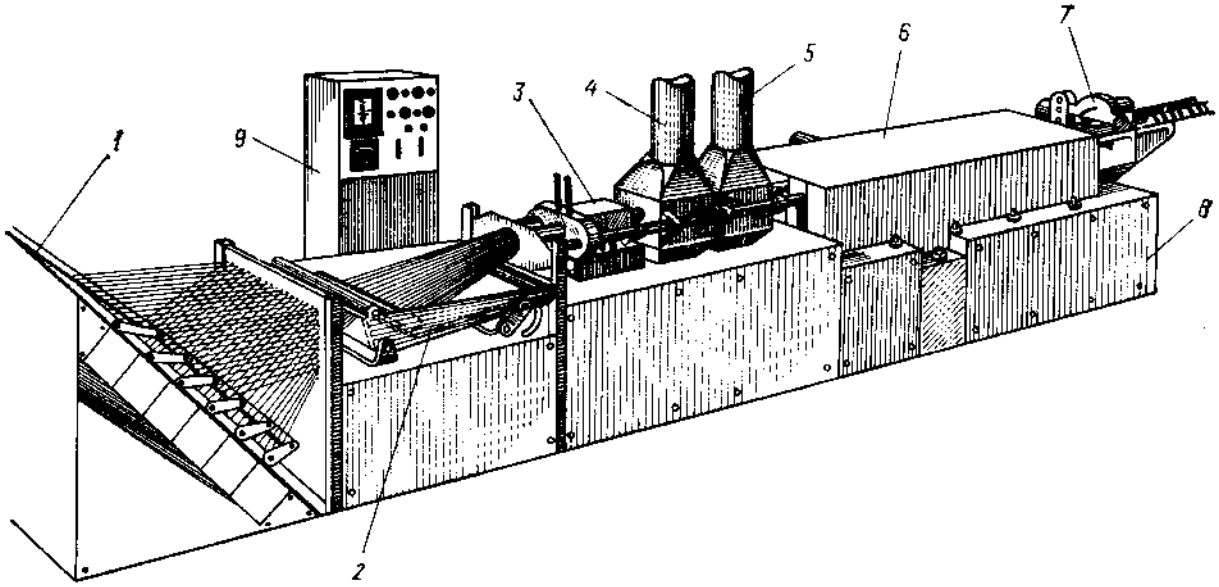


Рис. 5.67. Схема технологічної лінії для формування методом пултрузії: *1* – шпулярник; *2* – просочувальна ванна; *3* – фільєра; *4* – камера термообробки; *5* – охолоджувальний пристрій; *6* – тягнучий пристрій; *7* – циркулярна пилка; *8* – станина; *9* – пульт керування

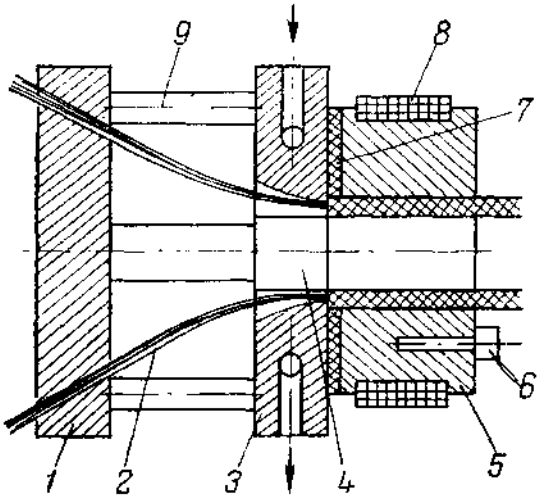


Рис. 5.68. Формувальна фільєра лінії для формування методом пултрузії: *1* – розподільна плита; *2* – просочені зв'язуючим волокна; *3* – матриця; *4* – дорн; *5* – гаряча секція фільєри; *6* – термопара; *7* – теплоізоляційна прокладка; *8* – пластинчастий нагрівник; *9* – стрижні

На відміну від пултрузії ролтрузія забезпечує більш ефективне ущільнення перероблюваного матеріалу, запобігає пошкодженню армувального наповнювача (оскільки між наповнювачем і роликами реалізується тертя кочення, а не тертя ковзання між наповнювачем і фільєрою як під час пултрузії) і дає змогу виготовляти профілі більшого поперечного перерізу.

5.12. Технологія виробів з гумових сумішей

5.12.1. Загальні відомості

Більшість технологічних процесів перероблення гумових сумішей у виробі аналогічні технологічним процесам перероблення полімерів та пластичних мас. До основних процесів перероблення гумових сумішей належать процеси підготовлення каучуків та інших інгредієнтів гумових сумішей, одержання гумових сумішей (змішування), вальцювання й каландрування, екструзія (шприцювання), лиття під тиском, пресування (формування), виготовлення клеїв, промазування тканин на клеєпромазувальних машинах, а також вулканізація.

Особливістю екструзії (шприцювання) гумових сумішей є те, що цей процес відбувається за різного температурного режиму:

– у машинах ґумопереробних холодного живлення – черв'ячних машинах для перероблення ґумових сумішей, температура яких у момент надходження до завантажувальної лійки становить 15–30 °С;

– у машинах ґумопереробних теплого живлення – черв'ячних машинах для перероблення ґумових сумішей, температура яких у момент надходження до завантажувальної лійки становить 50–80 °С;

– у машинах ґумопереробних гарячого живлення – черв'ячних машинах для перероблення ґумових сумішей, температура яких у момент надходження до завантажувальної лійки становить 80–200 °С.

Основним технологічним процесом, який відрізняє перероблення гумових сумішей від перероблення термопластів та реактопластів, є *вулканізація* – процес перетворення каучуку на гуму, під час якого змінюється його хімічна структура і поліпшуються еластичні властивості.

За температурним режимом розрізняють два види вулканізації – сірчану (недопустимий термін «гаряча вулканізація») і холодну:

– сірчана вулканізація гумової суміші – це вулканізація гумової суміші сіркою;

– холодна вулканізація гумової суміші – це вулканізація гумової суміші без нагрівання зазвичай розчином хлориду сірки.

За проходженням вулканізації в часі розрізняють такі види вулканізації:

– вулканізація неперервна – вулканізація під час неперервного проходження гумової суміші над середовищем або крізь нього, яке здатне швидко і повністю передавати теплоту (рис. 5.69);

– вулканізація періодична (циклічна) – вулканізація під час тимчасового перебування гумової суміші над середовищем або в ньому (у тому числі й у гарячих металевих формах), яке здатне швидко і повністю передавати теплоту.

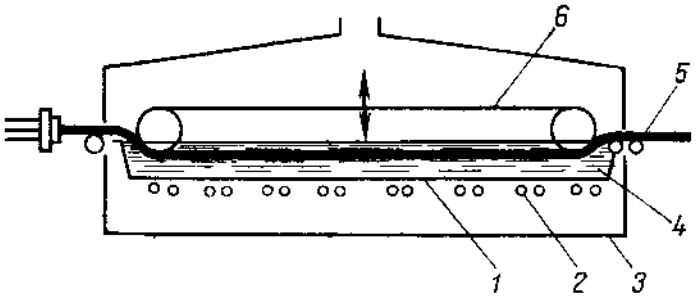


Рис. 5.69. Схема неперервної вулканізації у ванні з рідким теплоносієм: *1* – ванна; *2* – нагрівники; *3* – корпус; *4* – теплоносій; *5* – виріб; *6* – заглибний транспортер

Також розрізняють такі види вулканізації (див. ДСТУ 3642):

– вулканізація гарячим повітрям – неперервна вулканізація шприцьованих заготовок гумової суміші гарячим повітрям за атмосферного тиску;

– вулканізація пероксидна – вулканізація з використанням вулканізувальних агентів, що містять пероксидну групу;

– вулканізація радіаційна – вулканізація гумової суміші під дією іонізувального випромінювання;

– вулканізація струмом високої частоти – неперервна вулканізація гумової суміші у вигляді шприцьованих заготовок тепловою енергією, що генерується змінним полем високої частоти рівномірно в усій масі заготовок;

– вулканізація у псевдозрідженому шарі – неперервна вулканізація гумової суміші у вигляді шприцьованих заготовок у середовищі скляних кульок або кварцового піску, які утримуються у завислому стані потоком гарячого повітря;

– вулканізація в розплаві солей – неперервна вулканізація гумової суміші у вигляді шприцьованих заготовок у середовищі розплаву солей.

5.12.2. Особливості процесу вулканізації гумових сумішей

Більшість гумових виробів вулканізують різними способами сірчаної вулканізації за температури 130–220 °С у вулканізаційному середовищі або між гарячими металевими поверхнями, наприклад, у металевих формах.

Основними технічними чинниками, що впливають на процес вулканізації і якість вулканізованих виробів, є природа вулканізаційного середовища, температура вулканізації, тривалість вулканізації, тиск на поверхню вулканізованого виробу, а також умови нагрівання.

Вулканізаційним середовищем називають середовище, з яким безпосередньо тією чи іншою мірою стикаються сирі гумові заготовки в процесі вулканізації. Як вулканізаційні середовища застосовують насичену водяну пару, перегріту пару (тобто пару, що має більш високу температуру, ніж насичена пара, що перебуває за того же тиску), гаряче повітря, інертні гази, воду, розчини хлориду кальцію, гліцерин, розчини пришвидшувачів вулканізації.

Найчастіше як вулканізаційне середовище використовують насичену водяну пару з надлишковим тиском 0,2–0,5 МПа, оскільки вона має низку пе-

реваг порівняно з іншими середовищами: забезпечує високий коефіцієнт теплопередачі й швидке нагрівання виробу, не чинить шкідливого впливу на каучук, а також дає змогу легко регулювати температуру змінюванням його тиску. Значно рідше як вулканізаційне середовище застосовують перегріту водяну пару. Її використовують тоді, коли потрібно забезпечити можливо якнайменше утворення конденсату (це іноді необхідно для усунення шкідливого впливу конденсату на якість вулканізованих виробів, наприклад, під час вулканізації гумового лакованого взуття).

Гаряче повітря як вулканізаційне середовище застосовують відносно рідко, тому що воно впливає на каучук, спричинюючи його окиснення й пов'язані із цим небажані зміни його структури. Крім того, гаряче повітря через його низьку теплопровідність обумовлює і низький коефіцієнт теплопередачі. Під час вулканізації в середовищі гарячого повітря важко забезпечити рівномірне й швидке нагрівання виробу. Гаряче повітря можна застосовувати й за атмосферного тиску, наприклад під час вулканізації у вулканізаційних камерах. При вулканізації в котлах як вулканізаційне середовище використовують гаряче повітря з надлишковим тиском 0,2–0,5 МПа. Гарячі інертні гази як вулканізаційне середовище застосовують досить рідко.

Гарячу воду з температурою 120–140 °С і надлишковому тиску 0,1–0,3 МПа застосовують для вулканізації масивних ебонітових виробів, тому що вона забезпечує повільне рівномірне нагрівання заготовок по всьому об'єму, що особливо важливо для виготовлення масивних ебонітових виробів. Гумові та ебонітові обкладки металевих валів також можна вулканізувати у гарячій воді, але за більш високого надлишкового тиску (1,0–1,5 МПа).

Вулканізацію гумових та ебонітових покриттів великогабаритних апаратів, наприклад травильних ванн, здійснюють заповненням цих апаратів водним розчином хлориду кальцію. У цьому разі вироби можна вулканізувати за атмосферного тиску й температури 100–106 °С. Розчин нагрівають за допомогою парових змійовиків, установлюваних усередині апарата. Якщо потрібно забезпечити більш високу температуру вулканізації за атмосферного тиску, то використовують водний розчин гліцерину. Гарячий гліцерин і гарячий розчин хлориду кальцію не чинять шкідливого впливу на поверхню гумових виробів.

Гарячі розчини ультраприскорювачів застосовують іноді для вулканізації тонких гумових виробі При цьому ультраприскорювач дифундує з розчину в тонкий шар гуми, забезпечуючи вулканізацію виробу.

Вулканізації зазвичай піддається суміш каучуку з різними компонентами, що забезпечують потрібні експлуатаційні властивості гум: наповнювачами (технічний вуглець, крейда, каолін, полідисперсна кремнієва кислота та ін.), пластифікаторами (нафтові й талові мастила, фактис, дибутилфталат та ін.), протистарителями (бісфеноли, діаміни та ін.), прискорювачами вулканізації (ксантогенатами, тиазолами, сульфенамідами та ін.), активаторами вулканізації (оксидом цинку, оксидом магнію та ін.), сповільнювачами підвулканізації (фталевий ангідрид, N- нітрозодифеніламін та ін.).

Температура вулканізації. Зазвичай сірчану вулканізацію здійснюють за температури 130–220 °С.

Високі температури не рекомендують застосовувати:

– для вулканізації багатьох гумових виробів на основі натурального каучуку, тому що він легко зазнає окисної деструкції за підвищеної температури й досить чутливий до перевулканізації;

– для вулканізації гумових виробів великих розмірів, тому що в разі застосування високих температур (170–220 °С) дуже важко забезпечити їхнє рівномірне нагрівання й вулканізацію;

– за тривалої вулканізації гумових технічних виробів з деталями з бавовняної тканини, тому що за високих температур тканина зазнає посиленого окиснення з одночасним зниженням її міцності.

Гумові вироби невеликих розмірів на основі бутадієн-стирольного каучуку СКС, стереорегулярного бутадієнового каучуку СКД і деяких інших синтетичних каучуків можна вулканізувати за температури близько 200 °С, при цьому значно прискорюється процес вулканізації й скорочується витрата прискорювачів і сірки. Для забезпечення високої температури вулканізації використовують електричний обігрів.

Тривалість вулканізації. Процес вулканізації зазвичай триває від декількох хвилин до кількох годин. На тривалість вулканізації впливають склад гумової суміші, температура вулканізації, розміри гумового виробу, а також спосіб нагрівання й природа вулканізаційного середовища.

Тривалість нагрівання може бути достатньо великою (вона зростає зі збільшенням товщини виробу) і не залежить від габаритних розмірів виробу, але істотно залежить від температури вулканізації. У разі підвищення температури вулканізації масивного виробу на 10 °С загальна тривалість процесу скорочується менше, ніж у два рази, на відміну від тривалості процесу під час вулканізації тонких гумових виробів.

Чим товстіше вироби, тим більш низьку температуру доводиться застосовувати для забезпечення рівномірної вулканізації й тим триваліше має бути вулканізація.

Тиск на поверхню вулканізованого виробу. Зазвичай застосовуваний тиск, що діє на виріб під час вулканізації, не чинить помітного впливу на її швидкість. Однак за тиску понад 100 МПа і особливо за тиску 300–1000 МПа і вище швидкість вулканізації виробів на основі таких каучуків, як нестереорегулярний натрій-бутадієновий каучук СКБ і бутадієн-стирольний каучук СКС, значно зростає.

Зовнішній тиск, що діє на виріб, навіть якщо він невеликий (не більше 1 МПа), значно впливає на якість вулканізованих виробів, підвищуючи монолітність гуми. З підвищенням тиску значно знижується пористість гуми. Крім того, тиск на поверхню вулканізованого виробу збільшує міцність зв’язку гуми із тканиною, тому що гума глибше проникає в тканину не тільки між окремими нитками, але й між окремими волокнами ниток.

Недостатній тиск під час вулканізації у формах призводить до недопресування виробів, а також до одержання виробів, трохи більшої висоти порівняно із заданою.

Способи нагрівання при вулканізації. Нагрівання в процесі вулканізації проводиться різними способами. Воно може відбуватися передачею теплоти від вулканізаційного середовища, у якому перебуває виріб, а також тепловіддачею від гарячих металевих поверхонь, між якими перебуває вулканізований виріб, або за допомогою теплового випромінюванні лампами інфрачервоного світла, або за допомогою струмів високої та ультрависокої частоти.

Як джерела теплоти під час нагрівання в процесі вулканізації застосовують електричний струм і різні теплоносії: насичену і перегріту водяну пару, гарячу воду. Найбільш зручним теплоносієм є насичена водяна пара, що забезпечує найбільший коефіцієнт тепловіддачі.

У разі електричного обігріву теплова енергія утворюється в нагрівних елементах електричного опору, вмонтованих у вулканізаційне обладнання, у нагрівних елементах індукційного типу або за допомогою нагрівників високої частоти чи ламп інфрачервоного світла.

У разі застосування струмів високої та ультрависокої частоти створюється поле високої частоти, у зоні дії якого міститься вулканізований виріб. Під дією електричного поля відбувається поляризація молекул каучуку, як і будь-якого іншого діелектрика. При цьому елементи структури молекул каучуку орієнтуються в напрямку електричного поля. Орієнтація елементів структури молекул каучуку змінюється з такою самою частотою, з якою змінюється напрямок електричного поля.

Швидкий поворот елементів структури молекул супроводжується внутрішнім тертям, на подолання якого витрачається частина енергії електричного поля, при цьому частина електричної енергії перетворюється на теплоту. Зі зростанням частоти коливань електричного поля виділення теплоти збільшується.

У цих умовах забезпечується одночасне швидке нагрівання всіх частин виробу, тому що теплота, потрібна для нагрівання, виділяється безпосередньо в масі каучуку під дією знакозмінного електричного поля високої частоти.

Рівномірність нагрівання за допомогою нагрівників високої частоти залежить від геометричної форми виробу. Більш рівномірно нагріваються вироби у вигляді пластин однакової товщини.

У промисловості застосовують різне вулканізаційне обладнання й відповідно до цього різні способи сірчаної вулканізації гумових виробів: у котлах (горизонтальних і вертикальних, у вулканізаційних пресах, у прес-автоклавах, в індивідуальних вулканізаторах, а також на машинах і вулканізаційних апаратах безперервної дії.

6. ЗАКЛЮЧНІ ПРОЦЕСИ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПОЛІМЕРІВ І ПЛАСТМАС

6.1. Складання виробів з полімерів і пластмас

6.1.1. Загальні відомості

Складання – це утворення з'єднань складових частин виробу.

Складання полягає в з'єднанні один з одним елементів виробів і має забезпечувати правильне відносне розташування або відносну рухливість елементів деталей, обумовлені їх призначенням.

Сучасний рівень технології перероблення пластмас дає змогу в багатьох випадках виготовляти складні монолітні вироби різних розмірів без складання. Проте певну частку виробів із пластмас виготовляють із застосуванням складальних операцій. Це обумовлене низкою причин, основні з яких такі: принципова неможливість виготовлення складових деталей; відсутність універсального матеріалу, що задовольняє всі вимоги до виробу; економічна доцільність роздільного виготовлення деталей з їх наступним складанням.

Розрізняють такі способи складання деталей з полімерних матеріалів: 1) пресові з'єднання; 2) з'єднання литтям; 3) механічне кріплення; 4) приформування (наприклад, заливання стиків компаундом); 5) зварювання; 6) склеювання. Найпоширенішими способами складання пластмасових виробів є зварювання і склеювання.

6.1.2. Зварювання

Одним з можливих і високопродуктивних способів утворення нерознімних з'єднань елементів конструкцій пластмасових виробів є зварювання пластмас – технологічний процес одержання нерознімного з'єднання деталей або елементів конструкції з пластмас, заснований на дифузійно-реологічних та(або) хімічних процесах, які відбуваються в зоні з'єднання поверхонь під час їх нагрівання або без нагрівання та(або) за механічного впливу.

Внаслідок зварювання між з'єднуваними поверхнями зникає первісна межа поділу, перетворюючись на міжфазний шар з однорідною або різнорідною хімічною структурою (відсутня суттєва різниця між термодинамічними властивостями матеріалу шва та основного матеріалу).

За механізмом процесу розрізняють дифузійно-реологічне й хімічне зварювання пластмас.

Дифузійно-реологічне зварювання пластмас здійснюється нагріванням з'єднуваних поверхонь або за допомогою розчинників, а зварне з'єднання утворюється переважно в результаті течії пластмаси та дифузії макромолекул полімеру в зоні зварювання.

Під час *хімічного зварювання* з'єднання утворюється в результаті виникнення хімічних зв'язків між макромолекулами полімеру в зоні зварювання. Хімічне зварювання може виконуватись із застосуванням присадного матеріалу або без нього. На відміну від склеювання, під час хімічного зварювання не утворюється самостійної неперервної фази.

Залежно від виду використовуваної енергії і способу її передачі до з'єднуваних поверхонь розрізняють чотири класи зварювання пластмас:

1) Термічний клас зварювання об'єднує способи зварювання, за яких зварне з'єднання утворюється в результаті зміни внутрішньої енергії з'єднуваних матеріалів лише за рахунок конвективного теплообміну та випромінювання без передачі механічної енергії. До нього входять такі види зварювання: полум'ям, випромінюванням і плазмою.

2) Термомеханічний клас зварювання включає способи, за яких зварне з'єднання утворюється в результаті зміни внутрішньої енергії з'єднуваних матеріалів унаслідок конвективного теплообміну та випромінювання з використанням механічної енергії (прикладання тиску в зоні з'єднання). До нього відносяться зварювання нагрітим газом, нагрітим інструментом, закладним елементом, розплавом, розчинником та променевопресове зварювання.

3) Механічний клас зварювання об'єднує способи зварювання, за яких зварне з'єднання утворюється внаслідок перетворення в з'єднуваних елементах енергії механічного руху і взаємодії (переважно кінетичної енергії рухомого інструменту або зварюваного елементу) на теплоту, а щільний контакт зварюваних поверхонь забезпечується створенням на них тиску. До нього відносять ультразвукове зварювання та зварювання тертям.

4) До електромеханічного класу зварювання відносять способи зварювання, за яких зварне з'єднання утворюється в результаті перетворення в з'єднуваних елементах електромагнітної енергії радіочастотного діапазону на теплоту, а щільний контакт зварюваних поверхонь забезпечується створенням на них тиску. До нього відносять високочастотне зварювання та магнітно-імпульсне зварювання.

Види зварювання пластмас визначають за видом джерела енергії, яке безпосередньо використовується для утворення зварного з'єднання.

Поділ на групи зварювання здійснюється за технічними і технологічними ознаками, основні з яких такі:

– наявність присадного матеріалу (зварювання з присадним матеріалом або без нього);

– вид присадного матеріалу (прутковий, стрічковий, порошковий);

– наявність попереднього підігрівання основного матеріалу (з попереднім нагріванням або без нього);

– схема нагрівання зварюваних поверхонь (пряме чи непряме нагрівання);

– положення джерела енергії під час зварювання непрямим нагріванням (одно- або двостороннє нагрівання);

– спосіб нагрівання закладного елемента (індукційне або терморезистивне зварювання);

– тип джерела випромінювання (зварювання інфрачервоним випромінюванням, світлове, лазерне зварювання);

– спосіб передачі ультразвукової енергії (контактне або передатне ультразвукове зварювання);

– взаємне переміщення елементів у процесі зварювання тертям (зварювання тертям обертання, вібротертям, віброобертанням);

– вид устаткування (зварювання пресове, роликове, стрічкове, термоімпульсне, нагрітим клином, екструзійне, литтям під тиском);

– ступінь механізації: зварювання ручне, механізоване, автоматизоване, автоматичне).

Під час *зварювання полум'ям* для нагрівання з'єднуваних деталей використовують відкрите полум'я.

Зварювання випромінюванням засноване на нагріванні з'єднуваних деталей у результаті перетворення в них енергії випромінювання на теплову енергію. Зварювання випромінюванням здійснюється без присадного матеріалу або із застосуванням накладок за схемами прямого чи непрямого нагрівання. Залежно від джерела випромінювання розрізняють зварювання інфрачервоним випромінюванням, лазерне і світлове зварювання. Під час зварювання інфрачервоним випромінюванням використовують світлові промені з довжиною хвиль 1,0...15,0 мкм, для світлового зварювання – світлові промені з довжиною хвиль 0,2...1,0 мкм, для лазерного – когерентний світловий промінь у видимому або інфрачервоному діапазоні довжини хвиль.

Під час *зварювання плазмою* нагрівання з'єднуваних поверхонь здійснюється низькотемпературною плазмою, яка утворюється під час електричного розряду в газовому струмені.

Зварювання нагрітим газом здійснюють нагріванням з'єднуваних поверхонь нагрітим газом (зазвичай повітрям). При цьому з'єднувані поверхні спочатку розігріваються струменем нагрітого газу, а потім приводяться у контакт одна з одною або із нагрітим тим самим струменем присадним матеріалом. Зварювання нагрітим газом без присадного матеріалу може здійснюватись прямим або непрямим нагріванням.

Зварювання нагрітим інструментом виконують нагріванням поверхонь з'єднуваних деталей нагрівальним інструментом. Здійснюється за схемами прямого або непрямого нагрівання встик або врозтруб, а також залежно від виду зварювального устаткування, поділяється на різні групи. Термоімпульсне зварювання здійснюється шляхом імпульсної подачі теплоти від малоінерційного резистивного нагрівального інструменту, по якому пропускається електричний струм. Зварювання нагрітим клином виконується із застосуванням нагрівального інструменту у формі клина. Зварювання встик – процес виконання

зварного стикового з'єднання, а зварювання врозтруб – розтрубного з'єднання.

Під час *зварювання закладним елементом* нагрівання поверхонь з'єднуваних деталей здійснюють за допомогою закладного нагрівального елемента, що розміщується між зварюваними поверхнями і який залишається у зварному шві. До різновидів зварювання закладним елементом відносяться індукційне зварювання та терморезистивне зварювання. Індукційне зварювання виконується закладним елементом, що нагрівається в електромагнітному полі індуктора, а терморезисторне зварювання – закладним елементом, що нагрівається під час пропущення по ньому електричного струму.

Зварювання розплавом виконують з нагріванням поверхонь з'єднуваних деталей розплавленим присадним матеріалом. Поділяється на екструзійне зварювання та зварювання литтям під тиском, які можуть виконуватись як з попереднім підігріванням зварюваних поверхонь, так і без підігрівання. Під час екструзійного зварювання розплавлений присадний матеріал подається до з'єднуваних поверхонь від зварювального екструдера, а під час зварювання литтям під тиском – із сопла машини для лиття.

Зварювання розчинником засноване на активації зварюваних поверхонь деталей розчинником. Полягає в змочуванні розчинником з'єднуваних поверхонь деталей, приведення їх у контакт та витримці під тиском до моменту затвердіння матеріалу зварного шва. Зварювання чистим розчинником виконується за допомогою розчинника або суміші розчинників, що не містять полімеру. Під час зварювання з композицією, що висихає, як присадний матеріал використовується розчин полімеру в розчиннику, а під час зварювання з композицією, що полімеризується, – розчин полімеру в мономері.

Променевопресове зварювання здійснюють нагріванням з'єднуваних поверхонь енергією випромінювання, а поява зварного з'єднання відбувається з прикладанням тиску.

Під час *ультразвукового зварювання* утворення зварного з'єднання відбувається в результаті перетворення в з'єднуваних деталях енергії механічних коливань на теплоту. Застосовуються численні різновиди ультразвукового зварювання, які розрізняються введенням ультразвукової енергії, способом її передачі до зварюваних поверхонь (ближнє ультразвукове зварювання, дальнє ультразвукове зварювання), способом створення статичного зварювального тиску, способом дозування енергії, що підводиться тощо. Під час ближнього ультразвукового зварювання зварне з'єднання одержують на малій відстані від поверхні введення ультразвукових коливань (0,002...0,005 м), а за дальнього зварювання – на значній відстані від з'єднуваних поверхонь (0,01...0,25 м).

Нагрівання з'єднуваних поверхонь під час *зварювання тертям* відбувається внаслідок роботи сил тертя, що виникають за взаємного переміщення стиснутих з'єднуваних деталей. Залежно від того, яким чином створюється

тертя, розрізняється зварювання тертям обертання, зварювання вібротертям і віброобертанням із застосуванням або без застосування проміжного елементу-вставки. Під час зварювання тертям обертанням переміщення з'єднуваних деталей одна відносно іншої відбувається в результаті обертання навколо осі, що збігається з напрямком сили стискання. Зварювання вібротертям засноване на переміщенні з'єднуваних деталей, однієї відносно іншої в результаті коливань обох деталей, коливань однієї з деталей або проміжного елемента між ними в площині, перпендикулярній напрямку сили стискання. Під час зварювання віброобертанням одна зі з'єднуваних деталей або проміжна вставка між ними коливається у площині, перпендикулярний напрямку сили стискання.

Високочастотне зварювання засноване на діелектричному нагріванні пластмас в електромагнітному полі.

Під час *магнітно-імпульсного зварювання* утворення зварного з'єднання здійснюється шляхом створення тиску на зварювані деталі металевим інструментом, який пластично деформується в імпульсному магнітному полі електричного індуктора.

Для різних видів зварювання можливе застосування як прямого, так і непрямого нагрівання. Зварювання прямим нагріванням засноване на передачі теплової енергії безпосередньо до зварюваних поверхонь під час контакту з ними нагрівального інструменту, або нагрітого газу внаслідок тепловіддачі, або нагрівання випромінюванням. Під час зварювання непрямим нагріванням передача теплової енергії до зварюваних поверхонь здійснюється завдяки теплопровідності від зовнішнього боку зварюваних деталей, де знаходиться джерело теплової енергії, при цьому розрізняється зварювання з одно- і двостороннім нагріванням.

Деякі види зварювання залежно від виду зварювального устаткування поділяють на зварювання пресове, роликове і стрічкове. Під час пресового зварювання, для створення зусилля притискання деталей, використовується пресове устаткування. Роликове зварювання виконується інструментом у вигляді ролика, який використовується як для підведення енергії до з'єднуваних поверхонь, так і для створення зусилля притискання деталей. Під час стрічкового зварювання для підведення енергії до з'єднуваних поверхонь та(або) створення зусилля притискання використовується інструмент у вигляді стрічки безперервно переміщуваної разом зі зварюваним матеріалом.

6.1.3. Склеювання

Склеювання пластмас – це метод одержання нерознімного з'єднання елементів конструкції за допомогою клею. Процес склеювання ґрунтується на явищі адгезії – зчеплення в результаті фізичних і хімічних сил взаємодії клею з пластмасою за певних умов.

Міцність клейового з'єднання залежить від ряду чинників:

– властивостей склеюваної пластмаси (структури і полярності молекул, розчинності і змочуваності, стану поверхні, ступеня модифікування),

– властивостей застосованого клею (структури і полярності макромолекул, змочувальної здатності, реологічних властивостей, когезійної міцності);

– конструктивних параметрів;

– технологічних параметрів.

Наприклад, пластмаси з достатньою концентрацією полярних груп (епоксиди, поліуретани, поліаміди тощо) зазвичай мають високу початкову адгезію з багатьма відомими клеями. Неполярні полімери (поліолефіни, фторопласт тощо) мають низьку адгезійну здатність і для їх склеювання використовуються спеціальні технологічні способи.

За здатністю пластмас до склеювання їх можна поділити на такі групи:

– легкосклеювані, які потребують нескладного підготовлення поверхонь (поліакрилати, целюлозні матеріали, АБС-пластики, непластифікований полівінілхлорид, полікарбонат, пентапласт, фенопласти, епоксипласти, амінопласти);

– умовно легкосклеювані, які потребують нескладного підготовлення поверхонь та застосування спеціальних клеїв і ґрунтів (поліаміди, полістирол, пластифікований полівінілхлорид, подіфеніленоксид, реактопласти на основі поліефірних смол);

– важкосклеювані, які потребують спеціального підготовлення поверхонь (поліформальдегід, ударостійкий полістирол, поліпропілен, поліетилен, фторовмісні полімери, поліаміди, реактопласти на основі кремнієорганічних смол).

Промислові марки пластмас майже завжди містять певну кількість модифікаторів – пластифікаторів, стабілізаторів, антипіренів, антистатиків, барвників та інших, що може призвести до значних змін в адгезійних властивостях їхнього поверхневого шару. Тому в кожному випадку потрібно проводити окрему оцінку адгезійної здатності пластмаси, щоб встановити необхідність попереднього підготовлення поверхні, спрямованість у виборі клею і технології склеювання.

Для одержання якісного клейового з'єднання потрібно забезпечити змочування клеєм з'єднуваних поверхонь, створити певний тиск і запобігати зсуву склеюваних деталей у процесі твердіння клею, у затверділому клейовому прошарку не повинні бути присутніми компоненти, які негативно впливають на міцність клею (розчинники, вода, леткі продукти, що виділяються у процесі затвердіння, тощо).

Найчастіше застосовують способи *склеювання рідким або пастоподібним клеєм*, за рахунок активації висушених або плівкових клеїв, а також за рахунок липкості (активація – перехід пасивної поверхні матеріалу в хімічно активний стан; липкість, клейкість – здатність високов'язкої рідини або пруж-

но-пластично-в’язкого тіла міцно утримуватись на твердій поверхні у вигляді достатньо товстого шару; липкими називаються тіла і речовини, що їх утворюють, які поєднують адгезійні властивості, тобто здатність прилипати до заданої поверхні, з досить високою когезією, тобто зчепленням молекул усередині тіла, яке прилипає).

Рідкі або пастоподібні клейові композиції наносять на одну або обидві поверхні, після чого з’єднання складається. Якщо у рецептуру клею входять розчинники, застосовується часткове сушіння нанесеного клейового шару до липкого стану (відкрита витримка). Ця операція скорочує час фіксації складеного з’єднання під тиском і сприяє одержанню якісного клейового з’єднання. Нанесення клейового шару на поверхню обох субстратів підвищує міцність з’єднання, але уповільнює процес склеювання.

Склеювання за рахунок активації висушених або *плівкових клеїв* застосовують під час складання виробів, що мають великі з’єднувані поверхні, якщо утруднено регулювання процесу затвердіння клею.

Активація розчинником полягає у зволоженні висушеного клейового шару перед з’єднанням деталей спеціальним швидковисихаючим розчинником. Спосіб застосовний лише до клеїв, які можуть активуватись під час впливу розчинників, наприклад, до клейових композицій на основі термопластичних смол і каучуків, що містять у своєму складі розчинник.

Активація нагріванням використовується для теплостійких пластмас, а процес склеювання полягає в нанесенні клейового шару (зазвичай плівкового клею), складанні клейового з’єднання з прикладанням певного тиску, нагріванні з’єднуваних деталей до оплавлення клею, охолодженні виробу та формуванні клейового з’єднання.

Склеювання за рахунок липкості здійснюється в результаті контакту поверхонь з попередньо нанесеним клеєм, що зберігає клейкість протягом тривалого часу, і стискання їх, завдяки чому забезпечується формування клейового з’єднання.

Склеювання може бути єдиним можливим способом з’єднання, якщо аналіз властивостей з’єднуваних пластмас або специфічних експлуатаційних вимог до конструкції показує, що застосування зварювання може призвести до погіршення механічних характеристик матеріалів, зміни кольору, а механічного кріплення – до викривлення тощо. Склеювання може бути також кращим порівняно з іншими способами з’єднань пластмас внаслідок можливості з’єднувати найрізноманітніші пластмаси, а також чутливі до нагрівання полімерні матеріали, елементи конструкції складної форми, де потрібна точна підгонка між з’єднуваними деталями, внаслідок можливості одержувати герметичні з’єднання, з’єднання з гарними електроізоляційними властивостями. Різноманіття клеїв і технологічних способів склеювання дає змогу пристосувати їх до багатьох виробничих процесів, створює можливості для зниження маси

конструкції. У той же час використання склеювання може значно ускладнити виробничі процеси, зокрема через багатоопераційні технології виготовлення конструкцій (у деяких випадках потрібне складне попереднє оброблення поверхонь та збереження їх у чистоті, приготування й нанесення клеїв, забезпечення певної температури й вологості в приміщенні під час склеювання, тривалий час затвердіння, використання різних пристроїв і спеціального устаткування). Крім того, висока токсичність багатьох клейових композицій, вибухо-, пожежонебезпечність, особливо під час роботи з клеями на розчинниках, вимагають організації спеціальних заходів безпеки.

Залежно від призначення визначилося декілька напрямків використання клейових з'єднань:

– у конструкціях загального призначення, якщо не ставлять особливих вимог до міцності і надійності з'єднань;

– у силових з'єднаннях, які мають високу міцність і довговічність в експлуатаційних умовах;

– у конструкціях спеціального призначення (для герметизації, електроізоляції тощо).

У разі проектування силових клейових конструкцій раціональні результати можуть бути досягнуті після ретельного опрацювання кожної стадії технологічного процесу склеювання, який включає такі взаємопов'язані основні етапи:

– конструювання клейових з'єднань для конкретного призначення;

– вибір клею, що відповідає конструктивним, технологічним та експлуатаційним вимогам;

– розроблення технології склеювання;

– забезпечення контролю якості процесу склеювання.

Одержання клейових з'єднань із заданим рівнем надійності можливе лише за ретельного аналізу вимог до конструкції на кожному етапі та прийняття раціональних рішень. Проектування несилових з'єднань здійснюють виходячи із забезпечення мінімальної трудомісткості виготовлення конструкцій.

6.2. Механічне оброблення заготовок і виробів з полімерів і пластмас

Перш за все треба сказати, що механічна обробка заготовок із пластмас у багатьох випадках економічно недоцільна. Механічна обробка допускається у випадках, коли виготовити вироби спеціальної конструкції або зі специфічних матеріалів основними методами перероблення принципово неможливо.

Під час оброблення пластмасових заготовок на *токарних верстатах* потрібно враховувати їхню низьку теплопровідність і малу питому теплоємність. Теплота, що виділяється під час різання, відводиться передусім через різальний інструмент і тільки невелика його частка розсіюється через оброблюваний

полімерний матеріал. Тому для різання пластичних мас часто необхідний спеціальний різальний інструмент. Метод зниження температури оброблюваної заготовки застосуванням мастильно-охолодної рідини (водної емульсії) у ряді випадків неприйнятний, тому що полімерні матеріали здатні набухати у воді. Для інтенсифікації тепловідведення різальний інструмент виготовляють із матеріалів з високою теплопровідністю, а як охолодний агент застосовують стиснене повітря.

Наповнені полімери спричинюють швидке зношування різального інструмента, причому підвищення температури в робочій зоні обробки приводить до збільшення інтенсивності стиральної дії полімерного матеріалу. Багато полімерних матеріалів мають низьку теплостійкість і налипають на різальний інструмент. При цьому спостерігається затримка у відділенні стружки. Найбільш інтенсивного зношування зазнають поверхні задніх граней різців, тому знос саме цієї частини різців вважають основним критерієм цього процесу.

Під час оброблення пластмас необхідно правильно вибрати швидкість різання. При цьому виходять із часу, протягом якого відбувається зношування різального інструменту. Також велике значення має також оцінка стану обробленої поверхні виробів. Зазвичай вибирають такі швидкості різання, за яких не утворюється стружка надламу. Це забезпечує зниження шорсткості обробленої поверхні.

Фрезерування застосовують для оброблення поверхонь плоских і фасонних деталей, вибірки пазів тощо.

Зазвичай для фрезерування пластичних мас використовують інструмент, призначений для фрезерування металів, проте дуже важливо правильно вибрати режими різання. Так, технологічні параметри фрезерування композиційних матеріалів на основі волокнистих наповнювачів обумовлені швидким зношуванням фрез, тому швидкості різання зазвичай не перевищують 700 м/хв. Допустима швидкість фрезерування термопластів не повинна перевищувати 900 м/хв.

Різання листів з полімерних матеріалів пов’язане із значними труднощами і передусім з проявом пружності полімерних матеріалів у процесі різання. При цьому відбувається швидке нагрівання інструмента й полімерного матеріалу. Різання тонких полімерних листів (завтовшки не більше 3 мм) здійснюють ножицями (механічними або ручними). У ряді випадків для запобігання утворення тріщин у зоні різання допускається попереднє нагрівання листових заготовок. Так, для різання тонких листів із шаруватих матеріалів (гетинаксу, склотекстоліту та ін.) рекомендується нагрівати їх до 130 °С. Листи з термопластів нагрівати перед різанням недоцільно.

Досить складним процесом є також *нарізання різьб* на деталях із пластмас. Так, внутрішні різьби при цьому виконують за допомогою мітчиків. Пружні деформації оброблюваного матеріалу, що виникають при цьому, іноді

призводять до заклинювання інструмента. Тому під час вибору режимів різання необхідно враховувати труднощі цього методу обробки. Швидкість різання передусім залежить від природи полімерного матеріалу та зносостійкості різального інструмента.

Свердління виробів із пластмас ускладнене через їхню низьку теплопровідність. Під час свердління теплота акумулюється в інструменті, тому оброблюваний матеріал може перегрітися й зазнати деструкції. Для запобігання цьому рекомендується періодично виводити свердло з отвору або застосовувати для охолодження стиснене повітря чи спеціальну рідину.

Шліфування й полірування виробів і заготовок із пластмас проводять з метою усунення шорсткості поверхні. Для цього рекомендується застосовувати високопористі карборундові круги. Для запобігання термодеструкції оброблюваних матеріалів під час шліфування обмежують зусилля притиску інструмента та тривалість оброблення, а полірування зазвичай здійснюють м'якими кругами.

Для механічного оброблення часто застосовують стандартне промислове метало- або деревообробне обладнання. Проте процеси оброблення пластмас мають свою специфіку, тому для їхньої механічного оброблення потребують створення спеціалізованих верстатів.

6.3. Металізація виробів з полімерів і пластмас

Для нанесення на вироби й напівфабрикати з полімерів і пластмас декоративних покриттів часто застосовують різні метали. Крім надання плівці естетичної привабливості, одночасно з цим змінюються деякі фізико-механічні властивості полімерних виробів (підвищується міцність, зносостійкість і теплостійкість), а також вирішується завдання з'єднання електропровідних і теплопровідних шарів. Для металізації використовують алюміній, нікель, хром, мідь, цинк, срібло, золото та інші метали (як приклад подібного виробу можна навести плівку-штору з алюмінованого ПЕТФ для наклеювання на оконне скло з метою захисту приміщення від прямих сонячних променів).

Нанесення металевих покриттів здійснюють різними методами, зокрема механічним закріпленням металевого шару, а також фізичними й хімічними способами металізації.

Під час механічного закріплення металеві листи й плівки фіксують на поверхні полімерних виробів за допомогою кріпильних засобів (наприклад, шурупів або заклепок). Широко розповсюджений метод обтягування виробу металевою плівкою (фольгою). Він зручний для дрібних деталей, але потребує порівняно великої витрати металу. Так звані фольговані діелектрики, виготовлені методом наклеювання металевої фольги на полімерні листи, широко застосовують в електротехніці. Спосіб гарячого тиснення дає змогу наносити на пластмасові вироби металеву фольгу або металізовану полімерну плівку. Цей

процес здійснюють на спеціальних пресах і використовують для маркування виробів, нанесення на них малюнків, а також декоративних елементів. До механічних методів належить також металізація пластмас розпиленням розплавленого металу струменем повітря або іншого газу. Основною частиною відповідних установок є газополуменеві або електродугові апарати. У деяких випадках використовують обладнання з нагріванням струмами високої частоти й низькотемпературною плазмою. Частинки розплавленого металу покривають поверхню полімерного матеріалу, проте міцність одержуваного при цьому металевого шару недостатньо висока.

Найбільшого поширення набули фізичні методи нанесення металевих покриттів, передусім термічне випаровування металів у вакуумі. Технологічний процес металізації складається з нанесення на пластмасу лакового підшару, власно вакуумної металізації та нанесення зовнішнього захисного лакового покриття. Металізацію проводять у спеціальній камері під глибоким вакуумом. Методом термічного випаровування металів у вакуумі наносять покриття на вироби із пластмас найрізноманітніших розмірів і форми. Тому використовують камери об'ємом від декількох літрів до декількох кубометрів. З метою рівномірного нанесення металевого шару камери споряджають пристроями для обертання оброблюваних пластмасових виробів. У покриттях найчастіше використовують алюміній із чистотою 99,60–99,99 %, а як випарник – спіраль із вольфрамового дроту. Переваги вакуумного методу металізації полягають у простоті технологічного процесу й можливості застосування різних металів і сплавів, а недоліки – у необхідності захисту металізованої поверхні за допомогою лакового покриття, а також у труднощах нанесення шарів завтовшки понад 1 мкм.

Схему нанесення металів на полімерні матеріали під глибоким вакуумом наведено на рис. 6.1.

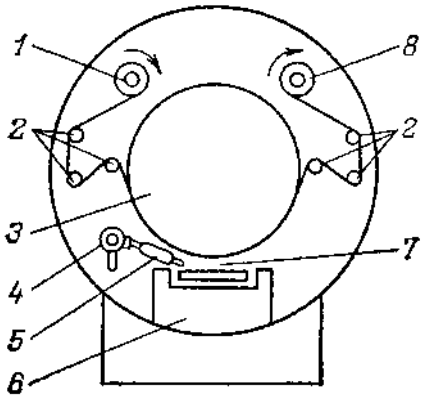


Рис. 6.1. Схема нанесення металевого покриття на полімерну плівку під глибоким вакуумом: *1* – вихідна полімерна плівка; *2* – напрямні та транспортувальні ролики; *3* – охолоджувальний барабан; *4* – котушка з металевим дротом; *5* – пристрій для подавання металевого дроту; *6* – випарник металу; *7* – вакуумmагістраль; *8* – рулон готової металізованої полімерної плівки

Над випарником металу за допомогою транспортувальних пристроїв рухається полімерна плівка. Розплавлений метал у нагрівальному обладнанні під глибоким вакуумом випаровується й потрапляє на охолоджувану поверхню плівки. Товщину металевого шару регулюють, змінюючи температуру нагрівального обладнання та швидкість руху плівки.

Катодне напилювання металів здійснюють за менш глибокого вакууму. Цей метод заснований на розпиленні металу, з якого виготовлено катод. Зазначений катод руйнується під впливом потоку позитивних іонів розрідженого повітря й забезпечує досить міцне з'єднання металу з полімерним матеріалом. Проте не всі метали можуть бути використані для виготовлення катодів, тому катодне напилювання не знайшло широкого застосування.

Електро- і теплопровідні покриття одержують нанесенням на поверхню виробів композиційних матеріалів на основі клеїв або лаків, наповнених частинками легких металів (наприклад, алюмінію, міді), срібла й золота.

Промислового значення набули також і хімічні методи металізації. Так, використовується електролізний спосіб осадження металів на поверхню виробів з полімерних матеріалів. При цьому електрохімічне осадження металів можливо тільки за умови попереднього нанесення на поверхню пластмас електропровідного шару, методи нанесення якого можуть бути різними. Найбільш зручно при цьому хімічне осадження металів. У цьому випадку процеси електрохімічного й хімічного осадження здійснюють в одному виробничому потоці.

Існують також і інші варіанти реалізації хімічного методу металізації пластмас. Вони пов'язані здебільшого з можливістю введення в поверхневий шар полімерів активних функційних груп для проведення обміну іонів водню на іони металу.

6.4. Декоративне оброблення виробів з полімерів і пластмас

Одним із напрямків поліпшення зовнішнього вигляду пластмасових виробів є нанесенням на їхню поверхню фарбових (зазвичай кольорових) покриттів. Серед способів здійснення цього процесу можна назвати такі: фарбування поверхні, друкування, тиснення, аплікація й декалькоманія.

За допомогою цих способів можливе відтворення на поверхнях багатоколірних малюнків, що переводить вироби із пластмас у розряд декоративних, а іноді й художніх виробів. Крім того, лакофарбові покриття захищають поверхню виробів від шкідливого впливу навколишнього середовища та пошкоджень.

Основною проблемою, що виникає під час проведення зазначених процесів, є створення умов, що забезпечують міцне адгезійне з'єднання фарбового покриття з поверхнею пластмасових виробів. У цьому полягають основні відмінності зазначених процесів від процесів декоративної обробки інших ма-

теріалів. Крім способу нанесення на міцність такого покриття впливають склад і властивості лакофарбового матеріалу і властивості поверхні виробу.

У разі нанесення лакофарбового покриття найкращі умови формування його адгезійного з'єднання з поверхнею виникають у результаті проникнення розчинників і барвників, що входять до складу лакофарбової композиції, у поверхневий шар полімеру, який набухає в розчиннику. Зафіксоване покриття повинне мати достатню міцність та еластичність, тому що це забезпечує збереження адгезійного з'єднання в процесі сушіння або отвердження лакофарбової композиції, що супроводжуються усадочними явищами.

Проте для деяких полімерних матеріалів, особливо поліолефінів, внаслідок їхньої хімічної інертності важко підібрати розчинник, що задовольняє зазначені умови. Це передбачає потребу в попередній підготовці полімерної поверхні, що поліпшує адгезійну взаємодію в системі, – так звану активацію поверхні. Активація поверхні пластмасових виробів є обов'язковою стадією технологічного процесу нанесення покриттів. Для цього безпосередньо перед фарбуванням поверхню виробу обробляють фізичними або хімічними методами. До перших належать коронний розряд, газове полум'я, тлійний розряд, іонізуючі випромінювання; а до других – хімічне травлення й хімічна модифікація поверхні. У результаті обробки спостерігаються окиснення поверхні, поверхневе зшивання полімеру, утворення мікрорельєфу. У результаті оброблення електричними розрядами додатково утворюються достатньо стабільні поверхневі електретні заряди. Найбільше для активації поверхні плівкових і листових матеріалів використовують обробку коронним розрядом, об'ємні вироби більш складної форми зазвичай піддають полуменевому обробленню.

Нанесення малюнка на поверхню пластмасових виробів. Цей метод полягає в нанесенні лакофарбового покриття на поверхню виробу зануренням, розпиленням, валиком або розфарбовуванням кистю. Останній спосіб, незважаючи на неможливість механізації, розповсюджений досить широко. Однак основними методами нанесення на пластмасові вироби багатоколірних покриттів є поліграфічні методи.

Нанесення друку – це процес, заснований на почерговому перенесенні елементів різного кольору фарбового зображення (відбитка) на поверхню виробу з носіїв фарби (друкованих форм).

За видами цих носіїв (рис. 6.2) способи друку поділяють на трафаретний, глибокий, плоский і високий друк.

Спосіб трафаретного друку полягає в продавлюванні фарби за допомогою ракеля на поверхню матеріалу, що запечатується, крізь трафарет, який представляє собою сітку, частина гнізд якої закупорена й не пропускає фарбу (елементи пробілів; рис. 6.2,*а*). Фарба, що вільно надходить крізь відкриті гнізда, утворює друкований відбиток. Цей метод вирізняється простотою й можливістю нанесення товстих (до 17 мкм) шарів фарб, але продуктивність його

порівняно з іншими методами друкування невелика. Він може бути автоматизований і використовується передусім для фарбування об'ємних (видувних і литтєвих) виробів.

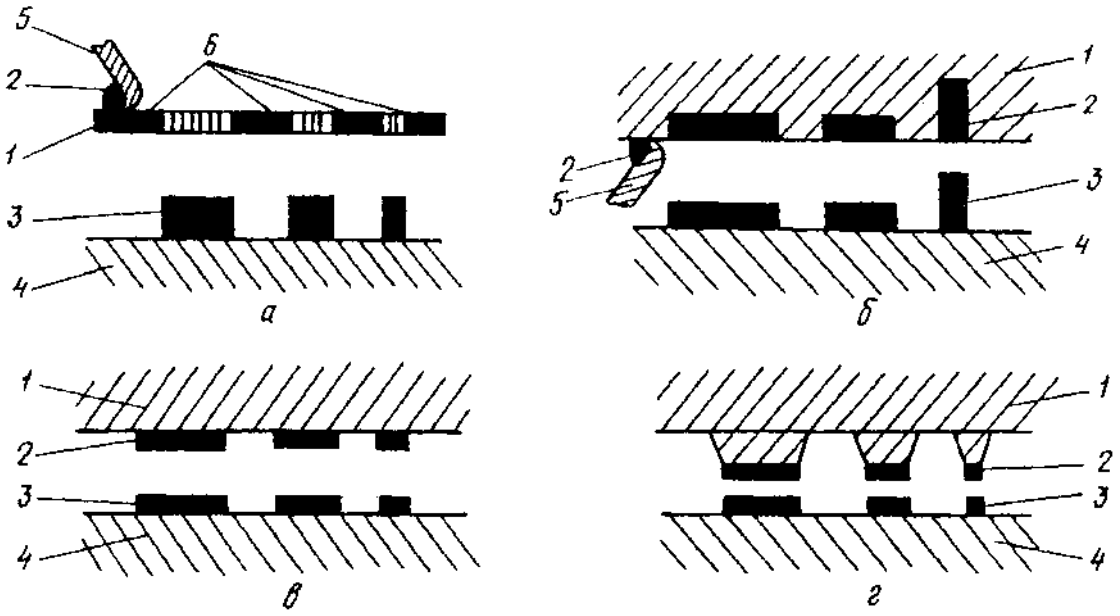


Рис. 6.2. Схема трафаретного (*а*), глибокого (*б*), плоского (*в*) і високого (*г*) друку:
1 – друкована форма; *2* – фарба; *3* – відбиток; *4* – підкладка; 5 – ракля;
6 – закупорені елементи трафарету

За способу глибокого друку друкувальними елементами є заглибини на поверхні форми (рис. 6.2,*б*), які можуть мати різну глибину, забезпечуючи відповідну кольоро- і світлощільність відтвореного зображення. Принцип нанесення глибокому друку полягає в змочуванні друкованої форми фарбою з наступним видаленням її надлишку ракелем (шкребком) і перенесенням залишків фарби в заглибинах на поверхню, що фарбується.

За офсетного способу друку (рис. 6.2,*в*) пробільні й друковані елементи форми перебувають майже в одній площині. Пробільні елементи добре змочуються водою, а друковані – мають водовідштовхувальну здатність (олеофільні). Принцип офсетного друку заснований на змочуванні друкованої форми зволожуючим розчином і нанесенні фарби, яка вибірково затримується на друкованих елементах. Відбиток переноситься на еластичний (офсетний) елемент, а з нього – на поверхню виробу. Цей спосіб дає змогу одержувати м'які плавні переходи тонів на найрізноманітніших матеріалах (у тому числі на шорсткуватих поверхнях) за високої швидкості друкування.

За високого типографського друку (рис. 6.2,*г*) друкувальними елементами є виступні частини жорсткої (металевої) форми. Цей спосіб забезпечує чистий і чіткий відбиток, однак потребує використання високов'язких фарб, що довго сохнуть. Тому в чистому виді для друкування на пластмасових виробах він використовується рідко.

Широкого поширення під час друкування на рулонних плівкових матеріалах набув різновид цього способу – *флексографічний друк* (рис. 6.3), заснований на застосуванні еластичних друкованих форм і фарб, що швидко висихають. Цей відносно простий спосіб є найбільш продуктивним та економічним. За цього способу трохи гірша передача тонів, тому він використовується здебільшого для відтворення штрихових оригіналів.

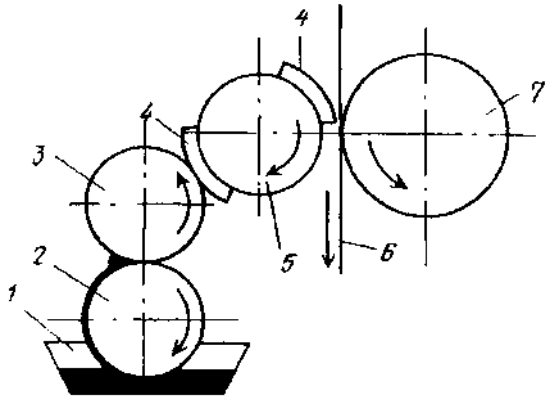


Рис. 6.3. Принципова схема флексографічної друкувальної системи:
1 – фарбувальна ванна; *2* – дукторний валок; *3* – накатний (передатний) валок;
4 – друковані форми; *5* – формний циліндр; *6* – полотно, на яке наноситься друк;
7 – вибійний (друкарський) циліндр

Натепер флексографічний друк на рулонних плівкових матеріалах здійснюється на ротаційних друкарських машинах. Основними вузлами цих машин є розмотувальний пристрій, друкарські апарати, сушильне й намотувальне обладнання.

Розмотувальний пристрій забезпечує рівномірне розмотування полотна з рулону й подачу його в машину з потрібним натягом.

Друкарський апарат забезпечує перенесення фарби із друкованої форми на полотно. При цьому друкована фарба з ванни *1* захоплюється обертовим дукторним валком *2* і передається жорсткому накатному валку *3*, який, стикаючись із обертовим формним циліндром *5*, наносить її на поверхню друкованих форм *4*. Фарба сприймається друкованими елементами, які залишають відбиток на поверхні полотна *6*, притисненого з тильної поверхні друкарським циліндром *7*. Кількість фарби, що переходить із дукторного валка на накатний, регулюється ступенем їх взаємного притиснення. Для більш тонкого регулювання товщини фарбового шару на накатному валку використовують ракельний ніж, що знімає її надлишки. Швидкість обертання накатного валка для запобігання заливання друкованої форми фарбою встановлюють вище швидкості обертання дукторного валка.

У разі слабкого притиску в друкованій парі зображення не продруковується повністю. За надмірного притиску мають місце затікання (ореол) фарби по контуру елементів відбитка й барвисті смуги.

Велике значення для забезпечення якісного друку має правильний вибір в'язкості фарби, адже за високої в'язкості виходить нечітке зображення.

Для забезпечення багатобарвного друку використовують агрегати з декількома (по кількості кольорів) друкованими апаратами.

Сушильне обладнання забезпечує видалення розчинника з фарбового відбитка. Зазвичай продуктивність друкарської машини визначається пропускною здатністю сушильної установки. Труднощі цього процесу пов'язані з тим, що поверхні полімерних матеріалів не всмоктують фарби, що робить необхідним інтенсивне штучне сушіння, а підвищення температури сушіння обмежується низькою теплостійкістю полімерної основи. Крім інфрачервоного опромінення для сушіння запечатаного полотна застосовують також гаряче повітря. Недостатнє сушіння призводить до переходу фарби із запечатаної поверхні на незапечатану при накладенні відбитків у рулоні.

Намотувальний пристрій за конструкцією аналогічний розмотувальному. При цьому натяг полотна не повинен залежати від відстані шару від центру рулону, тому часто використовують намотувальний пристрій з периферійним намотуванням.

Тиснення – це спосіб нанесення фарбового зображення на поверхню виробу перенесенням відбитка з металізованого або пігментованого шару спеціальної плівки (перекладної фольги) під тиском гарячого штампа. Часте тиснення називають сухим способом друку. За цього способу значно спрощується процес нанесення зображення й конструкція обладнання. Процес тиснення не пов'язаний з виділенням значної кількості вибухонебезпечних і токсичних розчинників. Виключення стадії сушіння підвищує його продуктивність. Відбиток з фольги вирізняється високою чіткістю та стійкістю до стирання.

Цей спосіб має переваги під час маркування й декоративно-художнього оформлення однотипних виробів.

Перекладна фольга для гарячого тиснення представляє собою ПЕТФ-плівку завтовшки до 5 мкм, на одну зі сторін якої послідовно нанесені восковий, пігментований (або металізований) і ґрунтувальний шари. Для надання металізованому шару різних колірних відтінків на нього наносять лакові шари. Фольгу випускають у вигляді рулонів, що дає змогу автоматизувати процес тиснення на пневматичних і електромеханічних пресах.

Процес тиснення здійснюється майже миттєво, у результаті виборчого тиску робочої поверхні штампа на поверхню виробу через фольгу. У місцях контакту металізований (або пігментований) шар відділяється від основи фольги й з'єднується з поверхнею виробу, яка в цих місцях трохи оплавляється. Пігментовані шари різняться за природою полімеру, використовуваного як субстрат. Відповідно випускають перекладні фольги для ПС, ПММА, ПВХ та інших полімерів.

Аплікація – спосіб декорування виробів за допомогою накладних елементів.

Як елементи аплікації пластмасових виробів використовують різнобарвні набивні тканини, папери й полімерні плівки, які наносяться на сформовані вироби й закріплюються на його поверхні зварюванням або приклеюванням.

У разі накладної аплікації зазвичай використовують аплікаційний матеріал у рулонах з липким шаром на нелицьовій поверхні полотна.

У разі заформованої аплікації елементи аплікації закладають у форму й закріплюють на виробі в процесі формування (пресування, лиття під тиском). Це один зі способів художнього декорування виробів з реактопластів.

Найбільшого поширення цей спосіб набув під час пресування шаруватих пластиків.

Декалькоманія – спосіб декоративного оброблення виробу, що полягає в попередньому нанесенні друкованого зображення на підкладку (деколь), з якої воно переводиться на оброблювану поверхню. Цей спосіб використовують тоді, коли через складну форму виробу на нього не можна нанести друковане зображення звичайними способами друку. Деколь представляє собою фольгу, що складається з підкладки (клеєний папір, полімерна плівка, целофан, металева фольга та інші матеріали) і перекладного зображення. Деколі випускають переважно на окремих форматних аркушах. Крім зазначених шарів, на деколь може бути нанесений клейовий шар для фіксації зображення на поверхні декорованого виробу.

ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

Запитання для самоконтролю до глави 1

1. Проаналізуйте основні відомості про полімери.
2. Проаналізуйте основні відомості про синтез полімерів.
3. Надайте відомості про поліолефіни.
4. Надайте відомості про полістирол і його співполімери.
5. Надайте відомості про полівінілхлорид і його співполімери.
6. Надайте відомості про полівінілацетатні пластмаси.
7. Надайте відомості про поліметилметакрилат.
8. Надайте відомості про поліаміди.
9. Надайте відомості про поліетилентерефталат.
10. Надайте відомості про фторполімери.
11. Надайте відомості про полікарбонат.
12. Надайте відомості про пентапласт.
13. Надайте відомості про поліуретани.
14. Надайте відомості про кремнієорганічні полімери.
15. Надайте відомості про поліоксиметилен (поліформальдегід).
16. Надайте відомості про феноло-альдегідні полімери.
17. Надайте відомості про епоксидні полімери.
18. Проаналізуйте основні відомості про пластмаси.
19. Надайте відомості про наповнювачі та композиційні матеріали з використанням полімерів.
20. Проаналізуйте основні типи дисперсних, армованих і дисперсно-армованих структур композиційних матеріалів.

Запитання для самоконтролю до глави 2

1. Проаналізуйте основні завдання перероблення термопластів.
2. Проаналізуйте основні властивості термопластів.
3. Проаналізуйте технологічні властивості термопластів.
4. Проаналізуйте показники, що визначають технічне призначення виробів.
5. Надайте загальні відомості про реологію.
6. Обґрунтуйте механічні моделі деформації полімерів.
7. Надайте відомості про ньютонівські й неньютонівські рідини.
8. Проаналізуйте тензор напружень.
9. Проаналізуйте тензор швидкостей деформації.
10. Проаналізуйте в’язкісні й теплофізичні властивості розплавів полімерів.
11. Проаналізуйте основні параметри в’язкої течії.
12. Надайте відомості про криві течії.
13. Проаналізуйте технологічні показники в’язкості розплавів полімерів. Показник текучості розплаву.
14. Обґрунтуйте залежність між показником текучості розплаву та в’язкістю розплаву.
15. Надайте відомості про визначення та апроксимацію реологічних і теплофізичних властивостей.
16. Надайте відомості про теплофізичні й реологічні властивості композиційних матеріалів.
17. Проаналізуйте високоеластичні властивості полімерів.

18. Проаналізуйте релаксаційні властивості полімерів.
19. Обґрунтуйте прояв високоеластичних властивостей розплаву полімеру на ділянках входу й виходу формувальних елементів.
20. Надайте відомості про термостабільність полімерів.
21. Обґрунтуйте особливості перероблення промислових полімерів.

Запитання для самоконтролю до глави 3

1. Надайте загальні відомості стосовно класифікації методів перероблення полімерних матеріалів.
2. Проаналізуйте підготовчі методи перероблення пластмас.
3. Проаналізуйте формоутворювальні методи перероблення пластмас.
4. Проаналізуйте заключні методи перероблення пластмас.

Запитання для самоконтролю до глави 4

1. Проаналізуйте приймання, зберігання і транспортування полімерних матеріалів.
2. Проаналізуйте сушіння полімерних матеріалів.
3. Надайте загальні відомості про утилізацію полімерних відходів.
4. Проаналізуйте зберігання відходів.
5. Проаналізуйте транспортування відходів.
6. Проаналізуйте дроблення і подрібнення відходів.
7. Проаналізуйте фракціонування подрібнених відходів.
8. Проаналізуйте сортування подрібнених відходів.
9. Проаналізуйте промивання подрібнених відходів.
10. Проаналізуйте зневоднення подрібнених відходів.
11. Проаналізуйте агломерування і гранулювання подрібнених відходів.
12. Надайте загальні відомості про процес змішування полімерів і матеріалів з їх застосуванням.
13. Проаналізуйте конструкція і принцип дії змішувача закритого типу періодичної дії з овальними роторами.
14. Надайте загальні відомості про процес фарбування полімерів і матеріалів з їх застосуванням.
15. Проаналізуйте барвні речовини.
16. Проаналізуйте способи фарбування.

Запитання для самоконтролю до глави 5

1. Надайте загальні відомості про вальцювання і каландрування.
2. Обґрунтуйте процес вальцювання. Проаналізуйте конструктивні особливості вальців.
3. Обґрунтуйте процес каландрування. Проаналізуйте конструктивні особливості каландрів.
4. Проаналізуйте особливості будови технологічних ліній для перероблення полімерних матеріалів і гумових сумішей вальцьово-каландровим методом.
5. Надайте загальні відомості про екструзію.
6. Надайте загальні відомості про одночерв’ячні екструдери.
7. Проаналізуйте загальну будову та принцип дії одночерв’ячного екструдера.
8. Проаналізуйте загальну будову та принцип дії комбінованих і каскадних екструдерів.
9. Наведіть класифікацію виробів, одержуваних методом екструзії.
10. Проаналізуйте технологію рукавних плівок методом екструзії з роздуванням полімерного рукава.

11. Проаналізуйте технологію плоских плівок методом екструзії з охолодженням на валках.
12. Проаналізуйте технологію плоских плівок методом екструзій з охолодженням у водяній ванні.
13. Проаналізуйте технологію орієнтованих плівок.
14. Проаналізуйте технологію виробництва комбінованих плівкових матеріалів.
15. Проаналізуйте технологію багатошарових полімерних плівок методом співекструзії.
16. Проаналізуйте технологію виробництва полімерних листів.
17. Проаналізуйте технологію виробництва гладких полімерних труб і погонних виробів.
18. Проаналізуйте технологію виробництва гладких полімерних сіток.
19. Проаналізуйте технологію нанесення полімерного покриття на осердя.
20. Проаналізуйте технологію виробництва об'ємних виробів екструзією з роздуванням.
21. Проаналізуйте технологію екструзійного 3-D друку.
22. Надайте загальні відомості про теплове оброблення виробів, виготовлених безперервним формуванням.
23. Проаналізуйте термостабілізацію виробів, одержаних каландруванням.
24. Проаналізуйте охолодження виробів, одержаних каландруванням.
25. Надайте загальні відомості про лиття під тиском.
26. Проаналізуйте особливості процесу лиття під тиском.
27. Надайте загальні відомості про пресування.
28. Проаналізуйте вимоги до матеріалів для пресування.
29. Проаналізуйте особливості процесу пресування.
30. Проаналізуйте вплив параметрів процесу пресування на якість виробів.
31. Надайте загальні відомості про ротаційне формування.
32. Проаналізуйте особливості процесу ротаційного формування.
33. Надайте загальні відомості про формування виробів з листових і плівкових термопластів.
34. Проаналізуйте особливості циклу термоформування.
35. Надайте загальні відомості про формування полімерних плівок поливанням з розчину.
36. Проаналізуйте особливості процесу формування полімерних плівок поливанням з розчину.
37. Проаналізуйте виготовлення гумових виробів умочанням.
38. Проаналізуйте технологію газонаповнених пластичних мас.
39. Проаналізуйте технологію виробів зі склопластиків.

Запитання для самоконтролю до глави 6

1. Надайте загальні відомості про складання виробів з полімерів і пластмас.
2. Проаналізуйте процес зварювання.
3. Проаналізуйте процес склеювання.
4. Проаналізуйте механічне оброблення заготовок і виробів з полімерів і пластмас.
5. Проаналізуйте металізацію виробів з полімерів і пластмас.
6. Проаналізуйте декоративне оброблення виробів з полімерів і пластмас.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. *Вознюк В. Т., Мікульонок І. О.* Інтенсифікація процесу виготовлення екструдованих полімерних труб : монографія. Київ : НТУУ «КПІ», 2012. 142 с.
2. *Зворикін К. О., Зворикін Л. О.* Зварювання пластмас : навч. посіб. Київ : Вид-во «КММ», 2013. 184 с
3. *Калинчев Э. Л., Саковцева М. Б.* Свойства и переработка термопластов : справ. пособие. Ленинград : Химия, 1983. 288 с.
4. *Лукач Ю. Е., Рябинин Д. Д., Метлов Б. Н.* Валковые машины для переработки пластмасс и резиновых смесей. Москва : Машиностроение, 1967. 296 с.
5. *Лукач Ю. Е., Петухов А. Д., Сенатос В. А.* Оборудование для производства полимерных плёнок. Москва : Машиностроение, 1981. 224 с.
6. *Лукашова В. В., Мікульонок І. О., Радченко Л. Б.* Екструзія пінополімерів : монографія. Київ : НТУУ «КПІ», 2011. 175 с.
7. *Мікульонок І. О.* Моделювання обладнання технологічних ліній для перероблення пластмас і гумових сумішей на базі валкових машин : монографія. Київ : НТУУ «КПІ», 2013. 243 с.
8. *Мікульонок І. О.* Обладнання і процеси перероблення термопластичних матеріалів з використанням вторинної сировини : монографія. Київ : ІВЦ „Видавництво «Політехніка»”, 2009. 265 с.
9. *Мікульонок І. О.* Технологічні основи перероблення полімерів, пластмас і гумових сумішей : навч. посіб. Київ : НТУУ «КПІ», 2015. 312 с.
10. *Мікульонок І. О.* Технологічні основи перероблення полімерних матеріалів : навч. посіб. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка»», 2017. 324 с.
11. *Мікульонок І. О.,Гавва О. М., Кривопляс-Володіна Л. О.* Інноваційне обладнання для приготування та перероблення полімерних матеріалів і гумових сумішей : монографія. Київ : НУХТ, 2022. 139 с. URL: https://ela.kpi.ua/handle/123456789/57427
12. *Микулёнок И. О., Петухов А. Д.* Производство полимерных сеток : монография. Київ : НТУУ «КПИ», 2016. 72 с.
13. *Мікульонок І. О., Радченко Л. Б.* Моделювання дискових екструдерів для перероблення полімерних матеріалів : монографія. Київ : НТУУ «КПІ», 2015. 104 с.
14. *Мікульонок І. О., Радченко Л. Б.* Переробка вторинної сировини екструзією: монографія. Київ : ІВЦ «Видавництво „Політехніка”», 2006. 184 с.
15. *Мікульонок І. О., Радченко Л. Б.* Полімерні композитні матеріали й вироби з них. Одержання, перероблення та властивості : термінол. слов. Київ : ІВЦ «Видавництво „Політехніка”», 2005. 179 с.

16. *Мікульонок І. О.*, *Сокольський О. Л.* Полімерні матеріали і вироби з них (одержання, перероблення, властивості) : термінол. слов. Київ : НТУУ «КПІ», 2015. 208 с.

17. *Основи* проектування одночерв'ячних екструдерів : навч. посіб. / І. О. Мікульонок, О. Л. Сокольський, В. І. Сівецький, Л. Б. Радченко. Київ : НТУУ «КПІ», 2015. 200 с.

18. *Пивень А. Н., Гречаная Н. А., Чернобыльский И. И.* Теплофизические свойства полимерных материалов : справочник. Киев : Выща шк., 1976. 180 с.

19. *Радченко Л. Б.* Переробка термопластів методом екструзії : монографія. Київ : ІЗМН, 1999. 220 с.

20. *Рябинин Д. Д., Лукач Ю. Е.* Смесительные машины для пластмасс и резиновых смесей. Москва: Машиностроение, 1972. 272 с.

21. *Рябинин Д. Д., Лукач Ю. Е.* Червячные машины для переработки пластических масс и резиновых смесей. Москва : Машиностроение, 1965. 363 с.

22. *Теплофизические* и реологические характеристики и коэффициенты трения наполненных термопластов : справочник / В. А. Пахаренко, В. Г. Зверлин, В. П. Привалко и др. Київ : Наук. думка, 1983. 290 с.

23. *Теплофизические* и реологические характеристики полимеров : справочник / А. И. Иванченко, В. А. Пахаренко, В. П. Привалко и др. Київ : Наук. думка, 1977. 244 с.

24. *Технические* свойства полимерных материалов : учеб.-справ. пособие / В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов, А. Д. Паниматченко, Ю. В. Крыжановский. изд. 2-е, испр. и доп. Санкт-Петербург : Профессия, 2005. 248 с.

25. *Rauwendaal C.* Polymer extrusion. 5th ed. Munich : Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2014. 950 p. URL: https://doi.org/10.3139/9781569905395

26. *Schenkel G.* Plastics Extrusion Technology and Theory. The design and operation of screw extruders for plastics. London : Lliffe Books Ltd., 1966. 477 p.

27. *Tadmor Z., Gogos C. G.* Principles of polymer processing. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. 961 p. URL: http://www3.fi.mdp.edu.ar/procesamiento1/material/Tadmor-Gogos.pdf

28. *Vlachopoulos J., Polychronopoulos N. D.* Understanding Rheology and Technology of Polymer Extrusion. Dundas (ON, Canada) : Polydynamics Inc, 2019. 337 p. URL: http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/Rheo_Tech_Book_Part_A.pdf

ЗМІСТ

ВСТУП ... 3
1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ПОЛІМЕРИ І МАТЕРІАЛИ З ЇХ ЗАСТОСУВАННЯМ ... 4
1.1. Основні відомості про полімери ... 4
1.2. Основні відомості про синтез полімерів ... 12
1.3. Основні види полімерів і каучуків та галузі їх застосування ... 13
1.3.1. Поліолефіни ... 13
1.3.2. Полістирол і його співполімери ... 16
1.3.3. Полівінілхлорид і його співполімери ... 16
1.3.4. Полівінілацетатні полімери ... 19
1.3.5. Поліметилметакрилат ... 20
1.3.6. Поліаміди ... 20
1.3.7. Поліетилентерефталат ... 21
1.3.8. Фторполімери ... 22
1.3.9. Полікарбонат ... 22
1.3.10. Пентапласт ... 23
1.3.11. Поліуретани ... 24
1.3.12. Кремнієорганічні полімери ... 25
1.3.13. Поліоксиметилен (поліформальдегід) ... 26
1.3.14. Феноло-альдегідні полімери ... 26
1.3.15. Епоксидні полімери ... 28
1.3.16. Каучуки й матеріали на їхній основі ... 29
1.4. Основні відомості про пластмаси й полімерні композиційні матеріали ... 32
1.4.1. Загальні відомості про пластмаси ... 32
1.4.2. Загальні відомості про полімерні композиційні матеріали ... 33
1.4.2. Наповнювачіі полімерних композиційних матеріалів ... 36
2. ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ... 46
2.1. Основні завдання перероблення термопластів ... 46
2.2. Властивості термопластичних полімерів і матеріалів з їх застосуванням ... 50
2.2.1. Основні властивості термопластів ... 50
2.2.2. Технологічні властивості ... 50
2.2.3. Експлуатаційні властивості ... 52
2.3. Реологія. Види деформації полімерів ... 54
2.3.1. Загальні відомості про реологію ... 54
2.3.2. Ньютонівські й неньютонівські рідини ... 56
2.4. В’язкісні й теплофізичні властивості розплавів полімерів ... 60
2.4.1. Основні параметри в’язкої течії ... 60
2.4.2. Криві течії ... 60
2.4.3. Технологічні показники в’язкості розплавів полімерів. Показник текучості розплаву ... 63
2.4.4. Залежність між показником текучості розплаву і в’язкістю розплаву ... 64
2.4.5. Визначення та апроксимація реологічних і теплофізичних властивостей ... 66
2.5. Високоелатичність розплавів полімерів у процесах перероблення ... 73
2.5.1. Загальні відомості ... 73
2.5.2. Високоеластичні властивості ... 74
2.5.3. Релаксаційні властивості ... 77
2.5.4. Прояв високоеластичних властивостей розплаву полімеру на ділянках входу й виходу формувальних елементів ... 78
2.6. Теплові процеси в переробці полімерів ... 85
2.6.1. Термостабільність полімерів. Деструкція та її види ... 85

2.6.2. Особливості перероблення промислових полімерів 88
2.7. Стандартні методи випробувань полімерних матеріалів 97
3. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ 98
3.1. Загальні відомості 98
3.2. Підготовчі методи перероблення пластмас 100
3.3. Формоутворювальні методи перероблення пластмас 102
3.4. Заключні методи перероблення пластмас 107
4. ПІДГОТОВЧІ ПРОЦЕСИ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ 108
4.1. Приймання, зберігання, транспортування, дозування і живлення полімерних матеріалів 108
4.2. Сушіння полімерних матеріалів 113
4.3. Підготовка відходів полімерів до перероблення 114
4.3.1. Загальні відомості про утилізацію полімерних відходів 114
4.3.2. Зберігання відходів 116
4.3.3. Транспортування відходів 117
4.3.4. Дроблення і подрібнення відходів 118
4.3.5. Фракціонування подрібнених відходів 124
4.3.6. Сортування подрібнених відходів 125
4.3.7. Промивання подрібнених відходів 129
4.3.8. Зневоднення подрібнених відходів 130
4.3.9. Агломерування і гранулювання подрібнених відходів 130
4.4. Змішування полімерів і матеріалів з їх застосуванням 131
4.4.1. Загальні відомості про процес змішування 131
4.4.2. Конструкція і принцип дії змішувача закритого типу періодичної дії з овальними роторами 137
4.5. Фарбування полімерів і матеріалів з їх застосуванням 143
4.5.1. Загальні відомості про процес фарбування 143
4.5.2. Барвні речовини 144
4.5.3. Способи фарбування 146
5. ФОРМОУТВОРЮВАЛЬНІ ПРОЦЕСИ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ 149
5.1. Вальцювання і каландрування 151
5.1.1. Загальні відомості 147
5.1.2. Вальцювання. Конструктивні особливості вальців 150
5.1.3. Каландрування. Конструктивні особливості каландрів 156
5.1.4. Особливості будови технологічних ліній для перероблення полімерних матеріалів і гумових сумішей вальцьово-каландровим методом 159
5.2. Екструзія 164
5.2.1. Загальні відомості 164
5.2.2. Загальні відомості про одночерв’ячні екструдери 165
5.2.3. Загальна будова та принцип дії одночерв’ячного екструдера 168
5.2.4. Загальна будова та принцип дії комбінованих і каскадних екструдерів 172
5.2.5. Класифікація виробів, одержуваних методом екструзії 174
5.2.6. Технологія рукавних плівок методом екструзії з роздуванням полімерного рукава 177
5.2.7. Технологія плоских плівок методом екструзії з охолодженням на валках 182
5.2.8. Технологія плоских плівок методом екструзій з охолодженням у водяній ванні 183
5.2.9. Технологія орієнтованих плівок 184
5.2.10. Технологія виробництва комбінованих плівкових матеріалів 187
5.2.11. Технологія виробництва багатошарових полімерних плівок методом співекструзії 190

5.2.12. Технологія виробництва полімерних листів 190
5.2.13. Технологія гладких полімерних труб і погонних виробів 191
5.2.14. Технологія полімерних сіток 197
5.2.15. Технологія нанесення полімерного покриття на осердя 198
5.2.16. Технологія об'ємних виробів екструзією з роздуванням 200
5.2.17. Технологія екструзійного 3D-друку 205
5.3. Теплове оброблення виробів, виготовлених безперервним формуванням 206
5.3.1. Загальні відомості 206
5.3.2. Термостабілізація виробів, одержаних каландруванням 210
5.3.3. Охолодження виробів, одержаних каландруванням 213
5.4. Лиття під тиском 215
5.4.1. Загальні відомості 215
5.4.2. Особливості процесу лиття під тиском 218
5.5. Пресування 224
5.5.1. Загальні відомості 224
5.5.2. Вимоги до матеріалів для пресування 226
5.5.3. Особливості процесу пресування 228
5.5.4. Вплив параметрів процесу пресування на якість виробів 235
5.6. Ротаційне формування 237
5.6.1. Загальні відомості 237
5.6.2. Особливості процесу ротаційного формування 238
5.7. Формування виробів з листових і плівкових термопластів 240
5.7.1. Загальні відомості 240
5.7.2. Особливості циклу термоформування 243
5.8. Формування полімерних плівок поливанням з розчину 245
5.8.1. Загальні відомості 245
5.8.2. Особливості процесу формування полімерних плівок поливанням з розчину 247
5.9. Виготовлення гумових виробів умочанням 248
5.10. Технологія газонаповнених пластичних мас 251
5.10.1. Загальні відомості 251
5.10.2. Фізичні основи одержання газонаповнених полімерних матеріалів 252
5.10.3. Технологічні основи одержання газонаповнених полімерних матеріалів 255
5.11. Технологія виробів зі склопластиків 258
5.12. Технологія виробів з гумових сумішей 265
5.12.1. Загальні відомості 265
5.12.2. Особливості процесу вулканізації гумових сумішей 266
6. ЗАКЛЮЧНІ ПРОЦЕСИ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ 270
6.1. Складання виробів з полімерів і пластмас 270
6.1.1. Загальні відомості 270
6.1.2. Зварювання 270
6.1.3. Склеювання 274
6.2. Механічне оброблення заготовок і виробів з полімерів і пластмас 277
6.3. Металізація виробів з полімерів і пластмас 279
6.4. Декоративне оброблення виробів з полімерів і пластмас 281
Запитання для самоконтролю 287
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ 290

Електронне мережне навчальне видання

Мікульонок Ігор Олегович

Технологічні основи перероблення полімерних матеріалів

для здобувачів ступеня бакалавра
за освітніми програмами «Інжиніринг паковань та пакувального обладнання»
спеціальності 131 Прикладна механіка
та «Інжиніринг обладнання виробництва полімерних та будівельних матеріалів і виробів» спеціальності 133 Галузеве машинобудування

Комп’ютерна правка та верстка – *авторські*

Мікульонок Ігор Олегович

1986 року з відзнакою закінчив факультет хімічного машинобудування Київського ордена Леніна політехнічного інституту імені 50-річчя Великої Жовтневої соціалістичної революції за спеціальністю «Машини та апарати хімічних виробництв» та одержав кваліфікацію інженера-механіка.

1995 року здобув другу вищу освіту (патентознавець-маркетолог).

Натепер працює на посаді професора кафедри хімічного, полімерного та силікатного машинобудування Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Доктор технічних наук (2010), професор (2011), старший науковий співробітник (2015).

Заслужений винахідник України (2009), відмінник освіти (2015). Відзначений нагрудними знаками «Винахідник СРСР» (1990) і «Творець» (2009), «Знак пошани за заслуги перед хімічною галуззю України» (2014), медаллю Всесвітньої організації інтелектуальної власності «За винахідництво» (2016).

Автор і співавтор тисячі двохсот винаходів і корисних моделей, понад двадцяти монографій, а також близько сотні підручників, навчальних посібників і навчально-методичних матеріалів.