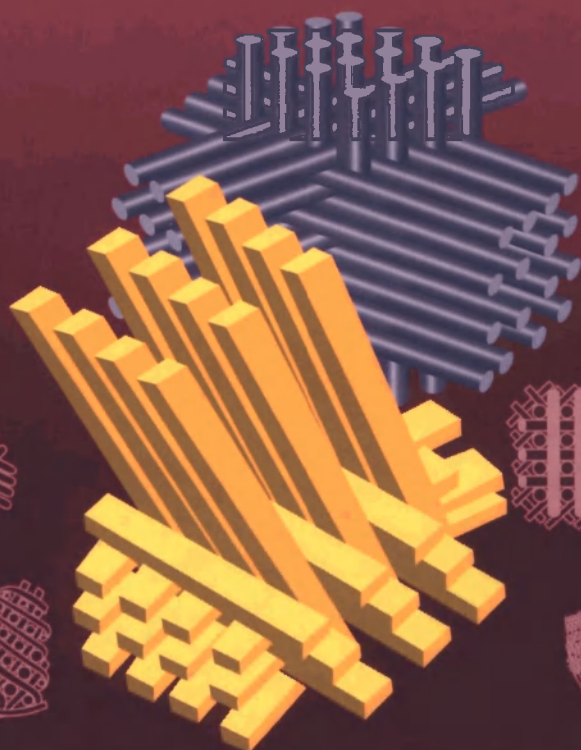


ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

СВОЙСТВА
СТРУКТУРА
ТЕХНОЛОГИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО

ПРОФЕССИЯ

УДК 66.022
ББК 35.719
П49

Авторы: Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С., Горбаткина Ю. А.,
Крыжановский В. К., Куперман А. М., Симонов-Емельянов И. Д., Халиуллин В. И.,
Бунаков В. А.

П49 Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. — СПб.: Профессия, 2008. — 560 с., ил.

ISBN 978-5-93913-130-8

В книге впервые с единых позиций рассмотрен комплекс проблем, связанный с разработкой композиционных полимерных материалов. Описаны основные виды связующих, приведены характеристики важнейших видов наполнителей и армирующих элементов. Обсуждены особенности физико-химических процессов при взаимодействии матриц и наполнителей различной природы.

В отдельных разделах рассмотрены технологии получения наполненных и армированных материалов, а также заготовок и полуфабрикатов из них. Приведены сведения об особенностях формования различных видов изделий из наполненных пластмасс и армированных пластиков.

Благодаря обширному справочному материалу книга представляет большой интерес как справочное пособие при разработке новых видов ПКМ, конструировании и расчете изделий из них, при выборе оптимальных материалов для решения конкретных задач технического характера.

Издание — первое пособие такого рода. В настоящее время книги такого содержания в отечественной и зарубежной литературе отсутствуют.

УДК 66.022
ББК 35.719

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 978-5-93913-130-8

© Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С.,
Горбаткина Ю. А., Крыжановский В. К.,
Куперман А. М., Симонов-Емельянов И. Д.,
Халиуллин В. И., Бунаков В. А., 2008

© Изд-во «Профессия», 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ	9
1.1. Определения и классификация полимерных композитов.....	11
1.2. Микромеханические аспекты взаимодействия компонентов ПКМ.....	14
1.3. Упругопрочностные свойства композитов	19
Литература	23
2. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (ПКМ)	24
2.1. КМ с высоким содержанием волокон	24
2.2. Гибридные и градиентные армированные пластики (ГАП) с регулируемыми механическими свойствами.	26
2.3. «Интеллектуальные» композиты	30
Литература	31
3. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ СВЯЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	32
3.1. Термореактивные связующие (олигомеры)	33
3.1.1. Фенолформальдегидные полимеры	33
3.1.2. Фурановые полимеры	36
3.1.3. Кремнийорганические полимеры (полиорганосилоксаны)	37
3.1.4. Ненасыщенные олигоэфиры	39
3.1.5. Эпоксидные олигомеры	42
3.1.6. Полиимиды	47
3.2. Термопластичные связующие (полимеры)	54
3.2.1. Полиолефины	54

3.2.3. Полистирольные пластики $-\text{[CH}_2-\text{CH(C}_6\text{H}_5\text{)]}_n-$	56
3.2.4. Полиметилметакрилат $[\text{CH}_2-\text{CH}_3(\text{COCH}_3)]_n$	57
3.2.5. Полиамиды	58
3.2.6. Полиформальдегид $(\text{CH}_2\text{O})_n$	59
3.2.7. Ароматические полиэферы	60
3.2.8. Полиимиды	62
3.2.9. Ароматические полиамиды	64
3.2.10. Полисульфон	65
3.2.11. Фторполимеры	66
3.2.12. Полифениленсульфид	67
3.2.13. Полиэфиркетоны	68
3.2.14. Полифениленоксид	68
3.3. Модифицированные матричные полимеры	69
Литература	72
4. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И АРМИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	73
4.1. Классификация наполнителей	73
4.1.1. Дисперсные наполнители	74
4.1.2. Волокнистые наполнители	83
4.1.3. Слоистые наполнители	91
4.1.4. Зернистые наполнители	94
4.2. Классификация армирующих элементов	98
4.2.1. Стекловолоконные армирующие элементы	104
4.2.2. Углевволоконные армирующие элементы	141
4.2.3. Органоволоконные армирующие элементы	147
4.2.4. Бороволоконные армирующие элементы	153
4.2.5. Базальтоволоконные армирующие элементы	155
4.2.6. Керамиковолоконные армирующие элементы	156
Литература	159
5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА МАТРИЦА-НАПОЛНИТЕЛЬ	160
5.1. Физико-химия формирования поверхности раздела	160
5.1.1. Смачивание и адгезия	160
5.1.2. Диффузия полимеров в волокна	164
5.1.3. Адгезионная прочность и остаточные напряжения	165

5.1.4.	Корреляционные диаграммы прочность композита– прочность сцепления компонентов.	172
5.2.	Композиты со стекловолокнистым наполнителем.	172
5.2.1.	Влияние природы и состава матрицы.	173
5.2.2.	Модифицирование поверхности наполнителя.	180
5.2.3.	Связь прочности стеклопластиков с прочностью границы раздела.	183
5.3.	Композиты с углеволокнистым наполнителем.	188
5.3.1.	Влияние природы и состава связующего.	188
5.3.2.	Влияние обработки поверхности волокон.	192
5.3.3.	Связь прочности углепластиков с прочностью границы раздела.	194
5.4.	Композиты на основе борных волокон.	195
5.4.1.	Влияние природы и состава матрицы.	195
5.4.2.	Влияние обработки поверхности волокон.	198
5.4.3.	Оценка критической длины волокна из данных адгезионных измерений.	201
5.4.4.	Связь прочности боропластиков с прочностью границы раздела.	202
5.5.	Композиты с органоволокнистым наполнителем.	204
5.1.2.	Влияние природы и состава матрицы.	204
5.5.2.	Особенности разрушения соединений жесткоцепное органическое волокно–связующее.	207
5.5.3.	Связь прочности органопластиков с прочностью границы раздела.	209
5.6.	Влияние модифицирования матричных полимеров на адгезионную прочность.	211
	Литература.	221
6.	ПРИНЦИПЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПКМ.	222
6.1.	Структура наполненных ПМ в зависимости от состава, размера и формы частиц наполнителя.	223
6.1.1.	Связующие и их роль в формировании свойств ПКМ. Физико-химические, реологические и технологические характеристики связующих.	227
6. 1. 2.	Наполнители и их роль в формировании свойств ПКМ.	235
6.2.	Разработка непрерывно армированных пластиков с заданными свойствами.	239
6.2.1.	Общие понятия и представления.	239
6.2.2.	Разработка конструкционных армированных пластиков.	250
6.2.2.1.	Определение состава конструкционных АП.	251
6.2.2.2.	Определение рациональной структуры армирования конструкционных АП.	281
6.2.3.	Разработка АП функционального назначения.	300

6.2.4. Технологическое обеспечение заданных свойств АП	308
Литература	313
7. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС	314
7.1. Стадия подготовки исходных компонентов наполнителей и полимерных связующих	316
7.1.1. Оценка основных характеристик дисперсных наполнителей	317
7.1.2. Подготовка полимерных связующих	323
7.2. Смешение — основной процесс получения дисперсно-наполненных пластических масс	325
7.2.1. Смешение и структурные параметры дисперсно-наполненных систем.	326
7.2.2. Критерии эффективности и оценка качества смешения	328
7.2.3. Смешение сыпучих материалов и аппаратное оформление процесса	331
7.2.4. Смешение низковязких жидкостей с твердыми дисперсными наполнителями и аппаратное оформление процесса	336
7.2.5. Смешение высоковязких полимеров и жидкостей с твердыми наполнителями	339
7.2.6. Непрерывное смешение высоковязких полимеров с наполнителями	342
7.3. Гранулирование пластмасс	346
7.4. Основные технологические схемы получения дисперсно-наполненных пластических масс	348
7.5. Полимеризационное и поликонденсационное наполнение полимеров ...	351
Литература	353
8. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУФАБРИКАТОВ. ...	354
8.1. Полуфабрикаты наполненных пластмасс	354
8.1.1. Получение премиксов	354
8.1.2. Получение препрегов	355
8.1.3. Получение волокнитов	358
8.2. Технология получения полуфабрикатов армированных пластиков.	362
8.2.1. Виды полуфабрикатов	362
8.2.2. Технологический процесс получения полуфабрикатов АП жидкофазным совмещением компонентов	363
Пропитка волокнистых наполнителей под давлением	374
8.2.3. Технология изготовления полуфабрикатов АП твердофазным совмещением компонентов.	378
Литература	388

9.	ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПКМ	389
9.1.	Формование изделий из наполненных пластмасс	389
9.1.1.	Прессование и литьевое прессование	390
9.1.1.1.	Основные параметры прессования и литьевого прессования.	398
9.1.1.2.	Основное оборудование и оснастка	401
9.1.1.3.	Технологические расчеты.	405
9.1.2.	Литье под давлением	407
9.1.2.1.	Основное оборудование	408
9.1.2.2.	Литьевые формы	415
9.1.2.3.	Основы технологии литья под давлением	419
9.1.2.4.	Технология производства.	421
9.1.3.	Экструзия и соэкструзия.	427
9.1.3.1.	Одношнековые экструдеры.	427
9.1.3.2.	Двухшнековые экструдеры	432
9.1.3.3.	Дисковые и поршневые экструдеры.	433
9.1.3.4.	Принципиальное устройство экструзионных головок.	434
9.1.3.5.	Теоретическая производительность одношнекового экструдера и экструзионного агрегата.	437
9.1.3.6.	Сведения о соэкструзионной технологии.	439
9.1.3.7.	Технология производства экструзионных изделий.	442
9.1.4.	Штамповка.	466
9.1.5.	Переработка фторопластов	468
9.1.5.1.	Основные разновидности фторопластов	468
9.1.5.2.	Переработка Ф-4 и Ф-4-НТД.	470
9.2.	Формирование заготовок из армированных пластиков	472
9.2.1.	Выкладка в форме	473
9.2.2.	Выкладка сухих пакетов	477
9.2.3.	Пултрузия и роллрузия.	479
9.2.4.	Напыление волокна и связующего	482
9.2.5.	Формирование геометрии и структуры плетением	483
9.2.6.	Намотка.	490
9.3.	Формование изделий из армированных пластиков	504
9.3.1.	Контактное формование	506
9.3.2.	Прессовое формование	510
9.3.3.	Пневмогидрокомпрессионное формование	513
9.3.4.	Термокомпрессионное формование.	517
9.3.5.	Магнитоимпульсное формование	517
9.3.6.	Пропитка заготовок	519
9.3.7.	Выбор метода формования из условий нагруженности деталей.	521

Литература	524
Литература	528
10. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ ИМИ	532
11. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	544
Ракетно-космические системы	544
Авиационные системы	547
Наземный транспорт	549
Судостроение	550
Электрорадиотехника	551
Строительство	552
Химическая промышленность	554
Военное дело и средства безопасности	555
Композиты для спорта и отдыха	556
Литература	557

1. ВВЕДЕНИЕ

Куперман А. М.

Материалы, которыми пользовался человек в своей деятельности, всегда играли важную, а часто и определяющую роль в прогрессе цивилизации. Они даже дали названия целым этапам развития человечества: каменный век, бронзовый век, железный век. Конечно, сейчас круг материалов, созданных и используемых в быту и технике, особенно военной, чрезвычайно широк. Однако с некоторой долей пристрастности современную эпоху можно назвать веком полимеров и композиционных материалов.

В настоящем пособии рассматриваются научные основы создания полимерных композитов. Идеологией разработки этих материалов является сочетание разнородных компонентов, что препятствует распространению трещин или предлагает им иной более длинный путь развития. Тем самым создается компромисс между прочностью и пластичностью материалов.

Непрерывной фазой в композите является полимерная матрица, которую наполняют частицами различной формы и дисперсности (субстратом). Между матрицей и наполнителем создается адгезионное взаимодействие, величина которого может регулироваться введением аппретов. Обычно наполнитель по сравнению с матрицей является более жестким и прочным материалом. Добавление дискретных частиц кубической или шарообразной формы приводит к увеличению модуля упругости композита и снижению его деформативности, что повышает формоустойчивость материала и изделий. Наибольший интерес представляет наполнитель в виде волокон, обладающих весьма высокими упругопрочностными характеристиками. Та или иная ориентация их в полимерной матрице придает материалу анизотропные свойства, которые можно варьировать в соответствии с распределением технологических и эксплуатационных напряжений. Таким образом, создание материала и изделия зачастую осуществляется в одном процессе.

9.3.8. Температурный режим формования	524
Литература	528
10. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ ИМИ	532
11. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	544
Ракетно-космические системы	544
Авиационные системы	547
Наземный транспорт	549
Судостроение	550
Электрорадиотехника	551
Строительство	552
Химическая промышленность	554
Военное дело и средства безопасности	555
Композиты для спорта и отдыха	556
Литература	557

1. ВВЕДЕНИЕ

Куперман А. М.

Материалы, которыми пользовался человек в своей деятельности, всегда играли важную, а часто и определяющую роль в прогрессе цивилизации. Они даже дали названия целым этапам развития человечества: каменный век, бронзовый век, железный век. Конечно, сейчас круг материалов, созданных и используемых в быту и технике, особенно военной, чрезвычайно широк. Однако с некоторой долей пристрастности современную эпоху можно назвать веком полимеров и композиционных материалов.

В настоящем пособии рассматриваются научные основы создания полимерных композитов. Идеологией разработки этих материалов является сочетание разнородных компонентов, что препятствует распространению трещин или предлагает им иной более длинный путь развития. Тем самым создается компромисс между прочностью и пластичностью материалов.

Непрерывной фазой в композите является полимерная матрица, которую наполняют частицами различной формы и дисперсности (субстратом). Между матрицей и наполнителем создается адгезионное взаимодействие, величина которого может регулироваться введением аппретов. Обычно наполнитель по сравнению с матрицей является более жестким и прочным материалом. Добавление дискретных частиц кубической или шарообразной формы приводит к увеличению модуля упругости композита и снижению его деформативности, что повышает формоустойчивость материала и изделий. Наибольший интерес представляет наполнитель в виде волокон, обладающих весьма высокими упругопрочностными характеристиками. Та или иная ориентация их в полимерной матрице придает материалу анизотропные свойства, которые можно варьировать в соответствии с распределением технологических и эксплуатационных напряжений. Таким образом, создание материала и изделия зачастую осуществляется в одном процессе.

Говоря об армированных пластиках, часто предлагается иной подход, впервые высказанный А. К. Буровым. Композит рассматривается как система ориентированных волокон, склеенных полимерной матрицей с целью обеспечить совместную деформацию волокон и реализовать их высокие упругопрочностные характеристики в объемном материале. При нагружении такой системы возникает несколько альтернативных механизмов разрушения, некоторые из которых — дробление волокон, отслоение матрицы, потеря устойчивости волокон в матрице — предполагают значительную диссипацию энергии и, соответственно, высокую прочность материала. Реализовать эти механизмы разрушения можно путем оптимизации упругопрочностных и деформативных свойств матрицы. Решающая роль полимерного связующего проявляется также в процессе изготовления композита, при пропитке волокнистого материала и при его отверждении или охлаждении (для термопласта). От вязкости связующего в значительной мере зависит объемное содержание волокон. Ударо-, трещино-, тепло- и хемостойкость матрицы также определяют эксплуатационные свойства композитов.

Научные основы создания полимерных композитов, вопросы их физикохимии, механики и технологии разрабатываются относительно недавно. Однако эти материалы в реальном воплощении имеют долгую и богатую историю. В живой природе они преобладают. В качестве примеров можно привести древесину, стебли растений, кости и мышцы животных.

История возникновения искусственных композиционных материалов восходит к истокам цивилизации, когда человек начал сознательно конструировать новые материалы. Первые упоминания о саманных кирпичах можно найти в Библии. В Египте и Месопотамии строили речные суда из тростника, пропитанного битумом (прототип современных лодок и тральщиков из стеклопластиков). Изготовление мумий в Египте можно считать первым примером использования метода ленточной намотки ткани, пропитанной смолой. В Древней Индии деревянные стволы пушек обматывали лианами и также пропитывали смолами, которые отверждались месяцами, однако дальность и точность стрельбы из такого орудия, легкость его транспортирования давали неоспоримое преимущество. Ярким примером эффективного применения композитов уже в средние века является использование в войсках Чингисхана (а позднее — в Европе) двухслойных конструкций лука, наружная и внутренняя части которого были изготовлены из различных пород древесины и затем склеены.

Настоящий бум в современном композиционном материаловедении возник в первой половине XX в., когда появилось промышленное производство высококачественных стекловолоконистых материалов и фенолоформальдегидных смол. Потом были созданы органические, углеродные, борные, карбидокремниевые и другие волокна с уникальными свойствами, а также широкий набор разнообразных полимерных связующих, разработаны промышленные методы изготовления полимерных композитов и изделий. Главное их достоинство заключается в сочетании высоких упругопрочностных характеристик с малым весом. Удельная прочность однонаправленных армированных пластиков σ/ρ достигает 200 км, а удельный модуль упругости E/ρ — 10 000 км, что в несколько раз выше по сравнению с традиционными металлами. Помимо этого, армированные пластики дают возможность создавать

самые разнообразные нетривиальные конструкции. Они успешно применяются в авиационно-космической технике, на транспорте, в строительстве, для спортивного инвентаря и др.

Следует отметить, что мировой выпуск полимерных композиционных материалов (ПКМ) — десятки и сотни тысяч тонн, что составляет не более 10% от общего выпуска полимеров, значительная часть которых — наполненные пластмассы (НП) — содержит мелкодисперсные или коротковолокнистые наполнители. Переработка этих материалов осуществляется высокопроизводительными методами с минимальными трудовыми и энергетическими затратами.

В качестве связующих для композитов могут использоваться не только органические полимеры, но также металлы и керамика. Это позволяет значительно повысить рабочие температуры, однако встречается много технологических трудностей, что определяет существенно меньшее распространение металло- и керамокомпозитов по сравнению с армированными полимерами.

Разработка композиционных материалов требует знакомства с несколькими смежными науками. Здесь рассматриваются, в основном, материаловедческие вопросы: классификация и свойства волокон, наполнителей и связующих, роль границы раздела, технологические методы получения материалов и изделий, достигнутые показатели свойств и основные направления применения полимерных композитов.

1.1. Определения и классификация полимерных композитов

Композиционные материалы (композиты) по определению состоят из двух или более компонентов, количественное соотношение которых должно быть сопоставимым. Компоненты существенно отличаются по свойствам, а их сочетание должно давать некий синергический эффект, который трудно предусмотреть заранее.

Обычно один компонент образует непрерывную фазу, которая называется *матрицей*, другой компонент является *наполнителем*. Между ними создается *адгезионное* или *аутогезионное* взаимодействие, которое обеспечивает монолитность материала.

Матрица может быть *металлической, керамической, углеродной*. В полимерных композитах она, естественно, полимерная. Наполнитель обычно представлен в виде частиц и волокон, обладающих существенно более высокими физикомеханическими свойствами по сравнению с полимерной матрицей. Различие между частицами и волокнами определяется соотношением линейных размеров. Частицы обычно называют дисперсным наполнителем, часто они имеют неопределенную, кубическую, шарообразную или чешуйчатую форму. Абсолютные их размеры варьируются в широких пределах: от долей миллиметра до микронных и наноразмерных величин. Иногда дисперсный наполнитель называют *инертным*. Это определение верно только при сопоставлении его с *активным* наполнителем-волокном, способным существенно изменять свойства композиции. Упругопрочностные характеристики волокон на два порядка выше свойств матрицы. Они могут быть непрерывными и короткими. Диаметр тонких волокон 5–15 мкм, толстых (борных или карбидокремниевых) — 60–100 мкм. Длина коротких волокон от 1–2 до 20–50 мм.

Обычно распространенное название полимерных композитов соответствует природе волокон — *стекло-, угле-, органи-, боропластики* и др. Для гибридных вариантов — *стеклоуглепластики, органиоборопластики* и др.

Короткие штапельные или рубленые волокна имеют длину от нескольких миллиметров до нескольких десятков миллиметров. В процессе переработки материалов экструзией или литьем они обычно разрушаются до длины в 0,5–2 мм. Композиты на их основе имеют промежуточные свойства между дисперсно-наполненными полимерами (НП) и материалами на основе непрерывных волокон. Их характеристики в значительной мере определяются отношением длины волокон к так называемой «неэффективной» длине, значение которой будет рассмотрено ниже.

Очень важным является вопрос ориентации волокон в матрице. Благодаря этому получается материал с неодинаковыми в различных направлениях, анизотропными свойствами, в отличие, например, от изотропных металлов, стекол и пластмасс.

Ориентация волокон определяет переход от наполненных пластмасс к *армированным пластикам*¹. При этом меняется подход к композитам. Армированные пластики — это уже не наполненная пластмасса, а система ориентированных волокон, скрепленных полимерной матрицей.

Классификацию композитов можно осуществить по следующим признакам:

1. *По природе матрицы:*

- термореактивная;
- термопластичная;
- гибридная.

Термореактивная матрица — результат отверждения эпоксидных, эфирных, имидных, кремнийорганических и других олигомеров в процессе изготовления композита. Термопластичная матрица расплавляется для пропитки наполнителя, а затем охлаждается. К таковым можно отнести полиэтилен, полипропилен, полиарилен-сульфоны, -сульфиды, -кетоны и др. Гибридная матрица может сочетать термореактивные и термопластичные компоненты. Иногда композиты называют в соответствии с природой матрицы, например, эпоксисоволокниты.

2. *По природе и форме наполнителя:*

- органические и неорганические вещества природного или искусственного происхождения;
- дисперсно-наполненные композиты;
- материалы на основе коротких и непрерывных волокон.

Химическая природа частиц весьма разнообразна: мел, слюда, оксиды металлов, стеклосферы, углерод в виде сажи или фуллеренов, аэросил, чешуйки стекла или глины (монтмориллонит), каучукоподобные включения и др. Армирующие волокна могут быть стеклянными, углеродными, органическими. Известны также высоко-термостойкие борные и карбидокремниевые волокна, которые чаще используются для армирования металлов.

Материалы на основе коротких штапельных или рубленых волокон имеют ту же природу, что и на основе непрерывных волокон.

¹ Ранее существовали термины *ориентированные* и *неориентированные* материалы.

3. По структуре полимерных композитов:

- *матричная* для материалов на основе дисперсных и коротких волокнистых частиц;
- *слоистая* (двухмерная) и *объемная* (трехмерная) для армированных пластиков на основе тканых и нетканых материалов.

К этому разделу классификации можно также отнести материалы с переменной структурой, которые называют *градиентными*. Она используется для коррекции напряженно-деформированного состояния элементов конструкции.

4. По степени ориентации наполнителя, анизотропии материала:

- хаотическое расположение частиц и волокон (непрерывных и коротких) — изотропная (или квазиизотропная) структура;
- *однонаправленная* ориентация волокон — резко выраженная анизотропия;
- *перекрестная, ортотропная* ориентация: 0° , 90° — заданная анизотропия;
- *косоугольная* ориентация волокон под углами, отличающимися от 90° — заданная анизотропия;
- *вверная* структура, состоящая из слоев с различной ориентацией волокон — заданная анизотропия.

5. По методам изготовления материалов и изделий:

- одностадийные методы: экструзия и «мокрая» намотка, пултрузия (протяжка), вакуумное формование;
- двухстадийные методы предварительного получения пропитанных связующим неориентированных (премиксы) или ориентированных (препреги) волокнистых материалов (полуфабрикатов) с последующим формованием материала (ламината) методами «сухой» намотки, прессования, автоклавного формования.

6. По количеству компонентов:

- двухкомпонентные ПКМ;
- трехкомпонентные ПКМ, совмещающие дисперсные частицы и короткие волокна;
- поливолоконные гибридные ПКМ, совмещающие волокна с близкой (стекло-органоластики) или, наоборот, существенно различной (стеклоуглеластики) деформативностью;
- полиматричные структуры, например, на основе сочетания термореактивных и термопластичных связующих.

7. По объемному содержанию наполнителя:

- 30–40% — неориентированные структуры;
- 50–75% — ориентированные структуры;
- 75–95% — высоко- и предельно наполненные органоволокниты.

8. По функциональности:

- однофункциональные (конструкционные);
- многофункциональные, способные к самодиагностированию (умные);
- многофункциональные, способные к самодиагностированию и самоадаптации («интеллектуальные»).

1.2. Микромеханические аспекты взаимодействия компонентов ПКМ

Рассмотрим вначале механизм передачи напряжений от матрицы к наполнителю в зависимости от его конфигурации. В простейшем варианте, когда полимер армирован однонаправленными непрерывными волокнами и подвергается растяжению в направлении их ориентации, деформация компонентов одинакова и возникающие в них напряжения пропорциональны модулю упругости волокон и матрицы. Если в этой же модели волокна будут дискретными, то распределение напряжений оказывается неоднородным по длине волокна. Напряжение на концах волокна отсутствует, при этом, однако, возникают касательные напряжения на границе волокно–матрица, которые постепенно вовлекают волокно в работу. Рост растягивающих напряжений в волокне продолжается до тех пор, пока они не достигнут среднего уровня напряжений, наблюдающихся в непрерывном волокне. Соответственно длину, на которой это происходит, называют «неэффективной». С увеличением деформации «неэффективная» длина растет и достигает максимального значения при напряжении, соответствующем прочности волокна. В этом случае «неэффективную» длину называют «критической» $l_{кр}$. Она является важной характеристикой взаимодействия композитов и может быть рассчитана по известной формуле Келли

$$l_{кр}/d_{вол} = \sigma_{вол}/2\tau_{мат}, \quad (1.1)$$

где $d_{вол}$ и $\sigma_{вол}$ — диаметр и прочность волокна; $\tau_{мат}$ — обычно предел текучести матрицы или адгезионная прочность системы $\tau_{адг}$.

В зависимости от прочности волокон и типа полимерной матрицы соотношение $l_{кр}/d_{вол}$ может варьироваться от 10 до 200; при $d_{вол} \approx 10$ мкм, $l_{кр} = 0,15\text{--}2,0$ мм.

Из приведенных рассуждений следует, что при переходе от непрерывных волокон к дискретным часть длины каждого волокна не будет воспринимать полной нагрузки. Чем короче армирующее волокно, тем меньше его эффективность. При $l < l_{кр}$ матрица ни при каких обстоятельствах не может передать волокну напряжение, достаточное для его разрушения. Из этого следует, что армирующая способность коротких волокон (увеличение упругопрочностных характеристик полимера) весьма невысока. Особенно если учесть ориентацию волокон, которая в таких материалах не бывает идеальной. Структура материалов на основе коротких волокон скорее хаотичная. Преимущество коротковолокнистых наполнителей определяется возможностью высокоскоростной переработки материалов в изделия. Однако в процессе литья или экструзии происходит дополнительное разрушение волокон, длина которых обычно уменьшается до 0,1–1 мм.

При переходе к дисперсному порошкообразному наполнителю ($l \approx d$) возможность передачи напряжения от матрицы к наполнителю настолько снижается, что его вклад в увеличение прочности композита начинает конкурировать со снижением прочности матрицы из-за возникающей неравномерности напряжений и развития дефектов. Из-за этого прочность такого композита обычно не увеличивается по сравнению с прочностью матрицы (иногда даже несколько снижается).

При наполнении вязких термопластов жесткими наполнителями в количестве более 20% наблюдается переход от пластического течения к хрупкому разрушению.

При этом имеет место существенное снижение ударной вязкости, работы разрушения. Модуль упругости растет с увеличением количества наполнителя, но при этом увеличиваются размер и количество трещин, «псевдопор», возникающих в процессе нагружения при отслаивании матрицы от дисперсных частиц в момент достижения напряжений, соответствующих адгезионной прочности системы.

Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что путем уменьшения размеров частиц наполнителя и разброса их диаметров можно существенно снизить вероятность появления крупных дефектов (см. гл. 7).

Другим направлением в создании дисперсно-наполненных полимеров является их модификация частицами каучука для снижения хрупкости и повышения ударостойкости. Положительные результаты были получены для ударопрочного полистирола, эпоксидных и других матриц. Механизм упрочнения материалов, по-видимому, весьма сложен, но главная роль отводится торможению развития трещины каучуковыми частицами. Многие авторы указывают на целесообразность создания в целях повышения прочности переходного слоя, обладающего высокой адгезией к матричному полимеру и каучуковой фазе.

Далее вернемся к однонаправленному композиту на основе непрерывных волокон и рассмотрим микромеханические модели его разрушения. Элементарные волокна обладают весьма высокими прочностными характеристиками, в десятки раз превосходящими прочность объемных образцов. Например, прочность объемного стекла равна 50–70 МПа, а в виде волокон — 2,5–3,0 ГПа; аналогичная картина наблюдается для органических и углеродных волокон, прочность которых достигает 4–6 ГПа. Такое различие объясняется либо влиянием масштабного фактора (величина поверхности волокон определяет размер возможного дефекта), либо ориентационным эффектом, весьма характерным для органических волокон.

При испытании элементарных волокон наблюдается большой разброс экспериментальных значений прочности. Поэтому обычно испытывают не менее 50 образцов, находят среднее значение σ и его дисперсию $\sqrt{D_\sigma}$. Коэффициент вариации $v_\sigma = \sqrt{D_\sigma} / \sigma_{\text{н.д.}}$ при проведении этих испытаний может достигать 20–30%. Далее строят кривую распределения прочности и обращают внимание на ее симметричность и соответствие максимума среднему значению прочности $\sigma_{\text{н.д.}}$. Для теоретического описания распределения прочности часто используют уравнение Вейбулла, которое точнее описывает экспериментальные данные, нежели уравнение нормального распределения Гаусса.

Исходя из гипотезы слабого звена, Вейбулл получил следующее уравнение вероятности разрушения $P(\sigma)$ образца при напряжении σ и длине образца L :

$$P(\sigma) = 1 - \exp(-L\alpha\sigma^\beta), \quad (1.2)$$

константы которого α и β определяются из экспериментально полученного распределения прочности элементарных волокон. Параметр β характеризует дефектность образцов (с увеличением β вероятность разрушения $P(\sigma)$ снижается). Перегруппировав члены уравнения и дважды логарифмируя равенство, обратное полученному, находим выражение, удобное для определения параметра β :

$$\ln \ln \frac{1}{1 - P(\sigma)} = \beta \ln \sigma. \quad (1.3)$$

В соответствующей системе координат это уравнение дает линейную зависимость с тангенсом угла наклона, равным β .

Зависимость $1/(1 - P(\sigma)) = f_1(\sigma)$ аналогична интегральной кривой распределения $P(\sigma) = f_2(\sigma)$. В двойных логарифмических координатах эти функции линеаризуются. Поскольку параметр Вейбулла β определяется как тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс, то, вероятно, он характеризует наклон кривой распределения прочности. В этом случае значение β должно быть пропорционально отношению $\bar{\sigma}/\sqrt{D_\sigma}$, т. е. обратной величине коэффициента вариации v , точнее $\beta = 1,1/v$.

Значения коэффициента β могут быть получены также из экспериментальных данных, характеризующих влияние масштабного фактора. В соответствии с представлениями Вейбулла зависимость прочности от длины образцов также линеаризуется в двойных логарифмических координатах, а тангенс угла наклона соответствует β . Значения коэффициента Вейбулла, полученные обоими способами, аналогичны и варьируются от 3–5 для обычных и до 10–12 для «неповрежденных» стеклянных волокон.

Реально мы редко имеем дело с элементарным волокном, обычно с пучком, состоящим из множества волокон. Согласно теоретическим представлениям Даниэльса, снижение прочности пучка несвязанных между собой волокон по сравнению со средней прочностью $\sigma_{\text{вол}}$ определяется дисперсией их прочности.

В процессе нагружения при достижении предела прочности какого-либо волокна оно разрывается и более не участвует в работе. Усилие перераспределяется на целые волокна, процесс продолжается до момента лавинообразного разрушения большей части, а затем и всех волокон в нити (пучке), прочность которой описывается формулой

$$\sigma_n = (\alpha\beta Le)^{-1/\beta} = ((\beta e)^{-1/\beta} / \Gamma(1 + 1/\beta)) \sigma_{\text{вол}}, \quad (1.4)$$

где $\Gamma(1 + 1/\beta)$ — гамма-функция.

Расчеты, проведенные по этой формуле, показывают, что при $\beta \approx 10$ прочность нити σ_n составляет примерно 80% средней прочности элементарного волокна.

Анализ диаграммы нагружения нити $\sigma - \epsilon$ дает обычно возможность проследить весь процесс постепенного разрыва волокон. Он позволяет также выявить некоторые дефекты нити, в частности, разнотолщинность (разнонатяннутость) волокон, усиливающую неодновременность их разрушения. Взаимодействие (связанность) волокон, обусловленная круткой или частичной склеенностью, проявляется в характере диаграмм $\sigma - \epsilon$, которые становятся более линейными. Коэффициент Вейбулла β для несвязанного пучка волокон должен оставаться таким же, как для элементарных волокон. В случае их связанности β имеет тенденцию к увеличению.

Полимерная матрица, связывающая пучок в единое целое — микропластик — приводит к повышению его прочности. При этом прочность практически не зависит от длины образца ($\beta = 30-50$), что свидетельствует об изменении механизма разрушения. Дело в том, что разорванное в каком-либо месте волокно не перестает воспринимать нагрузку, как в нити, а продолжает работу при том же уровне напряжений, что и в соседних волокнах. Это происходит на расстоянии $l_{\text{кр}}$ от места разрушения в соответствии с механизмом, который рассматривался выше для материалов на основе коротких волокон.

Согласно известной статистической теории прочности, разработанной Гурландом и Розеном, разрушение однонаправленного композита при растяжении происходит путем накопления разрывов, дробления волокон в полимерной матрице. В этом случае теоретическая прочность волокон σ_p^T в композите равна прочности несвязанного пучка волокон «критической» длины $l_{кр}$:

$$\sigma_p^T = (\beta l_{кр} e)^{-1/B}. \quad (1.5)$$

На практике процесс дробления волокон не удается довести до конца. Обычно он прерывается возникновением и развитием магистральной трещины из-за перенапряжений в сечении, где накапливается наибольшее количество дефектов, или расслаиванием на границе раздела волокно–связующее. В то же время этот механизм является желаемым, так как позволяет получать наиболее высокие значения прочности, поскольку связан с диссипацией энергии для образования больших свободных поверхностей. Исходя из этого, при рассмотрении вопроса о реализации прочности волокон в композите целесообразно сопоставлять экспериментальные значения $\sigma_{вол}$ с прочностью σ_p^T , которая могла бы быть при реализации механизма дробления волокон:

$$K_p = \sigma_{вол} / \sigma_p^T, \quad (1.6)$$

где K_p — коэффициент реализации прочности.

Реальные его значения достигают 60–80% для однонаправленных стекло-, органико- и углепластиков на основе суперпрочных волокон.

Аналогичный подход предложен также для изучения реализации прочности стеклопластиков при продольном сжатии. В настоящее время рассматривается два основных варианта механизмов разрушения:

- разрушение вследствие потери устойчивости волокон на упругом основании;
- расслоение материала от воздействия трансверсальных и сдвиговых напряжений.

Основная зависимость, вытекающая из рассмотрения первой модели разрушения, связывает прочность материала при сжатии $\sigma_{сж}^T$ с модулем сдвига матрицы G_m и ее объемным содержанием V_m :

$$\sigma_{сж}^T = G_m / V_m. \quad (1.7)$$

Расчеты, проведенные по этой формуле, дают весьма высокие теоретические значения $\sigma_{сж}^T$. Например, при модуле сдвига $G_m = 1\text{--}1,5$ ГПа, характерном для эпоксидных смол, и $V_m = 30\%$ прочность при сжатии $\sigma_{сж}^T$ могла бы составить 3–5 ГПа, в то время как для реальных материалов она не превышает 1,5 ГПа.

Проанализировав влияние различных факторов на прочность стеклопластиков при сжатии, можно утверждать, что во всех случаях наблюдается пропорциональность между прочностью при сжатии $\sigma_{сж}^T$ и сдвиге $\tau_{сдв}$: $\sigma_{сж}^T = A \tau_{сдв}$, что говорит о том, что второй механизм является преобладающим. Это можно объяснить дефектами структуры образцов и неоднородным полем напряжений, возникающим при испытании. Специальные методы приготовления и исследования однонаправленных стеклопластиков позволили увеличить $\sigma_{сж}^T$ до 2 и даже 3 ГПа, то есть в значительной

мере удалось реализовать механизм потери устойчивости волокон, увеличив коэффициент реализации прочности с 30–40 до 60–70%.

При сжатии органоластиков разрушение происходит по плоскости сдвига, ориентированной под углом 45° к оси волокна, что характерно для пластичных волокон. Аналогичный механизм, по-видимому, имеет место и для угленластиков, хотя в данном случае он совмещается с элементом сдвига.

Многообразие механизмов разрушения композитов позволяет поставить вопрос об оптимизации свойств связующего. Например, для повышения прочности материала при растяжении вдоль волокон необходимо уменьшить «критическую» длину, что достигается повышением жесткости матрицы. С другой стороны, это приводит к увеличению концентрации напряжений и росту магистральной трещины. Конкуренция этих механизмов наблюдается в виде экстремальной зависимости прочности композита от предела текучести связующего, который варьируют изменением температуры, скорости испытаний или введением пластифицирующих добавок. В каждом случае оптимум свой: он зависит от природы волокон, наличия существующих технологических напряжений и дефектов. Противоречивость требований к связующему усугубляется при учете его технологичности, теплостойкости, способности к поглощению динамических воздействий (ударной вязкости) и др. Наиболее слабым местом композиционных материалов является их низкая прочность и деформативность в трансверсальном направлении и при сдвиге. Поэтому технологические и эксплуатационные напряжения зачастую приводят к растрескиванию материала.

Трещиностойкость композита принято характеризовать удельной вязкостью разрушения G_c — энергией, рассеиваемой при образовании новой поверхности. Этот параметр определяют, например, наблюдая за распространением трещины при расслоении двухконсольной балки под действием нормальных напряжений (G_{IC}) или при растяжении (сжатии) плоского образца с дефектами. В этом случае трещина растет при увеличении сдвиговых напряжений (G_{IIC}).

Чем больше удельная вязкость разрушения, тем выше стойкость композита к расслаиванию. Известно, что межслоевая вязкость возрастает при увеличении деформативности матрицы, адгезии между волокном и матрицей, а также толщины прослоек связующего между волокнами (V_{cb}). Модификация эпоксидных матриц каучуками не привела к существенному улучшению свойств материалов. Возможно, это связано с тем, что зона пластичности в композите ограничена размерами межволоконного пространства. Гораздо больший эффект наблюдается при использовании термопластичных матриц, например, полиариленсульфона ПСФ, деформативность которого достигает 80–100%. В этом случае значения G_c увеличиваются почти на порядок.

Микромеханические модели полимерных композитов позволяют выявить аналитические зависимости, показывающие влияние свойств волокон, матрицы, их адгезионного взаимодействия, структуры материала и механизмов разрушения на макроскопические упругопрочностные характеристики однонаправленного слоя. Наиболее успешно они описывают предельный модуль упругости и прочность композита при растяжении. В том случае, когда деформации волокон и матрицы одинаковы, имеют место следующие аддитивные соотношения, которые показывают вклад каждого компонента пропорционально его объемному содержанию:

$$E_k = E_n V_n + E_m V_m; \quad (1.8)$$

$$\sigma_k = \sigma_n V_n + \sigma_m V_m.$$

Эти широко используемые уравнения называют «правилом смеси». Поскольку вклад полимерной матрицы обычно не превышает 2–5%, то можно его не учитывать:

$$E_n = E_n V_n; \quad \sigma_n = \sigma_n V_n. \quad (1.9)$$

Удлинение композита при растяжении в поперечном направлении складывается из деформации волокон и связующего. Модуль упругости $E_{\perp}$ можно рассчитать по формуле

$$1/E_{\perp} = V_v/E_v + V_{cv}/E_{cv}. \quad (1.10)$$

При этом следует учитывать, что модуль упругости самих волокон в поперечном направлении совпадает с модулем упругости в продольном направлении только для изотропных стеклянных и борных волокон. Для углеродных и органических волокон поперечный модуль существенно ниже продольного.

Аналогичная зависимость имеет место для модуля сдвига $G_{1,2}$ однонаправленного композита «в плоскости» волокон:

$$1/G_{1,2} = V_v/G_v + V_{cv}/G_{cv}. \quad (1.11)$$

Прочность композитов при поперечном растяжении–сжатии и сдвиге зависит от многих факторов, прежде всего от свойств матрицы, адгезионного взаимодействия, структуры материала — наличия пор и других дефектов. Аналитические зависимости в данном случае могут иметь лишь корреляционный характер. Принято считать, что армирование снижает прочность композита в поперечном (трансверсальном) направлении примерно в 2 раза по сравнению с прочностью гомогенной матрицы.

1.3. Упругопрочностные свойства композитов

Прочность и жесткость являются важнейшими характеристиками любого материала. При нагружении образца растяжением или сжатием в нем возникают нормальные напряжения σ и соответствующие им деформации ϵ , которые растут вплоть до разрушения материала. Предельное (максимальное) напряжение называют его прочностью. Для линейно-упругих материалов существует прямая пропорциональность между напряжением и деформацией — закон Гука. Коэффициент пропорциональности характеризует жесткость материала и обозначается как модуль упругости или модуль Юнга $E: \sigma = E\epsilon$.

Этот закон выполняется также при нагружении образца сдвиговыми (касательными) напряжениями τ и деформациями γ , возникающими, например, при кручении. Коэффициент пропорциональности в этом случае называют модулем сдвига $G: \tau = G\gamma$.

При растяжении материала одновременно с удлинением происходит сокращение его поперечных размеров, которое характеризуется коэффициентом Пуассона,

устанавливающим взаимосвязь между деформациями вдоль ϵ_x и поперек ϵ_y образца: $\epsilon_x = \mu \epsilon_y$.

Упругие свойства изотропных материалов хорошо описываются двумя константами E и G , взаимосвязь между которыми соответствует уравнению

$$G = E / (2(1 + \mu)). \quad (1.12)$$

Приведенные соотношения хорошо описывают изотропные материалы, свойства которых во всех направлениях одинаковы. К таковым можно отнести дисперсно-наполненные полимеры, а также композиты на основе коротких или непрерывных волокон хаотичной структуры. (Для волокнистых материалов всегда имеется определенная степень ориентации, определенная влиянием технологических факторов.)

При нагружении какой-либо конструкции напряженно-деформированное состояние материала чаще всего становится неоднородным. При этом предоставляется возможность выявить главные (максимальные) напряжения, которые могут явиться причиной ее разрушения. Например, в случае трубы, находящейся под внутренним или внешним давлением, окружные напряжения в два раза превосходят осевые напряжения, то есть половина толщины изотропного материала с точки зрения осевых напряжений неэффективна. Неоднородность поля напряжений может быть и существенно выше. Для оболочек с открытым выходом (ружья, стволы гранатометов) соотношение радиальных и осевых напряжений достигает 8–10 и более. В этих случаях следует воспользоваться замечательной способностью волокнистых материалов, которые можно ориентировать в матрице в соответствии с распределением главных эксплуатационных напряжений.

Рассмотрим пример однонаправленного слоя, показанный на рис. 1.1 в координатах главных осей x , y , z . Однонаправленный слой изотропен в направлении, перпендикулярном оси ориентации волокон x , то есть его свойства вдоль осей y и z одинаковы, а вдоль оси x существенно выше. В отличие от изотропных материалов свойства слоя определяются не двумя, а четырьмя независимыми упругими константами $E_{||}$, $E_{\perp}$, μ_{xy} (или μ_{yx}) и G_{xy} , которые могут быть непосредственно измерены или рассчитаны в соответствии с формулами предыдущего параграфа. Типичные значения упругих констант однонаправленных композитов приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Типичные значения упругих констант однонаправленных композитов

Вид материала	$E_{ }$	$E_{\perp}$	μ_{xy}	G_{xy}
Стеклопластик (S -волокно)	52	9,2	0,28	4,1
Органопластик (волокно армос)	95	6,5	0,33	3,0
Углепластик (волокно УКН)	140	9,1	0,30	7,2

Содержание волокон примерно 60%.

Прочность при растяжении однонаправленного слоя вдоль волокон может составлять от 1,0 до 2,5 ГПа в зависимости от уровня прочности волокон, типа и содержания связующего. При этом прочность в трансверсальном направлении не

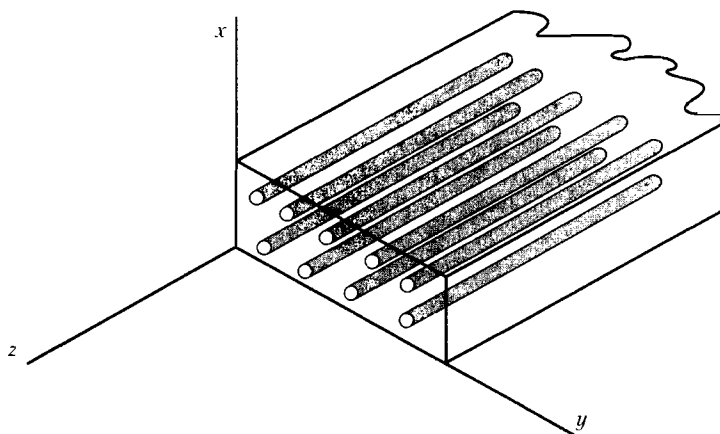


Рис. 1.1. Однонаправленный слой композита в координатах главных осей x, y, z

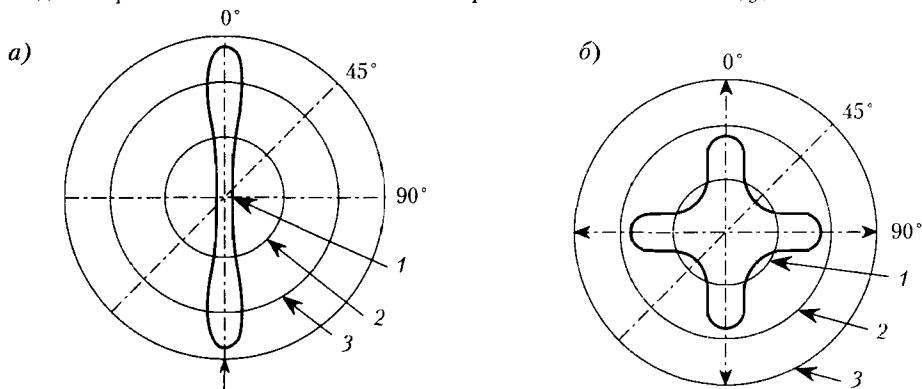


Рис. 1.2. Зависимость предела прочности при растяжении однонаправленного (а) и ортотропного (б) стеклопластика от угла между направлением армирования и внешним напряжением: 1 — 0,3 ГПа; 2 — 0,6 ГПа; 3 — 1,0 ГПа

превышает 50–80 МПа, то есть коэффициент анизотропии равен 20–30. На рис. 1.2 в полярных координатах представлена прочность однонаправленного материала (а), а также композита с соотношением слоев 1:1, расположенных под углами 90 (б) по отношению друг другу.

Следует отметить, что небольшое отклонение направления действия нагрузки от направления ориентации волокон практически не сказывается на прочности композита при растяжении. Поэтому допускается некоторая разориентация волокон (3–5°), создаваемая специальным раскладчиком или увеличением шага намотки в целях повышения трансверсальной прочности материала. В случае сжатия это недопустимо, так как способствует развитию сдвиговых напряжений, определяющих прочность материала при сжатии.

Высокая анизотропия однонаправленных композитов создает проблемы при испытании образцов. На концы пластинок шириной 10–20 мм рекомендуется клеить накладки из ортотропного материала (фанера, текстолит). Закреплять образцы не-

обходимо в мощных зажимах тисочного типа. Удобнее использовать кольцевые образцы однонаправленного материала, полученные методом намотки. Их испытывают на растяжение с помощью двух полудисков. При этом нет проблемы закрепления образцов, однако распределение напряжений по длине кольца зачастую неравномерно, что ограничивает толщину колец (1–2% его диаметра) — рис. 1.3. На практике существуют также 72-кулачковые приспособления, обеспечивающие равномерное поле распределения деформаций как при растяжении, так и при сжатии.

Однонаправленный композит является основой сложной структуры, которая создается комбинацией отдельных слоев в соответствии с эксплуатационными требованиями к элементу конструкции. Методы изготовления — вакуумное или автоклавное формование, прессование, намотка.

Рассмотрим далее теоретические модели для описания процессов деформирования и разрушения слоистых композитов сложной структуры. Условно можно выделить два основных подхода при разработке методов расчета: феноменологический и структурный. При феноменологическом подходе композиционный материал рассматривается как однородная анизотропная среда, модель которой строится на экспериментально полученных данных. Выбранный критерий прочности относится ко всему материалу в целом. Наиболее удобными при феноменологическом подходе являются полиномиальные критерии, которые позволяют удовлетворительно описать поверхности прочности композитов. Преимуществом феноменологических моделей является простота вычислений. Однако для материалов со сложной схемой армирования требуется определить много эмпирических коэффициентов, что требует большого количества экспериментов. Кроме того, феноменологические модели не учитывают структурных процессов при разрушении: образование трещин, микровыпучивание и др.

Применение структурного анализа позволяет более полно описать поведение слоистого композита при нагружении. При этом возможно два подхода к рассмотрению слоистых композитов:

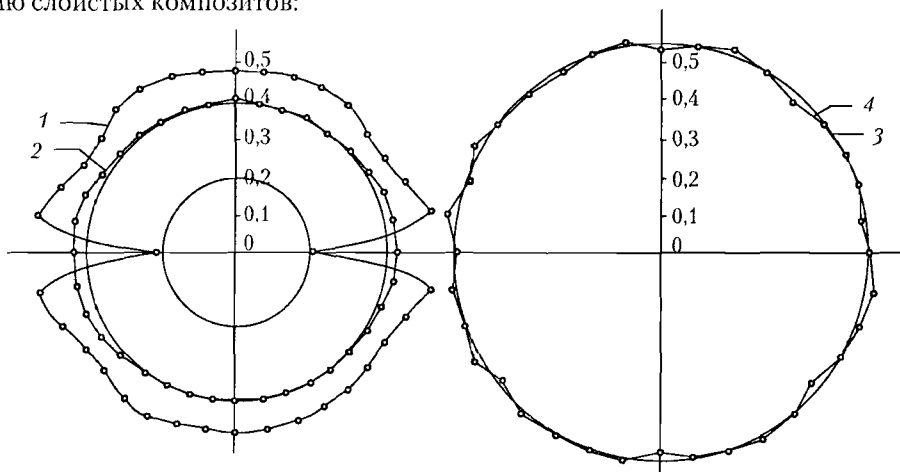


Рис. 1.3. Распределение деформаций в однонаправленном кольце толщиной 1 мм (1) и 3 мм (2), испытываемом с помощью полудисков; 3 и 4 — аналогичные кольца, испытанные на 72-кулачковом приспособлении

- 1) на микроуровне — вычисление напряжений в компонентах материала и сравнение их с предельными характеристиками волокон (см. раздел 1.1);
- 2) на макроуровне — однонаправленный слой считается однородным анизотропным материалом.

Второй подход более распространен. На основе феноменологического описания поведения однонаправленного слоя, используя структурный анализ для рассмотрения многослойного композита, моделируется процесс деформирования материала. Такой подход правильнее назвать структурно-феноменологическим. По известному полю макродеформаций материала вычисляют напряжения в каждом слое и сравнивают их с каким-либо выбранным критерием разрушения всех или нескольких слоев. Разрушение волокон в отдельном слое обычно диагностируют критерием максимальных напряжений ($\sigma \geq \bar{\sigma}$) или деформаций ($\epsilon \geq \bar{\epsilon}$); межслойное разрушение — максимальными моментами касательных напряжений ($\tau_{1,2} \geq \bar{\tau}_{1,2}$), а внутрислойные повреждения — квадратичным критерием Цая–Хилла:

$$\left(\frac{\sigma_1}{\bar{\sigma}_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_2}{\bar{\sigma}_2}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{1,2}}{\bar{\tau}_{1,2}}\right)^2 \geq 1. \quad (1.13)$$

Структурно-феноменологические модели отличаются, в основном, критерием разрушения однонаправленного слоя и предположениями о его поведении после появления первых разрушений. Важно, что многие из этих предположений носят характер гипотез, обоснованное применение которых возможно только после экспериментальной проверки.

Литература

1. Композиционные материалы. Разрушение и усталость./ Под ред. Л. Браутмана. — М.: Мир, 1978. Т. 5. — 483 с.
2. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ошмян В. Г., Епиколопов Н. С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. — М.: Химия, 1990. — 238 с.
3. Композиционные материалы. Справочник / Под ред. В. В. Васильева и Ю. М. Тарнопольского. — М.: Машиностроение, 1990. — 510 с.
4. Андреева А. В. Основы физико-химии и технологии композитов. — М.: Изд-во журнала «Раднотехника» ИПРЖР, 2001. — 301 с.
5. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. — М. Техносфера, 2004. — 407 с.

2. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (ПКМ)

Куперман А. М.

В последующих главах будут подробно рассмотрены основные виды полимерных связующих, дисперсных и волокнистых наполнителей, особенности их взаимодействия в процессах формования полуфабрикатов и непосредственно изделий из ПКМ. В настоящей главе коснемся лишь некоторых видов материалов, отличающихся определенными особенностями структуры и свойств.

2.1. ПКМ с высоким содержанием волокон

Физико-механические свойства композитов существенным образом зависят от относительного содержания компонентов. Согласно «правилу смеси», чем больше содержание волокон, чем выше плотность их упаковки, тем более высокими (при прочих равных условиях) должны быть модуль упругости и прочность композитов.

Расчет массового содержания (%масс.) волокон $P_{\text{вол}}$ в материале производится исходя из их количества в образце, которое определяется из технологических соображений (линейная плотность, количество слоев ткани или параметров намотки). Для стеклопластиков можно воспользоваться методом выжигания связующего. Имеет место соотношение

$$P_{\text{вол}} + P_{\text{св}} = 1. \quad (2.1)$$

Чтобы перейти к объемному содержанию компонентов (%об.), необходимо знать плотность волокна $\rho_{\text{вол}}$, связующего $\rho_{\text{св}}$ и композита $\rho_{\text{к}}$. Первые два значения ($\rho_{\text{вол}}$ и $\rho_{\text{св}}$) находят в справочниках, плотность образца композита $\rho_{\text{к}}$ измеряется экспериментально. Массу образца относят к объему, определенному из геометрических раз-

меров или гидростатическим взвешиванием. Расчет объемных соотношений компонентов производится по следующим формулам:

$$V_{\text{вол}} = P_{\text{вол}} \rho_{\text{к}} / \rho_{\text{пол}}; \quad V_{\text{св}} = P_{\text{св}} \rho_{\text{к}} / \rho_{\text{сн}}; \quad V_{\text{пор}} = 1 - V_{\text{вол}} - V_{\text{св}}, \quad (2.2)$$

где $V_{\text{пор}}$ — пористость материала.

Теоретически максимально возможное содержание волокон одного диаметра при плотнейшей гексагональной упаковке составляет 90,8% по объему. С учетом реальной дисперсии диаметров волокон (10%) эта величина снижается примерно до 83%. Во многих работах оптимальным считается содержание волокна $V_{\text{вол}} = 65\%$. Эта величина, по-видимому, характеризует не толщину пленок связующего (они бывают разными), а волокнистый каркас, образующийся при формовании материала тем или иным методом. Воздействие силовых факторов (натяжения при намотке и давления прессования) в данном случае малоэффективно, так как приведет лишь к разрушению волокон.

Реальный путь увеличения упругопрочностных свойств композитов за счет повышения содержания волокон заключается в уплотнении их укладки в препреге до момента фиксации их положения в структуре композита. Снижением вязкости связующего и увеличением воздействия силовых факторов удалось повысить содержание стеклянных и органических волокон в однонаправленном композите до 78% по объему. При этом соответственно увеличились его упруго-прочностные характеристики.

Теоретически содержание волокон не зависит от их диаметра, однако практически это имеет большое значение. В случае углеродных волокон, имеющих диаметр в два раза меньший по сравнению со стеклянными или органическими волокнами, повысить их содержание в углепластике удалось лишь до 65%, поскольку преодолеть трение в такой системе и удалить избыток связующего сложнее.

При использовании органических волокон СВМ существует возможность получения высокоармированных органопластиков с содержанием волокон до 90–95%. Это достигается за счет необратимого термдеформирования волокон в направлении, перпендикулярном их оси, приводящего к изменению сечения волокон от круглого к сечению произвольной формы, обусловленной контактом с соседними волокнами. Взаимодействие между волокнами СВМ достигается либо через тончайшие слои связующего, вероятно, частично находящегося внутри волокон, либо путем аутогезионной связи, образующейся при взаимной диффузии компонентов волокон. На рис. 2.1 показана микроструктура стеклопластиков и высокоармированного органопластика.

Из данных, представленных на рис. 2.2 видно, что модуль упругости и прочность кольцевых образцов изменяются линейно практически во всем диапазоне увеличения объемного содержания волокон, что говорит о выполнении «правила смесей».

Эффект увеличения упругопрочностных характеристик композита (20–40%) столь значителен, что существенно перекрывает наблюдающееся в некоторых случаях снижение сдвиговых и трансверсальных свойств материалов, а также увеличение их водопоглощения. Высоко- и предельно армированные композиты следует использовать в элементах, не испытывающих сдвиговых нагрузок. Для повышения атмосферостойкости наружные слои конструкции можно изготавливать из композитов с обычным или повышенным содержанием связующего.

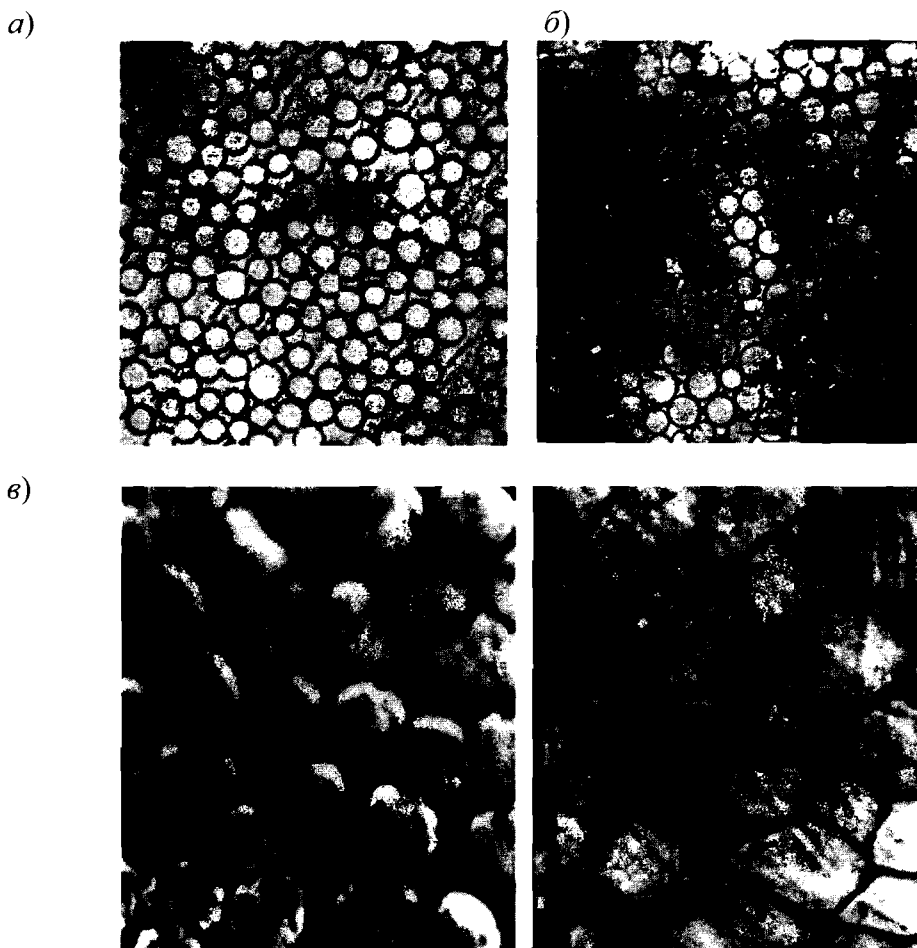


Рис. 2.1. Фотография микроструктуры стеклопластиков с обычным (б) и повышенным (а) содержанием волокон; в — высокоармированный органопластик

2.2. Гибридные и градиентные армированные пластики (ГАП) с регулируемыми механическими свойствами

Создание гибридных полимерных композиционных материалов, совмещающих два и более типов волокон — стеклянных, органических, углеродных и борных, является перспективным направлением развития современной техники, поскольку обуславливает расширение возможности создания материалов с заданными свойствами.

Наиболее существенным фактором, влияющим на характер механического поведения ГАП, в особенности при растяжении, является величина предельных деформаций волокон, армирующих материал. К числу ГАП, в которых сочетаются волокна, имеющие близкие деформативные характеристики, относятся органосте-

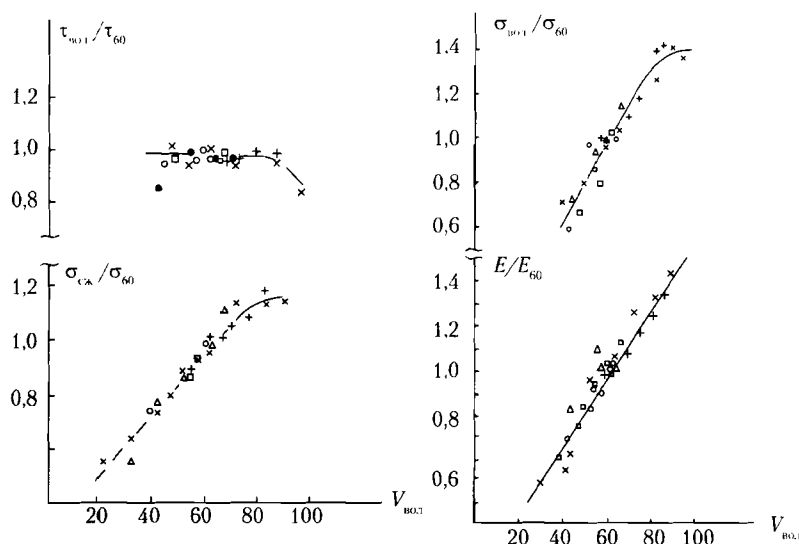


Рис. 2.2. Зависимость модуля упругости и прочности кольцевых образцов композитов от объемного содержания волокон при различных видах нагружения:
 x — СВМ + ЭДТ-10; o — IM + ЭДТ-10; + — ВМПС + ЭДТ-10;
 Δ — УКН-2500 + ЭДТ-10; □ — Т-800 + ЭКТ; • — гранит + ЭКТ

клопластики и углеборопластики. Механическое поведение таких материалов при растяжении, сжатии, изгибе и сдвиге в основном соответствует принципу аддитивности, т. е. «правилу смесей».

Иной характер закономерностей наблюдается при исследовании ГАП, сочетающих волокна с разной деформативностью. При растяжении углестекло-, углеоргано-, боростекло- и бороорганопластиков разрушение волокон происходит не одновременно. Предельная деформация композита определяется в этом случае главным образом деформацией тех волокон, объемное содержание которых превалирует.

Обозначим индексом «1» высокомодульные волокна, индексом «2» — низко модульные. При высоком содержании волокон с большим модулем упругости (и малой величиной предельной деформации ε_1) прочность композита σ_k вычисляется по формуле

$$\sigma_{k1} = \varepsilon_1(E_{св} V_{св} + E_1 V_1 + E_2 V_2). \quad (2.3)$$

При высоком содержании волокон с низким модулем упругости прочность композита σ_k вычисляется по формуле

$$\sigma_{k2} = \varepsilon_2(E_{св} V_{св} + E_2 V_2). \quad (2.4)$$

Механизм разрушения трехкомпонентных материалов изменяется по достижении некоторого критического соотношения разномодульных волокон $\mu_{кр}$, при котором разрушение волокон с различными разрывными удлинениями равновероятно, то есть $\sigma_{k1} = \sigma_{k2}$. Пренебрегая прочностью матрицы, получаем соотношение

$$\varepsilon_1 E_1 V_1 + \varepsilon_1 E_2 V_2 = \varepsilon_2 E_2 V_2, \quad (2.5)$$

после преобразования которого имеем:

$$V_1/V_2 = E_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/E_1 \varepsilon_1 = k, \quad (2.6)$$

так как $V_2 = 1 - V_1$, то $\mu_{кр2} = V_1 = k/(1 + k)$.

Для углестеклопластиков можно принять $E_1 = 250$ ГПа, $E_2 = 95$ ГПа, $\varepsilon_1 \approx 0,8\%$, $\varepsilon_2 = 3,5\%$, тогда $k = 0,3$; $\mu_{кр1} = 23\%$ или $\mu_{кр2} = 77\%$.

Понятие критического объема имеет место и для композитов на основе одного типа волокон. Он характеризует переход от разрушения связующего к разрушению волокон. Из-за большого различия их упругих характеристик $\mu_{кр}$ весьма мало и составляет 0,1–0,5% волокон.

На рис. 2.3 приведены диаграммы растяжения углестеклопластиков с различным содержанием разномодульных волокон. На начальном участке I диаграммы растяжения линейны, углеродные и стеклянные волокна деформируются совместно, модуль упругости складывается из двух составляющих и соответствует аддитивным представлениям. Образцы, содержащие количество углеродных волокон больше критического, разрушаются при деформации 0,7–0,9%. Нелинейный участок II на диаграммах растяжения σ – ε углестеклопластиков, в которых содержание углеродных волокон меньше критического, можно рассматривать как участок «псевдопластичности», обусловленный постепенным дроблением углеродных волокон в стеклопластиковой матрице, которая обеспечивает целостность материала. Нелинейный участок II заканчивается при деформации, равной примерно 2%. Далее наблюдается практически линейный участок III, на котором модуль упругости соответствует доле стеклянных волокон в композите, а предельная деформация — предельной деформации стеклянных волокон $\varepsilon_2 \approx 3$ –3,5%.

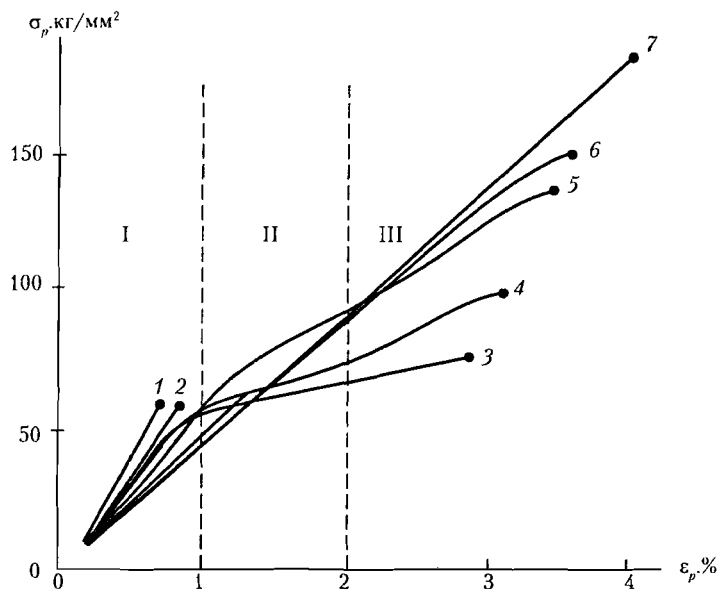


Рис. 2.3. Диаграммы растяжения σ – ε кольцевых образцов стеклоуглепластиков; соотношение стеклянных и углеродных волокон соответственно 0/100 (1); 22/78 (2); 42/58 (3); 59/41 (4); 74/26 (5); 88/12 (6); 100/0 (7)

При повторном нагружении образца диаграмма σ – ϵ полностью линейна и соответствует третьему участку первоначальной кривой. В то же время дробление волокон, видимо, происходит в течение еще двух-трех циклов нагрузки–разгрузки, так как только после этого устанавливается постоянная корреляционная зависимость электрического сопротивления от деформации образца.

Зависимость прочности при растяжении ГАП от соотношения разномодульных волокон характеризуется кривой с минимумом, соответствующим критическому соотношению волокон.

Для материалов, испытываемых на сжатие, диаграммы σ – ϵ и прочностные зависимости практически линейны. Низкопрочные (на сжатие) органические и углеродные волокна, находясь в стекло- или боропластиковой матрице, могут не терять устойчивость при деформациях и, следовательно, при напряжениях в 2–3 раза больших, нежели в обычных органо- и углепластиках. Эти эффекты, также как и увеличение деформируемости углеродных волокон в стеклопластиковой матрице при растяжении, многие авторы называют синергетическими.

Волокна различных типов смешивают в пределах одного слоя или чередуют слои. Приведем несколько примеров наиболее рационального сочетания разномодульных волокон в ГАП:

- совмещение стеклянных и органических волокон позволяет получить материалы, с одной стороны, с более высокой прочностью при сжатии и сдвиге (по сравнению с органопластиками), с другой стороны, повысить удельные характеристики гибридной системы при растяжении (по сравнению со стеклопластиком);
- ГАП на основе сочетания стеклянных и углеродных волокон обладают более высоким модулем упругости по сравнению со стеклопластиком, при этом сохраняются удельные характеристики прочности материалов при сжатии и незначительно снижаются при растяжении; увеличивается работа разрушения образцов;
- добавление борных волокон в стеклопластики позволяет существенно повысить их модуль упругости, при этом сохраняется (или повышается) прочность материалов при сжатии.

Одной из разновидностей ГАП являются градиентные ПКМ, структура и свойства которых пространственно неоднородны. Плавное, регулируемое изменение упругопрочностных свойств ПКМ в ряде случаев позволяет создать равномерное поле напряжений. Например, при нагружении однородных оболочек из ПКМ внутренним или внешним давлением с увеличением толщины конструкции наблюдается существенное снижение их эффективных упругопрочностных характеристик. В полной мере нагружаются лишь слои, примыкающие к давящей среде. Начиная с некоторой толщины, ПКМ практически перестает воспринимать дополнительную нагрузку, и увеличение толщины оболочки не имеет смысла. Теоретически можно избежать этого явления, если использовать ПКМ с переменным (увеличивающимся по толщине) модулем упругости. При этом массогабаритные характеристики материала будут улучшены в 1,5–2 раза. Практически этот вариант можно реализовать, например, наматывая оболочку из ПКМ послойно, постепенно (в соответствии с расчетом) увеличивая количество углеродных волокон по отношению к стеклянным. С аналогичными проблемами (и их решением) приходится встречаться также при создании суперма-

ховиков или бандажей роторов, вращающихся с большой скоростью. Варьирование положения слоев с различным содержанием волокон позволяет повысить сдвиг, вибрационную и усталостную прочность, водо- и атмосферостойкость материалов.

Градиентно-структурные композиты значительно расширяют возможности ПКМ. Практически все «природные конструкции» имеют такую структуру (стволы и стебли растений, защитные иглы растений и животных, клювы и перья птиц и множество других примеров). Очевидно, что в этом вопросе мы сильно отстаем от природы и имеем огромный резерв для повышения эксплуатационных характеристик искусственно созданных изделий.

2.3. «Интеллектуальные» композиты

В конце XX в. в материаловедении появился новый термин — «интеллектуальные» материалы. Концепция, выдвинутая японскими специалистами, рассматривает в значительной мере философские вопросы развития науки о материалах. Она предполагает расширение их функциональности, придание способности отклика на внешние и внутренние воздействия, установление характера взаимодействия с окружающей средой и человеком. Оценить необходимость такого подхода в настоящее время довольно сложно, однако он дает возможность перспективного, стратегического планирования.

Принятое понятие «интеллектуального» материала определяет его как конструкционный материал, способный к самодиагностированию и самоадаптации. Эти материалы должны уметь распознавать возникающую ситуацию (сенсорная функция), анализировать ее и принимать решение (процессорная функция), а также возбуждать и осуществлять необходимую реакцию (исполнительная функция).

В настоящее время не существует композитов, которые отвечали бы всем перечисленным требованиям. Однако частично (поэтапно) эти задачи могут быть решены, прежде всего — задачи по созданию материалов, информирующих о своем состоянии, о приближении эксплуатационных нагрузок к предельно допустимым, о трещинообразовании, химической коррозии, водопоглощении и т. д.

Основным требованием, предъявляемым к сенсорным элементам «интеллектуальных» композитов, является чувствительность к механическому состоянию материала и способность распределяться по всему объему. Идеальный сенсор должен превращать деформацию или смещение непосредственно в электрические сигналы. При этом желательно, чтобы сенсорные элементы функционально входили в состав материала и не снижали его физико-механические свойства. В этом смысле перспективны токопроводящие волокна, которые можно внедрять в структуру композита в процессе его формования. К таковым можно отнести константановую или нихромовую проволоку, биморфные волокна (металл в стеклянной изоляции), токопроводящие углеродные или борные волокна. Также имеется возможность металлизации армирующих волокон — стеклянных или органических. Кроме того, распространение получили пьезоэлектрические пленки, например, из поливинилиденфторида (ПВФ) и оптико-волоконные системы, обладающие наиболее высокой чувствительностью по сравнению с другими пленочно-волоконными сенсорами (10^{-6} в/(на % деформации материала)).

Наблюдение за процессами разрушения композитов можно осуществлять с помощью акустоэмиссии.

Контроль вязкоупругих свойств полимерных композитов (дефектоскопию) проводят с помощью акустических методов, фиксируя зависимости между скоростью звука и коэффициентом его поглощения. При использовании магнитоэлектрических свойств полимеров для диагностики ПКМ рекомендуется добавление дисперсных (коллоидных) частиц магнитных и электропроводящих материалов, в том числе ультрадисперсных порошков железа, меди, никеля, наночастиц углерода (фуллеренов и нанотрубок).

Действующим принципом исполнительных (адаптационных) механизмов является деформация, создающаяся в результате каких-либо явлений — нагрев, подача электрического сигнала и др. Для активации материала наиболее приемлемы пьезоэлектрический эффект, электро- и магнитострикция и эффект памяти формы. Эти механизмы обеспечивают превращение электрического сигнала в срабатывающую деформацию. Наибольший эффект наблюдается для металлов с памятью формы. Сплав титана и никеля обеспечивает деформацию до 2%. Другим важным показателем исполнительного механизма является его модуль упругости, определяющий возможность создания заданного напряженно-деформированного состояния. Обычно он сопоставим с модулем упругости основного материала.

Процесс изготовления «интеллектуальных» композитов в основном соответствует процессу получения изделия из основного материала. При этом необходимо ввести в материал информационные и исполнительные элементы, минимально нарушая его структуру. Необходимо также обратить внимание на всю сложность микромеханических процессов, протекающих при отверждении связующего.

«Интеллектуальные» композиты — конечно, материал будущего, однако уже в настоящее время за рубежом (в США, Японии, Великобритании, Канаде и других странах) проводятся интенсивные научно-технические работы по созданию таких материалов для современной техники, прежде всего авиационной, ракетно-космической и т. п., а также для средств массовой коммуникации. В качестве примеров конструкций, разработанных в США и Канаде и использующих «интеллектуальные» материалы, отметим переднюю кромку крыла самолета F-15, сегментный рефлектор и исполнительные механизмы конструкции поворота космических аппаратов, самолетов с пониженным шумом и вибрацией. Германские фирмы, создающие современные ветряные электрогенераторы, осуществляют мониторинг состояния лопастей, имеющих диаметр до 100 м и более. Помещенные внутри материала оптические волокна позволяют следить за его структурной целостностью и оценивать нагрузки, действующие на лопасти с тем, чтобы автоматически поддерживать их на оптимальном уровне. Контролируется также возможность расслаивания материала, например, вследствие удара молнии.

Литература

1. Тарнопольский Ю. М., Жигун И. Г., Поляков В. А. Пространственно-армированные композиционные материалы. — М.: Машиностроение, 1987. — 223 с.
2. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2006. — 334 с.
3. Уорден К. Новые интеллектуальные материалы и конструкции. — М.: Техносфера, 2006. — 223 с.

3. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ СВЯЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кербер М. Л.

Как уже отмечалось, хронологически первыми композиционными материалами полимерной природы были фенопласты на основе фенолформальдегидных олигомеров, наполненных древесной мукой.

В дальнейшем в течение длительного времени термореактивные олигомеры оставались основным видом связующих, на базе которых были разработаны текстолиты, древопластики (дельтадревесина из березового шпона) и другие композиционные материалы.

Термореактивные связующие на базе низкомолекулярных олигомеров различной природы обладают рядом свойств, благодаря которым они в течение многих лет получили самое широкое распространение. Это низкая вязкость олигомеров и их растворов, хорошая пропитывающая способность, относительно низкие температуры отверждения, дешевизна и доступность.

Однако по мере расширения областей и объемов их применения оказалось, что им присущ и ряд недостатков. Это в первую очередь ограниченное время хранения полуфабрикатов, токсичность применяемых растворителей, относительно высокая пористость получаемых материалов, длительность циклов формования (из-за необходимости термообработки).

Поэтому с середины XX в. в качестве связующих ПКМ во все более широких масштабах начинают применяться термопластичные полимеры. Несмотря на ряд трудностей технологического характера, использование термопластов позволило существенно расширить температурный интервал эксплуатации ПКМ, резко повысить комплекс механических характеристик, в первую очередь ударных, снизить пористость и повысить производительность.

При использовании в качестве связующих термопластичных полимеров для регулирования скорости и качества пропитки связующим наполнителя в его состав может входить значительное число компонентов — растворители, разбавители (в том числе активные), пластификаторы, поверхностно-активные вещества (смачивате-

ли), аппреты, стабилизаторы (для защиты от термической и термоокислительной деструкции) и др. Учитывая, как правило, невысокое содержание связующего в КМ, важнейшей задачей при приготовлении связующего является равномерное распределение всех компонентов в его объеме. Использование в качестве связующего термореактивных олигомеров и полимеров предполагает включение в их состав веществ, которые позволяют регулировать технологические свойства как на стадии пропитки (в первую очередь реологические), так и на стадии отверждения (скорость и глубина отверждения, степень конверсии реакционноспособных групп, экзотермический эффект). К их числу относятся разбавители, загустители, инициаторы, ускорители полимеризации, катализаторы поликонденсации и др. в соответствии с особенностями конкретного вида связующего. Поэтому процессы приготовления этих связующих достаточно сложны, многостадийны и требуют особого внимания для получения высоких характеристик ПКМ.

В этой связи при выборе связующего приходится учитывать достаточно противоречивые требования — сочетание высокой прочности и теплостойкости, стойкости к растрескиванию при ударном нагружении и необходимой технологичности, обеспечивающей возможность получения различных изделий. Поэтому, помимо оценки эксплуатационных характеристик связующего (механические свойства, теплостойкость, деформативность, диэлектрические свойства и т. п.), необходимо учитывать также его технологические свойства (вязкость, температура и скорость отверждения, время желатинизации и др.).

В процессе получения изделий связующее в результате физических и/или химических процессов превращается в матрицу, которая обеспечивает монолитность двухфазного и более ПКМ.

Как уже отмечалось, связующее (матрица) является одним из двух основных компонентов ПКМ. Помимо решающего влияния на комплекс свойств ПКМ, характеристики связующего определяют выбор возможных методов формования изделий.

Ниже будут рассмотрены основные виды связующих обоих типов — на основе термореактивных и термопластичных полимеров. В последние годы все шире в качестве связующих находят применение также смеси на основе обоих типов полимеров, а также различные типы модифицированных связующих.

3.1. Термореактивные связующие (олигомеры)

3.1.1. Фенолформальдегидные полимеры

Фенолформальдегидные олигомеры используют в производстве различных композиционных материалов — пресс-порошков, волокнитов, слоистых пластиков и т. п. Изделия на основе фенолформальдегидных полимеров характеризуются высокой механической прочностью, теплостойкостью, устойчивостью к кислотам, хорошими электроизоляционными свойствами. Карбонизованные и графитированные фенолформальдегидные материалы нашли широкое применение в качестве тепловой защиты в авиационной и космической технике.

Широкое применение фенолформальдегидных олигомеров обусловлено низкой стоимостью сырья, его доступностью, легкостью получения полимеров и перера-

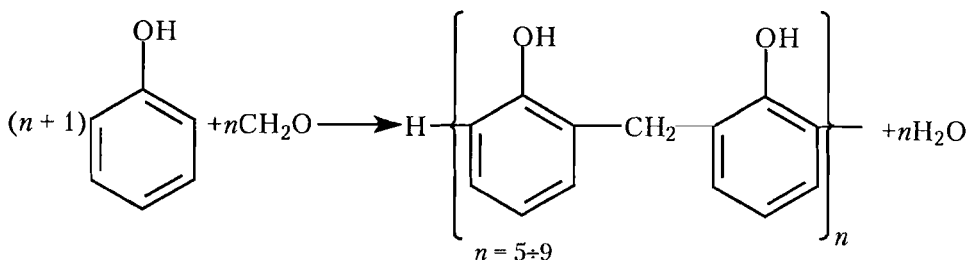
ботки композиционных материалов, хорошими потребительскими свойствами изделий.

Фенолформальдегидные олигомеры получают реакцией фенола с формальдегидом. На начальных стадиях реакции образуются низкомолекулярные (молекулярная масса не выше 1500–2000) вещества — олигомеры, которые плавки и хорошо растворимы в органических растворителях.

Термопластичные (новолачные) олигомеры получают взаимодействием избытка фенола с формальдегидом (мольное соотношение 1:0,78–0,86) в присутствии кислотных катализаторов, тогда как *термореактивные (резольные) олигомеры* синтезируют при избытке формальдегида (мольное соотношение 1:1,1–2,1) в присутствии оснований.

На основании фенолформальдегидных олигомеров и различных наполнителей получают композиционные материалы, называемые фенопластами.

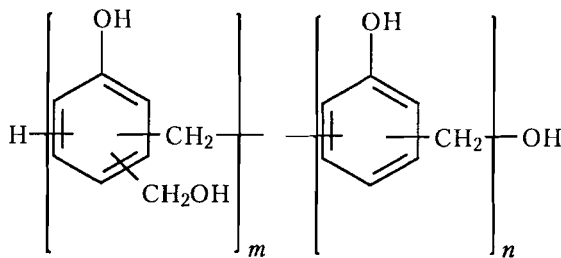
В общем виде процесс получения новолачных олигомеров может быть представлен схемой



В молекулах новолаков имеются активные атомы водорода в орто- и пара-положениях к фенольным гидроксильным группам. При обработке новолаков формальдегидом в присутствии оснований можно получить резольные олигомеры или неплавкий и нерастворимый полимер пространственно-сетчатого строения — резит.

Новолачные олигомеры представляют собой твердые термопластичные продукты от светло-коричневого до темно-коричневого цвета, хорошо растворимые в спирте и ацетоне, но не растворимые в ароматических углеводородах. Температура каплепадения новолаков 95–105 °С. Для получения резитов новолачные олигомеры отверждают, используя в качестве отвердителя обычно гексаметиленetetрамин.

Резольные олигомеры представляют собой смесь молекул общей формулы



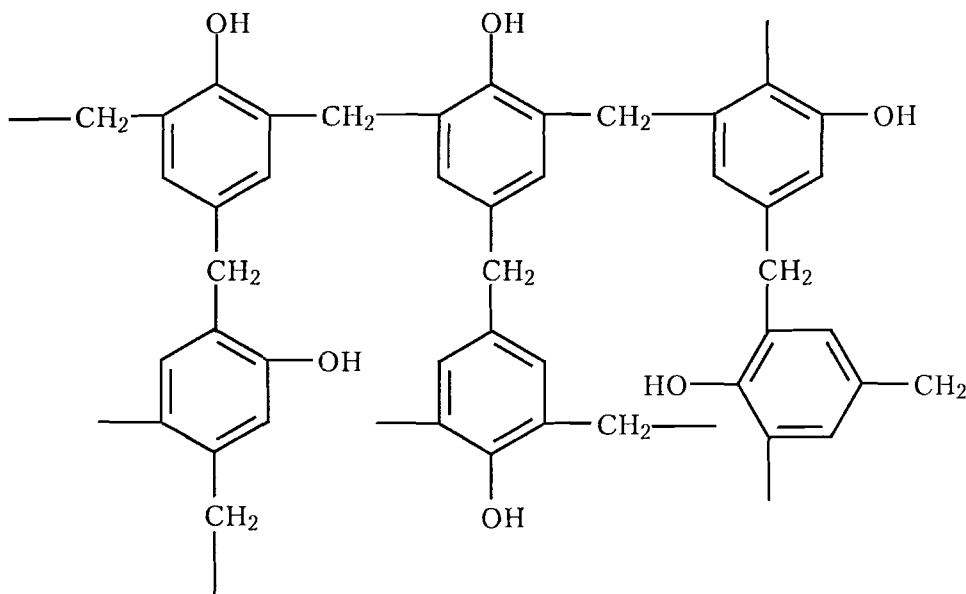
где $n = 2-5$; $m + n = 4-10$

3.1. Термореактивные связующие (олигомеры)

При нагревании резолы постепенно отверждаются (кислоты катализируют этот процесс), т. е. превращаются в полимеры пространственно-сетчатого строения — резиты.

Процесс отверждения включает три стадии: *А, В, С*. Стадия *А (резол)* — олигомер плавок и растворим в спирте, ацетоне. Стадия *В (резитол)* — полимер не плавится, но частично растворим в спирте, ацетоне. Стадия *С (резит)* — полимер не плавится и не растворим в спирте, ацетоне.

Строение полимера в стадии резита можно представить следующим образом:

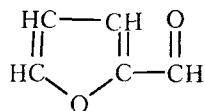


Резольные олигомеры в зависимости от назначения, выпускаются промышленностью в виде жидких и практически безводных, или твердых (сухих), резолов. Кроме того, выпускают резолы для лаков (спиртовые растворы), эмульсионные олигомеры (содержание влаги до 30%) и фенолоспирты (водорастворимые начальные продукты конденсации фенола с формальдегидом). Резольные олигомеры применимы для изготовления значительно более широкого круга композиционных материалов по сравнению с новолачными олигомерами, поэтому ассортимент выпускаемых резолов значительно шире ассортимента новолачков.

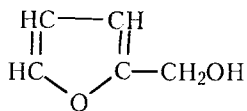
Фенолформальдегидные полимеры пространственно-сетчатого строения (резиты) характеризуются довольно высокой термической стабильностью. Так, изделия на их основе выдерживают длительное воздействие температур до 200 °С, сутками — 200–250 °С, минутами — 500–1000 °С, в течение секунд — 1000–1500 °С. При температурах выше 250 °С полимеры образуют термостойкий, прочный углеродистый продукт.

3.1.2. Фурановые полимеры

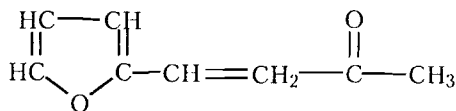
Фурановые полимеры относятся к гетероцепным высокомолекулярным соединениям, образующимся из фурановых соединений: фурфурола, фурфурилового спирта и фурфурилиденкетон, например, монофурфурилиденацетона:



Фурфурол



Фурфуриловый спирт



Монофурфурилиденацетон

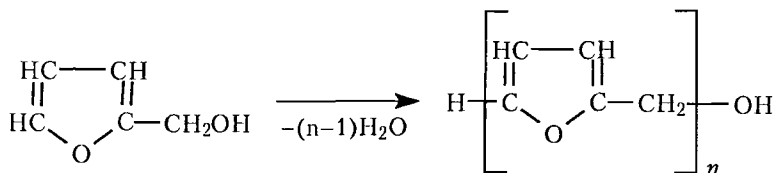
В зависимости от химической природы применяемых мономеров фурановые полимеры подразделяются на фурфурольные, фуриловые и фурфуrolацетоновые.

Высокая функциональность производных фурана (наличие ненасыщенных связей, карбонильных и гидроксильных групп, а также подвижных атомов водорода) позволяет получать на их основе термореактивные олигомеры и неплавкие и нерастворимые густосетчатые полимеры. Последние характеризуются высокими теплотой, химостойкостью и пиролитическим остатком (коксовое число 85–90%). При карбонизации фурановые полимеры образуют более плотный и более прочный кокс по сравнению с фенолформальдегидными олигомерами, и применяются при производстве углерод-углеродных композиционных материалов. Кроме того, следует отметить доступность сырьевой базы для производства фурановых мономеров.

Плавкие и растворимые олигомерные продукты получают при нагревании до 120–140 °С фурфурола в присутствии аминов (гексаметилентетрамина). Олигомеры фурфурола имеют температуру каплепадения по Уббеллоде 70–115 °С, ММ — 550–1200 и отверждаются при 190–250 °С как без катализатора, так и в присутствии сульфокислот.

На основе мономеров монофурфурилиденацетона и дифурфурилиденацетона (ДФА) получают олигомеры путем их нагревания при 160–200 °С. Олигомеры имеют температуру каплепадения по Уббеллоде 70–115 °С.

Фуриловые олигомеры получают гомополиконденсацией фурфурилового спирта в присутствии кислот, кислых солей и галогенидов металлов по схеме:

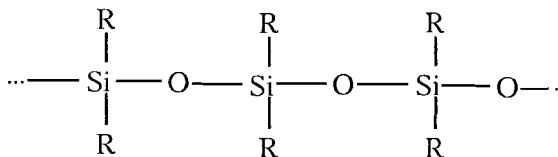


Олигомеры представляют собой вязкие жидкости, хорошо растворимые в ацетоне, спирте, бензоле. Отверждение олигомеров происходит вследствие раскрытия двойных связей в фурановых циклах и проводится при 120–140 °С в присутствии сильных органических кислот или при 20–25 °С в присутствии сульфокислот.

3.1.3. Кремнийорганические полимеры (полиорганосилоксаны)

К кремнийорганическим полимерам относятся полимеры, которые в своих молекулах наряду с органическими радикалами и группировками содержат также атомы кремния. Среди кремнийорганических полимеров наибольшее применение нашли полиорганосилоксаны, обладающие рядом ценных, часто уникальных свойств. В первую очередь, это высокие термо-, морозо- и светостойкость, хорошие диэлектрические показатели, высокие водо- и атмосферостойкость, устойчивость к слабым кислотам и щелочам.

Полимерные цепи полиорганосилоксанов состоят из чередующихся атомов кремния и кислорода и «обрамлены» органическими радикалами, соединенными с атомами кремния:



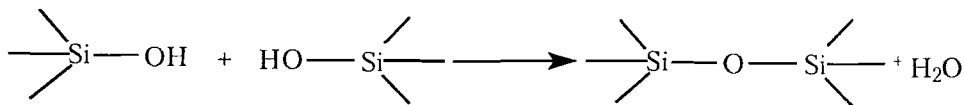
где R — алкил- или арилгруппа.

Уникальные свойства полиорганосилоксанов, в первую очередь высокая термостойкость (вплоть до 400–500 °C), определяются специфическим характером связи Si–O и ее влиянием на органические заместители, соединенные с атомом кремния (энергия связи Si–O = 422–494 кДж/моль, тогда как C–C — всего 262 кДж/моль).

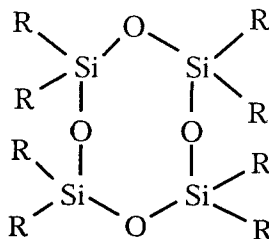
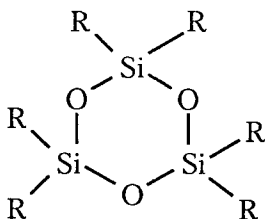
Полиорганосилоксаны получают методом гидролитической поликонденсации алкил(арил)хлорсиланов и алкил(арил)этоксисиланов, который основан на гидролизе этих соединений до органосиланолов с последующей конденсацией органосиланолов по схеме



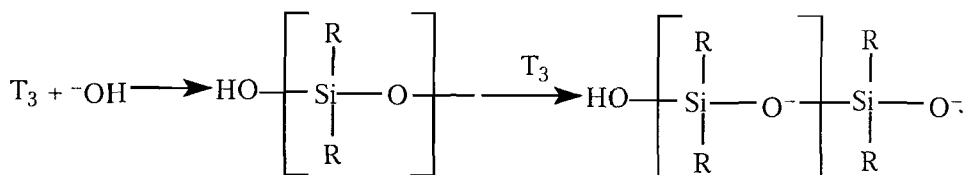
где $x = \text{Cl}$ или OC_2H_5 , $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_6H_5 , $n = 1-3$



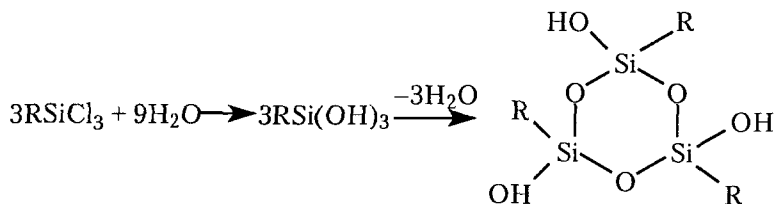
При гидролитической поликонденсации бифункциональных мономеров образуются линейные и циклические соединения; циклические соединения (циclosилоксаны) преимущественно шести- и восьмичленные ($k = 3$ или 4):



Циклосилоксаны полимеризуются с раскрытием цикла под действием сильных кислот и оснований (KOH , HCl , H_2SO_4 , TiCl_4). Так, анионная полимеризация циклотримера (T_3) протекает по схеме

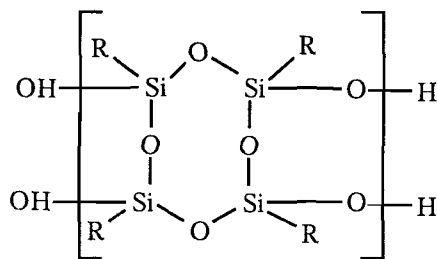


При гидролитической поликонденсации трифункциональных мономеров образуются продукты значительно более сложного строения. Так, из органотрихлорсиланов сначала образуются циклические тримеры со свободными гидроксильными группами:

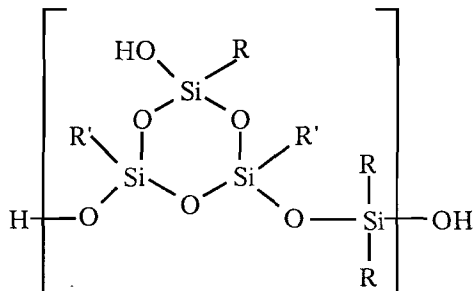


Дальнейшая поликонденсация циклотримеров по гидроксильным группам приводит к получению циклоцепных полимеров разветвленного строения и затем к неплавким и нерастворимым полимерам пространственно-сетчатого строения, соответствующего брутто-формуле $\text{RSiO}_{1,5}$.

В специальных условиях путем гидролитической поликонденсации органотрихлорсиланов могут быть получены полимеры с «лестничным» строением цепей — полиорганосилесквioxаны (I), а из смеси трифункционального RSiCl_3 и бифункционального RSiCl_2 мономеров циклоцепные полимеры линейного строения (II):



I



II

Промышленностью выпускаются термореактивные олигомеры на основе трифункциональных мономеров и их смесей с бифункциональными.

Эти продукты обычно применяют в виде лаков, в которых в качестве растворителей используют неполярные органические растворители, такие как толуол, бензол, ксилол.

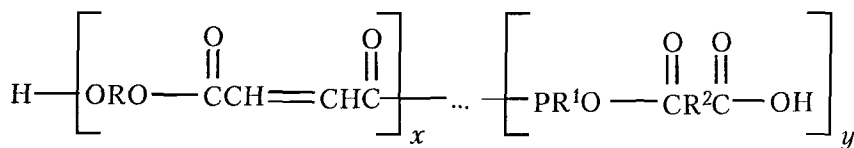
К недостаткам кремнийорганических полимеров следует отнести сравнительно невысокие показатели механических свойств и высокую стоимость, хотя эти полимеры широко используются в народном хозяйстве.

3.1.4. Ненасыщенные олигоэфиры

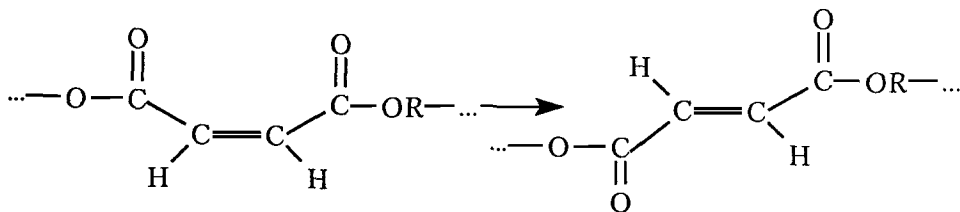
Ненасыщенными олигоэфирами называют олигомерные эфиры, получаемые с использованием ненасыщенных мономеров, содержащих винильную группу. Такие олигомеры широко используют в производстве армированных пластиков и других композиционных материалов. При этом используют ненасыщенные олигоэфиры двух видов:

- олигоэфирмалеинаты;
- олигоэфиракрилаты.

Олигоэфирмалеинаты получают взаимодействием малеинового ангидрида с двухатомными спиртами (этиленгликоль, диэтиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль), при этом для регулирования количества двойных связей в получаемом олигомере и получения конечного полимера с требуемыми свойствами в реакцию вводят также другие дикарбоновые кислоты (адипиновая, изофталевая, фталевый ангидрид и др.). Строение ненасыщенного олигомера можно представить следующей формулой:



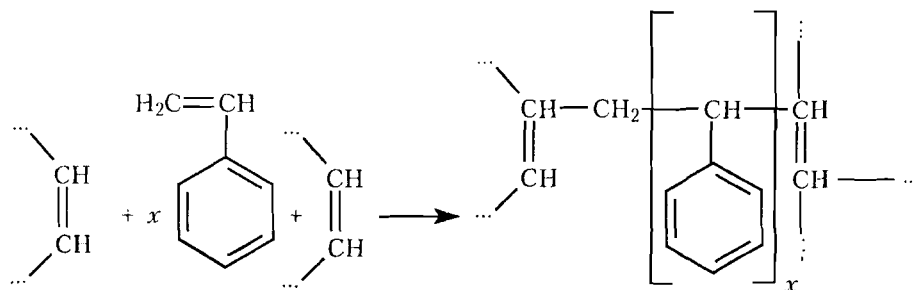
где R^1 и R^2 — соответственно остатки гликоля и модифицирующей дикарбоновой кислоты, $x = 1-5$, $y = 0-5$. Следует отметить, что в процессе синтеза олигомеров, который проводят при нагревании от 50 до 230 °С, происходит частичная или практически полная изомеризация малеинатных звеньев в фумаратные:



Фумаратные двойные связи в 20–60 раз активнее малеинатных в реакциях отверждения и способствуют получению отвержденного полимера более высокого каче-

ства. Ненасыщенные олигоэфиры отверждают, сополимеризуя их с мономерами, служащими одновременно растворителями и отвердителями.

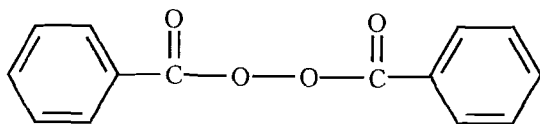
Схему отверждения олигоэфирмалеинатов в присутствии стирола можно представить следующим образом:



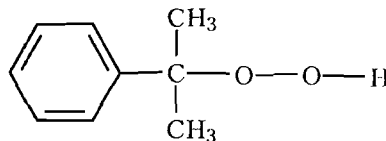
Процесс отверждения, хотя и медленно, протекает даже в условиях хранения смесей, поэтому для повышения их стабильности при хранении в них вводят ингибитор полимеризации (обычно гидрохинон).

Поскольку отверждение проходит по радикальному механизму, в смеси при отверждении вводят инициаторы, служащие источником свободных радикалов и инициирующие цепную реакцию полимеризации. Свободные радикалы могут образовываться из пероксидов или других нестабильных соединений, например, азосоединений. Для увеличения скорости их разложения в композицию дополнительно вводят активаторы (промоторы).

Типичными инициаторами отверждения являются пероксид бензоила и гидропероксид кумола:



Пероксид бензоила



Гидропероксид кумола

В качестве активаторов, применяемых в сочетании с пероксидом бензоила, обычно используют третичные амины, например, диметиланилин.

В сочетании с гидропероксидом кумола в качестве активаторов обычно используют соли переменной валентности, например, нафтенат кобальта.

Применение рассмотренных иницирующих систем позволяет осуществлять отверждение растворов ненасыщенных олигоэфиров в мономерах без нагревания. Из новых способов отверждения олигоэфирных композиций, в частности лаковых композиций для покрытий, следует отметить отверждение под действием УФ- и радиационного облучения, позволяющее уменьшить энергоёмкость процесса отверждения и стоимость покрытий, улучшить условия труда и повысить его производительность.

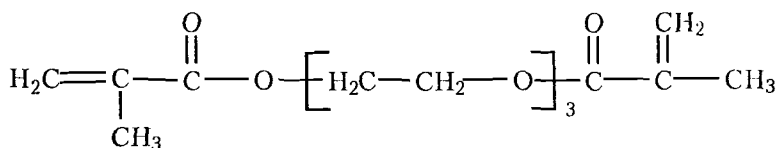
Благодаря возможности получения широкого ассортимента материалов, доступности и низкой стоимости, полиэфирмалеинатные олигомеры успешно использу-

ются в различных областях техники. В зависимости от конкретных областей применения промышленностью выпускаются несколько типов композиций на основе олигоэфирмалеинатов.

Используя при синтезе олигомеров ангидриды и гликоли различного строения, разработан ассортимент олигомеров с повышенной эластичностью, химостойкостью, огнестойкостью и др.

Бесстирольные полиэфирные композиции получают, заменяя стирол на менее летучие (стирол летуч и токсичен) мономеры, такие как дивинилбензол, винилтолуол, диаллилфталат.

Вместо стирола успешно применяют в качестве активного разбавителя триэтилентриглицольдиметакрилат (ТГМ-3):



Олигоэфиракрилаты получают поликонденсацией многоатомных спиртов, предельных алифатических дикарбоновых кислот и непредельных алифатических кислот акрилового ряда. Для синтеза этих олигомеров обычно используют двухатомные спирты (гликоли).

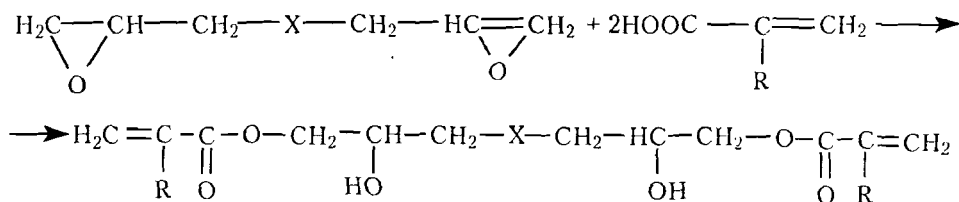
Олигоэфиракрилаты — жидкие или низкоплавкие вещества с молекулярной массой 300–5000. Полимеризуясь в присутствии инициаторов радикальной полимеризации, они превращаются в неплавкие и нерастворимые полимеры трехмерного строения, которые в зависимости от химического строения исходного олигомера представляют собой твердые стеклообразные или эластичные материалы. Олигоэфиракрилаты способны к сополимеризации с различными мономерами (стирол, метилметакрилат и т. п.), а также с полиэфирмалеинатами.

Олигоэфиракрилаты имеют определенное преимущество перед олигоэфирмалеинатами: они способны к гомополимеризации, что позволяет готовить лаки и другие композиции на их основе без использования легколетучих и токсичных ненасыщенных мономеров.

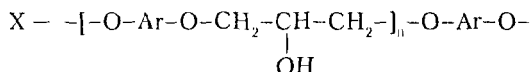
В технике олигоэфиракрилаты отверждают путем радикальной полимеризации или сополимеризации; объемная усадка при отверждении составляет 4–10%.

Инициаторами отверждения при 50–120 °С (горячее отверждение) служат пероксиды бензоила, дикумила и др. Для отверждения при комнатной температуре (холодное отверждение) применяют бинарные системы (например, пероксид бензоила+диметиланилин; гидропероксид кумола+нафтенат или линолеат кобальта). Отверждение олигоэфиракрилатов можно также иницировать светом, излучениями высокой энергии (γ-лучи, быстрые электроны) и катализаторами ионной полимеризации.

Эпоксиакрилатные олигомеры можно рассматривать как разновидность олигоэфиракрилатов. Получают взаимодействием олигомеров, содержащих концевые эпоксидные группы, с метакриловой или акриловой кислотами по схеме

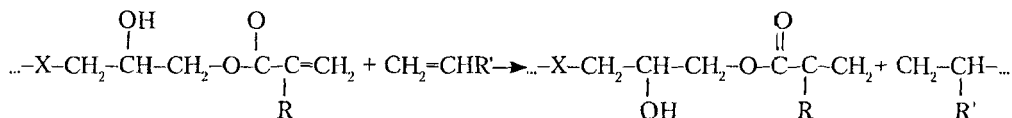


где $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; Ar — арилен; $n = 0, 1, 2, 3$.



Как видно из схемы, основная цепь эпоксиакрилатных олигомеров состоит из остатков эпоксидных олигомеров. Промышленностью выпускаются олигомеры, в которых Ar -остаток дифенилолпропана и его тетрабромзамещенного производного. Большое значение имеют также олигомеры, получаемые из эпоксицирированных новولاков.

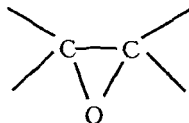
Эпоксиакрилатные олигомеры можно применять как без разбавителя, так и в смеси с различными жидкими мономерами (стирол, винилтолуол и т. п.). Так как неразбавленные эпоксиакрилатные олигомеры — твердые или воскообразные вещества, их обычно используют в сочетании с жидкими мономерами. Эпоксиакрилатные олигомеры, подобно олигоэфирмалеинам и олигоэфиракрилатам, содержат полимеризационно-способные двойные связи и в присутствии свободных радикалов (образующихся в результате химических, термических или радиационных превращений) формируют полимеры пространственно-сетчатого строения по схеме:



3.1.5. Эпоксидные олигомеры

Эпоксидные олигомеры и полимеры являются одним из лучших видов связующих для большого числа наполнителей. Достоинствами эпоксидных связующих являются: хорошая адгезия к большинству наполнителей, отсутствие выделения летучих побочных продуктов при отверждении, пониженная усадка по сравнению с фенольными и полиэфирными материалами, высокая химическая стойкость, хорошие электроизоляционные показатели.

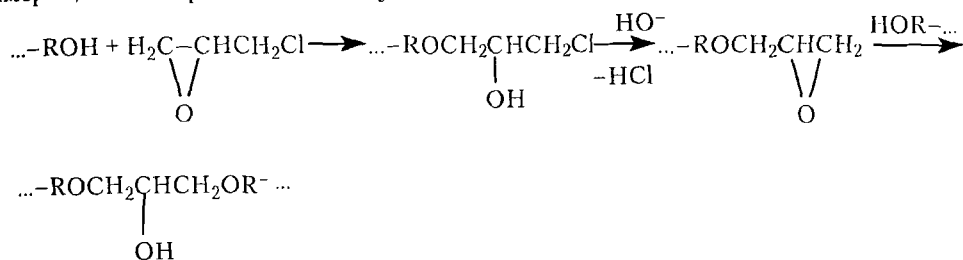
К эпоксидным соединениям относятся вещества, содержащие в молекулах эпоксидные группы:



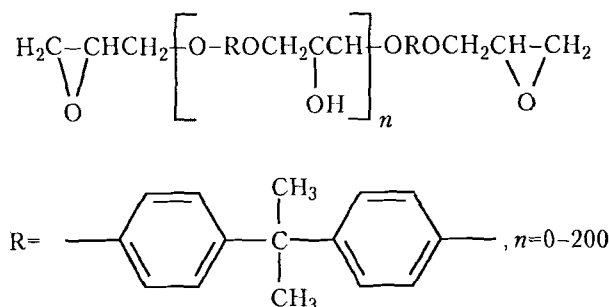
Эпоксидные соединения обычно получают взаимодействием протондонорных соединений (фенолы, спирты, амины, карбоновые кислоты) с эпихлоргидрином.

Наибольшее значение в промышленности приобрели эпоксидные олигомеры на основе 4,4'-дигидроксидифенилолпропана (или диана) и эпихлоргидрина.

Реакции, лежащие в основе получения диановых эпоксидных олигомеров и полимеров, можно представить следующей схемой:

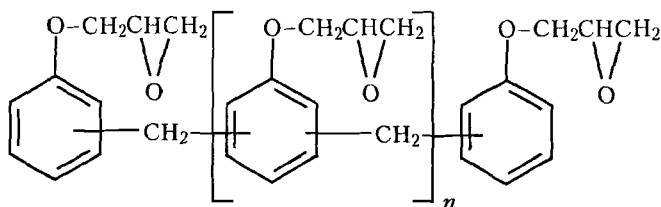


Таким образом получают эпоксидные олигомеры и полимеры общей формулы:



При получении эпоксидных олигомеров и полимеров эпихлоргидрины обычно берут в мольном избытке к диану $[(n+2):(n+1)]$, поэтому продукты реакции содержат концевые эпоксидные группы. Эти группы и боковые OH-группы используют для получения пространственно-сетчатой структуры.

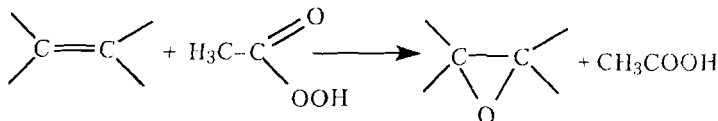
Наряду с диановыми эпоксидными олигомерами в промышленности используются полиэпоксиды формулы:



где $n = 0-10$, получаемые взаимодействием фенолформальдегидных новолаков с большим избытком (по отношению к фенольным OH-группам) эпихлоргидрина.

В отличие от диановых олигомеров полиэпоксиды содержат значительно больше эпоксидных групп, что позволяет формировать сетчатые полимеры с высокой степенью сшивки, и, как следствие, с высокой теплостойкостью. Эпоксидные олигомеры получают также путем окисления непредельных соединений — обычно циклоали-

фатических и каучуков. Эпоксидирование обычно проводят с помощью надкислот, в особенности надуксусной кислоты:



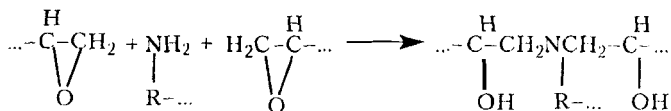
В качестве циклоалифатического исходного соединения широко используют дициклопентадиен — дешевый доступный продукт, являющийся отходом нефтехимических производств.

Подавляющее большинство эпоксидных олигомеров представляют собой либо вязкие жидкости, либо низкоплавкие твердые вещества, хорошо растворимые в кетонах, эфирах, толуоле.

Отвердители эпоксидных олигомеров по механизму действия подразделяются на две большие группы:

- *сшивающие отвердители* содержат функциональные группы, химически взаимодействующие с функциональными группами эпоксидного олигомера;
- *отвердители каталитического действия* вызывают образование пространственно-сетчатой структуры путем полимеризации эпоксидных групп.

Сшивающие отвердители содержат в молекулах амино-, карбоксильные, ангидридные, изоцианатные, гидроксильные и другие группы. Процесс отверждения эпоксидных олигомеров аминами происходит по схеме



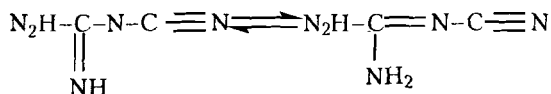
Отвердители аминного типа используются для отверждения в области рабочих температур 0–150 °С. В качестве алифатических аминов широко используют 1,6-гексаметилендиамин и полиэтиленполиамины общей формулы



где $n = 1-4$, обладающие высокой активностью даже при температуре 20 °С.

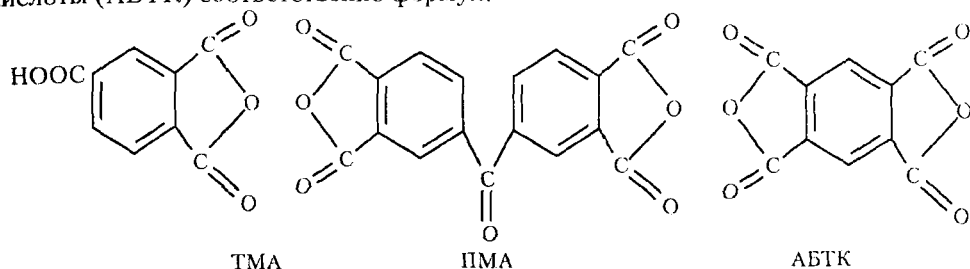
В качестве ароматических аминов применяют м-фенилендиамин, 4,4'-диаминодифенилметан, 4,4'-диаминодифенилсульфон. Ароматические амины менее активны, чем алифатические, и отверждение ими осуществляется при температурах 150 °С и выше.

В качестве отвердителя аминного типа широко используют дициандиамины, существующий в двух таутомерных формах:

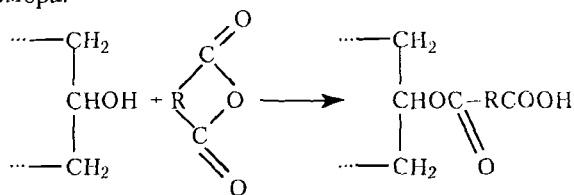


Дициандиамин практически не реагирует с эпоксидными олигомерами при комнатной температуре, но быстро отверждает их при повышенных температурах (150 °С и выше).

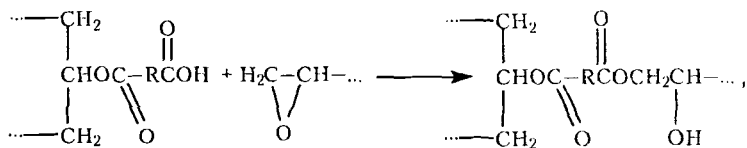
В качестве кислотных отвердителей наибольшее применение нашли циклические альдегиды карбоновых кислот, такие как фталевый, малеиновый, а также тримеллитовый (ТМА), пиромеллитовый (ПМА), ангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты (АБТК) соответственно формул:



Отверждение диановых эпоксидных олигомеров ангидридами (например, фталевым) происходит следующим образом. В начале ангидрид ацилирует гидроксильную группу олигомера:

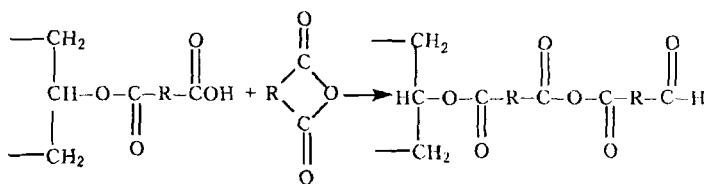


Карбоксильная группа получившегося моноэфира реагирует с эпоксидной группой с образованием диэфира, содержащего гидроксильную группу



либо может реагировать с ангидридом.

При высоких температурах эпоксидная группа может реагировать с гидроксильной группой



Отверждение с помощью ангидридов карбоновых кислот проводят при 120–180 °С.

Изоцианатные отвердители легко реагируют с гидроксильными группами эпоксидных олигомеров даже на холоде (≈ 20 °С).

При высоких температурах отверждения (180–200 °С) возможна реакция изоцианатной группы с эпоксидной с образованием оксазолидинового цикла.

В качестве изоцианатов используют 2,4- и 2,6-толуилendiизоцианаты, гексаметилендиизоцианат и форполимеры на их основе с концевыми изоцианатными группами.

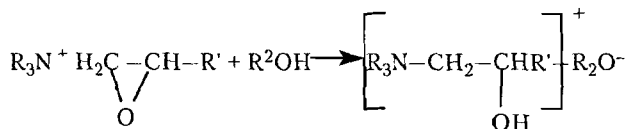
Для отверждения эпоксидных олигомеров широко используют фенолформальдегидные олигомеры как новолачного, так и резольного типов. Новолаки отверждают эпоксидные олигомеры путем реакции фенольных гидроксильных групп с эпоксидными группами при 150–180 °С, а в присутствии катализаторов (третичных аминов) — при 80–100 °С. В случае резолов гидроксиметильные группы резолов реагируют со вторичными ОН-группами эпоксидных олигомеров, и, кроме того, могут алкилировать ароматические циклы эпоксидных олигомеров.

Отвердители каталитического действия катализируют полимеризацию эпоксидных групп по катионному и анионному механизмам.

Катионную полимеризацию инициируют кислоты Льюиса — BF_3 , $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, SnCl_4 и т. п.

Анионную полимеризацию инициируют гидроксиды и алкоголяты щелочных металлов, а также третичные амины, такие как триэтаноламин и 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол.

При анионной полимеризации в присутствии третичных аминов активный центр образуется при совместной реакции амина, эпоксидного центра и спирта по схеме



Алифатические третичные амины обычно являются отвердителями холодного отверждения. В последнее время в качестве отвердителей типа оснований Льюиса успешно используют имидазолы (в частности, 2-этил-4-метилимидазол), придающие полимерам повышенную термостойкость.

Эпоксидные олигомеры и полимеры применяются в различных областях техники благодаря удачному сочетанию несложной технологии переработки с высокими физико-механическими показателями, термостойкостью, адгезией к различным материалам, стойкостью к различным средам, а также способностью отверждаться при атмосферном давлении с малой усадкой. Так, они широко используются в производстве высокопрочных конструкционных материалов, в ракетной и космической технике, авиации, судостроении, машиностроении, электротехнике, радиоэлектронике, приборостроении.

Эпоксидные олигомеры и полимеры широко используют в качестве матриц для получения углепластиков, характеризующихся сочетанием высокой прочности и жесткости с малой плотностью, низким температурным коэффициентом трения, высокими тепло- и электропроводностью, износостойкостью, устойчивостью к тер-

мическому и радиационному воздействию. Коксованные и пироуглеродные эпоксидные углепластики устойчивы к термической и термоокислительной деструкции, имеют высокие прочностные характеристики, обладают хорошими теплозащитными свойствами.

Эпоксидные полимеры — хорошие матрицы для создания стеклопластиков. Помимо стекловолокон и стеклотканей, используют кварцевые волокна и ткани, бороуглеродные волокна, карбидокремниевые и др. неорганические волокна.

Кроме неорганических волокон для получения армированных эпоксидных пластиков применяют волокна из органических полимеров, в частности, высокопрочные синтетические волокна из поли-*п*-фенилентерефаламида и других арамидов.

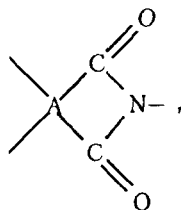
Благодаря хорошей адгезии к стеклу, керамике, дереву, пластмассам, металлам, эпоксидные олигомеры и полимеры широко используются в производстве клеев, компаундов горячего и холодного отверждения.

Эпоксидные олигомеры применяют для герметизации и капсулирования различных деталей в целях защиты от действия окружающей среды.

В электротехнике эпоксидные олигомеры используют для заливки обмоток трансформаторов и двигателей, для герметизации стыков электрических кабелей и т. п.

3.1.6. Полиимиды

Полиимиды — это полимеры, содержащие циклические имидные группировки общей формулы

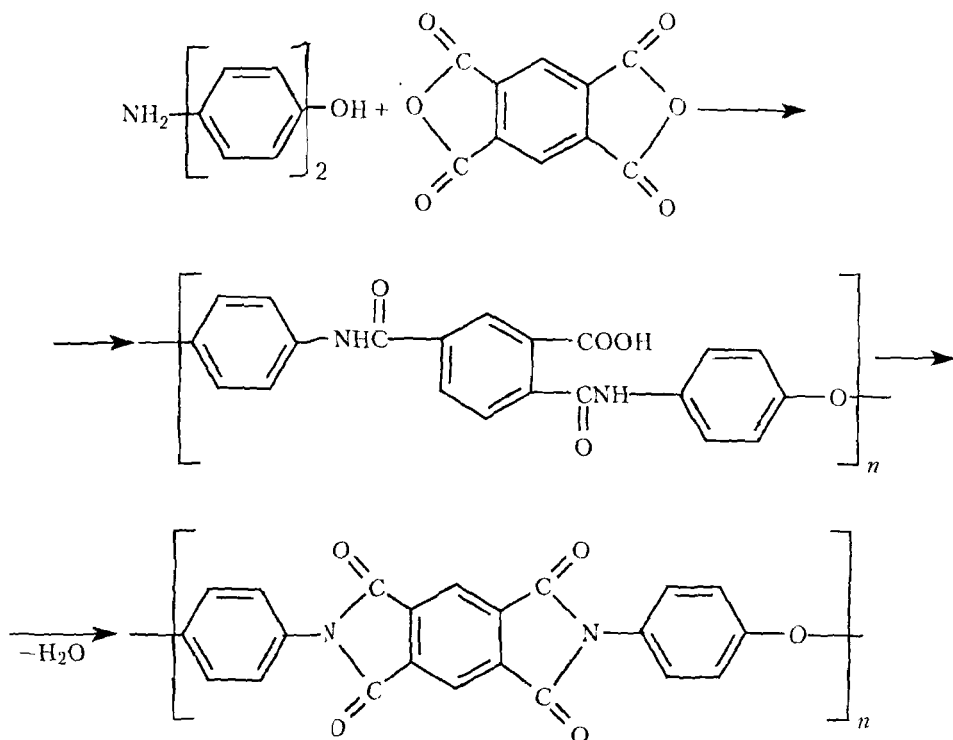


где А — четырехвалентный органический радикал.

В зависимости от химического строения органических радикалов, входящих в состав имидных группировок, полиимиды подразделяются на ароматические, алифатические и алициклические, а по форме цепей — на линейные или трехмерные (пространственно-сетчатые).

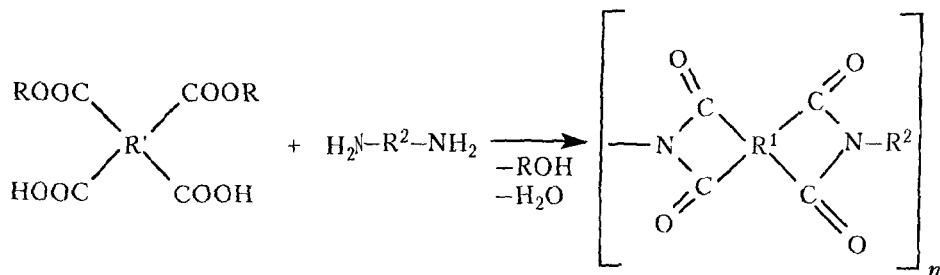
Полиимиды широко используются в перспективной технике (авиационная и космическая техника, электротехника, электроника, машиностроение) благодаря способности сохранять на высоком уровне комплекс ценных механических, физико-механических свойств в широком диапазоне температур (от -270 до 300 °С). Для полиимида характерны высокая термостабильность, теплостойкость, радиационная стойкость, устойчивость к органическим растворителям и другие ценные свойства.

Наибольшее практическое применение получили линейные ароматические полиимиды. Их обычно получают двухстадийной поликонденсацией диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами. Наиболее часто используют системы реагентов 4,4-диаминодифенилоксид — диангидрид пиромеллитовой кислоты:



Первую стадию реакции — синтез полиамидокислоты — проводят в высококоплярном апротонном растворителе (обычно диметилформамид) при комнатной температуре (15–25 °С). Из раствора полиамидокислоты формируют пленки, волокна, покрытия и другие изделия. Вторую стадию реакции — циклизацию полиамидокислоты с образованием полиимиды (имидизация) — обычно проводят нагреванием до 300 °С полиамидокислоты в форме пленки, волокна или порошка.

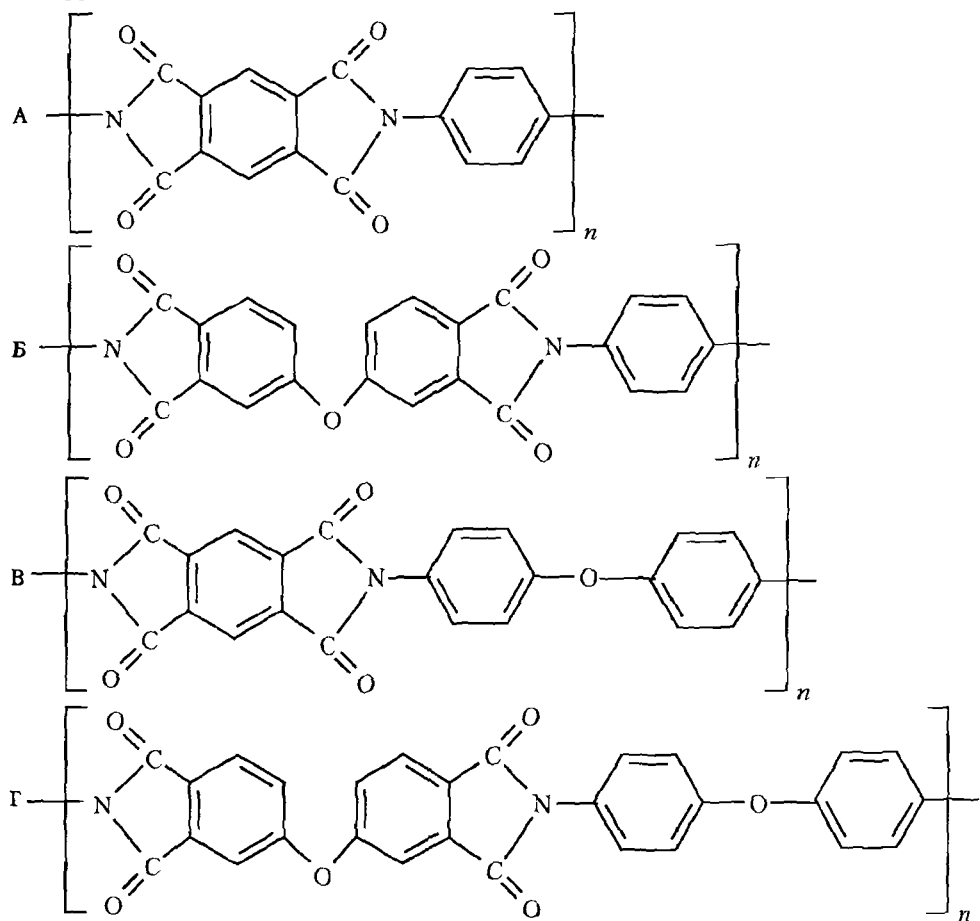
Практическое значение имеет также метод получения полиимидов циклополиконденсацией диаминов с диалкиловыми (например диметиловыми, диэтиловыми) эфирами тетракарбоновых кислот:



По химическому строению и физическим свойствам, в первую очередь по способности размягчаться и плавиться, ароматические полиимиды линейного строения можно подразделить на четыре группы: А, Б, В и Г.

- К группе А относят полиимиды, не содержащие «шарнирных» групп (обычно кислородных) как в ангидридном, так и в аминном остатках.
- Полиимиды группы Б содержат «шарнирную» группу только в ангидридном остатке.
- Полиимиды группы В, напротив, содержат «шарнирную группу» только в аминном остатке.
- Группа Г характеризуется наличием «шарнирных» групп как в ангидридном, так и в аминном остатках.

Ниже приведены формулы типичных представителей полиимидов перечисленных групп:

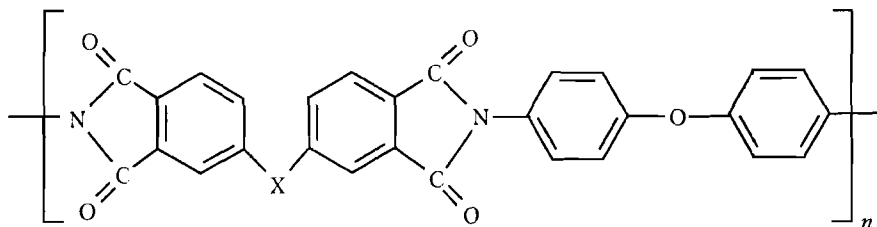


- Полиимиды группы А — жесткие, хрупкие и неразматчающиеся полимеры.
- Групп Б и В — неразматчающиеся, но обнаруживающие эластичность полимеры, особенно группы В.
- Группы Г — размягчающиеся и плавкие полимеры, что обеспечивает возможность их использования в качестве матриц для композиционных материалов.

В производстве полиимидов в качестве *диангидридов* наиболее часто используют *диангидриды пиромеллитовой и бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты*.

Из *диаминов* наибольшее применение находят 4,4'-*диаминодифенилоксид* и 4,4'-*диаминодифенилметан*.

Лучшей способностью к переработке характеризуются разработанные в нашей стране полиимиды марок ПМ-67 и ПМ-69:



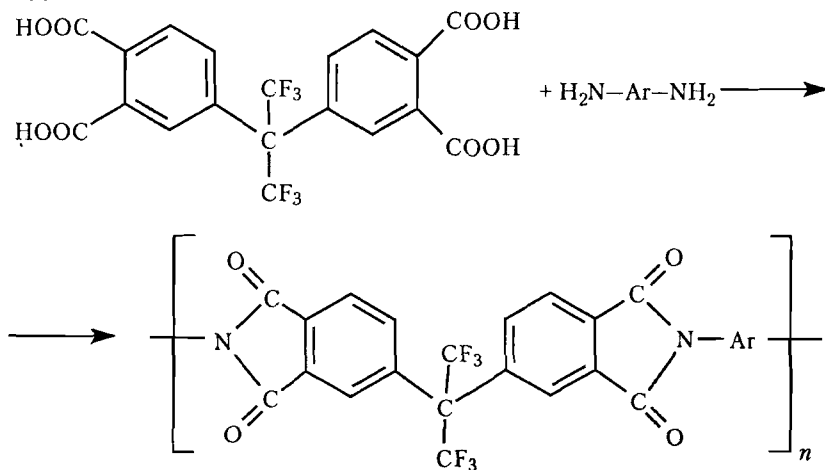
где X = O (ПМ-67); -CO- (ПМ-69).

Пресс-материалы на основе этих полимеров применяют как без наполнителя, так и с наполнителями (графит, дисульфид молибдена, нитрид бора, фторопласт, абразивные добавки и т. п.).

В производстве полиимидных композиционных материалов, содержащих волокнистый наполнитель, обычно применяют растворы смеси диалкилового эфира тетракарбоновой кислоты с ароматическим диамином в высокополярном апротонном растворителе (например, в N-метилпирролидоне) или его смеси со спиртом (например, с этанолом).

Раствор смеси реагентов с добавкой избытка диамина с низкой основностью наносят на наполнитель и подвергают термообработке. Таким образом, получают полиимиды пространственно-сетчатого строения.

В 1970-е гг. в США были разработаны линейные аморфные термопластичные полимеры на основе тетракарбоновой кислоты 6F и ароматических диаминов (4,4'-диаминодифенилоксид, *m*-фенилендиамин, *n*-фенилендиамин), получившие наименование NR-150:



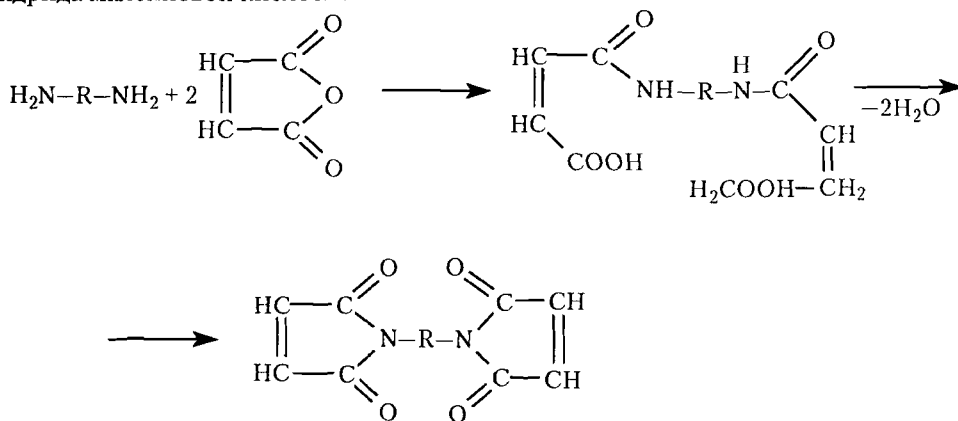
Полимеры *NR-150* имеют температуры размягчения 270–370 °С и перерабатываются при температурах выше температур размягчения.

Эти полимеры характеризуются очень высокой устойчивостью к термической и термоокислительной деструкции, гидролитической стабильностью и хорошими диэлектрическими свойствами. Полимеры *NR-150* применяют главным образом в качестве адгезивов и связующих для стекло- и углепластиков. Пропитку наполнителя производят либо раствором, либо расплавом полимера.

Главным недостатком композиционных материалов на основе высокомолекулярных полиимидов является высокая пористость, которая резко ограничивает возможности эффективного практического применения этих материалов в условиях одновременного воздействия высоких механических нагрузок, высоких температур и окислительной атмосферы.

Поэтому более целесообразным представляется использование исходных плавких олигомерных имидов, способных отверждаться по реакции полимеризации, поскольку полимеризация не сопровождается выделением побочных летучих продуктов, приводящих к высокой пористости получаемых материалов. Наибольшее значение имеют полимеризационноспособные олигомерные имиды, содержащие на концах цепей малеинимидные и эндаметилентетрагидрофталимидные группы.

Перечисленным требованиям в значительной степени удовлетворяют бис-малеинимиды, получаемые взаимодействием диаминов различного строения и ангидрида малеиновой кислоты:

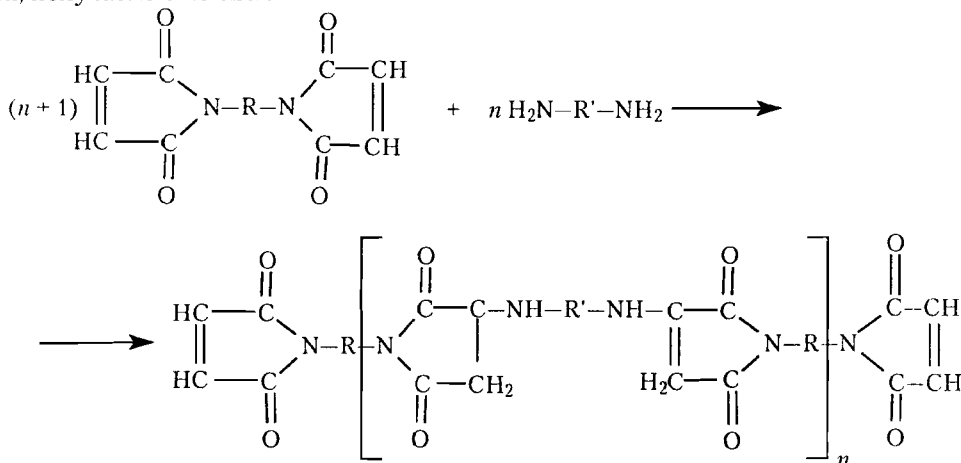


Двойная связь в бис-малеинидах электронодефицитна ввиду соседства с карбонильными группами имидного цикла, поэтому бис-малеинимиды легко полимеризуются при нагревании выше температуры плавления, образуя полимеры трехмерного строения.

Бис-малеинимиды широко используются для изготовления прессованных изделий, электроизоляционных покрытий, в качестве связующих для конструкционных композиционных материалов. Стеклопластики на основе бис-малеинимидов огнестойки, имеют хорошие диэлектрические свойства, устойчивы к разбавленным кислотам и органическим растворителям.

Серьезными недостатками бис-малеинимидов как связующих являются ограниченная растворимость, даже в горячих амидных растворителях, нестабильность

растворов, слишком быстрое отверждение расплавов, неудовлетворительные механические свойства изделий. Перечисленных недостатков лишены олигомерные продукты реакции присоединения Михаэля между бис-малеинимидами и диаминами, получаемые по схеме:



Такие олигомеры, полученные с использованием избытка бис-малеинимида, образуют стабильные концентрированные (например, 50%-ные) растворы в N-метилпирролидоне и характеризуются плавкостью. Подобно бис-малеинидам олигомеры при нагревании образуют полимеры трехмерного строения.

Наиболее эффективное применение такие олигомеры нашли в качестве связующих для конструкционных пластмасс. Переработку композиций с дисперсными наполнителями осуществляют методами прямого (200 °C, 30–60 МПа) и литьевого (220–260 °C, 10–30 МПа) прессования.

Композиционные материалы на основе рассмотренных олигомерных имидов сочетают в себе легкость с высокими механическими показателями, негорючестью, радиационной стойкостью при стоимости, сравнимой со стоимостью аналогичных материалов с фенольной и эпоксидной матрицами. Предельная температура длительной эксплуатации таких материалов 200–220 °C; они успешно применяются в авиационной и космической технике, электронике, автомобилестроении и других областях техники.

Кроме олигомеров, содержащих концевые малеинимидные группы, при изготовлении композиционных материалов широко используют олигоимиды, содержащие на концах молекул эндаметилентетрагидрофталимидные группы, также способные к полимеризации с образованием полимеров трехмерного строения.

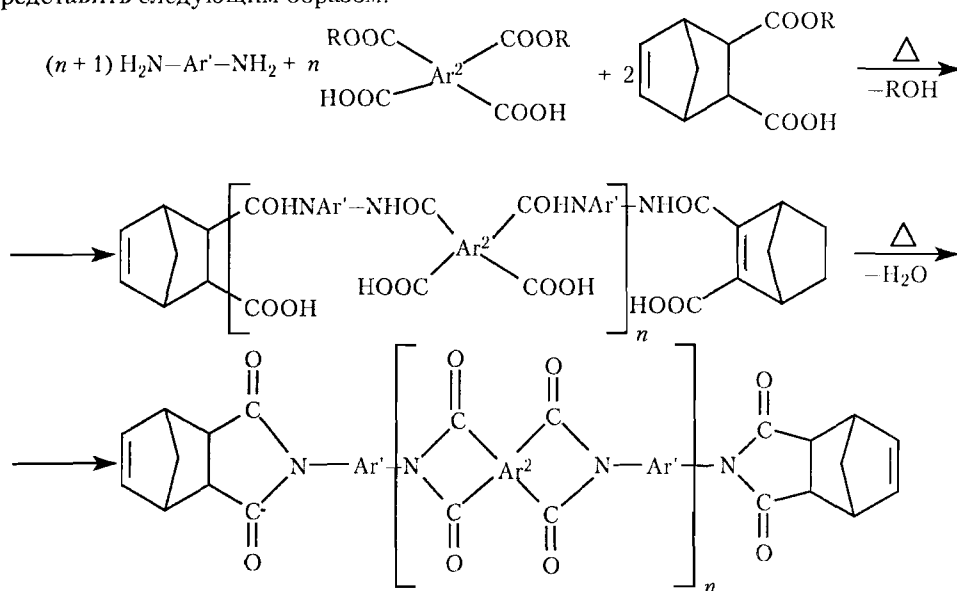
Главными недостатками технологии материалов на основе олигомерных имидов с концевыми эндаметилентетрагидрофталимидными группами являются нестабильность растворов соответствующих олигомерных имидокислот и сложность удаления используемых высококипящих и токсичных растворителей (эти же недостатки характерны и для рассмотренных ранее малеинимидных олигомеров).

В целях исключения этих недостатков был разработан метод получения олигомерных имидов и их полимеризации непосредственно на поверхности наполните-

ля. При этом в качестве мономеров используют моноалкиловый (метилловый, этиловый, бутиловый) эфир эндиковой кислоты и диалкиловый эфир ароматической тетракарбоновой кислоты (обычно бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой).

Смесью этих мономеров с ароматическим диамином, растворенной в соответствующем спирте (метиловом, этиловом, бутиловом), пропитывают наполнитель, проводят сушку и затем формирование полученного материала при контролируемых температуре, давлении и атмосфере.

Схему получения олигоимидов на основе перечисленных мономеров можно представить следующим образом:



Так как образование олигомерного имида из мономеров и его полимеризация происходят непосредственно на поверхности наполнителя, этот метод в США получил наименование *PMR (in situ Polymerization of Monomeric Reactants)*. Отечественным аналогом *PMR* является система АПИ-Э. Достоинством олигомеров *PMR* и АПИ-Э является отсутствие необходимости употребления при синтезе и переработке олигомеров токсичного и высококипящего растворителя. Напротив, применяют низкокипящие алифатические спирты, в особенности этиловый. При изготовлении композиционных материалов наполнитель пропитывают раствором смеси мономеров в соответствующем спирте, проводят сушку и материал формуют при ступенчатом повышении температуры до 320–350 °С. При этом используют две технологии формования: прессование при высоком давлении (прямое прессование) и формование при низком давлении (автоклавное формование).

Благодаря удачному сочетанию высокой прочности, термостойкости и легкости, композиционные материалы на основе термореактивных полиимидов, в особенности систем типа *PMR*, нашли эффективное применение в авиационной и космической технике. Так, полиимидные стеклопластики применяют для изготовления антенных обтекателей сверхзвуковых самолетов.

3.2. Термопластичные связующие (полимеры)

3.2.1. Полиолефины

Полиолефинами называется группа полимерных материалов, получаемых путем полимеризации и сополимеризации непредельных соединений ряда олефинов — этилена, пропилена, бутена, гексена и др.

Полиолефины — наиболее крупнотоннажные полимеры, производство которых достигает десятков миллионов тонн (35% мирового объема производства полимеров). Важнейшими представителями этого класса полимеров являются полиэтилен и полипропилен.

Полиэтилен. Высокомолекулярный продукт полимеризации этилена ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Обладает ценным комплексом свойств — высокой прочностью, стойкостью к действию агрессивных сред и радиации, исключительными диэлектрическими свойствами, он работоспособен в широком интервале температур (-0 — $+80$ °C). В зависимости от метода получения в настоящее время выпускается несколько типов полиэтилена: полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ).

Полиэтилен низкой плотности получают полимеризацией этилена при высоком давлении (100–3500 МПа), температуре 200–300 °C в присутствии инициаторов (кислород, перекиси). Молекулярная масса ПЭНП 20 000–500 000 (главным образом 20 000–40 000).

Полиэтилен высокой плотности получают полимеризацией этилена при низком давлении (0,2–6 МПа), температуре 80–180 °C с использованием металлоорганических катализаторов. Молекулярная масса ПЭВП может меняться в пределах 80 000–3 000 000, однако основная масса полимера (стандартный ПЭВП) имеет молекулярную массу от 30 000 до 700 000.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен — это также полиэтилен, получаемый на металлоорганических катализаторах, но его молекулярная масса может достигать 5 000 000–8 000 000.

Различия в методах и условиях полимеризации позволяют получить полимеры, значительно различающиеся по структуре и свойствам. У полиэтилена эти различия проявляются в значениях плотности (916–935 кг/м³ у ПЭНП, 920–970 у ПЭВП, 936–960 у СВМПЭ), степени кристалличности (50–60% у ПЭНП, 75–85% у ПЭВП и 80% у СВМПЭ) и связаны с различиями в степени разветвленности цепи полимера (количество и размеры боковых ответвлений).

Высокая технологичность позволяет перерабатывать полиэтилен практически всеми известными методами переработки термопластов.

Полиэтилен низкой плотности — легкий, прочный, гибкий материал с низкой газо- и водопроницаемостью, хороший диэлектрик. Обладает высокой химической стойкостью к органическим растворителям и агрессивным средам при определенных температурах и концентрациях. Применяется для изготовления пленок, ламинированных упаковочных материалов (с фольгой, с бумагой), для изоляции проводов и кабелей, для изготовления детских игрушек, изделий бытового назначения, медицинских изделий, для изготовления бутылок (для воды и соков, моющих

средств и т. д.) и других видов упаковочных изделий (банки, коробки), для изготовления пенополиэтилена (герметизация швов в строительстве, защита хрупких изделий, амортизирующие материалы и т. д.). Выпускается в виде гранул или порошков без добавок (базовые марки) и в виде композиций на их основе со стабилизаторами и другими добавками, окрашенный и неокрашенный.

Полиэтилен высокой плотности. По сравнению с ПЭНП характеризуется более высокой теплостойкостью, повышенными показателями физико-механических характеристик при растяжении и изгибе. Применяется для изготовления трубопроводов для транспортировки жидкостей и газов, коррозионно-устойчивой аппаратуры, всевозможных бутылок, бочек и других емкостей, в производстве автомобильных бензобаков, в качестве изоляционного материала в электротехнике и электронике, для изготовления тары, для транспортировки мясной и рыбной продукции (ящики, коробка), в медицинской технике и при эндопротезировании. Выпускается в виде порошка (базовые марки), а композиции на их основе — в виде порошка или гранул, содержащих стабилизаторы, пигменты и разнообразные целевые добавки. Кроме того, выпускается ряд марок модифицированного ПЭВП (сополимеры с пропиленом и другими сомономерами).

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен — по сравнению с обычным ПЭВП обладает повышенными прочностными показателями, низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью, стойкостью к растрескиванию, химической стойкостью в наиболее агрессивных средах; температурный интервал его эксплуатации от -260 до $+120$ °С. В отличие от ПЭНП и ПЭВП из-за очень больших значений молекулярной массы ($> 1\,000\,000$) переработка СВМПЭ осуществляется методами спекания, прессования и плунжерной экструзии (штранг-прессование). В последние годы разработаны марки СВМПЭ, пригодные для переработки методами экструзии и литья под давлением.

Выпускается в виде порошка; при необходимости введения модифицирующих добавок (стабилизаторов, красителей, наполнителей) требуется особо тщательное и интенсивное перемешивание.

Применяется для изготовления высокопрочных технических изделий, стойких к удару, растрескиванию и истиранию (шестерен, втулок, муфт, роликов, валиков, звездочек и т. п.); находит все более широкое применение в эндопротезировании (суставы, черепные и челюстно-лицевые протезы), изолирующих деталей аппаратуры, работающей в диапазоне высоких и сверхвысоких частот, для изготовления пористых изделий (фильтров, глушителей шума, прокладок), для изготовления высокопрочных волокон, для замены дорогостоящего и дефицитного фторопласта.

В последние годы за рубежом налажен выпуск линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) и полиэтилена, получаемого на металлоценовых катализаторах (МЦПЭ), однако в России они пока применения не нашли.

Полипропилен. Высокомолекулярный продукт полимеризации пропилена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ при низком и среднем давлении (0,3–10 МПа) и температуре 80 °С на стереоспецифических катализаторах Циглера–Натта. В зависимости от условий полимеризации структура полипропилена (ПП) может меняться. Выпускаемый в промышленности полимер является смесью различных структур с различным со-

держанием изотактической части, что сказывается на его свойствах. Наибольший интерес представляет полипропилен с молекулярной массой $80\text{--}200 \cdot 10^3$ и содержанием изотактической части 80–95%. Полипропилен более жесткий материал, чем полиэтилен, его температура плавления выше ($100\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$). Температурный интервал эксплуатации полипропилена-10 — $120\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$, все изделия из полипропилена могут подвергаться стерилизации.

ПП выпускается в виде порошка белого цвета или гранул, стабилизированным, окрашенным или неокрашенным. На основе базовых марок выпускается значительное число композиций (морозостойких, наполненных различными наполнителями, самозатухающих), а также окрашенные материалы с широкой цветовой гаммой. В последние годы освоено производство новых марок полипропилена на металлоценовых катализаторах, а также ряда блок- и привитых сополимеров пропилена с другими олефинами.

Основным направлением использования полипропилена являются производство двухосноориентированной пленки для упаковки пищевых продуктов и изготовления конденсаторов, производство волокон и нитей для технических и бытовых целей. Большой ассортимент изделий из полипропилена используется в автомобильной промышленности; кроме того, изделия из полипропилена широко используются для изготовления слабонагруженных изделий, а также для изготовления деталей бытовой электроаппаратуры.

3.2.2. Поливинилхлорид $(-\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$

Термопластичный материал, получаемый полимеризацией винилхлорида — хлорзамещенного этилена. Получается методами радикальной полимеризации в массе, в суспензии или эмульсии. Является основным компонентом двух типов материалов — жесткого (винилпласт) и эластичного (пластикат). Выпускается в виде белого порошка, структура и размер частиц которого зависят от метода полимеризации (от $0,1\text{--}1,0\text{ }\mu\text{м}$ у эмульсионного до $100\text{--}200\text{ }\mu\text{м}$ у суспензионного). Один из наиболее крупнотоннажных полимеров, по объему производства занимает второе место (после полиэтилена).

Марочный ассортимент очень широк, большинство марок предназначено для изготовления конкретных видов изделий — листов, труб, шлангов, кабельной изоляции, паст, пленок, линолеума и т. д. Свойства, технология получения и переработки жестких и эластичных материалов существенно отличаются.

Жесткий ПВХ обладает достаточно высокой механической прочностью, высокими водо- и химостойкостью, хорошими диэлектрическими характеристиками. К числу недостатков относятся низкая ударная прочность и невысокая температура эксплуатации (не выше $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$). Применяется для изготовления листов, труб, профильных изделий, пленки. Рецепт включает полимер, стабилизаторы, смазки, красители (пигменты), наполнители. Перерабатывается в широкий ассортимент изделий методами экструзии, вальцевания и каландрования, или прессованием (в виде сухих смесей) и литьем под давлением (в виде предварительно приготовленных гранул).

Эластичный ПВХ (пластикат), содержащий значительные количества различных пластификаторов (до 50%), характеризуется большим разрывным удлинением, воз-

возможностью эксплуатации при низких температурах (до -50°C). Перерабатывается методами вальцевания и экструзии; используется в производстве шлангов, кабелей, пленок, искусственной кожи.

3.2.3. Полистирольные пластики $-\text{[CH}_2-\text{CH(C}_6\text{H}_5\text{)]}_n-$

К этой группе термопластов общего назначения относятся полимеры стирола, а также его сополимеры с другими мономерами (акрилонитрил, метилметакрилат, α -метилстирол, бутадиен и др.), получаемые различными методами. По объему производства полимеры и сополимеры стирола уступают только полиолефинам и поливинилхлориду.

Полистирол общего назначения получают непрерывной блочной полимеризацией в аппаратах колонного типа, а также суспензионным или эмульсионным способом. Он выпускается в виде порошка или гранул, хорошо окрашивается. Отличается высокими диэлектрическими свойствами, оптической прозрачностью, низкой теплоустойчивостью (до 70°C) и низкой ударной вязкостью, хорошо перерабатывается в изделия методами литья под давлением и экструзии.

Предназначен для изготовления широкого ассортимента изделий электронной, электротехнической и радиотехнической промышленности, товаров народного потребления, а также листов, профилей, пленок и нитей. На основе полистирола разработан ряд марок ударопрочных материалов, содержащих каучук (УПС, УПМ, УПК — продукты сополимеризации стирола с каучуком, и АБС-продукты сополимеризации стирола и акрилонитрила в присутствии каучука), и сополимеров различного строения (САН, САМ, МС, МСН и др.).

3.2.4. Полиметилметакрилат $[\text{CH}_2-\text{CH}_3(\text{COCH}_3)]_n$

Термопластичный материал, получаемый полимеризацией метилметакрилата или его сополимеризацией с другими мономерами акрилового ряда; производится в виде листовых, гранулированных и порошкообразных материалов. Отличается исключительно высокой прозрачностью (коэффициент светопропускания до 90–95%), высокой температурой размягчения ($90\text{--}140^{\circ}\text{C}$ для различных марок), хорошими механическими свойствами, которые могут существенно возрасти при вытяжке. К его недостаткам следует отнести склонность к поверхностному растрескиванию (сначала помутнение, затем появление трещин «серебра» — растрескивания поверхности), а также чувствительность механических характеристик к концентраторам напряжений.

Полимеризацией в форме получается органическое стекло — листовой полиметилметакрилат толщиной до 25 мм, с размерами от 400×500 до 1400×1600 мм; выпускаются прозрачные бесцветные, прозрачные цветные и замутненные органические стекла.

Марочный ассортимент включает около 15 марок органического стекла, предназначенного для остекления самолетов, окон и световых проемов (фонарей) бытовых и промышленных зданий. Переработка листового и блочного (свыше 25 мм) органического стекла осуществляется механическими методами (сверление, фрезерова-

ние), методами свободной вытяжки или с помощью матриц и пуансонов (механо-пневмоформование).

Гранулированные и порошкообразные материалы перерабатываются в изделия методами литья под давлением, экструзии и прессования.

Гранулированный полимер также выпускается прозрачным, замутненным (с различной величиной интегрального светопропускания) и окрашенным в различные цвета. Имеются марки, предназначенные для изготовления часовых стекол и остекления приборов.

3.2.5. Полиамиды

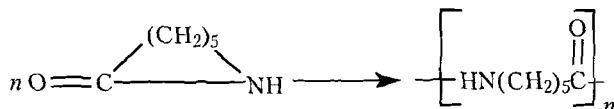
Полиамиды представляют собой гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи повторяющиеся амидные группы $-\text{CO}-\text{NH}-$. Они относятся к группе конструкционных термопластов, способных длительное время работать при воздействии значительных нагрузок.

Полиамиды получают двумя методами — полимеризацией циклических лактамов (капролактама, энантолактама, лауриллактама и др.) и поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами (или их солями).

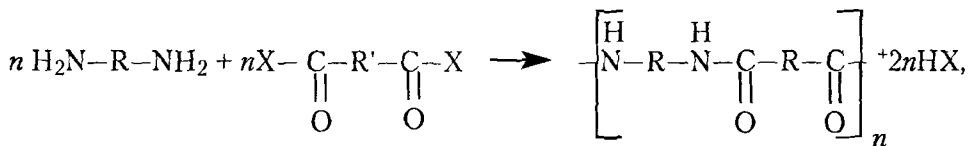
Среди конструкционных термопластов полиамиды занимают первое место в мире по объему производства. Изделия из них нашли широкое применение в электротехнике, машиностроении, приборостроении и в производстве товаров широкого потребления.

В промышленности полиамиды получают следующими методами:

- полимеризацией лактамов аминокислот, например, капролактама:

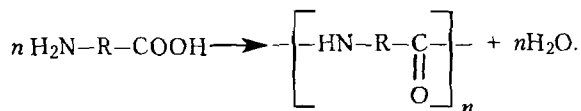


- поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами или их дихлорангидридами:



где X — Cl или OH;

- гомопшликонденсацией ω -аминокислот:



В настоящее время синтезировано множество полиамидов различного строения, однако практическое значение имеют далеко не все из них.

Наиболее распространенными являются полиамид-6 (капрон, на основе капролактама), полиамид-66 (найлон на основе адипиновой кислоты и гексаметилендиамина), полиамид-610 (на основе гексаметилендиамина и себашиновой кислоты), полиамид-12 (на основе додекалактама). Полиамиды характеризуются высокими физико-механическими показателями (особенно при ударных нагрузках), прекрасной стойкостью к маслам, углеводородам (бензин, керосин), химической стойкостью (особенно в щелочных средах), низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью, способностью работать в абразивных средах. К недостаткам полиамидов следует отнести нестабильность размеров в условиях эксплуатации, связанную с довольно значительным водопоглощением (в зависимости от химического строения от 1,0 до 4,2% во влажной атмосфере, от 1,5 до 11% в воде).

По внешнему виду полиамиды — твердые, рогоподобные вещества от белого до светло-кремового цвета. Температуры плавления полиамидов 6; 6.6; 12 соответственно равны 210–215, 264, 175–180 °С.

Свойства термопластов, в том числе полиамидов, могут быть значительно улучшены введением в них различных наполнителей, таких как стекловолокно, асбест, синтетические и углеродные волокна, графит, тальк, дисульфид молибдена, кварц, нитрид бора. Механическая прочность полиамидов при введении стекловолокна возрастает в 2–3 раза.

Ассортимент выпускаемых полиамидов включает значительное количество марок, наполненных порошкообразными и волокнистыми наполнителями. Дисперсные наполнители позволяют улучшить антифрикционные свойства, повысить физико-механические и диэлектрические характеристики, снизить деформируемость под нагрузкой, их содержание колеблется от 2 до 40%. Волокнистые наполнители (содержание до 30%) используются с различной длиной — до 10 мм (ВС) и до 5 мм (КС). Стеклонаполненные полиамиды обладают повышенными физико-механическими и электрическими показателями (в том числе по сравнению с дисперсными наполнителями), более высокой теплостойкостью и деформационной стойкостью, имеют более низкие показатели коэффициента линейного термического расширения и усадки.

Наиболее распространенные методы переработки алифатических полиамидов — литье под давлением, экструзия, центробежное формование.

3.2.6. Полиформальдегид $(\text{CH}_2\text{O})_n$

Термопластичный линейный полимер (полиметиленоксид), в главной цепи которого чередуются атомы углерода и кислорода. Получается методами ионной полимеризации; из-за недостаточной термической стабильности гомополимера широкое распространение получили его сополимеры с диоксаланом и окисью этилена (2–3%).

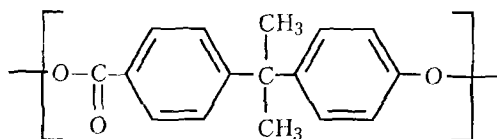
Полиформальдегид характеризуется достаточно высокой теплостойкостью (температура эксплуатации до 140 °С), высокой прочностью и жесткостью, химостойкостью, стойкостью к углеводородам и маслам, низким водопоглощением и высокой размерной стабильностью, низким коэффициентом трения. При нагреве выше 220 °С идет процесс деструкции с выделением формальдегида — газа с резким запахом.

Выпускается ряд марок сополимеров СФД и СТД, предлагаемых для переработки методами литья под давлением и экструзии.

Полиформальдегид относится к группе конструкционных материалов, предназначенных для изготовления самых разнообразных деталей технического назначения.

3.2.7. Ароматические полиэферы

Поликарбонаты являются полиэферами угольной кислоты. Наибольшее значение имеет поликарбонат, получаемый поликонденсацией дифенилолпропана с фосгеном:



Полученный таким образом поликарбонат имеет температуру плавления 220–230 °С, окраску от светло-желтой до темно-коричневой, хорошо растворим в хлорированных углеводородах, фенолах, кетонах, тетрагидрофуране, диметилформамиде, частично — в ароматических углеводородах.

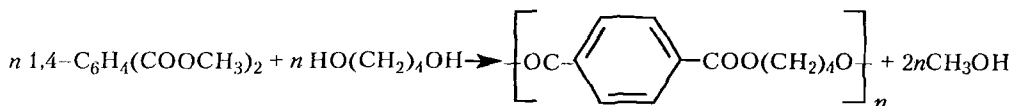
Поликарбонаты обладают хорошими механическими свойствами, в особенности ударной прочностью (120–140 кДж/м), в сочетании с высокой прозрачностью и хорошими диэлектрическими свойствами.

Поликарбонат относится к материалам конструкционного назначения. Он характеризуется высокими прочностными характеристиками, особенно при действии ударных нагрузок, низким водопоглощением, высокими диэлектрическими характеристиками, высокой оптической прозрачностью (светопропускание выше 80%). Температурный интервал эксплуатации поликарбоната достаточно широк (–100 – +135 °С).

Для улучшения эксплуатационных свойств поликарбонат наполняют стеклянными волокнами (25%). Введение стекловолокна значительно повышает прочность при растяжении и изгибе, модуль упругости, твердость и теплостойкость.

Поликарбонат перерабатывают методами литья под давлением, экструзии, вакуумным формованием; пленка из поликарбоната (молекулярная масса $> 50 \cdot 10^3$) получается методом полива из раствора в метиленхлориде. Вязкость поликарбоната при температурах переработки (250–300 °С) весьма высока, достигая 10^5 Па/с. При переработке поликарбонат очень чувствителен к следовым количествам влаги, содержание которой выше 0,01–0,02% вызывает интенсивную деструкцию полимера. Поэтому перед переработкой требуется тщательная сушка полимера, и для снижения сорбции влаги в процессе переработки бункер литьевой машины или экструдера рекомендуется обогревать.

Полибутилентерефталат получают поликонденсацией диметилтерефталата с бутиленгликолем:

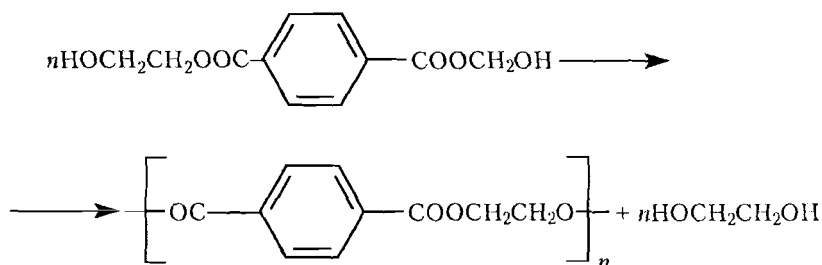


Выпускается в виде гранул, окрашенным и неокрашенным. Марочный ассортимент включает материалы на основе полибутилентерефталата, наполненные стекловолокном (до 30%), стеклосферами (до 40%) и минеральными наполнителями.

Полибутилентерефталат — термопластичный кристаллический полимер с температурой плавления 225 °С и плотностью 1,31 г/см³, разрушающим напряжением при растяжении и сжатии соответственно 60 и 90 МПа, удлинением при разрыве 300%, обладает хорошими диэлектрическими свойствами. Полимер перерабатывают в монолитные изделия экструзией и литьем под давлением. Полимер применяют в электротехнике, радиотехнике, автомобилестроении и других областях; обычно используют стеклонаполненные материалы с разрушающим напряжением при растяжении и изгибе — 200–210 и 130–140 МПа соответственно.

Характеризуется высокой твердостью и жесткостью, высокой размерной стабильностью, низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью, хорошей теплостойкостью (эксплуатационная температура до 140 °С).

Полиэтилентерефталат является полиэфиром терефталевой кислоты и этиленгликоля. В промышленности полимер получают поликонденсацией ди (2-гидроксиэтил) терефталата по схеме



Термопластичный полиэфир, получаемый поликонденсацией диметилового эфира терефталевой кислоты и этиленгликоля. Применяется для изготовления волокон (лавсан) и пленки. Для получения литьевых марок полиэтилентерефталат модифицируется полиэтиленом или полиамидом. Выпускается в виде гранул, окрашенным и неокрашенным. Марочный ассортимент включает материалы, наполненные стеклянным волокном (до 45%).

Полиэтилентерефталат — кристаллический полимер (температура плавления 265 °С) с плотностью 1,38 г/см³. Он устойчив к действию таких растворителей, как этилацетат, ацетон, ксилол, диоксан, ледяная уксусная кислота; растворяется в фенолах, трифторуксусной кислоте, дифенилоксиде, концентрированной серной кислоте; разрушается под действием щелочей и концентрированного раствора аммиака.

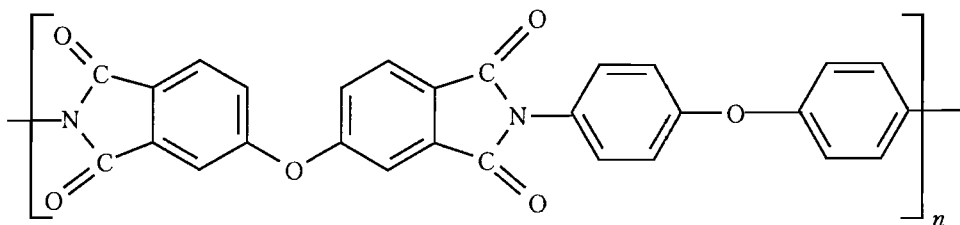
Из полиэтилентерефталата изготавливают пленку, волокно (методом экструзии) и монолитные изделия. Пленка в 10 раз прочнее полиэтиленовой, прочнее алюминиевой фольги; разрушающее напряжение и модуль упругости при растяжении пленки соответственно 100–180 МПа и 2,9–3,8 ГПа, относительное удлинение при разрыве более 50%. Пленка используется в качестве электроизоляции, в производстве фотопленки, материала для звукозаписи, упаковочного материала; из металлизированной пленки изготавливают портативные конденсаторы.

Волокно используют в производстве тканей для одежды, веревок, канатов, корда, транспортных лент, ремней, брезента, фильтровальных тканей и т. п. Полимер выдерживает длительное нагревание при 150 °С.

Характеризуется высокими жесткостью, твердостью, длительной прочностью, прекрасными диэлектрическими свойствами, повышенной теплостойкостью (эксплуатационная температура до 150 °С), высокой атмосферостойкостью.

Находит широкое применение для изготовления различных видов тары (бутылки, флаконы, канистры), а также в электротехнике, электронике, машино- и автомобилестроении (шестерни, подшипники, кулачки, ролики и звенья цепных передач, детали замков и т. д.). Перерабатывается методами литья под давлением, экструзии, а также раздувом предварительно отлитых преформ (производство тары и объемных изделий). Перед переработкой требует тщательной сушки.

3.2.8. Полиимиды



Термостойкие поликонденсационные полимеры на основе ароматических тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов. Получаются поликонденсацией ангидридов (или хлорангидридов) тетракарбоновых кислот и диаминов в среде инертных растворителей с образованием на первой стадии полиамидокислоты (концентрация 10–25%). Процесс имидизации проводится при постепенном нагревании раствора (или пропитанных им наполнителей) до 250–280 °С в инертной среде или в вакууме. В зависимости от химического строения свойства полиимидов меняются в широких пределах; наибольшее распространение получили полиимиды на основе пиромеллитовой кислоты и диаминодифенилового эфира.

Полиимиды обладают высокой термостойкостью, высокими механическими характеристиками при повышенных температурах, радиационной стойкостью, стойкостью к органическим растворителям и маслам. Интервал рабочих температур очень широк: от –200 до 250 °С, кратковременно до 300–400 °С; они не окисляются до 250–275 °С.

На основе полиимидов получают лаки и пленки электроизоляционного назначения (пазовая изоляция, изоляция проводов и кабелей, ленточные провода и кабели и т. п.). Используются в качестве связующих для изготовления стеклопластиков и высокомодульных композиционных материалов. При этом после завершения имидизации они теряют способность растворяться (сшиваются).

На основе полиимидов выпускаются пресс-материалы — мелкодисперсные порошки, которые могут содержать до 60–80% наполнителей (графит, дисульфид

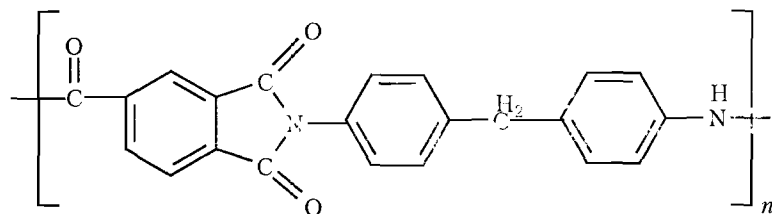
молибдена, оксиды металлов и др.). Пресс-материалы обладают высокими механическими характеристиками, включая ударную вязкость, высоким сопротивлением ползучести, прекрасными диэлектрическими свойствами, низким водопоглощением и малой усадкой.

Используются для изготовления изделий конструкционного, электроизоляционного и антифрикционного назначения, способных длительно работать при повышенных и низких температурах.

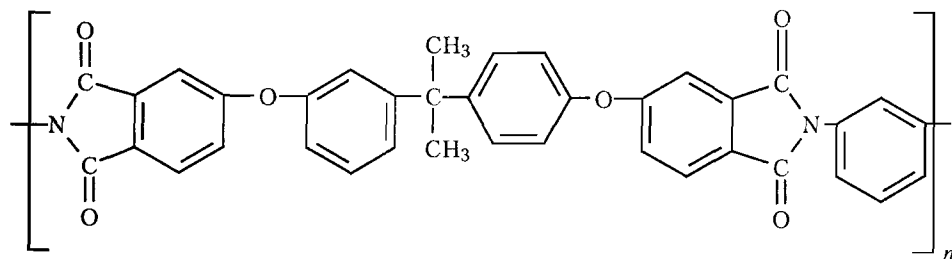
Пресс-материалы перерабатываются в изделия методами компрессионного и литьевого прессования, а также литьем под давлением.

Ароматические полиамидоимиды и полиэфиримиды

Полиимиды линейного строения характеризуются высокими теплостойкостью и термостойкостью, однако вследствие высокой жесткости цепей они, как правило, нерастворимы в промышленных растворителях и имеют низкую текучесть расплава, что создает серьезные проблемы для переработки их в изделия. Один из эффективных путей преодоления проблем, связанных с переработкой, заключается во введении в полиимидные цепи амидных или простых эфирных групп. Такие полимеры называют соответственно полиамидоимидами и полиэфиримидами. Из этих двух групп полимеров наибольшее значение в промышленности приобрели два полимера следующего строения:



Полиамидоимид

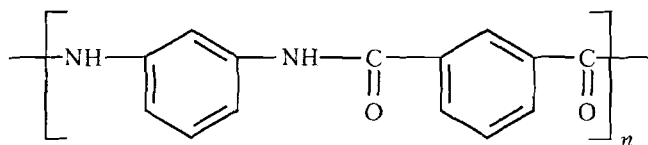


Полиэфиримид

Полиамидоимиды и полиэфиримиды перерабатываются из расплавов или растворов. В отличие от ароматических полиимидов полиамидоимиды растворяются в высокополярных растворителях. Полиамидоимиды и полиэфиримиды по термостойкости несколько уступают ароматическим полиимидам. Так, верхний температурный предел длительной эксплуатации изделий из полиамидоимида 240 °С, полиэфиримида — 180 °С, а из полиимидов — 240–260 °С. Полиамидоимиды и

полиэфиримиды характеризуются хорошими механическими и диэлектрическими свойствами, высокой радиационной стойкостью. Полиэфиримиды отличаются высокой гидролитической стабильностью и устойчивостью к УФ-облучению. Оба типа полимеров характеризуются самозатуханием и низким дымовыделением.

3.2.9. Ароматические полиамиды



Ароматические полиамиды — термопластичные поликонденсационные полимеры на основе ароматических дикарбоновых кислот и ароматических диаминов различного строения.

Получают поликонденсацией хлорангидридов дикарбоновых кислот (в первую очередь терефталевой и изофталевой) с ароматическими диаминами в эмульсии или в растворе в полярных растворителях (тетрагидрофуран, диметилацетамид и др.). Выпускаются в виде мелкодисперсного белого или слегка окрашенного порошка.

Поли-м-фениленизофталамид (фенилон) относится к классу ароматических полиамидов. Его получают поликонденсацией *м*-фенилендиаминa и дихлорангидрида изофталевой кислоты.

Для фенилона, как и для других ароматических полиамидов, характерны высокие температуры плавления. Фенилон обладает стойкостью к длительному тепловому (при 220–250 °С) и атмосферному старению, повышенной радиационной и химической стойкостью и другими ценными свойствами. Благодаря этому фенилон используется преимущественно для изготовления деталей и узлов, эксплуатирующихся в жестких условиях. По внешнему виду полиамиды — твердые, рогоподобные вещества от белого до светло-кремового цвета. Температура плавления фенилона равна 430 °С.

По сравнению с алифатическими полиамидами фенилон характеризуется более высокой теплостойкостью, что позволяет использовать материалы на его основе при более высоких температурах, чем в случае алифатических полиамидов. Фенилон можно перерабатывать прессованием при 320 °С и давлении 40–100 МПа и пресс-литьем при 360–380 °С и давлении 150–200 МПа.

Материалы обладают высокими прочностными характеристиками, способны длительно выдерживать значительные статические нагрузки при высоких температурах; характеризуются низкими значениями коэффициента трения и очень высокой износостойкостью. Температурный интервал эксплуатации достаточно широк: от –70 °С до 250–260 °С. На основе ароматических полиамидов типа «фенилон» изготавливают пресс-материалы — не наполненные и наполненные графитом, дисульфидом молибдена, нитридом бора и фторопластом.

Торгово- промышленная группа ПОЛИХИМ

Мы не боремся с конкурентами,
мы выгодно отличаемся от них

www.polychem.ru

Комплексные поставки химического сырья для переработки пластмасс

Пластики общего и инженерно-технического назначения для производства упаковочных материалов, деталей в автомобильной промышленности, машиностроении, электротехнике и электронике, изготовления элементов спортивного инвентаря и бытовой техники производства DSM Engineering Plastics и DSM Thermoplastic Elastomers.

Akulon® – полиамид 6, полиамид 66
Xantar® – поликарбонат
Xantar® C – смесь поликарбоната с АБС-пластиком
Arnite® A, D – полиэтилентерефталат
Arnite® T – полибутилентерефталат
Stamylan® – высокомолекулярный полиэтилен

Akulon UltraFlow® – специальные марки наполненного полиамида 6 с улучшенной текучестью для производства сложных тонкостенных изделий. Высоконаполненные марки для замены металлических деталей пластмассовыми.

Akulon XP® – специальные марки полиамида 6 с улучшенными реологическими параметрами, минимизирующими различия в вязкости и эластичности расплавов соэкструдированных материалов.

Stanyl® – полиамид 46, уникальный полимер, характеризующийся высокой деформационной теплостойкостью, прочностью, жесткостью и химической стойкостью.

Arnitel® – полиэфирные термоэластопласты с твердостью в диапазоне 38–74 Shore D, работающие в интервале температур – 40–150 °С. Сочетают эластичность, прочность при повышенных



191119, Санкт-Петербург 123007, Москва,
наб. Обводного кан., 93А 2-й Хорошевский пр., 7
т./ф.: +7 (812) 324-46-45/65 +7 (495) 925-00-56

температурах, стойкость к ползучести, многократному изгибу, износостойкость к маслам и автомобильным смазкам.

Sarlink® – динамически вулканизированные термоэластопласты TPE-V на основе компаунда EPDM и PP с широким диапазоном физико-механических свойств в зависимости от плотности сшивания.

Yparex® – высококачественные экструдированные полимеры для формирования необходимого адгезионного слоя между соэкструдированными полиолефинами и полярными полимерами. Используются для производства металлопластиковых труб и многослойной барьерной пленки.

Термоэластопласты Kraton D производства Kraton Polymers (стирол-бутадиен-стирол, стирол-изопрен-стирол и др.)

Применяются для модификации других пластиков (наиболее эффективен в полистироле и полипропилене для уменьшения хрупкости и придания ударопрочности) и при производстве эластичных деталей.

Сервис

*Техническая поддержка продаж
Индивидуальный подход к клиенту
Складское обслуживание
Транспортное сопровождение
Эффективные логистические схемы*

Поставки сырья от ведущих зарубежных производителей:

DSM, Kemira, Noviant, Du Pont, Invista, Ciba, Crompton Europe, Spolchemie, WIZ Chemicals, Dow, Tioxide, Shell, Kraton, Bayer, Degussa, Exxon Mobil, Grace Davison, Cognis, Chori

СУПЕРКОНЦЕНТРАТЫ ПИГМЕНТОВ И СПЕЦИАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПЛАСТМАСС

Продукт	Производитель
Двуокись титана (RFC 5, PF 737, CR-60-2)	Huntsman Tioxide, Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.
Трехосновный сульфат свинца	Dansuk Industrial
Стеарат кальция	Dansuk Industrial
Стеарат цинка	Dansuk Industrial
Суперконцентраты пигментов и добавок	Пластполихим

В ПРОДАЖЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ПРОФЕССИЯ



Технология полимерных материалов

Под общ. ред. В.К. Крыжановского

Формат 165 × 235 мм.
2008 г., 536 с., тв. переплет, ил.

В книге приведены сведения по физико-химии и разновидностям синтеза полимеров, дано описание промышленных технологий производства важнейших типов полимеров, современных способов получения пластмасс, технологий переработки вторичного полимерного сырья, экологии производств и методов защиты окружающей среды.

Издание адресовано инженерно-техническим работникам промышленности пластмасс и специалистам по защите окружающей среды, и может быть использовано в качестве учебного пособия для студентов полимерно-технологических специальностей.

Содержание:

Предисловие

Введение

Основные понятия химии и физико-химии полимеров

Полимеры, получаемые по реакциям полимеризации

Полимеры, получаемые по реакциям поликонденсации

Технология производства пластмасс

Технология рециклирования вторичного полимерного сырья

Экологические аспекты полимерных технологий и охрана окружающей среды

ЗАКАЗАТЬ КНИГУ
ВЫ МОЖЕТЕ:

по эл. почте:
bookpost@professija.ru

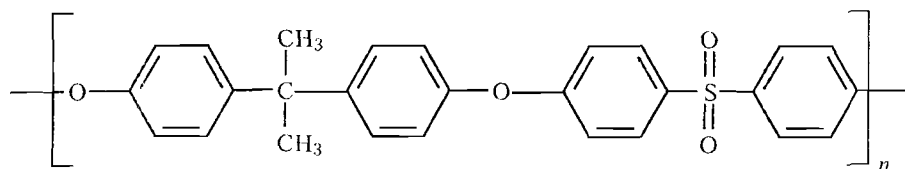
по тел./факсу:
(812) 740-12-60, 251-46-76

почтой по адресу:
191002, С.-Петербург, а/я 600

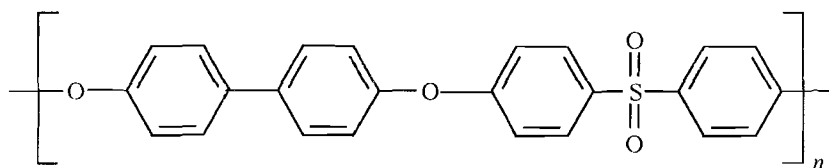
Марочный ассортимент пресс-материалов включает ряд марок, предназначенных для переработки в изделия методами прессования и пресс-литья.

3.2.10. Полисульфон

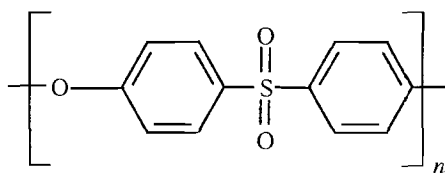
Полисульфоны — ароматические гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи ароматические группировки, соединенные сульфоновыми, простыми эфирными группами и, возможно, алифатическими, например, изопропилиденовыми группами. Наибольшее практическое значение приобрели следующие промышленные полимеры:



Полисульфон



Полифениленсульфон



Полиэфирсульфон

Эти три разновидности объединяются под общим названием «полисульфоны».

Полисульфоны получают обычно взаимодействием 4,4'-дихлордифенилсульфона с солями двухатомных фенолов и щелочных металлов.

Полисульфоны — прозрачные, аморфные термопласты, обладающие высокой термостойкостью, стойкостью к окислительной деструкции, ионизирующим излучениям. Температуры длительной эксплуатации полисульфона, полифениленсульфона и полиэфирсульфона соответственно 160, 180 и 200 °С. Полисульфоны обладают хорошими диэлектрическими свойствами, растворимы в полярных органических растворителях. Полисульфоны относятся к самозатухающим материалам с низким дымовыделением; кислородный индекс полисульфона 30–32, полиэфирсульфо-

на — 38–42. Области применения полисульфонов разнообразны и включают применение в электротехнике и электронике, автомобилестроении, самолетостроении, производстве промышленного, медицинского и конторского оборудования, товаров бытового назначения и упаковки.

Выпускается в виде гранул, неокрашенный и окрашенный с использованием красителей и пигментов.

Характеризуется высокой прочностью, жесткостью в сочетании с хорошими электрическими и термическими свойствами. Стоек к тепловому старению, устойчив к действию щелочей, кислот, бензинов, масел и гликолей. Температурный интервал эксплуатации от -50 до 180 °С, температура разложения ~ 400 °С, обладает низкой горючестью.

Ароматические полисульфоны производятся также наполненными стекловолокном (до 40%), стеклосферами и минеральными наполнителями.

3.2.11. Фторполимеры

Полимеризационные полимеры на основе тетрафторэтилена и его сополимеров с диеновыми соединениями различного строения; наиболее известны под названием «фторопласты». Получаются методами суспензионной или эмульсионной полимеризации на перекисных инициаторах или с использованием радиационного облучения.

При суспензионной полимеризации тетрафторэтилена полимер $((\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$, фторопласт-4, Ф-4) получается в виде порошка с размером частиц 50–500 мкм, при эмульсионной — $\sim 0,25$ мкм.

Сополимер с этиленом фторопласт-40, $[(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_m]$ получают методом эмульсионной полимеризации на различных каталитических системах; полимер получается в виде порошка. Кроме порошков, фторопласт-4 и фторопласт-40 выпускаются в виде водных и неводных дисперсий, предназначенных для пропитки, нанесения покрытий, получения пленок и волокон.

Фторопласты-4 и -40 характеризуются чрезвычайно высокими химической стойкостью и диэлектрическими характеристиками, широким диапазоном эксплуатации (от -260 до 350 °С для Ф-4, от -100 до 280 °С для Ф-40), очень низкими значениями коэффициента трения. Недостатками фторопласта-4 являются склонность к ползучести под нагрузкой (крип) и низкая радиационная стойкость.

Марочный ассортимент фторопласта-4 включает большое число марок, предназначенных для переработки в изделия различного назначения. Имеется ряд наполненных материалов на основе Ф-4, содержащих графит, кокс, двусернистый молибден, металлические порошки, стеклянное волокно и другие наполнители.

Из-за особенностей структуры для переработки Ф-4 в изделия разработан ряд специальных методов, основанных на спекании (свободно или под давлением) спрессованной заготовки при повышенных температурах. Наряду с этим используются также методы прессования, штрангпрессования, экструзии.

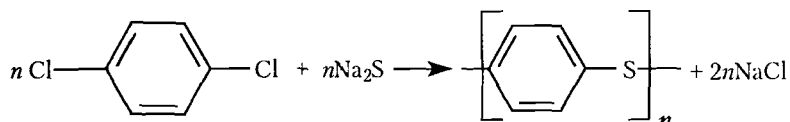
Марочный ассортимент фторопласта-40 включает ряд марок, предназначенных для переработки различными методами — прессованием, пресс-литьем, экструзией, литьем под давлением и др. В зависимости от метода переработки различные марки выпускаются в форме порошка, гранул и дисперсий.

Фторопласт-40 характеризуется высокой вязкостью расплава, но переработка его осуществляется при температурах, близких к температуре деструкции (350 °С), что требует особых мер предосторожности из-за опасности выделения токсичных продуктов. При этом формующее оборудование должно быть изготовлено из коррозионно-стойких легированных сплавов или иметь качественное хромовое покрытие.

Фторопласт-40 используется как конструкционный, высокотепло- и химостойкий материал. Устойчивость к радиационным излучениям позволяет использовать его в атомной технике.

3.2.12. Полифениленсульфид

Полифениленсульфид получают поликонденсацией *n*-дихлорбензола с сульфидом натрия при температуре выше 125 °С по схеме



Полифениленсульфид относится к высокотермостойким конструкционным термопластам. Он имеет температуру плавления 288 °С, плотность 1,3 г/см, разрушающее напряжение при растяжении, сжатии и изгибе соответственно 74, 110 и 100 МПа, модуль упругости при изгибе 4 ГПа, ударную вязкость 1,6 кДж/м², теплостойкость при нагрузке 1,8 МПа 137 °С, кислородный индекс 44. Температура длительной эксплуатации изделий из полифениленсульфида 200–240 °С, кратковременно они выдерживают до 400 °С.

Полифениленсульфид относится к огнестойким самозатухающим материалам. Выход кокса при нагревании полимера в инертной атмосфере до 1000 °С равен 60%. Полифениленсульфид инертен по отношению к органическим растворителям, водным растворам неорганических и органических кислот и щелочей при температурах ниже 200 °С.

Полифениленсульфид выпускается в виде наполненных или ненаполненных материалов. Последние используются главным образом для изготовления покрытий, характеризующихся высокой твердостью, стойкостью к коррозии и износу и нетоксичностью. При введении в полифениленсульфид 40% стекловолокна прочностные показатели возрастают в 1,5–2 раза. Полифениленсульфид также армируют арамидными и углеродными волокнами, аппретированными полисульфонами, получая углепластики с высокими физико-механическими характеристиками; подобные композиции обладают хорошими абляционными свойствами.

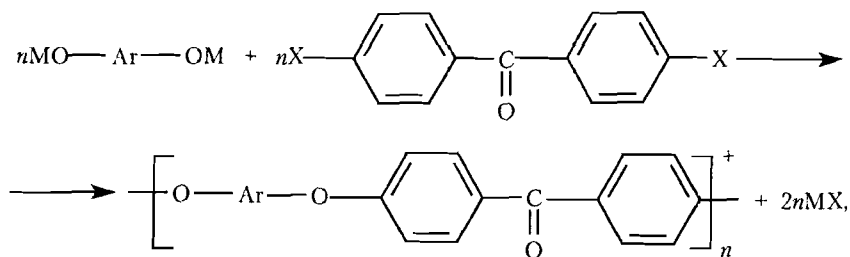
Полифениленсульфид перерабатывают литьем под давлением или прессованием. Из наполненных углеродом литевых композиций изготавливают нагревательные приборы; из композиций, содержащих сажу, получают материалы с антистатическими свойствами.

Разработаны ферритовые магниты с полифениленсульфидной матрицей — для автомобилей и видеоаппаратуры.

Металлосодержащие полифениленсульфидные композиции используются в производстве часов.

3.2.13. Полиэфиркетоны

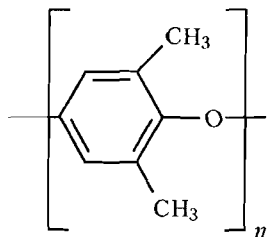
Обычно получают поликонденсацией солей щелочных металлов и двухатомных фенолов (гидрохинон, 4,4'-дигидроксibenзофенон, 4,4'-дигидроксифенил, 4,4'-дигидроксифенилпропан, 4,4'-дигидроксифенилоксид) с 4,4'-дигалогенпроизводными бензофенона (4,4'-дифторбензофенон, 4,4'-дихлорбензофенон, 4-хлор-4-фторбензофенон):



где М — Na или K; X — галоген; Ar — остаток двухатомного фенола.

Наибольшее практическое значение имеет полиэфиркетон на основе гидрохинона (Ar-*п*-фенилен). Этот полимер, как и другие полиэфиркетоны, является кристаллическим термопластом, его температура плавления 335 °С, температура длительной эксплуатации 243 °С, кратковременной — до 315 °С.

3.2.14. Полифениленоксид



ПФО является слабополярным, аморфным, гибкоцепным, медленно кристаллизующимся полимером с температурой плавления 267 °С, температурой стеклования аморфных областей от 230 до 250 °С. Молекулярная масса промышленных марок колеблется от 25 до 30 тыс. Деструкция на воздухе начинается при 200 °С и заметно ускоряется выше 350 °С. При этом окисление происходит по метильным группам с последующим превращением их в оксиметиленовые, альдегидные и карбоксильные группы. Конденсация вновь образовавшихся групп с ароматическими ядрами главной цепи приводит к появлению в полимере лестничных или

даже сшитых структур, что приводит к увеличению вязкости и потере способности к растворению.

Он устойчив к действию бензина, керосина, нефти, спиртов, кетонов, кипящей воды, перегретого пара концентрированных растворов солей, кислот и щелочей. Растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах, диметилформамиде. Обладает высокими физико-механическими показателями, в том числе ударной вязкостью и эластичностью, а также хорошими электроизоляционными свойствами, сохраняя их стабильность в интервале температур от -60 до 200 °С. ПФО имеет высокую адгезию к металлам.

ПФО применяется в электротехнике (корпуса электромоторов и т. п.), электронике и радиотехнике (печатные схемы, детали высокочастотной изоляции, радаров и др.), сантехнике (элементы водомерного оборудования), медицине (элементы протезов, трансплантаты и т. п.), автомобилестроении. Благодаря более низкой стоимости ПФО успешно конкурирует с поликарбонатами, фторопластами и полиакрилатами.

3.3. Модифицированные матричные полимеры

Наряду с термопластами и реактопластами в качестве связующих ПКМ используют составы, представляющие собой смеси – как отдельных полимеров этих групп между собой, так и смеси термопластов и реактопластов.

Применение таких смесей преследует ряд целей. Как правило, в первую очередь в этом случае удастся избежать недостатков, присущих каждому из компонентов в отдельности – улучшить реологические характеристики, изменить кинетику процесса формирования оптимальной структуры, улучшить комплекс эксплуатационных (в первую очередь механических и термических) характеристик.

В случае использования смесей термореактивных олигомеров удастся, как правило, сформировать более плотную сетку пространственных связей, обладающих в то же время большей деформативностью (как, например, при использовании активных разбавителей типа ДЭГ или эпоксифенольных связующих). Ведение эпоксидных фрагментов снижает хрупкость, характерную для фенольных полимеров, не ухудшая при этом остальные характеристики.

Содержание компонентов в смеси в зависимости от строения олигомеров и требуемого комплекса свойств может меняться в пределах 40–60 %масс. Несомненный интерес представляют также смеси фенольных олигомеров с кремнийорганическими, фурановыми, полиимидных с фенольными и эпоксидными. Известны также полиимидные связующие на основе смесей мономеров и олигомеров, например, типа АПИ. Применение олигокарбонатов для модифицирования маленимидных и имидных олигомерных связующих позволяет заметно (на 50 – 100 °С) повысить рабочие температуры пресс-материалов на их основе.

Использование смесей термопластов, как правило, связано с повышением ударных характеристик таких материалов. Известно большое количество так называемых ударопрочных полимеров на основе ПС, ПП, ПВХ и т. п., получающихся в результате смешения основного полимера с каучукоподобными модификаторами. Однако такие смеси термопластов в качестве связующих ПКМ практически не при-

меняются, так как характер распределения модификатора не обеспечивает реализации высокого уровня механических характеристик (за исключением ударных). Кроме того, в таких смесях практически всегда имеет место снижение T_g .

Наибольший интерес с точки зрения использования в качестве связующих ПКМ представляют смеси на основе термостойких полимеров. Из-за чрезвычайно высокой вязкости расплавов таких полимеров (ПФО, ПСФ, ПФС, ПЭЭК и др.) их переработка через расплав очень затруднена; дополнительные трудности создает их низкая термостабильность при температурах переработки.

Оказалось, что использование некоторых термопластов, обладающих жидкокристаллической структурой (ЖК), (например, полиэфиров типа «Вектра» на основе 2,6-оксинафтойной кислоты или «Ультракс» на основе сополимера оксibenзойной кислоты) позволяет при их введении в небольших количествах (до 10–15%) существенно снизить вязкость расплавов термостойких полимеров без ухудшения их остальных свойств, в первую очередь без понижения температуры стеклования (T_g). Более того, в ряде случаев отмечалось повышение прочности и относительного удлинения при разрыве, что делает их использование в качестве связующих ПКМ более привлекательным. У всех полимеров, как аморфной, так и кристаллической структуры, было отмечено также повышение термостабильности.

Анализ литературных данных показывает, что значительное снижение вязкости достигается, как правило, в интервале концентраций ЖК-полимера 10–30%. Так, для полисульфона при 10%-ном содержании ЖК-полимера «Ультракс» отмечено снижение вязкости на порядок. При добавлении 5% ЖК-полиэфира «Вектра» в аморфный полиамид наблюдалось снижение вязкости расплава в 20–25 раз; дальнейшее увеличение содержания ЖК-полимера сопровождается монотонным снижением вязкости вплоть до 100% содержания ЖК. Подобный характер влияния связывают с переходом капель ЖК-фазы в форму волокон и возникновением значительной анизотропии, которой соответствует фибриллярная структура.

Особый интерес представляют механические характеристики таких смесей. Оказалось, что механические свойства могут существенно меняться в зависимости от температурных условий смешения, что связано со спецификой формирования структуры ЖК-фазы при соответствующем содержании ЖК-компонента и увеличении кратности вытяжки. Эти изменения могут носить скачкообразный характер, что свидетельствует о необходимости соответствующего выбора как состава смеси, так и условий смешения. Интересно, что при этом механические свойства смеси полиамида с 15 % ЖК эквивалентны свойствам полиамида, наполненного 30% стекловолокна.

Исследования последних лет показали, однако, что наибольший интерес для использования в качестве связующих ПКМ представляют смеси «реактопласт-термопласт». Первые работы в этом направлении были выполнены давно, в 1950-е гг., когда были показаны исключительно высокие адгезионные характеристики в системе «фенольный олигомер–поливинилбутираль». Эта композиция под названием клей БФ-6 в течение многих лет использовалась и как клеевой состав, и как связующее в производстве стеклопластиков, в частности марки СВМ. Были отмечены возможность повышения в подобных системах ударных характеристик (до 20%), а также температуры стеклования.

Последнее обстоятельство оказало решающее влияние при создании высокопрочных, трещиностойких связующих на основе эпоксидных олигомеров, для модификации которых использовались полисульфон, поликарбонат, полиэфиримид и др. термостойкие термопласты на основе полиариленов и полигетероариленов.

Одним из факторов, оказывающим влияние на повышение трещиностойкости и ударной вязкости, является совместимость термопласта с реактопластом. Как правило, термопласт растворяется в олигомере, а в процессе отверждения может происходить фазовое разделение, которое определяется ростом молекулярной массы олигомера. При этом формируется микрогетерогенная структура с областями, обогащенными одним из компонентов.

Возникновение структурной неоднородности в процессе отверждения композиции происходит в том случае, когда полимер выделяется в виде новой фазы, причем окончательное формирование системы происходит не только в объеме, но и на границе раздела фаз. Температурный режим отверждения определяет тип фазового разделения, а следовательно, и размер частиц дисперсной фазы, т. е. влияет на ударную прочность и температуру стеклования матрицы.

Считается, что выделяющаяся в процессе отверждения фаза полимера образует гомогенную дисперсию с размером частиц менее 1 мкм, обеспечивая снижение внутренних напряжений и повышение прочности и эластичности. Трещиностойкость эпоксидного связующего может возрастать в 1,5–4 раза при содержании модификатора полисульфона ≈ 20 –25%. При этом отмечено, что с ростом молекулярной массы модификатора его эффективность увеличивается.

Одновременно температура стеклования отвержденной системы повышалась на 15–20 °С, а прочность стеклоармированных композитов на основе эпоксидной матрицы, модифицированной 20% полисульфона, повышалась на 15–20%.

При содержании ПАЭК до 25% отмечено повышение прочностных характеристик эпоксидного олигомера, отвержденного диаминодифенилсульфоном: прочность при изгибе возросла на 130%, ударная вязкость — в 3 раза.

Наряду с возникновением фазового разделения в смесях олигомеров с термопластами было отмечено возникновение структур типа «змейка в клетке», а также взаимопроникающих сеток.

На основании литературных данных по использованию термопластов в качестве модификаторов эпоксидных смол можно сделать вывод о том, что конечные свойства отвержденных систем будут определяться химической природой полимера, его совместимостью с эпоксидным олигомером, адгезионным взаимодействием на границе «полимер–матрица» при фазовом разделении, а также влиянием полимера на процесс отверждения композиции и фазовое разделение.

Дальнейшего увеличения механических свойств и теплостойкости таких связующих можно достигнуть путем введения реакционноспособных групп в структуру термопластичных модификаторов.

Еще одним направлением модификации матричных полимеров является получение привитых полимеров либо на стадии синтеза, либо на этапе приготовления связующего.

Так, в целях повышения адгезии неполярного ПП к стеклянному волокну в процессе смешения ПП с волокном в расплав вводится малеинизированный полипро-

пиден или метафенилендималеимид. При этом формируется адгезионноактивный слой на поверхности стеклянного волокна, что сопровождается существенным улучшением ряда характеристик стеклонеполненного ПП.

	Немодифицированный	Модифицированный малеинизированным ПП
Прочность при растяжении, МПа	30–35	68–75
ПТР	2–6	2–6
Относительное удлинение, %	5–8	4–5
Ударная прочность по Шарпи без надреза, кДж/м ²	22–25	35–40
Температура деформации под нагрузкой 1,8 МПа, °С	100–110	135–140

Аналогичным образом удастся достигнуть существенного повышения эксплуатационных характеристик неполненного тальком полиамида при введении в расплав небольших количеств эпоксидных олигомеров. Благодаря высокой реакционной способности эпоксидных групп, они активно взаимодействуют с гидроксилами или аминогруппами связующего, что сопровождается формированием пространственной сетки межмолекулярных связей и, как следствие, повышением теплостойкости и прочностных показателей.

Литература

1. Технология пластических масс. — 3-е изд. Под ред. В. В. Коршака. — М.: Химия, 1995. — 560 с.
2. Ли Г., Тоффи Д., Невил К. Новые линейные полимеры. — М.: Химия, 1972. — 280 с.
3. Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. — М., Химия. 1982. — 232 с.
4. Макаров Г. В., Контенармусов В. Б. Промышленные термопласты. — М.: Химия. — 2003, — 208 с.
5. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэферы. — М.: Химия, 1977. — 231 с.
6. Андрианов К. А., Хананашвили Л. М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. — М.: Химия, 1983. — 416 с.
7. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. — М.: Химия. 1983. — 280 с.
8. Ланицкий В. А., Крицук А. А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. — Киев: Наукова думка. — 1986. — 92 с.
9. Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. — СПб.: Профессия, 2006. 624 с.

4. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И АРМИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кербер М. Л. (4.1), Головкин Г. С. (4.2)

4.1. Классификация наполнителей

Наряду со связующим важнейшим элементом структуры полимерных композиционных материалов (ПКМ) являются наполнители. Как уже отмечалось, функции наполнителя в ПКМ весьма разнообразны — от формирования комплекса механических свойств до придания материалу разнообразных специфических свойств, таких как фрикционные, электрические, магнитные и т. п. Поэтому в качестве наполнителей в ПКМ выступают самые разнообразные вещества и материалы, содержание которых также может меняться в очень широких пределах. В этой связи нам представляется целесообразным разделить наполнители на две значительные группы в связи с теми основными функциями, которые они несут в каждом конкретном материале.

Первая группа — собственно наполнители, как правило, в виде частиц ограниченных размеров, введение которых определяет общий комплекс свойств ПКМ, способствует снижению усадки, остаточных напряжений и склонности к растрескиванию.

Вторая группа — это наполнители, оказывающие решающее влияние на прочностные характеристики ПКМ, которые мы называли армирующими элементами. Армирующие элементы — это, как правило, волокнистые материалы достаточно больших линейных размеров, воспринимающие основную нагрузку, действующую на ПКМ.

В зависимости от химического строения, формы и размеров частиц, а также их агрегатного состояния существует ряд подходов к классификации наполнителей. По своей природе наполнители могут подразделяться на органические и неорганические; по агрегатному состоянию — на твердые, жидкие и газообразные; по их роли в

композиционном материале (КМ) — на усиливающие дисперсные и армирующие; по форме частиц — на дисперсные, зернистые, волокнистые и слоистые. Нам представляется, что последняя классификация является наиболее удобной и рациональной.

4.1.1. Дисперсные наполнители

Хронологически первыми наполнителями полимерных композиционных материалов были дисперсные наполнители — в пресс-материалах на основе фенолформальдегидных олигомеров использовалась древесная мука.

Дисперсные наполнители — наиболее распространенный вид наполнителей ПКМ, в качестве которых выступают самые разнообразные вещества органической и неорганической природы.

Как правило, в качестве дисперсных наполнителей выступают порошкообразные вещества с различным размером частиц — от 2–10 до 200–300 мкм. Обычно размер частиц не превышает 40 мкм, однако в последнее время при создании нанокомпозитов используются частицы размером менее 1 мкм. Содержание дисперсных наполнителей в ПКМ меняется в широких пределах — от нескольких процентов до 70–80%. Такие ПКМ, как правило, изотропны, однако асимметрическая форма частиц при условии заметной ориентации в процессах переработки может приводить к возникновению некоторой анизотропии свойств — последняя более характерна для волокнистых наполнителей.

К числу важнейших требований, предъявляемых к дисперсным наполнителям, относятся способность совмещаться с полимером или диспергироваться в нем, хорошая смачиваемость расплавом или раствором полимера, отсутствие склонности к агломерации частиц, однородность их размера, а также низкая влажность (как правило, необходима сушка).

Кроме того, тип связующего предъявляет также определенные требования к наполнителю. Так, при наполнении реактопластов наполнители могут оказывать каталитическое действие на процесс отверждения связующего, а при наполнении термопластов желательно, чтобы частицы наполнителя имели шероховатую поверхность для лучшего сцепления с матрицей.

Для улучшения смачивания наполнителя полимером, улучшения адгезии, снижения склонности частиц к агломерации поверхность порошкообразных наполнителей часто обрабатывают поверхностно-активными веществами. Улучшению адгезии на поверхности раздела «наполнитель–полимер» могут способствовать также реакционно-способные функциональные группы, имеющиеся в наполнителе или специально сформированные (см. гл. 5).

Рассмотрим свойства некоторых наиболее распространенных видов дисперсных минеральных наполнителей.

Карбонат кальция (мел, CaCO_3) — один из наиболее дешевых и распространенных видов дисперсных наполнителей. Основной источник — природный известняк, подвергнутый измельчению, флотации для удаления примесей и фракционированию с получением частиц размерами 1–10 мкм. Получается также путем осаждения в процессах получения карбоната и гидроксида натрия (размер частиц от 0,03 мкм до 10 мкм с малым разбросом по размерам). К преимуществам этого наполнителя

относится белый цвет, низкая твердость, широкий интервал возможного размера частиц, стабильность свойств в широком интервале температур. Для улучшения реологических свойств и смачивания поверхность мела часто обрабатывают стеариновой кислотой, стеаратом кальция или аппретами, что способствует также лучшему распределению частиц мела в матрице полимера. В качестве наполнителя находит широкое применение в материалах на основе ПВХ (в жестких и пластифицированных рецептурах), полипропилена, полистирола и его сополимеров, в полиэфирных стеклопластиках (премиксы, препреги).

Каолин (белая глина — гидратированный силикат алюминия) получается из минерала каолинита путем его измельчения. Используется двух видов — очищенный и прокаленный, у которого удалена гидратационная вода. Частицы каолина имеют структуру пластинчатых чешуек, отличаются высокой степенью белизны; они плохо диспергируются в большинстве полимеров. Из-за большой величины площади поверхности введение каолина способствует значительному повышению вязкости. Для повышения способности к диспергированию и достижения максимального упрочняющего эффекта поверхность частиц обрабатывают модифицирующими агентами (например, ПАВ). Каолин применяется при наполнении термопластов для придания повышенных значений модуля упругости при растяжении, а также для улучшения электрических свойств; в производстве армированных волокнами пластиков на полиэфирных связующих для повышения вязкости (размер частиц менее 40 мкм), а также для повышения объемного электрического сопротивления и водостойкости (прокаленный каолин, связующее — фенолформальдегидный олигомер).

Тальк (гидратированный силикат магния) получается из ряда природных пород путем обогащения, дробления, измельчения (тонкого помола) и фракционирования. Представляет собой тонкоизмельченный порошок белого цвета с пластинчатыми частицами различного размера (от 10 мкм до 70 мкм). Благодаря пластинчатой форме частиц тальк придает наполненным материалам повышенную жесткость — при одинаковой степени наполнения (40%) тальк увеличивает жесткость полипропилена в 3 раза, а мел — в 2 раза. Применение талька при правильном подборе дисперсного состава, поверхностной обработки позволяет избежать характерной для наполнения дисперсными частицами снижения стойкости к ударным нагрузкам. Низкая твердость (1 по шкале Моса) снижает абразивный износ при переработке тальконаполненных термопластов. Наиболее широко применяется в качестве наполнителя термопластов, в первую очередь полипропилена (автомобилестроение, приборостроение). Получение материала осуществляется смешением в расплаве, с использованием смесителей тяжелого типа. В табл. 4.1 и 4.2 приведены свойства полипропилена, наполненного различными количествами карбоната кальция и талька.

Диоксид кремния (кварц, SiO_2). Существует ряд модификаций диоксида кремния аморфной и кристаллической структуры, используемых в качестве дисперсных наполнителей. Часть из них имеет минеральное происхождение и получается на основе природного сырья (кварцит, трепел, диатомит, новакулит), часть получается синтетическим путем (пирогенетический, осажденный диоксид кремния). Эти модификации отличаются по своему химическому составу, форме и размеру частиц, стоимости, областям применения.

Таблица 4.1. Свойства полипропилена, наполненного 40% карбоната кальция и талька (образцы получены литьем под давлением)

Показатели (испытание по ASTM D2146)	Карбонат кальция	Тальк
Индекс расплава при 230 °С, г/10 мин	3,3	2,6
Твердость по Шору, D2		
Исходная	80	81
Через 15 с	76	75
Ударная вязкость по Изоду образцов без надреза, Дж/м	496,62	202,92
Предел текучести при растяжении (скорость деформирования 50 мм/мин), МПа	24,75	31,37
Разрушающее напряжение при растяжении (скорость деформирования 50 мм/мин), МПа	16,34	22,89
Относительное удлинение при разрыве, %	17	4
Модуль упругости при изгибе, МПа	2,34	4,25
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	47,51	58,12
Жесткость при многократных деформациях, ГПа	2,88	4,32
Деформационная теплостойкость при нагрузке 0,46 МПа, °С	118	137
Теплостойкость по Вика, °С	154	156
Плотность, кг/м ³	1230	1230

Таблица 4.2. Свойства полипропилена, наполненного 30–40% карбоната кальция и талька (образцы получены прямым прессованием)

Показатели (при 23,2 °С)	Содержание наполнителя, %				
	Карбонат кальция			Тальк	
	30	35	40	30	40
Ударная вязкость по Изоду образцов без надреза, Дж/м	731,58	726,24	518,66	288,36	181,56
Модуль упругости при изгибе, ГПа	2,93	3,04	3,25	2,84	4,27
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	66,74	60,74	58,95	64,54	65,02
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	30,68	30,06	24,68	31,99	29,23
Относительное удлинение при разрыве, %	70,0	17,2	11,7	10,5	4,0

Кварцевая мука представляет собой измельченный кварцит со средним размером частиц от 5 до 150 мкм (чистый кварцевый песок). Из-за относительно высокой твердости характеризуется повышенным износом технологического оборудования. При высоких степенях наполнения повышает хрупкость. Широко применяется для наполнения термопластов конструкционного назначения, а также реактопластов с повышенными механическими и электрическими характеристиками.

Плавленый кварц — аморфный стеклообразный диоксид кремния, получаемый путем измельчения расплавленного в дуговых печах кварцевого песка. Как правило, имеет довольно широкий гранулометрический состав. Характеризуется более низкой плотностью и малым термическим коэффициентом линейного расширения.

Используется при получении материалов, стойких к тепловым ударам, обладающих повышенной стабильностью размеров и высокими прочностными показателями.

Микрокристаллический кварц получается из ряда минералов класса трепелов путем измельчения и дробления породы. В зависимости от назначения выпускается в виде фракций с различным размером частиц. Характеризуется высокой белизной, минимальным содержанием примесей, меньшей абразивностью по сравнению с другими видами SiO_2 и хорошей диспергируемостью в полимере. Находит широкое применение в клеевых составах, в отверждающихся компаундах и герметиках на основе полиуретанов, эпоксидных, полиэфирных и кремнийорганических смол. Используется также в качестве наполнителя полипропилена, ПЭТ, ПБТ, полиамидов, полисульфонов и других термопластов. Эти материалы характеризуются более высокой текучестью (при равной степени наполнения по сравнению с другими наполнителями), а также возможностью более высокой степени наполнения.

Диатомит — природный минерал класса опалинов получается путем многостадийного измельчения и фракционирования природной породы осадочного происхождения. В настоящее время наиболее широко используется в качестве добавки, препятствующей слипанию в производстве пленок из полиэтилена низкой плотности.

Аэросил — пирогенетический диоксид кремний — аморфная форма SiO_2 , имеющая вид сферических частиц коллоидных размеров (3–10 нм). Характеризуется максимальной удельной поверхностью из всех порошкообразных наполнителей, величина которой достигает $380 \text{ м}^2/\text{г}$. Получается в процессе гидролиза тетрахлорида кремния в токе кислородно-водородного пламени. Широко используется в качестве наполнителя; характеризуется выраженным загущающим и тиксотропным эффектом, пониженной склонностью к расслаиванию в композициях. Имеющиеся на поверхности частиц аэросила силанольные группы способствуют образованию системы водородных связей между частицами. Кроме того, силанольные группы обеспечивают возможность эффективной модификации поверхности путем использования разнообразных аппретов силанового ряда и гидрофобизаторов. Широко применяется для регулирования реологических свойств материалов на основе эпоксидных, полиэфирных, силоксановых смол. Недостатком аэросила является его высокая стоимость.

Осажденный диоксид кремния — аморфная форма порошкообразного SiO_2 с частицами коллоидальных размеров, получаемая в ходе химических реакций в водной среде; величина удельной поверхности достигает $150 \text{ м}^2/\text{г}$. Находит применение в производстве материалов на основе ПВХ — как листовых (антиадгезионная добавка), так и пластизолов (как регулятор вязкости). Позволяет получать прозрачные наполненные термопласты. По сравнению с аэросилом значительно дешевле.

Полевой шпат и нефелин — близкие по составу безводные алюмосиликаты, получаемые из минерального сырья. Производятся в виде порошков крупной или средней дисперсности (средний размер частиц 5–15 мкм). Благодаря относительно низкой удельной поверхности ($1,0\text{--}2,5 \text{ м}^2/\text{г}$), хорошей смачиваемости и диспергируемости в большинстве полимеров они обеспечивают низкую вязкость наполненных композиций даже при высоких степенях наполнения. Близкие значения их показателя преломления к его значению у большинства полимеров ($\sim 1,53$) позволяет получать прозрачные или полупрозрачные изделия. Благодаря почти в 10 раз большей

теплопроводности шпата и нефелина по сравнению с полимерами они заметно повышают теплопроводность наполненных систем. При использовании в качестве наполнителей они позволяют достигнуть более высоких механических характеристик по сравнению с карбонатом кальция. В меньшей степени это относится к стойкости к ударным нагрузкам. Их применение оказалось более эффективным при наполнении полярных полимеров (АБС-пластики, полиамиды, полиуретаны), где отмечено повышение жесткости, прочности при изгибе и теплостойкости. Перспективно также их применение для наполнения полиэфирных премиксов, позволяющее повысить содержание дисперсного наполнителя; при этом удастся повысить размерную стабильность готовых изделий и существенно снизить расход пигментов.

Широкое применение в качестве наполнителей находят порошкообразные оксиды металлов (алюминия, железа, свинца, титана, цинка, циркония и др.) и разнообразные соли (сульфаты, сульфиды, фториды и др.). Однако, как правило, они используются не в массовом порядке, а лишь в отдельных рецептурах для придания тех или иных специальных свойств (химостойкость, теплопроводность, биостойкость и т. п.).

К числу наиболее распространенных порошкообразных наполнителей органического происхождения относится древесная мука и углеродные материалы (сажа, графит, кокс).

Древесная мука — порошкообразная древесина, она получается путем измельчения на мельницах отходов обработки древесины (опилки, стружки, щепа и т. д.). Древесина состоит из целлюлозы, лигнина и некоторого количества природных смол (в зависимости от породы дерева). В качестве наполнителя пластмасс используется мука с размером частиц от 40–50 до 300 мкм. Мука из древесины лиственных пород имеет более низкие тепло-, влаго- и химостойкость. Наиболее широко применяется в производстве фенольных и мочевино-формальдегидных пресс-материалов общего назначения. За рубежом находит также применение мука из скорлупы орехов — миндаля, грецкого, лесного, кокосового, арахисового и др. Эта мука позволяет получать материалы с более высокими твердостью, влагостойкостью и электроизоляционными свойствами.

В качестве порошкообразных наполнителей пластмасс большое место занимают углеродсодержащие материалы, в первую очередь *сажа* (технический углерод). Существует несколько разновидностей саж, отличающихся методом получения и свойствами. Наибольшее распространение получила печная сажа; при контакте с пищевыми продуктами допускается использование только канальной саж. Значительно менее распространены ламповая и ацетиленовая саж. Некоторые свойства саж приведены в табл. 4.3.

Важнейшими характеристиками, определяющими область применения саж и их эффективность, являются интенсивность черного цвета (обратно пропорциональная размеру частиц) и структурность (способность образовывать цепочные структуры). С уменьшением среднего размера частиц нарастает вязкость наполненных систем. Поэтому в качестве наполнителей пластмасс используются крупнозернистые саж, а также саж, имеющие низкую структурность. Сажа может также выполнять функцию светостабилизатора, защищая полимер от УФ-излучения. Кроме того, важной функцией саж является придание электропроводящих свойств, способствующих

Таблица 4.3. Свойства основных типов сажи

Показатели	Печная	Канальная	Термическая	Ацетиленовая	Ламповая
Средний размер частиц, нм	13–70	10–30	150–500	350–560	50–100
Удельная поверхность адсорбции, м ² /г	20–950	100–1125	6–15	60–70	20–100
Маслопоглощение, см ³ /г	0,65–2,0	1,0–5,7	0,3–0,5	3,0–3,5	1,0–1,7
Содержание летучих, %	0,3–0,4	3,0–17	0,1–0,5	0,3–0,4	0,3–10,0

стеканию статического электрического разряда. Оптимальное сочетание свойств достигается соответствующим выбором сажи, ее концентрации и правильным диспергированием. Кроме сажи в качестве углеродсодержащих наполнителей находят применение тонкоизмельченный кокс, антрацит и графит.

Кокс и антрацит используют в виде пыли — мелкодисперсной фракции, образующейся при их измельчении в ходе технологических процессов их получения.

Графит представляет собой минерал, имеющий слоистую структуру; может быть получен искусственным путем из антрацита при нагревании без доступа воздуха. Обладает хорошей тепло- и электропроводностью. В качестве наполнителя используется аморфный графит в тонкоизмельченном виде (коллоидный графит). Основное преимущество графита в качестве наполнителя — снижение коэффициента трения благодаря присущей ему слоистой структуре.

Из материалов растительного происхождения для наполнения пластмасс используется измельченная лузга подсолнечника, рисовая шелуха, кукурузные початки, стебли сахарного тростника и другие виды отходов сельского хозяйства, как правило, после сушки и измельчения. Их применение представляет особый интерес в связи с проблемой утилизации использованных полимеров, носящей глобальный характер. Применение растительных отходов позволяет получать биодеструктируемые материалы, которые постепенно разлагаются и усваиваются при контакте с микроорганизмами и бактериями почвы. Это послужило причиной повышенного интереса к применению в качестве наполнителей пластмасс крахмала — важнейшего компонента в большинстве зерновых культур и картофеля, а также хитина — материала скорлупы большинства ракообразных, добываемых ежегодно в количестве нескольких миллионов тонн.

Крахмал — тонкодисперсный белый порошок с частицами размером от 3 нм до 100 нм; не плавится, стоек к нагреванию в отсутствие влаги, что делает возможной его переработку в качестве наполнителя в ряде пластиков на основе таких полимеров, как полиэтилен, полистирол, полипропилен и др. Такие материалы в компосте полностью разрушаются микроорганизмами в течение 2–3 месяцев с образованием CO₂ и H₂O. Крахмал в промышленном масштабе получают из картофеля и кукурузы.

Хитин — основа панцирей большинства ракообразных (раки, креветки, лангусты и др.). По своей химической структуре близок к целлюлозе и только ей уступает по распространенности в природе. Он имеет кристаллическую структуру, его молекулярная масса 50 000–70 000. Основным источником получения хитина — панцири

крабов, креветок, криля и других ракообразных. Содержание хитина в различных видах сырья колеблется от 10 до 30%. После химической обработки, в результате которой панцири очищаются от животных белков и минеральных солей (в первую очередь — карбонат кальция), материал отмывается и измельчается. В очищенном виде представляет собой белый порошок или хлопья размером до 2 мм. Как и крахмал, при попадании в почву разрушается.

На основе хитина в результате его деацетилирования при обработке щелочью получается *хитозан*, содержащий помимо гидроксильных в каждом глюкозидном звене одну аминогруппу. По своему строению и химическому составу хитозан близок к целлюлозе, что проявляется и в близости их свойств. После тщательной отмывки хитозан подвергается сушке при температуре не выше 55 °С и измельчению. По внешнему виду представляет собой чешуйки размером до 10 мм или порошок различной дисперсности (в зависимости от области применения). Хитозан — гигроскопичный материал, склонный к слеживанию при хранении.

Хитин и хитозан относятся к биоразлагаемым наполнителям, которые достаточно быстро разлагаются на воздухе при контакте с микроорганизмами.

В качестве дисперсных наполнителей все более широкое применение находят *металлические* порошки. Такие наполнители, сравнительно мало влияя на прочностные характеристики наполненного материала, позволяют в широких пределах изменять тепло- и электропроводность, теплоемкость, магнитные характеристики, электрические свойства, а также придавать материалам ряд новых свойств — защиту от электронного и проникающего излучения, изменение плотности, горючести и т. д. В качестве дисперсных наполнителей чаще всего используются медь, алюминий, железо, бронза, олово, серебро, свинец, цинк.

Использование металлических порошков требует учета их специфических особенностей. Наиболее широко распространены порошки меди, железа, алюминия, цинка покрыты оксидной пленкой; во многих случаях поверхность порошков покрыта смазками, используемыми в процессе получения порошков. Такие пленки могут затруднять непосредственный контакт «материал—полимерная матрица» и препятствовать достижению необходимых прочностных, электрических и магнитных свойств. Вместе с тем в ряде случаев поверхность специально покрывают аппретами (чаще всего силановыми, например на основе γ -глицидоксипропилтриметилорганосилана) для повышения адгезионного взаимодействия на поверхности раздела и уменьшения адсорбции влаги.

Адсорбция влаги на поверхности металлических порошков оказывает существенное влияние на свойства наполненных материалов, поэтому металлические наполнители также рекомендуется тщательно высушивать.

Как известно, многие металлы в контакте с полимерными матрицами обладают способностью катализировать или ингибировать химические реакции, что может сказываться на скорости и глубине протекания процессов отверждения, деструкции. В некоторых случаях это вызывает необходимость в предварительной обработке поверхности металлического порошка в целях создания на ней защитной пленки (например, в виде слоя лака).

Из-за значительных различий в плотностях полимерных матриц и металлов существует опасность гравитационного нарушения равномерности распределения ча-

стиц наполнителя по высоте. Такая опасность реально возникает при работе с низковязкими олигомерными связующими (насты, премиксы).

Существенное влияние на свойства материалов, наполненных металлическими порошками, оказывают их размер и форма. Основная масса металлических порошков имеет диаметр 40–50 мкм, однако в отдельных случаях их размеры могут меняться от 5 до 300 мкм. В зависимости от метода получения частицы порошка могут иметь различную форму: от сферической до игольчатой. При этом почти всегда имеется возможность выбора размера и формы частиц. Плоские частицы способствуют получению материалов с приятной окраской, частицы продолговатой формы придают материалам повышенные прочностные и ударные характеристики. Достижение максимальных концентраций металлических наполнителей требует использования частиц различной формы и размеров, а их значения определяются способами получения и переработки наполненных полимеров, точнее — ограничениями значений их вязкостей.

Следует иметь в виду, что при высоких концентрациях наполнителя возникает возможность контакта частиц наполнителя между собой. Как правило, в этом случае свойства материала (электро- и теплопроводность) меняются скачкообразно, и это может служить критерием, ограничивающим содержание наполнителя. Области применения полимеров, наполненных металлическими порошками, чрезвычайно многочисленны и разнообразны.

Особую группу составляют также наполнители, используемые для придания полимерным материалам магнитных свойств. Основную массу таких наполнителей составляют оксидные изотропные ферриты бария и стронция, к которым в последнее время добавились также порошки из легированных сплавов редкоземельных металлов с железом и бором ($Nd_2Fe_{14}B$), а также бинарные сплавы самария и кобальта ($SmCo_5$, $SmCo_{17}$). Однако последние, несмотря на высокие магнитные характеристики, находят ограниченное применение из-за высокой стоимости.

Для получения необходимых магнитных характеристик содержание магнитных наполнителей в полимерных магнитах достигает 88–92 % масс.; при этом дисперсный состав должен быть достаточно широким, однако магнитные характеристики (например, коэрцитивная сила) увеличиваются с уменьшением размера частиц до определенного предела (~1–4 мкм). Все применяемые магнитные наполнители характеризуются достаточно высокой твердостью, и их измельчение до требуемых размеров сопряжено со значительными трудностями. Наибольшей эффективностью обладают частицы продолговатой формы, обеспечивающие более высокий уровень намагничивания. Некоторые характеристики таких наполнителей приведены в табл. 4.4.

В ряде случаев для повышения некоторых характеристик наполненных материалов (в первую очередь химостойкости) в качестве наполнителей находят применение порошкообразные полимеры, такие как ПВХ, ПЭ, полиформальдегид, политетрафторэтилен и др. В сочетании с другими порошкообразными и волокнистыми наполнителями они могут способствовать улучшению таких характеристик, как износостойкость, коэффициент трения, диэлектрические характеристики. Их эффективность повышается, если в процессе получения и переработки наполненного материала температура не превышает их температуру плавления и они сохраняются в виде частиц самостоятельной фазы.

Таблица 4.4. Магнитные наполнители

Показатели свойств	Наполнители		
	Nd-Fe-B	BaO · 6Fe ₂ O ₃	SrO · 6Fe ₂ O ₃
Химический состав, %	Nd 20–25 B 1,0–1,6 Nb 4,0–6,0 Fe 67,4–75,0	BaO 15,0 Fe ₂ O ₃ 85,0	SrO 15,0 Fe ₂ O ₃ 85,0
Удельная поверхность, м ² /кг	150	280	360
Размер частиц, мкм	40–1250	1–200	1–50
Остаточная магнитная индукция, Вг, Тл	0,8–0,9	0,15	0,15
Коэрцитивная сила по намагничиванию, H _{см} , кА/м	280–340	96	128
Энергетическое произведение (BH) _{max} , кДж/м ³	70–90	3,0	4,5

Несколько слов необходимо сказать о группе порошкообразных наполнителей, занимающих особое место благодаря их пластинчатой структуре. Это такие материалы, как тальк, графит (о них см. выше), дисульфид молибдена, нитрид бора и некоторые виды глин. Эти наполнители обладают высокой анизотропией свойств, что приводит при условии создания ориентации их частиц в материале к формированию значительной анизотропии свойств — теплопроводности, электрической прочности и др.

Дисульфид молибдена (MoS₂) обладает низкой твердостью, применяется в высокодисперсном виде (размер частиц менее 1 мкм) для снижения коэффициента трения и повышения износостойкости. В наполненных дисульфидом молибдена материалах повышается теплопроводность (до 300%), снижается коэффициент линейного расширения; обладает высокой термостойкостью, его плотность около 4800 кг/м³.

Нитрид бора (BN₃) используется в виде частиц графитоподобной α-модификации, анизотропия коэффициента линейного расширения ~13, коэффициента термического расширения ~100. Придает наполненным материалам способность работать без смазки, существенно увеличивает теплопроводность. Хорошо диспергируется в расплавах и пастообразных композициях.

К дисперсным наполнителям относятся также ряд веществ, вводимых в полимерные материалы в целях снижения их горючести. Наиболее широкое применение в качестве антипирена находят оксид сурьмы, Sb₂O₃, однако, как правило, он используется не в чистом виде, а в сочетании с органическими галогенсодержащими соединениями. Для этих целей находит широкое применение также гидроксид алюминия Al(OH)₃, однако разложение при температуре выше 220 °С ограничивает его применение в термопластах с относительно высокой температурой переработки. Поэтому он применяется главным образом для наполнения реактопластов, в первую очередь на основе олигоэфирных связующих. Аналогичную роль могут играть порошкообразные соли (карбонаты и бикарбонаты, бораты, сульфаты силикаты, фосфаты и другие), оксиды металлов (Mo), комплексы солей металлов с аммиаком

(например, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_{13}$ и др.). Следует отметить, что наполнители-антипирены могут вводиться вместе с другими порошкообразными наполнителями, а в ряде случаев могут выполнять и те и другие функции.

4.1.2. Волокнистые наполнители

Волокнистые наполнители занимают второе место после дисперсных по объему использования среди всех наполнителей. Первые материалы на их основе были получены в начале XX в. Это были фенопласты с хлопковыми волокнами. (Речь идет об использовании дисперсных волокон длиной до нескольких мм. Непрерывные волокна — армирующие элементы — стали применяться значительно позже.) На первых порах в качестве волокнистых наполнителей использовались природные волокна растительного (хлопок, лен, конопля) и минерального (асбест) происхождения. Однако с середины XX в. первенство среди волокнистых наполнителей прочно перешло к стекловолокну.

«Упрочнение волокнами имеет так много преимуществ — большая прочность, стойкость к разрушению, высокотемпературная прочность, температурная устойчивость и дешевизна, легкость и химическая пассивность материалов волокон — что, по-видимому, в будущем составит основу для получения прочных инженерных материалов. Главные проблемы здесь — проблемы технологические», — писал Коттрелл в одной из первых обзорных работ по армированным пластикам.

Стекловолоконное получают вытяжкой из однородной стекловидной массы, представляющей собой сплав диоксида кремния SiO_2 с оксидами различных металлов. В зависимости от входящих в состав стекла оксидов и их содержания существует несколько типов стекол, существенно отличающихся по свойствам и областям применения. Существуют 2 основных вида волокон — непрерывное, получаемое путем вытяжки нитей расплава с высокой скоростью, и штапельное (короткие обрезки), получаемое путем раздува нитей расплава струей воздуха или пара.

В первом случае элементарные волокна собираются в первичную нить, обрабатываются замасливателем, часто с аппретом и наматываются на бобину. Во втором случае раздуваемые волокна собираются на движущуюся подложку и после ориентации и уплотнения из них формируется первичная нить, сматываемая на бобину. Непрерывное волокно имеет диаметр от 3 до 25 мкм, штапельное волокно имеет диаметр 7–13 мкм при длине прядей 125–380 мм.

Разработан большой ассортимент стекол, волокна из которых характеризуются повышенными прочностными характеристиками, химической стойкостью, электрической прочностью и т. д. Основная масса стеклянных волокон производится из алюмоборсиликатного стекла марки «Е», а также высокопрочного стекла марки «S» и высокомодульного стекла марки «ВМ-1». Поперечное сечение большинства стеклянных волокон имеет форму круга, кроме того, производится стеклянное волокно, имеющее в сечении форму треугольника, прямоугольника или шестиугольника. Использование таких волокон позволяет реализовать более высокую степень наполнения ПКМ. Наряду с монолитными выпускаются также полые волокна, использование которых позволяет снизить плотность композиционного армированного материала. Свойства различных видов стеклянных волокон приведены в табл. 4.5 и 4.6.

Таблица 4.5. Свойства стеклянных волокон и стекол различного состава

Показатели	Алюмосиликатное E	Известково-натриевое A	Магнезиальное алюмосиликатное высокопрочное		Щелочное кислотостойкое		С низкой диэлектрической проницаемостью D	Свинцовое для радиационной защиты L	Плавленый кварц
			S-994	BM-1	C	7A			
Плотность, кг/м ³ :									
стекла	2850	2490	2520	—	—	2610	—	—	2210
волокна	2540	—	2490	2580	2490	2560	2160	4300	2210
Скорость звука в стекле, м/с	5340	—	5850	—	—	—	4880	—	—
Коэффициент преломления:									
стекла	1,547	1,518	1,523	—	—	1,552	1,470	—	1,458
волокна	1,542	1,516	—	—	—	1,550	—	—	1,458
Разрушающее напряжение при растяжении волокна, МПа	3000–3500	2400	4650–4900	4200	2800	2000	2450	1680	6000
Модуль упругости при растяжении, ГПа:									
стекла	86	—	95	—	—	—	—	—	73,8
волокна	73,5	66	88	95	70	74	52,5	51	73,8

Таблица 4.6. Характеристики некоторых минеральных волокон

Волокно	Плотность, кг/м ³	Диаметр, мкм	Разрушающее напряжение при растяжении, ГПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Температура плавления (размягчения), °C
Металлическое (сталь)	7800	50–100	2–3	200	5–10	1200
Стеклоанное (марки E)	2540	10–15	3,5	785	4,8	840
Кварцевое	2200	5–80	2,1	100–110	0,2	1650–1700
Асбестовое	2400	—	2,5–3,0	50–170	2–3	1500–1550
Базальтовое	2800	9–13	2,0–2,25	75–90	4–5	1250–1300

В качестве наполнителя термопластов используется рубленое непрерывное волокно длиной от 3 до 12 мм, или стеклянный порошок с длиной волокон 0,3–0,5 мм. Для наполнения реактопластов используется стекловолокно различной длины; так, в производстве пресс-материалов гранулы имеют длину 5–20 мм, в производстве премиксов используют волокна длиной до 5–10 см, а в производстве стекловолокнитов и препрегов — в виде отрезков, нитей, жгутов и лент достаточно большой длины. Обладая значительной хрупкостью, стекловолокно подвержено значительному измельчению в ходе процессов переработки, которое существенно зависит от механических воздействий на материал, в первую очередь — сдвиговых.

В табл. 4.7 приведены данные об изменении средней длины стекловолокна при переработке стеклонаполненного полиэтилена различными методами. Это обстоятельство потребовало разработки методов получения и переработки стеклонаполненных термопластов, обеспечивающих сохранение достаточной длины стекловолокон в готовых изделиях (см. раздел 8.1).

Таблица 4.7. Свойства стеклонаполненных полиэтиленов (30% СВ)

Показатели	Способ приготовления материала								
	Экструзия			Смешение (смеситель Бенбери)			Кабельный метод		
	Способ переработки								
	Литье	Экструзия	Прессование	Литье	Экструзия	Прессование	Литье	Экструзия	Прессование
Разрушающее напряжение при растяжении, Мн/м ²	66,0	59,0	37,0	58,0	45,0	34,0	70,0	62,0	42,0
	38,0	28,0	22,0	32,0	25,0	18,0	42,0	37,0	27,0
Предел прочности при статическом изгибе, Мн/м ²	69,0	67,0	65,0	62,0	59,0	56,0	74,0	69,6	67,0
	39,6	37,5	35,2	36,3	34,5	32,8	43,6	40,4	37,1
Модуль упругости при изгибе, Мн/м ²	3020	2870	2700	2780	2600	2350	3250	3180	3040
	1480	1210	1180	1220	1130	1070	1640	1540	1420
Теплостойкость по Вика, К, при нагрузке 1 кг	403	401	402	403	402	402	403	402	399
	380	378	377	379	378	377	380	378	376
Средняя длина СВ × 10 ⁻³ , м: в материале		0,5–1,5			0,18–0,3			4,0–5,0	
	0,3–1,3	0,2–1,2	0,4–1,2	0,1–0,25	0,05–0,2	0,1–0,3	0,5–3,0	0,4–3,0	1,0–4,0

На прочность стекловолокон большое влияние оказывает влага, адсорбированная их поверхностью; снижение прочности растет с увеличением влажности среды и времени ее воздействия. Удаление влаги с поверхности (путем сушки в вакууме) способствует частичному восстановлению прочности волокон (до 40–50%), но полная десорбция не достигается даже при длительном вакуумировании.

Первичные нити в результате последующей обработки превращаются в различные типы армирующих наполнителей — ровинги (жгуты), крученые нити, ткани, маты и др. (подробнее см. раздел 4.2).

Ровинги (жгуты) — пучки скрученных нитей, наматываемых на бобину; также из них делают жгутовые ткани. Из ровинга и первичных нитей получают различные виды нетканых материалов (холсты, маты). Основная масса тканей получается на основе крученых нитей. Текстильная обработка (крутка, трощение, ткачество) заметно снижает прочностные характеристики стеклянных волокон.

Базальтовые волокна. Сырьем для получения базальтовых волокон служит природный минерал базальт, относящийся к группе алюмосиликатов. Базальтовое волокно по химической структуре и свойствам очень близко к стеклянному, и технология его получения аналогична технологии получения стеклянного волокна. Выпускаются в виде штапельных волокон (≈ 30 мм), получаемых раздувом вытекающих из фильер струй расплава ($1300\text{--}1400$ °C) и в виде непрерывных волокон (диаметром 10–15 мкм), получаемых вытяжкой вытекающего из фильер расплава, с последующей обработкой замасливателями или аппретами. По сравнению со стеклянными волокнами из стекла марки «Е» базальтовые волокна характеризуются более высокой адгезией к эпоксидным и фенольным матрицам, более высокими показателями модуля упругости и прочности. Недостатком базальтовых волокон является присущая им более темная окраска (от зеленоватой до бурой). Благодаря доступности сырья и простоте технологии получения (отсутствуют стадии предварительного смешения), стоимость базальтового волокна при массовом производстве ниже стеклянного. На основе базальтовых волокон производятся ровинги, различные виды тканей и холстов.

Углеродные волокна. Впервые полученные в конце XIX в., углеродные волокна первоначально использовались благодаря своей высокой электропроводности для изготовления нитей в электрических лампах. Из-за исключительно высоких механических и термических характеристик, а также низкого удельного веса с середины XX в. углеродные волокна начали производиться в промышленных количествах для использования в качестве армирующих элементов композиционных материалов. В настоящее время углеродные волокна производятся на основе акрилонитрильных и вискозных волокон, а также на основе пеков. Технология получения углеродных волокон предусматривает термообработку исходных волокон в несколько стадий: окисление, карбонизация и графитизация, часть из которых предусматривает механическую вытяжку волокна. В зависимости от исходного сырья и режимов получения выпускаются несколько классов углеродных волокон, отличающихся значениями прочности (от 3 до 4,5 ГПа) и модуля упругости (от 100 до 450 ГПа). Сырьем для получения углеродных волокон служат волокна из полиакрилонитрила, гидратцеллюлозные (вискозные) волокна, а также некоторые виды мезофазных пеков — промежуточных продуктов переработки нефти и каменного угля.

Поверхность углеродных волокон, для которых характерна фибриллярная морфология, покрыта множеством микротрещин. Отсутствие полярных групп на поверхности волокон препятствует достижению хорошей адгезии к связующим, что ведет к пониженным показателям межслоевого сдвига. Поэтому поверхностная обработка углеродных волокон — в первую очередь травлением в среде различных окислителей, а также электрохимическая и плазменная обработка с последующим нанесением аппретов — позволяет улучшить смачивание их связующими, улучшить прочность сцепления с ними и повысить сдвиговые характеристики композитов.

Свойства нитей и жгутов существенно отличаются от свойств элементарных волокон из-за неравномерности натяжения и негативного влияния крутки жгутов и подкрутки прядей при ткачестве и плетении. Поэтому ленты и ткани на основе углеродных нитей получают из исходных органических волокон с последующим их пиролизом.

Благодаря особенностям структуры углеродные волокна обладают специфическим комплексом свойств — наряду с высокими прочностными характеристиками они обладают высокой электропроводностью и теплопроводностью, низкими значениями коэффициента линейного термического расширения, большой стойкостью к ползучести, низким коэффициентом трения. В то же время из-за низкой адгезии к связующим ударные характеристики композитов на их основе низки. Свойства различных видов углеродных волокон приведены в табл. 4.8.

Таблица 4.8. Свойства углеродных волокон

Страна, марка волокна	Исходное сырье	Плотность, кг/м³	Прочность, ГПа	Модуль, ГПа	Предельное удлинение, %
Россия					
Урал-24	ГТЦ	1750	1–9	175	1–1
ВММ-5	ПАН	1750	2–9	450	0–7
ЛУ-4		1700	3–2	250	1–3
УКН-П		1750	4–5	240	-
Кулон		1950	3–3	600	0–4
США					
P-100	Пек	2200	2–4	690	0–3
P-120	Пек	2200	2–2	820	0–3
T-50	ГТЦ	1670	2–4	390	0–8
IM-7	ПАН	1800	4–7	280	1–8
Япония					
T-1000	ПАН	1800	7–2	300	1–9
M-305		1730	5–5	300	1–9
M-40 J		1770	4–4	380	1–2
M-60 J		1940	3–8	590	0–7

Асбестовое волокно. Асбест представляет собой природный материал волокнистой структуры, относящийся к группе гидратированных силикатов. Существуют 2 класса минералов, из которых получают асбестовые волокна — хризотилы и амфиболы, в первую очередь антофиллит. Они заметно отличаются по своим свойствам: первый характеризуется повышенными механическими показателями, второй — повышенной химической стойкостью. Прочность хризотового волокна может достигать 850–900 МПа.

Асбест классифицируется по типу, длине волокна и текстуре, которая в основном зависит от метода и характера его обработки. Исходная порода подвергается многократному измельчению на молотковых дробилках и мельницах, с промежуточным отделением мелких частиц пустой породы на ситах. В некоторых случаях на последних стадиях волокно подвергается дополнительной распушке в роллах.

Асбестовое волокно неоднородно по длине и среднему диаметру. Длинноволокнистые сорта всегда содержат некоторое количество коротких волокон. Диаметр фибрилл меняется от 16–30 нм у хризолитового до 60–90 нм у антофиллита и крокидолита, длина волокна, как правило, не превышает 1,5–2 см.

Асбест содержит некоторое количество воды — сорбированной (до 105 °С), кристаллизационной (выше 200 °С) и химически связанной (около 800 °С). Нагрев хризолитового асбеста свыше 600 °С сопровождается заметной потерей прочности. Благодаря высоким прочностным характеристикам, выдающейся термостойкости и прекрасной химической стойкости он (асбест) находит широкое применение в ПКМ для повышения прочностных характеристик, для создания химически стойких материалов и теплоизоляционных (теплозащитных) материалов. Асбест выпускается в виде порошкообразного материала с различной длиной волокон, в виде пряжи, тканей, бумаги и войлока. Это облегчает изготовление на его основе листовых материалов, теплоизоляционных кожухов и других значительных по величине изделий.

Асбестовое волокно используется в качестве наполнителя в термореактивных (фенолоформальдегидные, полиэфирные) и термопластичных (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид) матрицах. К числу его недостатков как наполнителя следует отнести снижение ударных характеристик, придание темного цвета и трудности приготовления композиций, особенно с термопластичными материалами. Благодаря высокой гибкости асбестовые волокна значительно меньше подвержены измельчению в процессах переработки, а также существенно меньше влияют на износ оборудования.

Борное волокно. Благодаря низкой плотности, исключительно высоким значениям модуля Юнга и температуре плавления борное волокно, впервые полученное в лабораторных условиях в середине 1960-х гг., вызвало пристальный интерес в качестве перспективного армирующего наполнителя композиционных материалов. В настоящее время такие волокна, полученные осаждением бора из газообразной фазы на тонкую вольфрамовую подложку (≈ 13 мкм), производятся в промышленном масштабе, но их высокая стоимость остается главным препятствием широкого применения этих волокон. Освоено также производство более дешевых борных волокон на углеродной нити (≈ 33 мкм), которые, однако, по своим характеристикам уступают волокнам на основе вольфрамовой нити. Борные волокна выпускаются

диаметром 100, 140 и 200 мкм, однако наиболее высокие показатели трансверсальной прочности достигаются на волокне 140 мкм. ПКМ на основе борных волокон характеризуются высокими показателями прочности при сжатии, жесткости и долговечности.

Металлические волокна. Из большого числа металлов и сплавов возможно изготовление волокон диаметром 4–50 мкм с высокими механическими характеристиками, не уступающими по удельным показателям ряду минеральных волокон. Методы получения волокон достаточно многочисленны — от классической протяжки до экструзии расплава. На основе металлических волокон вырабатывается широкий ассортимент текстильных и тканых изделий с различной плотностью, изотропией и т. д. (жгуты, маты, ткани, сетки и т. д.). Из-за значительного числа влияющих на прочность волокна факторов основное направление использования металлических волокон в полимерных композитах связано с возможностью реализации присущих им теплопроводности, электропроводности и магнитных свойств при создании материалов со специальными свойствами. Наибольшее распространение из металлических волокон получили титан, нержавеющая сталь, медь, алюминий, никель.

Значительную группу волокнистых наполнителей составляют *природные волокна* растительного происхождения — хлопок, лен, конопля, сизаль, джут, рами. Эти волокна содержат большое количество целлюлозы; в некоторых случаях они подвергаются специальной обработке для получения целлюлозных волокон. Наиболее прочными из перечисленных волокон являются лен, конопля и джут; последние два вида волокон могут достигать длины 1,5–2 м. Текстильная обработка позволяет получать на основе природных волокон широкий ассортимент нитей, тканей, лент и различных слоистых наполнителей (см. ниже). Для изготовления последних в больших количествах используются также отходы текстильной обработки — пух, очесы и т. п.

Все виды природных волокон характеризуются низкой плотностью, малой влаго- и химостойкостью, низкой прочностью. На первых порах эти наполнители использовались в производстве волокнитов, текстолитов и пресс-материалов на основе, главным образом, фенольных олигомеров. С появлением более прочных видов волокнистых наполнителей, в первую очередь стеклянного волокна, их потребление заметно сократилось. В настоящее время они находят применение для изготовления легких панелей и декоративных конструкций в жилищном строительстве, а также для изготовления всевозможных легких конструкций из слоистых пластиков типа навесов, бунгало и т. п. на основе полиэфирных связующих в индустрии туризма. Свойства важнейших видов природных и искусственных волокон представлены в табл. 4.9.

Одновременно, начиная с середины XX в., во все возрастающих количествах в качестве наполнителей применяются искусственные волокна и *волокна из синтетических полимеров*. Наиболее распространенные виды волокон из полиамидов, полиэфиров, полипропилена, полиэтилена и некоторых других полимеров характеризуются достаточно невысокими прочностными показателями и по этой причине не находят широкого применения в качестве армирующих наполнителей. Однако с середины XX в. эти волокна, в первую очередь полиамидные, начали широко использоваться в сочетании с другими видами волокон, где они переходят в расплав и играют роль связующего. С этой целью на их основе выпускаются различные виды

Таблица 4.9. Прочность при растяжении волокон различных типов

	Кг/см ²		Кг/см ²
Рами	9100	Вискозный шелк:	
Лен	8260	нормальный	2870
Конопля	7000	вытянутый	7560
Шелк	5950	Ацетатный шелк:	
Найлон	5460	нормальный	1540
Хлопок	4760	вытянутый	5530
Джут	4620	Шерсть	1610

полуфабрикатов — ткани, жгуты и т. п. (см. также раздел 4.2). Волокна из полиакрилонитрила используются для получения на их основе углеродных волокон, некоторый интерес в качестве армирующего представляет поливинилспиртовое волокно.

Особое место среди полимерных армирующих волокон занимают арамидные волокна на основе ароматических полиамидов, к числу которых принадлежат волокна кевлар, армос, терлон, СВМ и др., и на основе ароматических, гетероциклических полиариленов (полибензимидазолов, полибензтиазолов, полибензоксазолов) и др. Указанные волокна характеризуются исключительно высокими прочностными характеристиками, высокой тепло- и термостойкостью, низкой горючестью.

Вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия ароматические полиамиды по сравнению с гибкоцепными обладают высокими температурами фазовых переходов, что практически исключает возможность их переработки из расплава. поэтому формование волокон и пленок проводят из растворов.

Исключительно высокие механические характеристики арамидных волокон объясняются как высокой регулярностью строения и жесткостью их цепей, включающих большое число ароматических фрагментов, так и высокой степенью ориентации макромолекул, достижению которой способствует технология их получения. Эти же особенности строения в сочетании с высокой кристалличностью и отсутствием гибких развязок между ароматическими звеньями обеспечивают высокую их теплостойкость (до 250–350 °С).

Особенностью структуры арамидных волокон обуславливают сильно выраженную анизотропию их механических свойств, причем анизотропией обладают как волокна, сформированные из анизотропных растворов (кевлар, терлон), так и сформированные из изотропных растворов полигетероариленов, такие как СВМ и Армос.

Благодаря высокой адгезии к большинству связующих использование их в качестве армирующих наполнителей в органоволокнистых обеспечивает получение материалов с низкой пористостью и исключительно высокими прочностными и деформационными характеристиками.

К недостаткам этих волокон следует отнести низкую прочность в трансверсальном направлении, что способствует снижению прочностных показателей при сжатии и сдвиге материалов на их основе.

К числу высокопрочных органических волокон относятся также волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полиэфирные волокна на основе жид-

кокристаллических полиэфиров. Полиэтиленовые волокна при достаточно высоких механических характеристиках отличаются низкой предельной температурой эксплуатации ($\approx 80^\circ\text{C}$), плохой адгезией к связующим и ползучестью под нагрузкой.

Полиэфирные волокна («Вектран», «Эконол») лишены большинства указанных недостатков волокон из ПЭ, имеют значительно более высокую температуру эксплуатации ($\approx 200^\circ\text{C}$), но их стоимость достаточно высока.

Некоторые свойства основных видов арамидных и полиэфирных волокон приведены в табл. 4.10.

Таблица 4.10. Свойства основных марок синтетических волокон

Марка волокна	Вид полимера	Плотность, кг/м ³	Прочность, ГПа	Модуль, ГПа	Максимальная температура эксплуатации при кратковременном воздействии, $^\circ\text{C}$
Кевлар	Полипаратерефталамид	1440	2,9	120	350
Тварон		1450	2,8	125	350
Терлон		1450	3,2	100–150	350
СВМ	Сополиамид на основе ПФТА	1420–1450	3,8–4,2	125–140	300
Армос		1420–1450	4,5–5,2	145–160	300
Технпора		1420–1450	4,5–5,2	145–160	300
Аримид ВМ	Полиимид	1420	2,1	85	300
Эконол	Полиэфир	1400	3,4–4,2	132–142	300
Ксайдар		1360	2,2–2,45	До 170	300
Вектран		1400	2,94–3,36	71	250

4.1.3. Слоистые наполнители

В производстве плоских и крупногабаритных изделий из ПКМ находят применение разнообразные листовые и слоистые наполнители, к числу которых относятся ткани, бумаги, маты, холсты, сетки, пленки, ленты, шпон, фольга и др.

Ткани — полотна, полученные из нитей основы (продольных) и утка (поперечных) на ткацком станке. В зависимости от характера чередования нитей различают полотняное, саржевое, сатиновое переплетение; используют в ряде случаев также трикотажные и многослойные ткани. Помимо схемы плетения ткани характеризуются плотностью, числом нитей на 1 см по основе и утку, толщиной, впитывающей способностью. Ткани изготавливаются в основном из крученых нитей, однако для изготовления тканей используются также жгуты (стеклянные, углеродные). Такие ткани обладают хорошей формуемостью и позволяют регулировать анизотропию свойств в изделиях.

В производстве различных видов изделий используют ткани из хлопковых, льняных, асбестовых, базальтовых, углеродных, стеклянных волокон, а также ткани на основе синтетических, в том числе высокопрочных арамидных волокон.

На свойства получаемых слоистых пластиков оказывают влияние прочность ткани, ее толщина и проницаемость для раствора (или расплава) связующего. Поэтому в производстве текстолита и стеклотекстолита чаще всего применяют ткани плотняного и сатинового переплетения, а для изготовления изделий неправильной формы, получаемых методами прессования или штамповки, используют ткани, допускающие большую подвижность нитей (например, атласного или трикотажного плетения). Увеличение плотности тканей ведет к повышению прочности при растяжении, но одновременно снижается прочность при межслоевом сдвиге.

Основными потребителями тканых наполнителей являются производство текстолита, стеклотекстолита и конструкционных изделий из стекло- и углепластиков, а также органопластиков.

Бумаги, применяемые в качестве наполнителя, производятся главным образом из различных видов сульфатной целлюлозы; кроме того, для изготовления бумаги могут использоваться сульфитная целлюлоза, хлопковая целлюлоза, а также древесная масса. Бумаги отличаются по толщине, прочности, впитывающей способности и массе 1 м². Основные области применения бумаги в качестве наполнителя — производство декоративных бумажно-слоистых пластиков (ДБСП) и производство электротехнического гетинакса. Кроме того, бумаги применяются для изготовления соевого заполнителя при производстве сэндвич-панелей, главным образом в самолето- и судостроении.

В производстве ДБСП используются два вида бумаг — для внутренних слоев (крафт-бумага) и для наружных декоративных слоев (бумага-оверлей). Они существенно различаются как по требованиям к исходному сырью, так и по предъявляемым к ним требованиям. В производстве электротехнического гетинакса также используют два вида бумаг, что связано с различной технологией получения листового материала и изделий в виде труб и цилиндров. Такими сортами являются пропиточная и намоточная бумаги, отличающиеся по впитывающей способности.

В последние годы в связи с повышением требований к теплостойкости электроизоляционных изделий появились новые сорта бумаг на базе синтетических волокон (типа «номекс»).

Наряду с тканями и бумагой в качестве наполнителей ПКМ находят применение другие виды тканых и нетканых материалов из нитей и волокон. Для увеличения толщины пакета наполнителей, а также при изготовлении изделий сложной формы находят применение сетки — редкие ткани различного переплетения, в том числе трикотажные, жгутовые. Однако наибольшее распространение для этих целей, а также при изготовлении изделий из армированных пластиков, когда не предъявляются высокие требования к механическим характеристикам, находят маты и холсты из стеклянных, базальтовых, асбестовых и других видов волокон.

Холст представляет собой полотно из дезориентированных рубленых стеклянных волокон, связанных друг с другом полимерным связующим.

Другой вид нетканых материалов — иглопробивные холсты, которые получают при пробивке иглами волокнистого холста; за счет возвратно-поступательного движения игл происходит перепутывание волокон, фиксирующее волокнистую структуру, которая потом закрепляется с помощью связующего.

Стекломат (мягкий хост) получают раздувом стекловолокна, выходящих из плавильной ванны, с последующим осаждением на подложку в виде ленты или сетки и закреплением при помощи стежков или клеев. Стекломаты используют для формирования покрывного слоя, тогда как холсты наряду со жгутowymi тканями обладают рядом технологических преимуществ по сравнению со стеклянными тканями при формировании крупногабаритных изделий.

Маты из случайно ориентированных волокон позволяют реализовать в изделиях двумерную жесткость.

Еще одной разновидностью листового наполнителя является **шпон** — тонкий лист из материала, имеющего волокнистую структуру, ориентированную в одном направлении. Так, в производстве дельта-древисины используется шпон из листовых пород деревьев (в первую очередь березы). Другой разновидностью такого рода наполнителей является **стеклошпон**, получаемый путем нанесения связующего на непрерывное стекло волокно, выходящее из плавильной печи. Волокно наматывается на цилиндрическую оправку и по достижении необходимой толщины разрезается и снимается в виде листового полуфабриката. Таким материалом в частности является СВМ (стекловолокнистый анизотропный материал).

В качестве слоистых наполнителей в ПКМ находят применение также различные материалы в виде **лент** — как монолитные (стеклолента), так и полученные путем ткачества — из стеклянных, базальтовых, углеродных и синтетических волокон. Ленточные наполнители значительно расширяют технологические возможности при формировании изделий методами намотки и выкладки, упрощают операции формирования всевозможных ребер, отбортовок, местных утолщений и т. д.

Стеклянные ленты изготавливаются из специальных марок стекла и могут иметь толщину от 0,0076 мм при ширине до 400–500 мм. Применение лент в качестве армирующего наполнителя позволяет получать композит с более высокой жесткостью при меньшем содержании наполнителя (или снизить содержание наполнителя приблизительно на 50% по сравнению с волокнистым наполнителем). Кроме того, при необходимости содержание наполнителя в этом случае может быть существенно увеличено.

Недостатком ленточных композитов является повышенная чувствительность к дефектам.

Кроме стеклянных лент, в последнее время находят применение ленты на основе графита и бора. Возможность получать на подложке графитовые пленки очень малой толщины (0,0025–0,01 мм) делает их исключительно интересными для получения тонких листов графитовых композитов, для которых достижение необходимой прочности при использовании волокон недостижимо из-за большой толщины нитей ($\approx 0,127$ мм). Представляют интерес также борные ленты (пленки), однако до сих пор ожидаемых прочностных показателей у этих пленок достигнуть не удалось.

Значительно более широкое применение находят тканые ленты, в первую очередь из углеродных и стеклянных волокон. Из-за особенностей технологии получения углеродных волокон ленты получают на стадии ткачества исходных полиакрилонитрильных нитей; в дальнейшем лента проходит все технологические стадии получения углеродных волокон. Такая технология получения лент связана

также с хрупкостью углеродных волокон, что препятствует получению лент из уже сформированных углеродных волокон.

В качестве наполнителя в ПКМ могут использоваться также металлические пленки (фольги); однако они, как правило, используются в целях формирования специфических свойств — как токопроводящие жилы (в том числе в ленточных проводах), как проводящие компоненты печатных плат в электротехнике и электронике, для экранирования электромагнитного излучения и для защиты от него в радиотехнических и радиолокационных устройствах.

4.1.4. Зернистые наполнители

В качестве наполнителей в композиционных материалах находят применение сферические или пластинчатые частицы из различных материалов. Наибольшее распространение из них получили монолитные или полые сферические частицы из стекла и полимеров — *микросферы*.

Использование микросфер благодаря малой адсорбции матричного полимера позволяет вводить значительные количества наполнителя (до 400 % масс.) при относительно небольшом изменении вязкости композиции. Микросферы способствуют повышению прочности при сжатии, уменьшению абразивного износа оборудования, а применение полых микросфер позволяет значительно снизить плотность материала.

Стекланные микросферы обычно имеют диаметр от 30 до 750 мкм, хотя могут производиться и шарики диаметром до 6 мм; их плотность составляет 2500–2700 кг/м³ (насыпная $\approx$ 1400 кг/м³). Кроме стекланных, в ограниченных количествах применяются микросферы из дымовых выбросов, размер которых значительно меньше самых мелких стекланных сфер ($\sim$ 10–20 мкм).

Стекланные микросферы используются для наполнения как термопластов (содержание 20–35 % масс.), так и реактопластов (содержание до 40 % масс.). Они способствуют снижению усадки и коробления, повышают ударную вязкость. Наибольшее повышение прочностных характеристик реализуется при одновременном введении микросфер и волокон; при этом замена части волокон микросферами способствует снижению вязкости.

Полые микросферы изготавливаются из стекла, углерода и некоторых полимеров (фенольные, карбаминоформальдегидные, эпоксидные), из сополимера винилиденхлорида с акрилонитрилом. Полые стекланные микросферы имеют диаметр 20–130 мкм при толщине стенки от 0,5–10 мкм, углеродные — диаметр от 5 до 300 мкм при толщине стенки от 2 до 10 мкм; их насыпная плотность составляет соответственно 200–400 и 50–200 кг/м³.

Полые полимерные микросферы используются при создании разнообразных синтактических пенопластов, а также для замены стекланных микросфер при необходимости снижения плотности материала. Их диаметр колеблется от нескольких микрометров до нескольких миллиметров, а плотность — от 160 до $\approx$ 300 кг/м³. Полые микросферы могут выдерживать значительные гидростатические давления и сравнительно мало (по сравнению с волокнами) подвержены разрушению в процессе переработки композиционных материалов.

К числу зернистых наполнителей следует отнести также металлические, стеклянные и другие чешуйки различной формы, слюду, имеющую пластинчатую структуру, а также гранулы полимеров.

Важнейшей отличительной чертой этих наполнителей является пластинчатая форма их частиц, характеризующихся большой величиной отношения диаметра к толщине — высоким характеристическим отношением, которое в отдельных случаях может достигать 50 000 (при толщине пластинки ≈ 10 мкм).

Преимуществом ПКМ с такими наполнителями является возможность реализации более высоких степеней наполнения (до 75 %масс.), а также высокая степень ориентации частиц наполнителя в готовых изделиях. Благодаря этому для таких ПКМ характерна высокая прочность и низкая проницаемость для жидких и газообразных сред. Наиболее распространенным видом таких наполнителей является минеральный алюмосиликат — слюда. Большинство видов слюды содержит 2,5–4,5% связанной воды, потеря которой начинается выше 200 °С; однако слюда не разрушается при нагревании до 500–530 °С. Твердость слюды невелика (2,5–4) и абразивный износ оборудования при переработке наполненных слюдой композиций ниже, чем для стеклонеполненных. Важнейшее преимущество слюды — ее исключительно высокие диэлектрические характеристики. Достижение высоких прочностных показателей в наполненных термопластах затруднено разрушением чешуек в процессах наполнения и переработки.

При соблюдении мер предосторожности (низкие скорости сдвига, горячеканальные формы, большие сечения литников) удастся перерабатывать композиции с содержанием слюды до 70 %масс. Использование смеси слюды и стеклянного волокна позволяет достигнуть наиболее высоких прочностных показателей, особенно ударной вязкости по Изоду (с надрезом) и жесткости.

Слюда широко используется в качестве наполнителя реактопластов, в первую очередь на фенольных (электроизоляционные материалы) и полиэфирных (напыляемые композиции, литьевые пресс-композиции) связующих.

К этой группе наполнителей относятся также стеклянные чешуйки, чешуйки из диборида алюминия AlB_2 , диоксида алюминия Al_2O_3 , карбида кремния SiC и чешуйки из стали. Проведенные исследования показали, что наиболее высоких значений жесткости, прочности и модуля при изгибе удастся достигнуть при использовании чешуек диборида алюминия.

Удовлетворительные значения вязкости по Изоду реализуются только при достаточно высоких значениях характеристического отношения (диаметр чешуек 2,5 мм, средняя толщина 8 мкм, характеристическое отношение ≈ 300 , объемная доля 0,6). Установлено, что при объемном содержании хорошо ориентированных частиц чешуйчатой формы разрушающее напряжение при растяжении приблизительно может равняться 1/3 разрушающего напряжения материала чешуек.

В ряде случаев в качестве наполнителей в ПКМ могут использоваться частицы полимера различной формы (в том числе гранулы, резиновая крошка и т. п.). Такие наполнители практически не влияют на прочностные характеристики материала; их использование, как правило, преследует цель придания материалам каких-либо особых свойств — оптических, декоративных, в целях улучшения сцепления с подложкой обуви, шипами и т. п.

Некоторые свойства важнейших видов наполненных пластмасс на основе полимеров различного строения приведены в табл. 4.11–4.15.

Таблица 4.11. Механические свойства основных видов наполненных реактопластов

Материал	Разрушающее напряжение при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, ГПа		Ударная вязкость, кДж/м ²	
			при растяжении	при изгибе	с надрезом	без надреза
Фенопласты	25–125	0,1–7,0	6–12	6–17	1,7–14	3–21
Аминопласты	30–80	0,2–0,6	7,5–10	10–13	–	6–7
Кремнепласты	18–30	2–80	–	–	–	2–80
Эпоксипласты	40–140	0,2–2	–	10–12	–	4–8
Текстолит	34–130	1	4–6,5	3,5–6,4	15–40	10–50
Асботекстолит	42–65	–	14–20	3,7–20	–	28–34
Стеклотекстолит: на основе на утке	200–400 130–220	1–1,15	16–30	–	–	34–250
Стекловолокнит	30–70	1,5	1,4–3,5	18–25	–	12–250

Таблица 4.12. Свойства стеклонаполненных пресс-материалов на основе препрегов

Показатели	Марка пресс-материала			
	АГ-4В	ДСВ	ГСП	П-1-1
Плотность, кг/м ³	1700–1900	1600–1700	1760–1870	1480–1580
Разрушающее напряжение, МПа:				
при растяжении	148	75–100	–	44
при сжатии	182	130	100–140	250
при изгибе	168	160–300	100–170	84
Ударная вязкость, кДж/м ²	69	45–80	40–60	56
Теплостойкость по Мартенсу, °С	280	280	240–280	165
Диэлектрическая проницаемость (50 Гц)	7	7	8	7,1
Тангенс угла диэлектрических потерь (50 Гц)	0,04	0,04	0,05	0,04
Электрическая прочность, МВ/м	14	14	13	20

Таблица 4.13. Механические свойства основных видов наполненных термопластов

Материал	Разрушающее напряжение при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, ГПа		Ударная вязкость, кДж/м ²	
			при растяжении	при изгибе	с надрезом	без надреза
Полиамид 6	50–65/ 120–150	150–300/2–7	1,6–2,4/ 5–8,5	1,5–2,3/ 5–8	5–10/ 5–10	не разр./ 30–50
Полиамид 610	50–65/ 120–140	100–200/2–5	1,5–1,7/ 8–8,5	1,5–1,7/ 7–10	5–10/ 5–9	не разр./ 30–50
Полиамид 12	45–55/ 90–110	200–260/5–6	1,2–1,6/ 3,6	1,2–1,4/ –	5–20/ 8–9	не разр./ 20–30
Полиформальдегид	60–70/ 90–120	20–70/–	3/8–10	2,6–3/ 7–10	6–8/–	50–130/ –
Поликарбонат	60–65/ 100–120	80–120/9–10	2,4/8	–/–	20–30/ 9–10	не разр./ 50
Полисульфон	55–70/ 100–130	10–25/2–3	2,5–2,7/ 6–10	–/–	6–6,5/ 6,5–10	не разр./ 22–25
Полиэтилен-терефталат	50–70/ 110–120	5–50/2–4	2,8–3/ 10–11	2,8–3/–	2–3/–	22–90/ –
Полибутилен-терефталат	55–60/ 100–120	30–120/7–8	2,2–2,7/ 9–10	2–2,6/ 7–8,7	2–4,5/ 4–6	100–120/ 20–35

Таблица 4.14. Свойства эпоксидных пресс-материалов

Показатели	Наполнители			
	Без	Минеральный порошок	Стеклоткань	Углеткань
Плотность, кг/м ³	1200–1250	1700–1900	1600–1900	1300–1500
Разрушающее напряжение, МПа:				
при растяжении	50	40–110	300	450
при сжатии	120–150	240–290	250–400	600–700
при изгибе	80–110	60–180	250	350–500
Модуль упругости при изгибе, МПа	4–8	10–12	50–70	130–150
Ударная вязкость, кДж/м ²	5–8	5–18	180–200	130–150
Теплостойкость по Мартенсу, °C	80–120	105–180	140–200	140–200

Таблица 4.15. Свойства пресс-материалов на основе кремнийорганических полимеров

Показатели	Наполнители		
	Порошки	Стекловолокно	Стеклоткань
Плотность, кг/м ³ 1600–1800		1800–2000	1600–180
Разрушающее напряжение, МПа:			
при растяжении	25–35	30–60	80–180
при сжатии	–	90–100	–
при изгибе	30–50	50–70	120–130
Ударная вязкость, кДж/м ²	6–12	30–60	75
Теплостойкость по Мартенсу, °С	180–200	225–300	225
Диэлектрическая проницаемость (50 Гц)	4	5–10	5
Тангенс угла диэлектрических потерь (50 Гц)	0,01	0,04–0,06	0,01
Электрическая прочность, МВ/м	15–20	5–10	10–12

4.2. Классификация армирующих элементов

В качестве армирующих элементов в основном используются высокопрочные волокна, длина которых превышает критическую, что позволяет им воспринимать основные напряжения, возникающие в ПКМ при действии внешних механических нагрузок и обеспечивать жесткость конструкции изделия, обусловленную модулем упругости волокон и схемой их размещения в объеме ПКМ (см. раздел 6.2).

Армирующие волокна, применяемые в ПКМ конструкционного назначения, должны удовлетворять комплексу эксплуатационных и технологических требований. К первым относятся требования по прочности, жесткости, плотности, стабильности свойств волокон в заданном температурном интервале, химической стойкости и т. п. Технологические требования к волокнам обеспечиваются возможностью создавать высокопроизводительные процессы их переработки в изделия в составе ПКМ, а также совместимостью волокон с матричными полимерами для достижения прочной связи вплоть до момента разрушения армирующего наполнителя.

Общепринятыми классификационными признаками для таких наполнителей ПКМ являются структура распределения волокон и вид волокнообразующего материала.

По структуре волокнистые наполнители классифицируются на четыре группы: однонаправленные непрерывные, тканые, объемного плетения и нетканые (рис. 4.1).

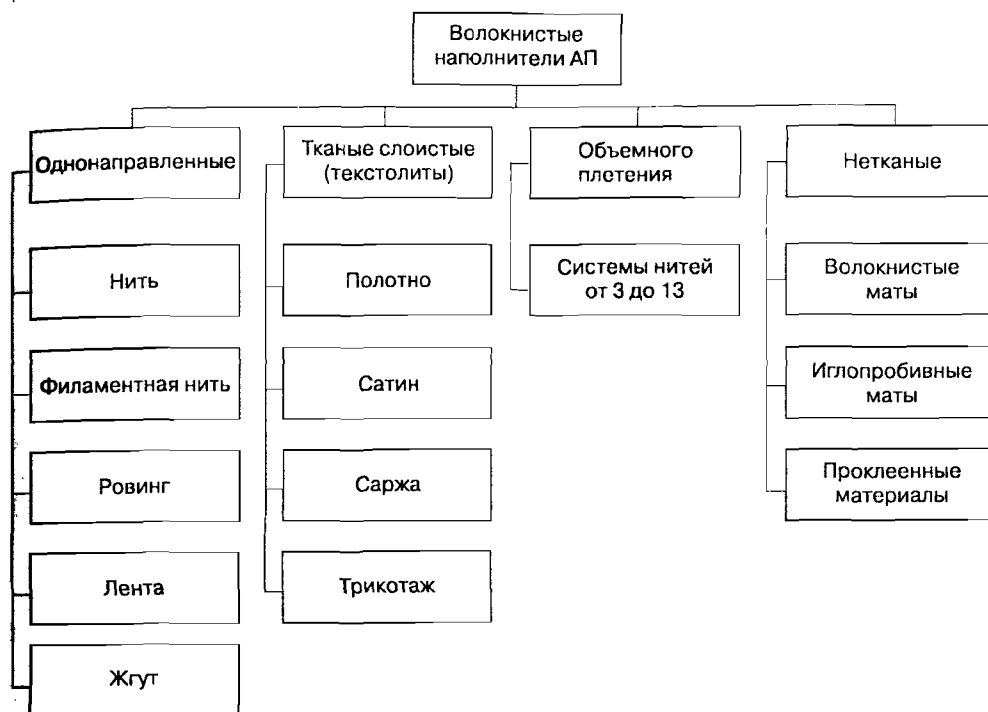


Рис. 4.1. Основные виды и разновидности волокнистых наполнителей армированных пластиков (АП)

1. Однонаправленно размещенные в ПКМ непрерывные волокнистые наполнители могут быть в виде первичной нити, филаментной нити, ровинга, ленты и жгутов. Первичные (или комплексные) нити называются так потому, что получают непосредственно в результате вытягивания пряжи элементарных волокон из фильер, например, стеклоплавильного сосуда. В дальнейшем они могут использоваться для переработки во все остальные структурные виды волокнистых наполнителей, а также для непосредственной переработки в армированные пластики типа СВМ (стекловолоконный армированный материал).

Филаментные (крученые комплексные) нити получают круткой и сложением непрерывных комплексных нитей. Например, такого вида стеклонити содержат обычно до 4-х сложений, но по согласованию с потребителем могут иметь до 24 сложений. Для одиночной нити число кручений на 1 м нити может составлять 30–90 (кратное 10), для крученой комплексной нити — от 50 до 180 (кратное 10). Однако при необходимости могут вырабатываться комплексные нити с круткой 200–500 с интервалом, кратным 50.

Ровинги представляют собой непрерывную пряжу, состоящую из определенного числа приблизительно параллельных первичных комплексных нитей. В зависимости от назначения их подразделяют на несколько типов:

Н — для изготовления изделий методами намотки и протяжки (пултрузии);

Т — для изготовления тканей и нетканых материалов;

Р — для АП, получаемых методом напыления премиксов, армирования термoplastов, изготовления матов из рубленого волокна;

П — для прошивки матов (изготавливаются из крученых комплексных нитей).

Номинальная линейная плотность ровинга определяется как произведение номинальной линейной плотности комплексных нитей и их количества в ровинге.

Ленты могут быть как нетканые, так и тканые. Нетканые ленты представляют собой рулонированный материал из хаотически расположенных штапельных волокон, пропитанный связующим и армированный в продольном направлении комплексными нитями. Нетканые ленты существенно дешевле тканых, что обуславливает их предпочтительное применение, например, в производстве бытовых товаров.

Жгуты — это переплетения комплексных нитей с образованием сечения, близкого к окружности.

2. **Тканые волокнистые элементы**, предназначенные для создания слоистых АП (текстолитов), изготавливают на ткацких станках переплетением продольных (основных) и поперечных (утковых) нитей. Стростение тканей характеризуется толщиной нитей, видом переплетения, плотностью, а также извитостью (прогнутостью) нитей основы и утка, характером поверхности.

Каждое переплетение образуется из определенного числа нитей основы и утка. Наименьшее число нитей, после которого повторяется порядок их взаимного перекрытия, называется раппортом. Число возможных переплетений нитей теоретически бесконечно, но на практике ограничивается технологическими возможностями и соображениями целесообразности. Применяемые в результате схемы переплетения нитей позволяют различать четыре основных вида плетения: полотняное, сатиновое, саржевое и трикотажное. На схемах виды переплетений изображают системой клеток: черными клетками — основные перекрытия, белыми — уточные. Каждый вертикальный ряд клеток изображает нить основы, горизонтальный — нить утка (рис. 4.2).

Плотняное (или гарнитуровое) плетение — наиболее простое, когда каждая нить основы и утка проходит поочередно сверху, а затем снизу пересекающей ее нити основы, как изображено на рис. 4.2, а, в верхней части которого показана схема переплетения нитей, а в нижней — конструкторская диаграмма.

Ткани полотняного плетения обеспечивают АП высокую прочность в двух ортогональных направлениях. Однако они характеризуются наименьшей гибкостью среди всех типов тканей и потому плохо поддаются укладке на поверхностях сложных форм, образуя складки.

Ткани сатинового плетения имеют длинные перекрытия нитей основы (рис. 4.2, б), благодаря чему они имеют большую прочность и жесткость вдоль основы и меньшую в направлении утка.

Ткани саржевого плетения отличаются тем, что каждая нить основы и утка проходит поочередно сверху и снизу двух или более пересекающих ее нитей (рис. 4.2, в). Благодаря этому ткани саржевого плетения отличаются большой податливостью волокон в плоскости ткани, что обеспечивает им высокую технологичность при изготовлении из АП изделий со сложной конфигурацией.

Ткани трикотажного плетения изготавливают вязанием, при котором петли с сильным искривлением нитей взаимно зацепляются. Существует две разновидности вязальных материалов (рис. 4.2, г) — уточные (вверху) и основовязанные (вни-

зу). Из-за большого искривления волокон в тканях трикотажного плетения изготовленные из них АП отличаются наименьшей прочностью и жесткостью. В то же время эти ткани наиболее податливы, позволяя укладывать их на поверхностях с малыми радиусами кривизны без складок.

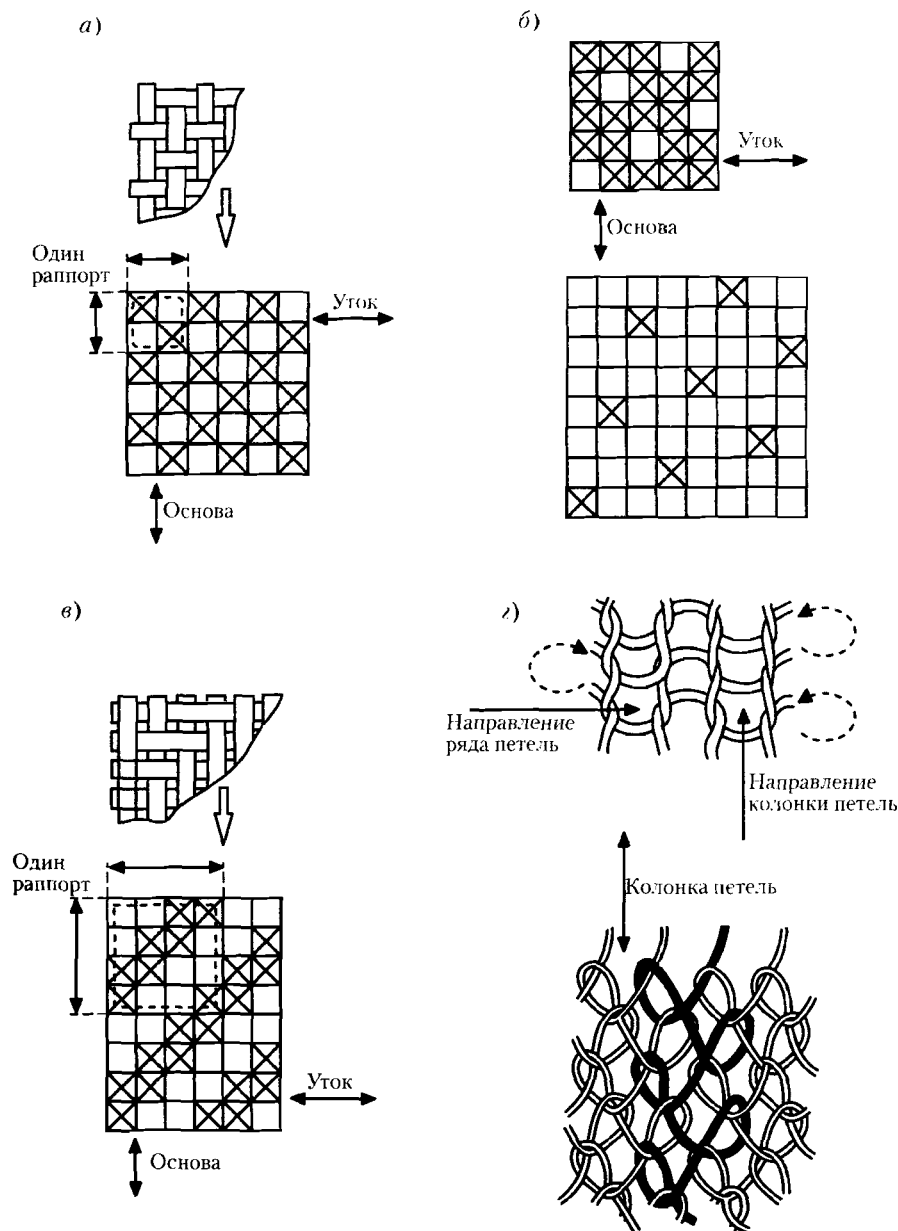


Рис. 4.2. Основные виды тканых волокнистых наполнителей АП

3. **Волокнистые элементы объемного плетения** образуются переплетением нитей (жгутов), в том числе их системой в количестве от трех и более, и жестких стержней с различной архитектурно достигаемой конфигурацией. На рис. 4.3 показаны примеры многонаправленных пространственных схем армирования, образуемых жгутами в виде индивидуальных стержней (*а–е*), и объемные плетеные конструкции (*ж–и*), наиболее эффективно применяющиеся в производстве УУКМ конструкционного назначения. Армирующие элементы в них располагаются в трех (3Д), четырех (4Д) и больших направлениях. Такие схемы получили название пространственных армирующих структур (ПАС), а составляющие их компоненты — элементов пространственных армирующих структур (ЭПАС).

Самая простая из ПАС — ортогональная 3Д-структура (рис. 4.3, *а*), в которой армирующие элементы ориентированы по трем взаимно перпендикулярным направлениям (*X, Y, Z*). В случае, когда ЭПАС по всем направлениям одинаковы по количеству и качеству волокон, 3Д-структура хорошо уравновешена, компактна и проста в изготовлении. Однако в ней изолированы пустоты между пересекающимися пучками волокон, что препятствует уплотнению композиции. Этот недоста-

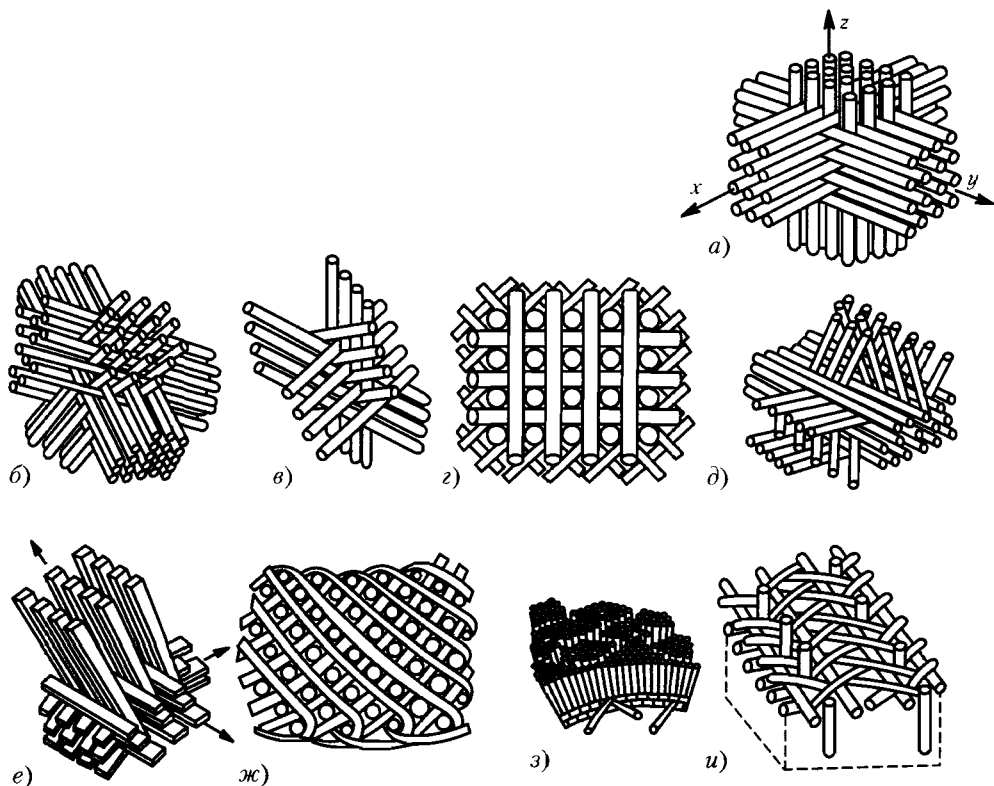


Рис. 4.3. Основные виды волокнистых наполнителей объемного плетения: *а*) ортогональная 3Д; *б*) ортогональная 4Д; *в*) ортогональная 4Д-Л; *з*) ортогональная 5Д-Л; *д*) ортогональная 6Д; *е*) аксиально-радиально-окружная; *ж*) аксиально-перекрестная; *з*) радиально-спиральная; *и*) аксиально-радиально-спиральная

ток устранен в 4Д-структуре (рис 4.3, б), в которой каждая плоскость, параллельная двум ЭПАС, пересекается по крайней мере с двумя другими ЭПАС.

Всего существует семь хорошо сбалансированных структур укладки ЭПАС, изотропия которых растет с увеличением числа направлений: структуры 3Д, 4Д, 6Д, 7Д (4+3), 9Д (6+3), 10Д (6+4) и 13Д (6+4+3). Кроме того, имеются модификации основного ортогонального 3Д-плетения (структуры 4Д-Л, 5Д-Л) и 4Д-плетения (структура 5Д). Однако иметь повышенное объемное содержание армирующих элементов в одном из направлений позволяют только трехнаправленные 3Д-структуры и четырехнаправленные 4Д-структуры, а также их модификации.

Рассмотренные структуры армирующих элементов в телах вращения обладают теми же достоинствами и недостатками, что и в плоскостных 3Д- и 4Д-структурах. Отличие состоит лишь в том, что они характеризуются переменной компактностью, уменьшающейся в радиальном направлении (от внутренней поверхности к наружной).

4. Нетканые волокнистые элементы, образующие четвертую классификационную группу на рис. 4.1, представляют собой различные варианты хаотически расположенных волокон, соединенных между собой одним из трех способов — обычным фрикционным сцеплением, прошивкой полотна текстильной нитью или склеиванием.

Примеры клеевой фиксации волокон в нетканых наполнителях представлены на рис. 4.4. Склеивание осуществляется в местах пересечений волокон жидким связующим, расплавами термопластичных волокон или пленок. Применение термопластичных волокон, например, капроновых, способно обеспечить наибольшую экономию соединительного полимерного материала.

Благодаря низкой стоимости, по сравнению с ткаными, нетканые волокнистые наполнители нашли широкое применение в ряде областей использования АП. Отчасти это обусловлено возможностью перерабатывать более грубые волокна (с диа-

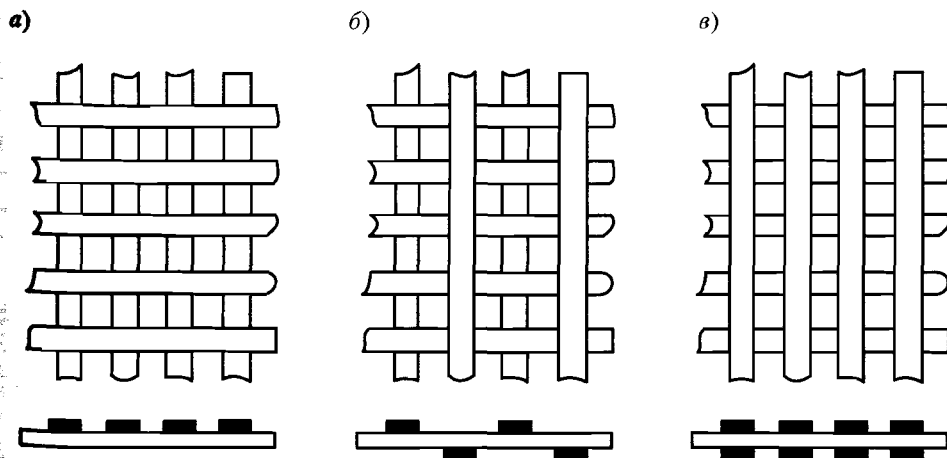


Рис. 4.4. Схема расположения жгутов в нетканом клеевом армирующем наполнителе: а — односторонняя; б — двухсторонняя чередующаяся; в — двухсторонняя

метрами в десятки мкм), но не менее важное значение имеет возможность сокращать трудоемкость и стоимость их изготовления.

По виду волокнообразующего материала наиболее часто применяемые армирующие наполнители подразделяют на стекло-, углеродо- и органоволоконные, а применяемые для специального армирования — на боро-, базальто- и керамиковолоконные. Данный набор материалов в основном удовлетворяет современные требования к армирующим наполнителям не только по механическим свойствам, но и по комплексу основных функциональных и экономических характеристик. В частности, диапазоны показателей механических свойств, равные, например, по прочности при разрыве (σ) 1800–5900 МПа и по модулю упругости (E) 90–550 ГПа (см. раздел 6.2, табл. 6.2.2), выглядят еще более значительными при удельном измерении относительно плотности (ρ) волокнообразующих материалов, когда диапазоны этих свойств, выраженные в условных единицах (км), по удельной прочности ($\sigma/\rho \times 10^3$) составляют от 65 до 345, а по удельной жесткости ($E/\rho \times 10^3$) — от 3500 до 27 500.

В то же время показатели теплостойкости волокнообразующих материалов варьируются более чем в 15 раз, перекрывая диапазон от 150 до 2000–3000 °С, по электро-, тепло- и звукопроводности — от изоляторов до проводников, по горючести — от легкосгорающих до негорючих и т. д. Если к этому добавить, что стоимость 1 кг армирующих волоконистых наполнителей из различных материалов колеблется в 50–100 и более раз, то становится понятным, что выбор конкретного вида наполнителя по различным комплексам задаваемых эксплуатационных свойств АП в составе проектируемых изделий может иметь многовариантные решения.

Как было показано выше, свойства наполнителей АП, обусловленные в первую очередь видом волокнообразующего материала, варьируются в значительной мере набором структур, которые могут быть образованы армирующими волокнами. Однако различные технологические возможности волокон из разных материалов предопределяют существенно разную номенклатуру видов волоконистых структур из стекло-, угле-, органо- и других волокон. Наибольшим разнообразием отличаются стекловолоконные наполнители, исторически ставшие первыми армирующими компонентами пластиков, и наименьшим разнообразием — боро- и базальтоволоконные наполнители.

4.2.1. Стекловолоконные армирующие элементы

Свойства стеклянных волокон определяются их составом, влиянием окружающей среды (особенно влаги), температурой испытания и условиями переработки в заданную структуру армирующего наполнителя. Составы и соответствующие свойства наиболее широко применяемых стекловолокон приведены в табл. 4.16 и 4.17.

Из приведенных данных следует, что введение в составы стекол, наряду с оксидом кремния (в количестве от 50 до 65 % масс. и более) различных добавок обеспечивает им разный набор свойств и уровни их показателей. Для изготовления стеклопластиков конструкционного и электротехнического назначения широко применяются стекловолокна алюмоборосиликатного состава с небольшим содержанием оксидов щелочных элементов, обладающие одновременно высокой прочностью и высоки-

Таблица 4.16. Составы стекол, применяемых в производстве стекловолокон

Тип стекла	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O + K ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	R ₂ O	Fe ₂ O ₃	Fe ₂
Алюмоборосиликатное бесцелочное Е	53±5	15±0,5	—	17±0,4	4±0,4	10±0,5	н/б 0,5	н/б 0,08	—	—	н/б 0,4	н/б 0,3
Магнезиально-алюмосиликатное S-994	64,32	24,8	—	0,01	10,27	0,01	0,27	—	—	—	0,21	—
Магнезиально-алюмосиликатное BM-1	56±1	25±1	—	—	15±0,5	—	—	2±0,2	—	2±0,2	—	—
Бесцелочное безборное Т-273 А	55,5±0,6	16±0,6	—	14±0,6	8±0,6	—	0,5±0,2	6±0,6	—	—	н/б 0,4	н/б 0,4
Натриевое щелочное А	72	0,6	—	10	2,5	—	14,2	—	—	—	—	—
Безборное среднещелочное химстойкое 7А	64±0,7	—	4,5±0,5	12±0,5	3,5±0,5	—	11,5±0,5	—	4,2±0,5	—	0,35	н/б 0,3
Щелочное кислотостойкое С	65	4	—	14	4	5,5	8±0,5	—	—	—	—	—

Таблица 4.17. Свойства стеклянных волокон и стекол различного состава

Показатели	Алюмоборо- силикатное Б	Известково- натриевое А	Магнезиальное алюмосиликатное высокопрочное		Щелочное кислотостойкое		С низкой диэлектри- ческой проницае- мостью D	Свинцовое для радиационной защиты L	Плавленный кварц
			S-994	BM-1	C	7A			
Плотность, кг/м³:									
стекла	2580	2490	2520	—	—	2610	—	—	2210
волокна	2540	—	2490	2580	2490	2560	2160	4300	2210
Скорость звука в стекле, м/с	5340	—	5850	—	—	—	4880	—	—
Коэффициент преломления:									
стекла	1,547	1,518	1,523	—	—	1,552	1,470	—	1,458
волокна	1,542	1,516	—	—	—	1,550	—	—	1,458
Разрушающее напряжение при растяжении волокна, МПа	3000–3500	2400	4650–4900	4200	2800	2000	2450	1680	6000
Модуль упругости при растяжении, ГПа:									
стекла	86	—	95	—	—	—	—	—	73,8
волокна	73,5	66	88	95	70	74	52,5	51	73,8
Относительное удлинение при разрыве волокна, %	4,8	4,0	5,4	4,8	—	3,6	4,7	—	—
Показатель поглощения в видимой части спектра, мм ⁻¹	0,012	0,02	—	—	—	0,13	—	—	—
Удельная теплоемкость стекла, Дж/кг·К	720	—	670	—	715	—	670	—	870

Коэффициент теплопроводности стекла, Вт/(м·К)	0,9	—	—	—	1,05	—	—	—	—
Температурный коэффициент линейного термического расширения, ×10 ⁻⁶ , °С ⁻¹ (20–100 °С):									
стекла	6,0	—	2,9	—	—	7,7	3,1	—	0,55
волокна	5,0	—	2,5	3,6	—	7,0	—	—	—
Диэлектрическая проницаемость стекла, ε при:									
10 ² Гц	8,43	—	4,57	—	6,70	—	3,61	—	3,78
10 ⁶ Гц	6,32	—	4,53	—	6,24	—	3,56	9,49	3,78
10 ¹⁰ Гц	6,12	—	6,21	—	6,60	—	4,00	—	3,78
Тангенс угла диэлек- трических потерь стекла, tg δ 10³ при:									
10 ² Гц	4,2	—	3,3	—	1,5	—	3,0	—	—
10 ⁶ Гц	1,0–1,5	—	2,0	—	5,2	—	0,5	0,7	0,15
10 ¹⁰ Гц	3,9–5,0	—	6,8	—	13,0	—	2,6	—	0,15
Удельное объемное электрическое сопротивление стекла, Ом·м при:									
10 ² Гц	6,7·10 ¹¹	—	1,2·10 ¹²	—	1,2·10 ¹²	—	1,7·10 ¹²	—	1·10 ¹⁸
10 ⁶ Гц	1,9·10 ⁸	—	2,0·10 ⁸	—	5,8·10 ⁷	—	1,0·10 ⁹	—	1·10 ¹⁷
10 ¹⁰ Гц	4,9·10 ³	—	5,1·10 ³	—	2,1·10 ³	—	0,9·10 ¹	—	—
Температура размяг- чения стекла, °С	845	—	970	—	750	—	770	580	1670

ми показателями объемного поверхностного электросопротивления (стекло *E*). Для изготовления высокопрочных и высокомодульных стеклопластиков применяют волокна из стекла магнезимального алюмосиликатного состава (стекла ВМ-1, ВМП, за рубежом — S-994). Для изготовления АП с повышенной кислотостойкостью применяют щелочные составы (стекла 7А, С), для радиационной защиты — свинцовое стекло (состав *L*). Для АП высокотемпературного и теплозащитного назначения предназначены тугоплавкие волокна (кремнеземные, кварцевые и базальтовые).

Прочность различных стекловолокон находится в пределах 1–6 ГПа и зависит, помимо состава и условий вытяжки при их изготовлении, от степени дефектности волокон (наличия поверхностных микротрещин, внутренних пустот и различных инородных включений), взаимодействия с влагой, структурной неоднородности (микрообъемы с несколько отличной структурой, плотностью, химическим составом), теплового воздействия.

Наиболее высокой прочностью обладают стекловолоконные с неповрежденной поверхностью, так называемые «нетронутые» волокна, но и их прочность существенно ниже теоретической из-за структурной неоднородности. К тому же промышленно выпускаемые стекловолоконные, помимо структурной неоднородности, имеют механические и химические повреждения, поэтому их прочность еще ниже согласно числу и характеру этих повреждений (табл. 4.18).

Прочность стекловолокон в значительной мере зависит от наличия на их поверхности влаги. Из данных приведенной таблицы следует, что удаление адсорбированной влаги вакуумированием способствует восстановлению прочности алюмоборосиликатных волокон до уровня «нетронутых» и еще большему подъему прочности у кварцевых волокон.

В той же табл. 4.18 показано, что на прочность стекловолокон сильное влияние оказывает температура окружающей среды. При снижении температуры прочность возрастает и в жидком азоте (при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) прочность алюмоборосиликатных волокон увеличивается в 1,5–2 раза, достигая 4000–4500 МПа. Столь значительный рост прочности при низких температурах объясняется замораживанием влаги, адсорбированной поверхностью волокон.

Помимо влияния отмеченных факторов, отмечается зависимость прочности стекловолокон от продолжительности нагружения. При длительном статическом нагружении их прочность снижается, проявляя статическую усталость. Однако в инертной среде и при низких температурах ($-170\text{ }^{\circ}\text{C}$) это явление не наблюдается, что, как считается, обусловлено влиянием влаги и двуокиси углерода, ускоряющих рост существующих дефектов. В то же время увеличение усталости при знакопеременных нагрузках для стекловолокон не характерно.

При комнатной температуре, нормальной влажности (50–55%) и кратковременном нагружении стекловолокно ведет себя как идеально упругое тело, подчиняясь закону Гука вплоть до момента разрушения.

Основные характеристики стеклянных крученых комплексных нитей из стекол различного состава приведены в табл. 4.19. Марочные обозначения этих нитей состоят из трех частей, например: БС6–3,4×1×2 (150)–80; ТС8–26×1×4; К11С6–180–БА; КС11–17×4×3. **Первая часть** обозначения означает тип стекла и номинальный диаметр элементарной нити (волокна):

Таблица 4.18. Прочность стеклянных волокон различного состава

Состав стекла	Прочность волокон, МПа					Теорети- ческая
	на воздухе		в вакууме	в жидком азоте при -196°С		
	«нетро- нутое»	промыслен- ное с бобины		средняя	макси- мальная	
Алюмоборо- силикатное <i>E</i>	3700	2400–2600	3600	4600	8000	10 000– 14 000
Магнийалюмо- силикатное (10% MgO) -- эвтектика	5900	4000	–	6500	17 000	То же
Магнийалюмо- силикатное (20% MgO)	4700	3500	--	5000	6400	--
Цинк-титан- магнийалюмо- силикатное	–	3000	–	6200	9700	--
Кварцевое	5000–6000	2000–3000	8000–14 000	6000–7000	18 000	25 000

Б — бесщелочное алюмоборосиликатное;

Т — титансодержащее стекло состава Т-273-А;

К11 — кремнеземные нити из стекла №11;

К — кварцевая нить;

С — стеклонить непрерывная;

6, 8, 6, 11 — диаметры элементарных нитей, мкм.

Вторая часть марочного обозначения (через тире) означает номинальную линейную плотность комплексной нити в тексах (3,4; 26; 180; 17), а цифровые обозначения после знака «х»:

1 — количество одиночных нитей в составе комплексной;

2 — количество скручиваемых одиночных нитей.

Цифры в скобках — это количество кручений на 1 м длины нити.

Третья часть (через тире) означает тип замасливателя, например, № 80. При замаслировании парафиновой эмульсией индекс в марке нити не указывается.

Индекс БА, употребляемый для кремнеземных нитей, означает: безусадочная апропретированная нить.

Линейная плотность нитей, обозначаемая в текс, характеризуется массой (в г), приходящейся на единицу длины (в км), согласно формуле

$$T = m/L, \text{ текс (г/км)}.$$

Основные характеристики ровингов из стекловолокон приведены в табл. 4.20. Соответственно ровинги имеют свои обозначения, например: РБН 10–420–78;

без патронов. Массы паковок для ровингов типа Н не менее 5, 7, 14, 20 кг; типа Т — не менее 5 кг; типа Р — не менее 10 кг.

Стеклянные ткани вырабатываются из крученых комплексных нитей или из ровингов методом ткачества на челночных и бесчелночных станках и различаются составом стекла, видом переплетения, толщиной, массой 1 м², плотностью (числом нитей в направлении основы и утка ткани на единицу длины) и другими параметрами. Ткани конструкционного назначения вырабатываются практически из всех известных составов стекла, ткани электротехнического назначения — преимущественно из волокон бесчелночного алюмоборосиликатного состава, ткани теплозащитного назначения — в основном из кремнеземных и кварцевых волокон. Ткани бывают однослойными и многослойными, в которых тканые слои переплетены между собой.

Стеклоткани конструкционного назначения (буква Т в обозначении марки ткани) изготавливают из крученых комплексных нитей с линейной плотностью 26–320 текс и из ровингов плотностью 505–1680 текс. При этом стекловолна, входящие в состав комплексных нитей, имеют диаметры 5–13 мкм, а в составе ровингов — 10–13 мкм. С увеличением диаметра волокна затрудняется текстильная переработка, но возрастает производительность их производства и снижается стоимость. По этой причине стоимость единицы массы ровинговой ткани меньше, чем тканей из комплексных нитей.

Стеклоткани выпускают трех основных видов переплетения: полотняного (гарнитурного), сатинового (атласного) и саржевого (киперного). Для АП конструкционного назначения используются в основном ткани сатинового и саржевого переплетения, в которых нити имеют меньшую изогнутость, для пластиков электротехнического и теплозащитного назначения — ткани полотняного переплетения.

Обозначение марок стеклотканей конструкционного назначения состоит из трех частей:

- 1) вид материала: Т — ткани конструкционные, ТР — ткани конструкционные из ровинга, КТ — ткани кремнеземные, МТ — многослойные конструкционные ткани, А — авиационные ткани;
- 2) цифровое обозначение — условное изображение структуры ткани, П — ткань выработана на бесчелночном ткацком станке;
- 3) тип поверхностной обработки.

После третьей части обозначения в скобках проставляют ширину ткани в сантиметрах (см).

Стеклоткани электротехнического назначения (буква Э в обозначении марки ткани) в зависимости от вида изготавливаемых электроизоляционных материалов подразделяются на классы:

- 1 — для фольгированных диэлектриков;
- 2 — для лакотканей;
- 3 — для стеклотекстолитов;
- 4 — для слюдинитов, миканитов и слюдопластов.

Характеристики свойств различных стеклотканей приведены в табл. 4.21–4.29.

Таблица 4.21. Стеклоткани конструкционного назначения из алюмоборосиликатного стекла

Марка	Толщина, мм	Поверхностная плотность, г/м ²	Плотность ткани, число нитей, см		Разрывная нагрузка для полоски 25×100 мм, Н, не менее		Переплетение	Ширина, см	Длина ткани в рулоне, м, не менее	Структура нити	Назначение
			по основе	по утку	по основе	по утку					
T-10	0,23±0,02	290±7	36±1	20±1	2646	1470	Сатин 8/3	70, 80, 92, 100, 110, 115	50	БС6-26×1×2	Для изготов- ления конструк- ционных СП
T-10-80	0,25±0,02	290±7	36±1	20±1	2836	1464	То же	То же	То же	То же	- -
T-11	—	385±12	22±1	13±1	2842	1666	Сатин 8/3 или 5/3	—	—	БС7-36 × 1 × 3	- -
T-11-752	—	385±12	22±1	13±1	2842	1666	То же	—	—	То же	- -
T-11-ГВС-9	+0,01 0,30 -0,05	385±12	22±1	13±1	1960	980	- -	—	—	- -	- -
T-12	—	370±11	22±1	13±1	2842	1666	- -	—	—	БС8-52 × 1 × 2	- -
T-12-41	—	370±11	22±1	13±1	2646	1421	- -	—	—	То же	- -
T-12-ГВС-9	0,30±0,03	370±11	22±1	13 ± 1	1960	980	- -	—	—	- -	- -
T-13	0,27±0,03	285±9	16±1	10±1	1960	1274	Полотняное	—	—	БС7-36 × 1 × 3	- -
T-14	0,29±0,03	308±9	16±1	13 ± 1	1960	1617	То же	—	—	БС6-26 × 1 × 4	- -

Таблица 4.27. Стеклоткани электроизоляционного назначения для изготовления стеклотекстолитов¹

Марка	Толщина, мм	Поверхностная плотность, г/м ²	Плотность ткани (число нитей на 1 см)		Разрывная нагрузка для полоски 25×100 мм, Н, не менее		Ширина, см	Длина в ткани в рулоне, м, не менее	Структура нити	Массовая доля веществ, удаляемых при прокаливании, %
			по основе	по утку	по основе	по утку				
ЭЗ-100	0,100±0,010	108±10	20+1	20±1	588	588	70, 90, 95, 107	300	БС6-14×1×2 или БС6-13×1×2	1,0-1,5
ЭЗ/1-100	0,100±0,010	110±10	16+1	16,5±1	588	588	То же	300		1,0-1,5
ЭЗ/1-100-18 ²	0,110±0,010	110±10	16+1	16±1	294	294	- -	600		0,2-0,5
ЭЗ-100-ПТ ³	0,110 ±0,010	108±10	20+1	20±1	588	588	- -	300	БС6-14×1×2 или БС6-13×1×2	0,8-1,6
ЭЗ/1-100-ПТ	0,100±0,010	110±10	16+1	16±1	588	490	- -	300		0,8-1,6
ЭЗ-125	0,125±0,013	145±12	16+1	16±1	784	784	- -	150	БС7-22×1×2	1,0-1,5
ЭЗ-125-39 ⁴	0,125±0,013	145±12	16+1	16±1	784	784	- -	150		0,8-1,5
ЭЗ-200	0,200±0,020	195±16	10+1	9±1	1127	1078	- -	То же	БС6-34×1×3 или БС7-36×1×3	1,0-1,5
ЭЗ-250-ПТ ³	+0,010 0,250 -0,040	230 ±18	8 + 1	7 ±1	1176	1078	- -	- -	БС10-80×1×2	0,8-1,6

Примечания: 1 — переплетение тканей — полотняное; 2 — ткань термохимической обработки, аннотация № 18; 3 — ПТ — замасливающий полиэфирный; 4 — замасливающий № 39.

Таблица 4.28. Характеристики стеклоорганоткани Т-42-78

Характеристика	Значение
1. Толщина, мм	0,32
2. Поверхностная плотность, г/м ²	280
3. Плотность ткани (число нитей на 1 см): основа уток	18±1 20±1
4. Разрывная нагрузка, Н, не менее: основа уток	3000 1000
5. Переплетение	Сатин 5/3
6. Структура нити: основа уток	СВМ 58,8 текс ВМПС 10-40×1×2-76
7. Содержание, %вес.: стекловолокон органоволокон	60 40

Таблица 4.29. Характеристики отечественных стеклотканей на основе полых волокон

Марка ткани	Толщина ткани, мм	Поверхностная плотность ткани, г/м ²	Разрывная нагрузка, Н*		Переплетение
			по основе	по утку	
Т-24(П)	0,105	80	250	250	Полотняное
Т-45(П)-76	0,26	216	1176	784	Сатин 8/3
Т-15(П)	0,19	160	785	687	То же
Т-15(П)-76	0,19	160	785	589	—
Т-8/3(П)	0,25	205	1500	800	—
Т-8/3(П)-78	0,27	205	1550	900	—

*Здесь и далее: разрывную нагрузку определяют на полосках шириной 25 мм и длиной 100 мм.

Стекланные ленты конструкционного назначения изготавливаются как ткаными, так и неткаными. Тканые ленты марки ЛСК изготавливают из бесщелочного алюмоборосиликатного волокна, ЛСК-ВМ — из волокна состава ВМ-1, а ленты КЛ-11 и КЛШ-11 — из кремнеземного волокна (табл. 4.30).

Нетканые ленты — рулонный материал из хаотически расположенных штапельных волокон, пропитанный связующим и армированный в продольном направлении комплексными нитями. Поскольку штапельное волокно вырабатывается из химостойкого стекла, такие ленты предназначаются для изготовления химостойких стеклопластиков.

Стекланные полотна нитепрошивные и вязально-прошивные — непрерывные армирующие наполнители, состоящие из основы в виде продольной системы ровинга алюмоборосиликатного состава Е, на который укладывается под заданным углом система поперечного ровинга, скрепляемый тонкими стеклянными или синтетическими нитями, составляющими около 10% волокон в полотне. Характеристики различных марок полотен приведены в табл. 4.31.

Полотна марок НП-550, НП-750, НПГ-550, НПГ-750, НПЭ, НРУ-0,5–76Н состоят из двух систем ровингов, расположенных под углом 90° друг к другу, перевязанных стеклонитью третьей системы трикотажным переплетением. В обозначении марок: НП — нитепрошивное полотно; Э — электротехнического назначения; У — выдерживает ударное усилие; Г — для гидроизоляции; 400, 440, 550, 750 — поверхностная плотность в г/м^2 ; ПТ, 39, 76Н — тип замасливателя.

Полотно марки НПД-2–600 состоит из трех систем ровингов (двух расположенных под углом 90° друг к другу и одной — под углом 45° к продольному направлению), скрепленных прошивкой нитью трикотажным переплетением (индекс Д — диагональное, 2 — количество слоев).

Полотно марки НПК-ЛУ 4/3 состоит из четырех лент из технической нити СВМ, соединенных прошивными капроновыми и уточными кремнеземными нитями. Полотно с одной стороны имеет кромку в виде петель, с другой — в виде бахромы. В обозначении марки: К — комбинированное полотно; Л — ленточное; У — с упрочненной частью; 4 — количество лент в полотне; 3 — количество зон в ленте.

Полотно марки НПО-41 имеет систему уточных ровингов, уложенных в поперечном направлении и скрепленных трикотажным переплетением полиэфирными нитями (содержание не более 5%) второй системы. Усадка полотна не должна превышать 12%.

Вязально-прошивное полотно марки ВПР-10 вырабатывается из текстильного ровинга с линейной плотностью 420 текс с прошивной стеклянной крученой нитью. Вязально-прошивное полотно марки ВП-М изготавливается из свободно наложенных друг на друга ровингов, соединенных трикотажным переплетением стекломатализированной нитью.

Стекланные полотна ориентированные — это рулонные армирующие элементы, состоящие из продольной и поперечной системы ровингов или нитей, склеенных между собой с помощью термопластичных нитей (табл. 4.32). В полотне ОБН-230-Т продольная система ровингов скреплена поперечной системой капроновых и стеклянных нитей, поэтому в обозначении марки: О — ориентированный материал; Б — стекло бесщелочного алюмоборосиликатного состава; Н — нетканый материал; 230 — поверхностная плотность в г/м^2 ; Т — склеенный термопластичной нитью. В обозначениях других марок ориентированных полотен: П — перекрестный материал; С — из стеклянных нитей; С — сетка; Г — для гидроизоляции; М — материал.

Армирующие трикотажные стекловолокнистые элементы вырабатываются в виде полотен, рукавов и заготовок (табл. 4.33). В отличие от тканых и нетканых армирующих наполнителей, трикотажные материалы позволяют армировать профили сложной конфигурации. Однако уровень механических свойств получаемых стеклопластиков значительно ниже.

Полотно трикотажное марки ФО-1,1 предназначено для изготовления объемных стеклопластиковых изделий. Вырабатывается переплетением фанг на двухконтурной кругловязальной машине. В обозначении марки: Ф — переплетение фанг; О — для армирования объемных деталей; 1,1 — номинальная толщина полотна мм.

Полотно стеклотрикотажное ластичное марки ЛО предназначено для армирования пластиков при изготовлении объемных изделий. Полотно вырабатывается на кругловязальной машине переплетением ластик 1:1. В обозначении марок: Л — ла-

Таблица 4.32. Полотна ориентированные

Марка	Назначение	Ширина, мм	Поверхностная плотность, г/м ²	Разрывная нагрузка полоски 50×100 мм, Н, не менее		Тип нитей (ровингов) вдоль/поперек
				вдоль	поперек	
ОБН-230-Т	Для изготовления стеклопластиковых спортивных и других изделий	1000	230±30	1568	—	Ровинг марки РБН 13-420, термопластичные капроновые нити
НПСС-Т-Г-150 НПСС-Т-Г-300	В качестве армирующей основы гидроизоляции мостов и тоннелей	1000	150±15 300±30	1274 1764	882 784	Ровинг или нити из стекловолокна линейной плотностью 240 и 280 текс, термопластичные капроновые нити
НОМ-Т	В качестве армирующей основы при изготовлении покрытия тепловой изоляции	920	400±30	5500	500	Комплексные стеклянные нити линейной плотностью 480/160 текс 17 мкм/10 мкм. Термопластичные капроновые нити линейной плотностью 93,5 и 187 текс

стичное переплетение; О — для армирования объемных изделий; 0,5, 1,0, 1,2 — номинальная толщина, мм; У — упрочненное.

Полотна трикотажные основовязанные марок ОКТМ и ОССТП предназначены для изготовления стеклопластиков, а марки ОСТР-0,3 — армирования кремнийорганической резины. Их вырабатывают различными комбинированными переплетениями на базе переплетения трико-трико. В обозначении марок: ОКТ — основовязанный кремнеземный трикотаж; ОССТ — основовязанный стеклосинтетический трикотаж; ОСТ — основовязанный стеклотрикотаж; М — многослойный; П — полотно; 0,3 — толщина полотна в мм.

Полотно рукавное трикотажное марок КТАН, КБТАН, КвТАН и заготовки фасонные на их основе предназначены для изготовления стеклопластиковых изделий. В обозначении марок: К — полотно из кремнеземного волокна; Б — безусадочное; Кв — кварцевое волокно; ТАН — трикотажный армирующий наполнитель; К — с капроном; Ф — фасонная заготовка.

Рукав уточный однонаправленный стеклотрикотажный марки УОСТР разработан для изготовления стеклопластиковых мачт малотоннажных судов. В обозначении марки: У — уточный; О — однонаправленный; СТР — стеклотрикотажный рукав.

Стеклотрикотаж уточный марки УТШ-110 разработан для изготовления стеклопластиковых шпангоутов малотоннажных судов и представляет собой рукав, изготовленный переплетением с продольным и поперечным утком. В обозначении марки: У — уточный; Т — трикотаж; Ш — для шпангоутов; 110 — наружный диаметр рукава, мм.

Стекломаты (стеклохолсты) представляют собой в основном рулонный материал, состоящий из хаотически расположенных штапельных стеклянных волокон или отрезков комплексных нитей различного состава, скрепленных связующим или без него. Выпускаются также стекломаты с тканым покрытием и простеганные нитями или ровингом (табл. 4.34).

Маты марок МБ — это материал из хаотически расположенных рубленых комплексных стеклонитей длиной порядка 50 мм, скрепленных между собой жидкими или порошковыми полимерными связующими. В обозначении марок, например, МБ 10(40)-450(120)-9/1Э:

1-я часть: М — мат; Б — из бесщелочного алюмоборосиликатного стекла; 10, 13 — номинальный диаметр элементарной нити, мкм; (30), (40), (60) — номинальная линейная плотность комплексной нити, текс;

2-я часть (через тире): 450, 600 — поверхностная плотность мата, г/м²; (120) — ширина мата, см.

3-я часть (через тире): 9 — тип замасливателя; 1, 2, 3 — степень растворимости связующего в стироле (легкорастворимая, среднерастворимая, труднорастворимая); Э — возможность применения эпоксидных смол.

Холст мягкий марки ХМ-П состоит из хаотически расположенных на подкладочном материале отрезков рубленых стеклонитей, волокон или лоскутов, скрепленных прошивкой с прокладочным материалом. В обозначении марки: Х — холст; М — мягкий; П — на подложке.

Маты поверхностные марок МПС состоят из хаотически расположенных штапельных стекловолокон диаметром не более 17 мкм, скрепленных смесью полиметилметакрилата латексного с полиакриламидом. В продольном направлении мат может быть упрочнен стеклонитями из непрерывных волокон марки БС 10-80-4П. В обозначении марок: М — мат; П — поверхностный; С — из стекловолокна; А — предназначен для армирования; 35 — поверхностная плотность, г/м².

Кроме указанных марок, предназначенных для армирования стеклопластиков (СП), существует широкая номенклатура матов и холстов других назначений, которые в принципе тоже могут быть использованы в производстве стеклопластиковых изделий.

Таким образом, большое разнообразие составов стекол, используемых для изготовления волокон, и армирующих стекловолокнистых наполнителей позволяет создавать СП, способные обеспечивать заданные физико-механические и другие свойства в широком диапазоне значений (табл. 4.35-4.38). Из приведенных данных следует, что чем больше извитость и неупорядоченность расположения волокон, тем ниже показатели прочности и модуля упругости СП. Исходные свойства стекловолокон в максимальной мере реализуются в СП с ориентированным их расположением вдоль вектора нагружения (табл. 4.35) и в минимальной мере — в СП с хаотическим армированием дискретными волокнами в составе стеклохолстов (табл. 4.38).

Таблица 4.33. Материалы трикогажные из стекловолокна

Марка	Ширина полупери- метра, мм	Толщина, мм	Линейная плотность, г/м	Поверхностная плотность, г/м ²	Разрывное усиление, кН, не менее		Массовая доля веществ, удаляемых при прокаливании, %, не более	Разрывное удлинение, %, не менее	
					по вертикали	по горизонтали		по вертикали	по горизонтали
ФО-1,1	—	1,12	—	1100±100	—	0,588	1,9	180	180
ЛО-0,5	500	н/м 0,47	—	400±40	—	—	—	—	—
ЛО-1,0	600	н/м 1,0	—	850±90	—	—	—	—	—
ЛО-1,2у	550	1,22	—	960±80	—	0,900	—	—	—
ОКТМ	2200	3,7	—	2980±200	3,0	1,2	—	30	75
ОССТП	2500	2,47	—	1700±170	2,744*	2,744*	—	300	300
ОСТР-0,3	700	0,35	—	230±20	0,15	0,06	—	30	75
КТАН-К	75	—	—	920±100	1,6	0,9	—	60	70
КБТАН-К	85	1,35	—	900±100	1,5	0,8	—	60	70
КвТАН-К	95	—	—	930±100	1,5	0,7	—	60	100
КТАН-КФ	—	—	—	—	1,6	0,9	—	50	65
КвТАН-КФ	—	—	—	—	1,5	0,8	—	50	65
КвТАН-КФ	—	—	—	—	1,5	0,7	—	50	90
УОСТР	143	0,68	150±15	—	2,65	—	—	—	—
УТШ-110	173	0,9	350±50	—	2,3	7,3	2,0	—	—

* При продавливании шариком.

Таблица 4.38. Свойства стеклопластиков на основе холстов

Вид стекло- холста (стекло- мата)	Характеристика стеклохолстов						Характеристика стеклопластика						
	диаметр волокну, мкм	длина волокну, мкм	толщина, мм	ширина, мм	масса, 1 м ² , г	способ скрепления волокон	связую- щее	плотность, г/см ³	прочность, МПа			Модуль упругости при растяже- нии, ГПа	Ударная вязкость, кДж/м ²
									при растяжении	при сжатии	при изгибе		
Жесткий холст	9-11	30,60	0,3-1,5	До 1600	200- 600	Клеящий состав (4-10 %вес.) и прошивка стеклянными нитьями	Поли- эфирное	1,4-1,75	70- 150	40- 210	100- 200	7-10	40-50
Мягкий холст	9-11	30,60	0,9-3,0	1000- 1600	600- 2500	Прошивка стеклянными нитьями с подложкой	Феноло- формаль- дегидное	1,4-1,75	60- 120	60- 240	80- 150	6-8	—
ХЖКН	16-20	Непре- рывное	0,5-2,0	1000- 1400	300- 500	Клеящий состав	То же	1,4-1,75	120- 130	—	180- 210	7-10	70-80

4.2.2. Углеволокнистые армирующие элементы

Углеродные волокна (УВ) для армирования углепластиков (карбопластиков, углеродопластиков) стали применяться с конца 1960-х гг., когда авиакосмической промышленности потребовались новые виды АП не только прочных, но и высокомодульных, легких, химически инертных, тепло- и электропроводных, стойких к усталостным нагрузениям и ползучести, с низким тепловым коэффициентом линейного расширения и высокой радиационной стойкостью. Совокупность этих технически ценных свойств обусловила интенсивный рост потребления УВ (в 1980–1990 гг. до 10% ежегодно), что в результате по оценкам экспертов может привести к дефициту УВ на мировом рынке к 2008 г. в количестве до 4–5 тыс. т.

В составах углепластиков УВ сочетаются с матрицами, прежде всего из отверждающихся синтетических смол (эпоксидной, полиимидной, фенолоформальдегидной, полиэфирными), но существует немало композиций и на основе термопластичных матриц. Сравнительно небольшие количества УВ используются для создания углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ). Кроме того, проводятся исследования по применению этих волокон и для армирования металлических, керамических и стеклянных матриц.

Существует несколько видов углеволокнистых армирующих элементов, отличающихся степенью науглероженности, геометрическими размерами и структурой укладки УВ. Непрерывно ориентированные УВ в составе нитей, жгутов и ровниц предназначены для изготовления углеволокнитов. Тканые ленты и ткани различных текстур — для производства углетекстолитов. Дискретные УВ используются в основном для переработки в составах углепрессволокнитов или литьевых композиций на стандартном технологическом оборудовании.

Армирующие нити образуются комплексами однонаправленных УВ, которые по своим физико-механическим свойствам (прочности σ_p и модулю упругости E при разрыве) условно классифицируются на:

- высокопрочные ($\sigma_p \approx 3$ ГПа);
- сверхвысокопрочные ($\sigma_p \approx 4,5$ ГПа);
- низко модульные ($E \leq 100$ ГПа);
- среднемодульные ($E \approx 200\text{--}320$ ГПа);
- высокомодульные ($E \geq 350$ ГПа);
- ультравысокомодульные ($E \geq 450$ ГПа).

Как следует из данных табл. 4.39, УВ, превосходя стекловолокна по модулю упругости, близки им по показателям прочности, но, обладая существенно меньшей плотностью (на 20–35%), могут иметь преимущество по удельной прочности.

В настоящее время в отечественной промышленности производства углепластиковых изделий наибольшее применение нашли углеродные нити в виде жгутовых наполнителей марок УКН и ВМН (табл. 4.40, 4.41). Маркировка углеродных жгутов обычно определяет тип и количество УВ в жгуте, например, УКН/5000 — жгут из 5000 волокон УКН. За рубежом используются также обозначения типа AS4–6K — жгут из 6000 волокон AS4.

УВ в составе армирующих нитей, жгутов и ровниц сохраняют свои исходные физико-механические свойства в наибольшей мере.

Углеродные армирующие ленты, используемые главным образом для укладки, представлены в отечественной практике марками ЛУ, ЭЛУР и УОЛ (табл. 4.42, 4.43). Армирующие ленты типов ЛУ и ЭЛУР получают на стадии ткачества исходных полиакрилонитрильных нитей, которые затем подвергаются окислению, карбонизации и графитизации с образованием конечного углеродного продукта. Напряжение волокон в процессе преобразования полимерной структуры в углеродную обеспечивает высокую продольную прочность УВ, в то время как поперечная прочность резко снижается, проявляя впоследствии при переработке армирующих лент в изделия склонность к расщеплению.

Ленты типа УОЛ, наоборот, обладают достаточной прочностью в поперечном направлении, чтобы предотвращать расщепление. Для этого в качестве уточной нити используется полиарамидная нить СВМ с линейной плотностью 29,4 текс, а в качестве основы — углеродная нить УКН/5000 с линейной плотностью 390 текс или УКН-П/2500 с линейной плотностью 200 текс. Содержание нитей СВМ в общей массе ленты составляет 10%. Преимуществом использования углеродных армирующих лент, по сравнению с ткаными наполнителями, является возможность укладки УВ в составе углепластиков с минимальным количеством перегибов в местах расположения тонких утковых нитей. В результате прочностные характеристики соответствующих углепластиков, приведенные в табл. 4.44, практически не уступают тем, которыми обладают углепластики, армированные однонаправленными нитями (табл. 4.40, 4.41).

Углеволоконистые тканые элементы представлены сравнительно небольшим ассортиментом из-за сложности текстильной переработки жестких углеродных волокон. Примером чисто углеродной ткани, выпускаемой отечественной промышленностью может служить ткань марки УТ-900–2,5, по основе и утку которой расположены углеродные жгуты с линейной плотностью 200 текс. Благодаря этому ткань равнопрочна в ортогональных направлениях и имеет следующие характеристики:

переплетение	саржа 2/2
ширина, мм	900
поверхностная плотность, г/м ²	240
плотность нитей на 10 см по основе и утку	60
толщина монослоя, мм	0,32

Кроме того, разработаны углеволоконистые ткани на основе нити марки «Урал» (вискум) с различной круткой и линейной плотностью. В табл. 4.45 приведены технические характеристики тканей типа ТНУ из нити вискум-Н. Их отличают высокая устойчивость в бескислородной среде к воздействию температур до 3000 °С, сохранение прочности в кислородсодержащей среде до температуры 400 °С длительно и до 800 °С кратковременно; высокая химическая стойкость при воздействии кислот и щелочей; возможность получения их с широким диапазоном электросопротивлений от диэлектриков до практически графитовой проводимости; устойчивость к радиации.

Вид и текстурная форма армирующих углеволоконистых наполнителей, наряду с характеристиками исходных волокон, оказывают основное влияние на физико-механические свойства углепластиков. В качестве примеров такого влияния в табл. 4.46

Таблица 4.42. Свойства углеродных лент

Тип ленты	Ширина ленты, мм	Линейная плотность, м/г	Плотность нити, г/см ³	Количество нитей на 10 см, не менее	Разрушающее напряжение при растяжении в углепластике, ГПа, не менее	Разрушающее напряжение при сжатии в углепластике, ГПа, не менее	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Объемная доля наполнителя в углепластике, %	Плотность углепластика, г/см ³	Толщина монослоя углепластика, мм
ЛУ	255±25	35±3	1,69±0,05	460	—	—	165 ±20	63 ±4	1,53±0,05	—
ЛУ-П 0,1-А	255±20	30±5	1,69±0,05	400±25	0,7	0,7	157 ±25	62 ±4	1,49±0,05	0,1–0,12
ЛУ-П 0,1-Б	255±20	30±5	1,69±0,05	400±25	0,6	0,7	157 ±25	62 ±4	1,49±0,05	0,1–0,12
ЛУ-П 0,2-А	255±20	35±5	1,69±0,05	485±30	0,7	0,7	157 ±25	62 ±4	1,49±0,05	0,11–0,15
ЛУ-П 0,2-Б	255±20	35±5	1,69±0,05	485±30	0,6	0,7	157 ±25	62 ±4	1,49±0,05	0,11–0,15
Элур П-А	245±30	30±5	1,71±0,04	420±25	0,9	0,9	+20 145 –25	63±4	1,50±0,05	0,11–0,13
Элур П-Б	245±30	30±5	1,71±0,04	420±25	0,8	0,8	+20 145 –25	63±4	1,50±0,05	0,11–0,13
Элур 0,008ПА	220±20	15±5	1,71±0,04	570±25	0,9	0,9	+20 145 –25	63±4	1,50±0,05	0,07–0,09

Таблица 4.43. Характеристика углеродных однонаправленных лент типа УОЛ

Показатель	Марка			
	УОЛ-300	УОЛ-150	УОЛ-55	УОЛ-25
Ширина, мм	300±10	150±10	55±5	27
Число нитей на 10 см:				
по основе	60	60	36	16
по утку	40	40	40	30 × 2
Масса 1 м, г	77	40	15	6,9
Толщина, мм	0,55	0,55	0,55	0,50

Таблица 4.44. Характеристика пластика на тканых углеродных лентах

Наименование показателей	Свойства углепластиков на связующем ЭНФБ с наполнителем					
	УОЛ-300-1	УОЛ-300-2	УОЛ-300-1к	УОЛ-300-2к	ЛЖУ-0,25П	ЛЖУ-0,32П
Предел прочности при растяжении, МПа	1100–1400	1200–1500	1150–1300	1150–1400	1200–1300	
Предел прочности при сжатии, МПа	950–1100	1000–1200	800–1000	900–1100	800–1000	
Толщина монослоя, мм	0,235±0,015	0,175±0,015	0,235±0,015	0,175±0,015	0,22±0,03	0,32±0,04

Таблица 4.45. Характеристики углеволокнистых тканей типа ТНУ

Показатель	Марка		
	ТНУ-1	ТНУ-2	ТНУ-3
Ширина, см	100	100	100
Толщина, мм	0,5–1,0	1,0–2,0	3,5–4,5
Поверхностная плотность, г/м ²	250–300	800–1000	1450–1750
Разрывная нагрузка полоски 50 × 200 мм, Н:			
по основе	1500–2000	2500–3000	4500–6000
по утку	150–200	250–300	450–600
Удлинение, %:			
по основе	4–6	5–7	15–18
по утку	2–3	3–4	8–12

приведены характеристики физико-механических свойств отечественных углепластиков марок КМУ-1, КМУ-3, КМУ-4, КМУ-9, определенные при кратковременном статическом нагружении.

Как следует из приведенных данных, углепластики обладают наиболее высокой прочностью при однонаправленной структуре армирования жгутами и лентой УОЛ-300. При этом во всех случаях углепластики характеризуются низкой ползучестью благодаря высокой жесткости и низкой деформативности углеродных волокон.

4.2.3. Органоволокнистые армирующие элементы

В качестве армирующих наполнителей для конструкционных органопластиков в нашей стране применяются четыре типа армирующих волокон: СВМ, армос, терлон и русар, отличающиеся по своему химическому составу и структуре от наиболее распространенного зарубежного арамидного волокна марки кевлар, выпускаемого для тех же целей американской фирмой Дюпон. Свое название арамидные волокна получили за то, что их основу составляют ароматические (бензольные) кольца, соединенные амидными связями. В процессе совершенствования рецептур и технологии изготовления прочность волокон выросла до 5,5 ГПа (армос), а модуль упругости — до 180 ГПа (кевлар 149), что сделало арамидные волокна весьма востребованными для изготовления современных армированных пластиков (табл. 4.47).

Благодаря низкой плотности арамидные волокна превосходят все промышленно выпускаемые армирующие волокна других типов по удельной прочности, уступая по удельному модулю упругости только углеродным и борным волокнам. При этом показатель удельной прочности волокон армос, равный 7600 км, на 20÷50 % превосходит аналогичные показатели других арамидных волокон. Кроме того, помимо прочности, волокна армос держат первенство по устойчивости к действию открытого пламени.

Для отечественных арамидных волокон характерно полное сохранение размеров при температурах до 300 °С и прочности на уровне 95 % при 250 °С или 60÷70 % при 300 °С от первоначальной величины. К тому же арамидные волокна имеют очень низкий ТКЛР в продольном направлении, равный $\pm 1 \cdot 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$ (при $T = 2\text{--}300^{\circ}\text{C}$), они химически устойчивы к воздействию различных реагентов кислотного характера и органических растворителей. Заметное разрушение наступает лишь под действием сильных щелочей.

Общим недостатком высокопрочных арамидных волокон является очень низкая прочность в трансверсальном направлении (порядка 0,035 ГПа), вследствие чего органопластики обладают малой прочностью при сжатии и сдвиге, а следовательно, и при изгибе. Другим недостатком, как следует из данных табл. 4.47, является склонность к влагопоглощению.

В зависимости от технологических и эксплуатационных требований, предъявляемых к изделиям из органопластиков, используются армирующие наполнители различных волокнистых структур: однонаправленные наполнители в виде комплексных нитей, жгутов и лент; слоистые наполнители тканой структуры (однослойные ткани равнопрочные, однонаправленные и другие с заданной степенью анизотро-

Таблица 4.46. Свойства углепластиков

Параметр	Марка углепластика									
	КМУ-1	КМУ-1лм	КМУ-3	КМУ-3лп	КМУ-4л	КМУ-4э	КМУ-9	КМУ-9т	КМУ-9тр	
Наполнитель	Жгут ВМН-4	Лента ЛУ-П	Жгут ВМН-4	Лента ЛУ-П	Лента ЛУ-П	Лента Элур-П	Жгут УКН-П/5000	Лента УОЛ-300	Ткань УТ-900-2,5	
Матрица	ЭТФ	ЭТФ-М	5-211Б	5-211Б	ЭНФБ	ЭНФБ	УНДФ-4А	УНДФ-4АР	УНДФ-4АР	
Объемное содержание волокон, %	57-63	58-63	57-63	50-55	50-55	54-59	60-62	58-62	55-59	
Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	1,45-1,49	1,48-1,50	1,4-1,45	1,4-1,45	1,45-1,50	1,49-1,52	1,56-1,58	1,52-1,56	1,52-1,54	
Прочность при растяжении, МПа:										
вдоль волокон	1020	780	1100	730	800	900	1500	1500	60	
поперек волокон	14	18	23	20	24	32	32	28	60	
Предел прочности при сжатии, МПа:										
вдоль волокон	400	580	700	530	750	900	1200	1200	60	
поперек волокон	100	130	150	120	130	130	140	160	58	
Прочность при сдвиге вдоль волокон, МПа	30	61	40	54	70	78	85	78	52	
Модуль упругости при растяжении, ГПа:										
вдоль волокон E_1	180	145	180	147	140	120	140	125	67	
поперек волокон E_2			9	9,9	10	10	9	8	67	
Модуль сдвига G_{12} , ГПа	3,5	4,5	5,1	5,1	6,0	6,5	6,8	5,2	8,0	
Коэффициент Пуассона, M_{12}	0,27	0,27	0,31	0,27	0,25	0,265	0,27	0,33	0,07	

Таблица 4.47. Свойства арамидных волокон

Волокно (страна)	Плотность, кг/м ³	Предел прочности, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Предельное удлинение, %	Влагопоглощение, %
<i>Россия</i>					
СВМ (ВНИИВЛОН)	1440	4,2	135	3,4	6
Армос	1440	5,5	160	3,5	3,2
Терлон	1450	3,8	135	2,5	2,9
Русар	1460	6	160	2,5	2,7
<i>США, Кевлар:</i>					
29	1440	3,2	75	3,6	4,8
49	1450	3,8	135	2,5	1,3
68	1440	2,9	90	3,1	4,2
149	1470	3,2	180	1,5	1,2
<i>Technora (Япония)</i>	1390	3,4	80	3	2
<i>Twaron (Нидерланды)</i>	1450	2,8	125	2	2,5

пии свойств в плоскости ткани); нетканые материалы из «непрерывных» нитей и жгутов; объемные структуры (многоканальные и многослойные ткани, тканые соты и трикотаж); изотропные объемные структуры (холсты, маты), а также различные комбинированные ткани на основе сочетания арамидных нитей со стеклянными или углеродными нитями.

Характеристики армирующих жгутов на основе наиболее высокопрочных нитей армос приведены в табл. 4.48. Основным ассортиментом нитей армос являются комплексные нити с линейной плотностью 29,4; 58,8; 100 и 167 текс. На их основе выпускаются жгуты с линейной плотностью 600 текс (возможно получение жгутов до 1000 текс), вырабатываемые трощением нитей 100 текс.

Таблица 4.48. Основные механические свойства высокомодульных армирующих жгутов армос линейной плотностью 600 текс (ВМА для армирования композитных материалов)

Показатель	Марка жгута					
	А-К	А-НК	Б-К	Б-НК	В-К	В-НК
Разрывная нагрузка жгута, Н	1323	1225	1323	1225	1274	1176
Динамический модуль упругости нитей в жгуте, ГПа	145	145	145	145	145	145
Среднее разрушающее напряжение нитей в микропластике, МПа	5000	5000	4800	4800	4500	4500

Примечание: К — крученый (крутка комплексной нити 35+15 кр./м); НК — некрученый (крутка комплексной нити менее 15 кр./м).

Характеристики армирующих органотканей приведены в табл. 4.49 и 4.50. Незначительное снижение механических свойств арамидных волокон при текстильной переработке обусловило выпуск отечественной и зарубежной промышленностью широкого ассортимента тканей на их основе с различными видами переплетения. Сочетание высокой прочности с огнестойкостью делает эти ткани перспективными для высокоэффективных армированных пластиков, необходимых, в частности, при изготовлении средств индивидуальной бронезащиты.

Таблица 4.49. Свойства однослойных тканей из арамидных нитей СВМ для армирования органопластиков (органотекстолитов)

Структура ткани	Масса 1 м ² , г	Толщина, мм		Разрывная нагрузка, Н/50 мм		Удлинение, %	
		ткани	монослоя в ПКМ	по основе	по утку	по основе	по утку
Ткани из нитей СВМ:							
Сатин 8/3 из нитей:							
14,3 текс	88	0,25	0,1–0,15	≥2354	≥1962	≤7,0	≤8,0
29,4 текс	158	0,38	0,18–0,20	≥4414	≥4414	≤7,0	≤8,0
Саржа 2/2	155	0,27	0,25	≥3924	≥3924	≤12,0	≤10,0
(нить 29,4 текс)							
Однонаправленная	140	0,21	0,15	≥9810	≥785	≤6,0	≤6,0
(нить 14,3 текс)							
Комбинированные органостеклоткани:							
полотно	240	0,35	0,27	≥9810	≥589	—	—
из комбинированной							
нити (СВМ+ВМП)							
сатин 5/3 полутора-	190	0,26	0,22	≥7848	≥1962	—	—
слойный							

Таблица 4.50. Физико-механические свойства отечественных органотканей

Артикул ткани	Ткань из нити	Поверхностная плотность, кг/м ²	Плотность набивки на 10 см (основа/уток)	Разрывная нагрузка, Н/см (основа/уток)	Переплетение
5363/15	«Амос» 58,8 текс	0,190	150/150	1360/1820	Полотно
5363/11	«Амос» 100 текс	0,240	112/110	2080/2280	То же
5363/11с	«Амос» 100 текс	0,230	110/110	2100/2380	Саржа
01–04	«Терлон» 58,8 текс	0,190	160/150	1130/1170	То же
ст709	«Тварон» 93 текс	0,200	115/105	1520/1560	Полотно
56305	СВМ 14,3 текс	0,120	369/338	1120/1100	То же
56313	СВМ 14,3 текс	0,089±0,005	307/280	740/810	Атлас
56319л	СВМ 29,4 текс	0,119	200/200	1040/980	Полотно

Высокие механические свойства армирующих органоволокнистых наполнителей обеспечивают органопластикам показатели прочности при разрыве, не уступающие и нередко превосходящие соответствующие характеристики с стекло- и углепластиков (табл. 4.51 и 4.52). При этом выбор структуры армирующего наполнителя, наряду с выбором связующего, осуществляется в соответствии с техническими требованиями к материалу конструируемого изделия и технологическими условиями его изготовления.

Таблица 4.51. Физико-механические свойства однонаправленных органопоэпиксикомпозитов

Параметр	Значения
Плотность ρ , г/см ³	1,30–1,38
Прочность, МПа: при растяжении вдоль оси σ_1 при трансверсальном растяжении σ_2	1400–2200 12,3–28,2
Модуль упругости, ГПа: вдоль оси E_1 при трансверсальном растяжении E_2	78–95 4,1–5,5
Прочность при сжатии, МПа: вдоль оси σ_1 в трансверсальном направлении σ_2	280–310 96,5–138
Прочность при сдвиге, МПа: в плоскости τ_{12} межслоевом τ_{13}	20,0–44,1 48–69
Модуль сдвига в плоскости G_{12} , ГПа	2,1
Теплопроводность, Вт/(м·К): вдоль волокон λ_1 перпендикулярно направлению волокон λ_2	0,14 0,012
Температурный коэффициент линейного расширения, К ⁻¹ : вдоль волокон α_1 перпендикулярно волокнам α_2	$-(3,5-4) \cdot 10^{-6}$ $(35-70) \cdot 10^{-6}$

Примечание

В последние годы разработаны и рекомендуются к использованию в качестве армирующих наполнителей органические волокна на основе сверхвысокомодульного полиэтилена и жидкокристаллических полиэфиров.

Полиэтиленовые волокна (табл. 4.53) обладают наиболее низкой плотностью, абсолютной гидрофобностью, высокой стойкостью к истиранию и воздействию химических реагентов. Однако в настоящее время эти волокна имеют и серьезные недостатки: высокую ползучесть под нагрузкой, низкую температуру размягчения (80±95 °С), горючесть и очень сложную технологию производства.

Более привлекательными для изготовления армированных пластиков выглядят волокна на основе жидкокристаллических полиэфиров (табл. 4.54). Их перспек-

Таблица 4.52. Свойства органопластиков на основе волокон СВМ и эпоксиднофенолоформальдегидного связующего

Структура армирующего наполнителя	d , кг/м ³	Свойства материала, МПа				Назначение и эффективность материала
		σ_b	σ_{-b}	$\sigma_{\text{вв}}$	$E \cdot 10^3$	
Ткань сатин 8/3, нить 14,3 текс	1300	700	220	460	32	Обшивки сотовых панелей, выкладка препрега (базовый материал)
Ткань саржа 2/2, нить 29,4 текс	1350	800	270	490	36	Листовой полуфабрикат; снижение коробления в 3–5 раз
Ткань одноправ- ленная, нить 29,4 и 58,8 текс	1300	1500	300	600	70	Повышение свойств при растяжении в 2 раза
Нить 29,4 текс для ленточного препрега	1300	2200	400	730	95	Изготовление тел вращения «сухой» намоткой
Ткань однонаправ- ленная из комби- нированной органостеклонити (СВМ:ВМП-2:1)	1500	1120	400	830	61	Повышение свойств при сжатии и изгибе
Ткань полутораслойная с разориентацией органо (основа)- и стеклонитей (уток), 2:1	1450	840	270	540	43	Улучшение аэродинамического качества сотовых панелей
Ткань саржа 2/2	1310	950	–	–	46	Повышение стойкости конструкционного материала к баллистическому удару

Таблица 4.53. Свойства полиэтиленовых волокон

Марка волокна	Плотность, кг/м ³	Предел прочности, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Предельное удлинение, %
ВНИИСВ (г. Тверь, Россия)	960	2800	90	3
<i>Spectra</i> 900	970	2600	100	3,6
<i>Spectra</i> 1000 (США)	970	2900	150	3,1
<i>Tekmilon</i> (Япония)	960	3400	90	5
<i>Дупонета SK60</i> (Нидерланды)	970	2600	90	3,5

Таблица 4.54. Свойства полиэфирных волокон

Марка волокна	Плотность, кг/м ³	Предел прочности, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Предельное удлинение, %
ПЭФ-3	1400	3500	90	5
ЦЭФ-5 (Россия)	1400	3000	70	6
<i>Vectran</i> (США)	1410	2800	65	3,7
<i>Econol</i> (Япония)	1400	3500	90	3,5

тивность обуславливается не только высокими прочностными показателями, но и экологически чистым и экономичным способом формования из расплава (без применения токсичных растворителей), повышенной (в сравнении с другими термопластами) теплостойкостью, исключительной химической и радиационной стойкостью, высокими огнезащитными свойствами, низким ТКЛР.

Существенным недостатком современных жидкокристаллических полиэфирных волокон является высокая стоимость сырья для их изготовления.

4.2.4. Бороволокнистые армирующие элементы

Борные волокна представляют собой непрерывные моноволокна диаметром до 200 мкм и неоднородные по сечению. Неоднородность обусловлена методом изготовления волокон, основанным на химическом осаждении бора при высокой температуре (1400 К) из смеси газов $\text{BCl}_3 + \text{H}_2$ на вольфрамовую подложку в виде проволоки диаметром порядка 12 мкм. В результате осаждения формируется сердцевина из боридов вольфрама (WB , W_2B_5 и WB) диаметром 15–17 мкм, вокруг которой образуется слой поликристаллического бора. Кроме того, для повышения жаростойкости и защиты от воздействия некоторых матриц, в частности металлических, борные волокна покрывают карбидом кремния, осаждая его из парагазовой фазы в среде аргона и водорода. В последнем случае борные волокна называют борсиком.

Разрушение волокон бора и борсика происходит главным образом по поверхностным дефектам, поэтому для уменьшения дефектности и повышения прочности волокон их подвергают поверхностному травлению. В таком состоянии прочность и модуль упругости волокон с повышением температуры вплоть до 400 °С почти не изменяются. Физико-механические свойства борных волокон представлены в табл. 4.55.

Помимо моноволокон, сматываемых на катушки, в промышленности выпускают комплексные армирующие наполнители в виде лент полотняного переплетения шириной от 5 до 50 см, основа которых образуется параллельно направленными борными волокнами толщиной от 90 до 110 мкм, а уток — полиамидными или другими волокнами. В виде тканей или других плетеных структур бороволокнистые армирующие структуры практически не применяются. Физико-механические свойства, достигаемые при однонаправленном армировании пластиков, представлены в табл. 4.56.

В настоящее время бороволокнистые армирующие наполнители используются сравнительно редко, утратив основное преимущество по обеспечению жесткости конструкциям изделий по сравнению, например, с современными углеволокну-

ми наполнителями, которые при значительно меньшей плотности обеспечивают равные показатели удельной жесткости (см. табл. 4.57).

К тому же применение борных волокон для изготовления боропластиков сдерживается их высокой стоимостью и низкой технологичностью. Последнее обстоятельство проявляется особенно заметно при изготовлении деталей с малыми радиусами кривизны поверхности, поскольку радиус изгиба волокон ограничивается 100÷150 мм. Кроме того, верхний предел давления при прессовании ограничивается хрупкостью и толщиной борных волокон, а также быстрым абразивным износом поверхности металлических форм. По той же причине затруднена и механическая обработка готовых боропластиков.

Таблица. 4.55. Свойства борных волокон, получаемых осаждением бора на вольфрамовую проволоку

Волокно	Плотность, кг/м ³	Предел прочности, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Предельное удлинение, %
Борное волокно (Россия)	2500	3,6	400	0,9
<i>Avco</i> (США)	2500	3,4	400	0,85
<i>Toshiba</i> (Япония)	2500	3,6	390	0,84
<i>SMPE</i> (Франция)	2500	3,6	410	0,88

Таблица 4.56. Физико-механические свойства однонаправленных бороволоконитов

Параметр	Значение при температуре, К	
	293	473
Прочность, МПа:		
при растяжении σ^+	1200	980
при сжатии σ^-	1160	1020
при сдвиге τ	60	45
Модуль, ГПа:		
упругости при растяжении E	250	240
сдвига G	9,80	5,10
Относительное удлинение при разрыве ϵ , %	0,35	0,45
Ползучесть при растяжении (напряжение 500 МПа), %	0,22	0,3
Длительная прочность (500 ч), МПа	1350	1060
Предел выносливости при изгибе на базе 10^7 циклов, МПа	400	350
Ударная вязкость a , кДж · м ⁻²	90	—
Логарифмический декремент затухания колебаний, %	0,5	3,5
Коэффициент:		
Пуассона	0,22	—
теплопроводности λ , Вт/(м·К)	0,5	54
Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	4	4
Удельная теплоемкость c , кДж/(кг·К)	~1	0,5

Таблица 4.57. Сравнение достигнутых показателей механических свойств однонаправленно армированных пластиков

Вид АП	Плотность ρ , кг/м ³	Прочность при разрыве σ , ГПа	Модуль упругости E , ГПа	Удельная жесткость E/ρ , км
Боропластик (типа КМБ-1, КМБ-2, КМБ-3)	2200	1,0–1,2	250–270	11,4–12,3
Углепластик	1500	1,1–1,5	180	12,0
Органопластик	1350	1,8–2,2	95	7,0
Стеклопластик	2100	1,7–2,2	70	3,3

4.2.5. Базальтоволоконные армирующие элементы

Первоначально интерес к базальтовым волокнам, как к ближайшим аналогам стекловолокон, был проявлен в 1970-х гг. в связи с возможностью их изготовления из готового природного сырья горных пород. Сравнение химических составов волокнообразующих стекол и базальтов из различных месторождений показывает, что основным отличием, влияющим на технологию изготовления волокон, а также на физико-механические и диэлектрические характеристики армированных ими пластиков, является значительно большее содержание оксидов железа (около 13 %масс.) у базальтов.

В настоящее время разработаны семь видов базальтовых волокон: ультра-, микро-, супертонкие, тонкие, утолщенные, непрерывные, грубые. Все они отличаются высокой температуростойчивостью от -260 до 700 °С и устойчивостью в агрессивных средах. Из данных табл. 4.58 следует, что базальтовые волокна, по сравнению со стекловолокнами типа Е, широко применяемыми для армирования пластиков, имеют на 10÷22% больший модуль упругости и более высокую термостойкость, сохраняя прочность при растяжении при 400 °С на 81,8% от исходной против 52% у стекловолокна.

При равной водостойкости борные волокна значительно устойчивее к воздействию щелочных и кислых сред. К тому же адгезионное взаимодействие базальтовых волокон с эпоксидными, фенольными и имидными связующими выше, чем у стекловолокон предположительно из-за присутствия оксида железа. Все это предопределило интерес к использованию этих волокон, помимо других областей применения, в качестве армирующих наполнителей в производстве пластиковых изделий.

Для этой цели используются армирующие наполнители из непрерывных базальтовых волокон в виде ровницы, намоточного ровинга, крученой нити, тканей и нетканого полотна. В однонаправленно армированных базальтопластиках с объемом наполнения ровингом до 80 %масс. эпоксиполиэфирных и эпоксидных матриц достигнуты показатели прочности при растяжении до 1060 МПа и модуля упругости до 62 ГПа. В полиэфирных базальтопластиках, армированных жгутовыми тканями типа ТБЖ-0,6, эти характеристики составляют 285 МПа и 18,2 ГПа соответственно.

В табл. 4.59 представлены свойства базальтопластиков на основе фенолоформальдегидной смолы (ФФС) и олигоимидов марки АПИ, армированных тканью из базальтового ровинга (БТ) с объемом наполнения (V_v) 65–70%, вязально-

прошивным материалом из супертонкого волокна (БСТВ) с $V_f = 30\%$ и дозируемого базальтового волокниста (ДБВ) с $V_f = 60\text{--}65\%$. Из данных таблицы следует, что по показателям диэлектрических свойств боропластики не уступают, а в отдельных случаях превосходят аналогичные по составу стеклопластики. Однако необходимо заметить, что преимущество боропластиков состоит в данном случае в стабильности диэлектрических свойств, которые не меняются вплоть до 300°C .

Кроме того, базальтопластики на основе модифицированных фенольных связующих нашли применение в изделиях фрикционного назначения с кратковременной теплостойкостью в зоне трения с контртелом до 450°C . Коэффициент трения по чугуну при усилии сжатия $0,7\text{ МПа}$ в интервале температур от 20 до 450°C изменяется от $0,62$ до $0,56$, а линейный износ (отношение толщины слоя износа к длине пути трения) остается на уровне $40 \times 10^{-9}\text{ м/м}$. Для предотвращения образования трещин в матрице во время истирания волокон они предварительно аппретируются.

Анализируя общее состояние производства армирующих базальтоволокнистых наполнителей, приходится констатировать, что их востребованность промышленностью пока сдерживается относительно высокой стоимостью, превышающей стоимость аналогичных наполнителей из стекловолокон марки Е более чем вдвое. Однако учитывая неограниченность сырьевой базы горных пород для их изготовления, комплекс ценных эксплуатационных свойств базальтопластиков, потенциальное многообразие их номенклатуры и областей применения, можно сделать вывод об отдаленной перспективности армирующих базальтоволокнистых элементов.

Таблица 4.58. Сравнение показателей физико-механических свойств базальтовых и стеклянных волокон

Вид волокна	Плотность, кг/м ³	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости, ГПа	Сохранение прочности после термообработки, 1 ч при 400°C , %	Устойчивость к потере массы при кипячении, %		
					в воде	в 2Н NaOH	в 2Н HCl
Стекланное Е	2550	2200–3450	72,4	52	99,27	83	53,91
Базальтовое	2750	2200–2500	85,0–100,0	81,7	99,27	88,95	81,18

4.2.6. Керамиковолокнистые армирующие элементы

Керамические волокна, используемые для армирования пластиков, изготавливают из тугоплавких, прочных и химически стойких материалов: в основном из оксидов, например, Al_2O_3 , SiO_2 , и карбидов типа SiC .

Волокна из Al_2O_3 получают вытяжкой или экструзией из металлоорганических растворов или суспензий с последующей термообработкой, обеспечивая им необходимые диаметры в диапазоне от 3 до 20 мкм . Аналогичным образом получают тонкие (диаметром $10\text{--}12\text{ мкм}$) волокна из SiC . Волокна большего диаметра (порядка 100 мкм) получают (подобно борным волокнам) осаждением SiC из газовой фазы на тонкое вольфрамовое или углеродное волокно.

Таблица 4.59. Свойства базальтопластов различного состава

Свойства	Характеристики					
	ФФС			АПИ		
Связующее						
Наполнитель	БТ	БСТВ	ДБВ	БТ	БСТВ	ДБВ
Плотность, г/см ³	1,83	1,33	1,72	1,88	1,36	1,75
Разрушающее напряжение, МПа, при:						
растяжении	340	30	320	360	40	290
изгибе	580	130	310	480	120	300
сжатии	360	90	290	380	95	240
Модуль упругости при растяжении, ГПа	30	—	23	37	—	27,5
Тангенс угла диэлектрических потери при 10 ³ Гц	0,02	0,01	0,014	0,004	0,003	0,0039
Диэлектрическая проницаемость	4,6	—	4,5	4,0	4,2	4,4

Характеристики типовых керамических волокон, представленные в табл. 4.60, свидетельствуют о главном достоинстве армирующих керамических волокон — высоком модуле упругости и повышенной прочности (особенно при испытаниях на сжатие). Кроме того, отличительными особенностями этих волокон являются термостойкость при 1400–1650 °С и высокая химическая стойкость.

Керамические волокна легко поддаются текстильной переработке. Из них получают нити и пряжу, а также ткани и рукава на обычном оборудовании для переработки стеклянных волокон. При этом более тонкие волокна имеют преимущество, обладая лучшей гибкостью при малом удлинении и при высокой прочности. Приобретаемая тканями дополнительная гибкость облегчает их выкладку по криволинейным поверхностям даже со значительной кривизной.

Армирующие керамические волокна часто используют без аппретирования, но в принципе их можно обрабатывать любыми аппретами, пригодными для обычных стеклянных волокон. При этом обработка аппретами, предназначенными для конкретной полимерной матрицы, значительно улучшает физико-механические свойства армированных пластиков и снижает их влагопоглощение. В табл. 4.61 представлены физико-механические и тепловые характеристики эпоксикерамопластика на основе промышленно выпускаемого фирмой ЗМ неаппретированного волокна, длительно выдерживающего температуру 1430 °С и кратковременно до 1650 °С.

Керамические волокна существуют и в виде нитевидных кристаллов (усов) длиной 10–100 мм, получаемых выращиванием, осаждением из газовой фазы и кристаллизацией из растворов. Свойства типовых нитевидных кристаллов приведены в табл. 4.62.

Вместе с тем применение усов для создания пластиков с заданной анизотропией свойств технологически сложная задача. В тех же случаях, когда это удается осу-

ществовать, свойства однонаправленно армированных пластиков могут характеризоваться высокими показателями, например, прочностью при изгибе, равной 1,4 МПа, и модулем упругости — 138 ГПа. Эти показатели дают представление о выдающихся армирующих возможностях керамических нитевидных кристаллов. Однако их основным недостатком, помимо низкой технологичности переработки, по-прежнему остается одна из самых высоких среди армирующих элементов стоимость.

Таблица 4.60. Свойства типовых керамических волокон

Волокно	Плотность, кг/м ³	Предел прочности, ГПа	Модуль упругости E, ГПа	Предельное удлинение, %	ТКЛР, 10 ⁻⁶ , 1/°C	Температура плавления, °C
Al ₂ O ₃	3600	1,8	320	0,6	7	2050
Al ₂ O ₃ (85%) SiO ₂ (15%)	3250	1,8	210	—	—	1700
Al ₂ O ₃ (62%) SiO ₂ (24%) B ₂ O ₃ (14%)	3000	2,1	190	—	3,7	4700
SiC	3100	3,4	450	0,5	3,3	2600

Таблица 4.61. Свойства эпоксипластика, однонаправленно армированного керамическими волокнами марки АВ-312

Свойства	Волокно	Пластик
Объемное содержание волокна, %	—	50
Плотность, кг / м ³	2900	2020
Разрушающее напряжение, МПа: при растяжении:		
в продольном направлении	1720	862
в трансверсальном направлении	—	20,7
при сжатии	—	≥ 862
при изгибе в продольном направлении	—	1240
при межслоевом сдвиге	—	96,5
Модуль упругости при растяжении, ГПа:		
в продольном направлении	152	75,8
в трансверсальном направлении	—	11,7
Тепловой коэффициент линейного расширения, К ⁻¹ :		
в продольном направлении	—	6300·10 ⁻³
в трансверсальном направлении	—	30 600·10 ⁻³

Таблица 4.62. Свойства керамических нитевидных кристаллов

Материал	Диаметр, мкм	Плотность, кг/м ³	Предел прочности, ГПа	Модуль упругости E, ГПа	ТКЛР, 10 ⁻⁶ 1/°C	Температура плавления или разложения, °C
Al ₂ O ₃	120–500	4000	3,2	400	7	2050
SiC	50–1000	3200	8	600	4,5	2600
Si ₃ N ₄	50–500	3200	9	370	2,5	1900
SiO ₂	–	2650	1	100	–	1730
Пироуглерод	20	2000	1,6	210	–	3600

Литература

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов/Под ред. Г. С. Каца и Д. В. Микевски, пер. с англ. — М.: Химия, 1981. — 736 с.
2. Ферриччо Т. Х. Основные примеры выбора и использования дисперсных наполнителей/ Пер. с англ. — М.: Химия, 1979. — 150 с.
3. Шалун Л. Г., Плоткин Г. Б. Декоративные бумажно-слоистые пластики. — М.: Лесная промышленность, 1968. — 200 с.
4. Наполненные термопласты. Справочник. В. А. Пахаренко, В. Г. Зверлин, Е. М. Кириенко. — Киев: Техника, 1986. — 182 с.
5. Ю. А. Зыбин, Н. Н. Самосадский. Наполненные фторопласты. — Киев: Техника, 1965. — 75 с.
6. Г. А. Сиренко, В. П. Свицерский, В. Д. Герасимов, В. З. Никонов. Антифрикционные термостойкие полимеры. — Киев: Техника, 1978. — 246 с.
7. Промышленные полимерные композиционные материалы / Под ред. М. Ричардсона; пер. с англ. — М.: Химия, 1980. — 472 с.
8. М. Ю. Кацнельсон, П. А. Балаев, Полимерные материалы. Справочник. — Л.: Химия, 1982. — 317 с.
9. Армированные пластики / В. А. Буцаков, Г. С. Головкин, Г. П. Машинская и др./ Под ред. Г. С. Головкина, В. И. Семенова. — М.: Изд-во МАИ, 1997. — 404 с.
10. Композиционные материалы на основе базальтовых волокон. — Киев: Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича, 1989. — 165 с.
11. Композиционные материалы: Справочник / В. В. Васильев, В. Д. Протасов, В. В. Болотин и др.; Под общ. ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. — М.: Машиностроение, 1990. — 512 с.
12. Композиционные материалы: Справочник / Л. Р. Винников, Т. В. Грудина, В. Х. Кадыров и др.; Под ред. Д. М. Карпинюса. — Киев: Наукова думка, 1985. — 592 с.
13. Машиностроение. Энциклопедия в 40 т. Неметаллические конструкционные материалы. Т. II-4 / Ю. В. Антинов, П. Г. Бабаевский, Ф. Я. Бородай и др.; Под ред. А. А. Кулькова. — М.: Машиностроение, 2005. — 464 с.
14. Монокристалльные волокна и армированные ими материалы: Пер. с англ. Б. Г. Арабья, Е. И. Гиваргазова и С. Т. Милейко/Под ред. А. Т. Туманова. — М.: Мир, 1973. — 464 с.
15. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / Гуртовник И. Г., Соколов В. И., Трофимов Н. Н., Шалгунов С. Г. — М.: Мир, 2002. — 368 с.
16. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. Кн. 1/ Под ред. Дж. Любиня; Пер. с англ. А. Б. Геллера, М. М. Гельмонта; Под ред. Б. Э. Геллера. — М.: Машиностроение, 1988. — 488 с.
17. Углеродные волокна: Пер. с япон. / Под ред. С. Симамуры. — М.: Мир, 1987. — 304 с.
18. Халиуллин В. И., Шапаев И. И. Технология производства композитных изделий: Учебное пособие. — Казань: Изд-во КГТУ, 2003. — 368 с.

5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА МАТРИЦА–НАПОЛНИТЕЛЬ

Горбаткина Ю. А.

5.1. Физико-химия формирования поверхности раздела

5.1.1. Смачивание и адгезия

В предыдущих разделах уже говорилось о том, что свойства армированных пластиков зависят не только от свойств армирующего наполнителя и полимерной матрицы, но и от процессов, происходящих на границе раздела матрица–наполнитель. Говоря о процессах, происходящих на границе раздела, прежде всего имеют в виду смачивание и адгезию.

В процессе смачивания формируется поверхность раздела между жидкостью и твердым телом. Смачивание наполнителя связующим — необходимый этап изготовления любого композита. О том, насколько высока смачивающая способность связующего, как правило, судят по краевым углам смачивания θ , оценивая их по геометрическим параметрам малых капель этого связующего, нанесенных на плоскую поверхность или непосредственно на волокно (рис. 5.1, 5.2).

Установление краевого угла θ — процесс кинетический, в течение которого угол смачивания меняется, достигая своего равновесного значения $\theta_{\text{равн}}$ (рис. 5.3). Значение $\theta_{\text{равн}}$ и служит характеристикой смачивания. Однако на практике значение $\theta_{\text{равн}}$ достигается не всегда, и тогда используется краевой угол, измеренный при данном времени контакта.

Равновесный краевой угол — величина термодинамическая, не зависящая от способа измерения. Это вытекает из самого его определения. Действительно, из формулы:

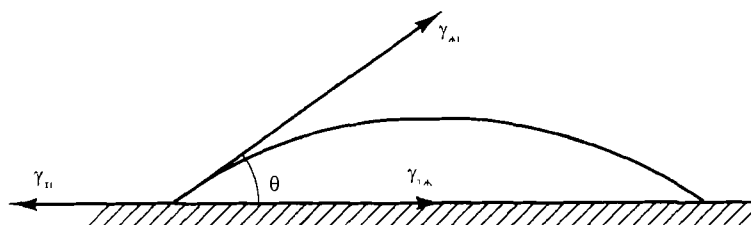


Рис. 5.1. Капля жидкости на поверхности твердого тела

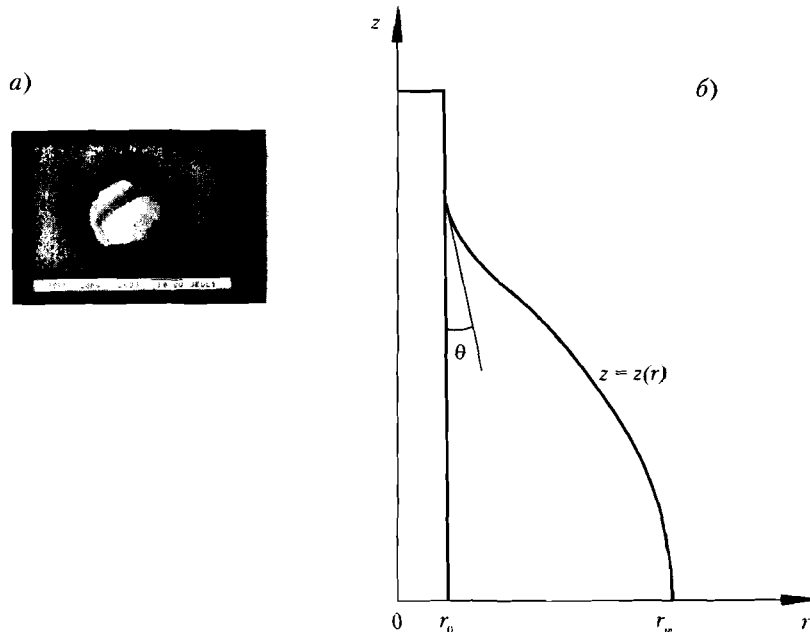


Рис. 5.2. Фотография капли связующего на волокне (а) и схема для определения линейных размеров капли (б)

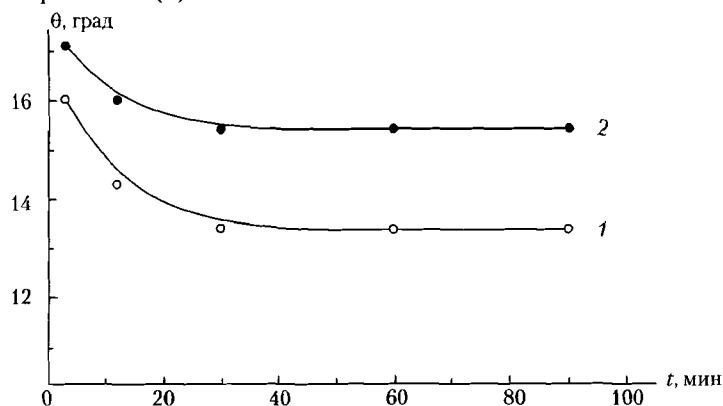


Рис. 5.3. Кинетика смачивания волокон различной химической природы связующим ЭДТ-10: 1 — стальная проволока диаметром 50 мкм; 2 — стеклянное волокно диаметром 40 мкм

$$\cos \theta = (\gamma_{ii} - \gamma_{\text{жк}}) / \gamma_{\text{жк}} \quad (5.1)$$

следует, что $\theta_{\text{краев}}$ зависит только от природы соприкасающихся сред (от поверхностных натяжений на их границах) и не зависит, например, от действующей на тела силы тяжести. Однако поверхностные натяжения, а с ними — и краевой угол, очень чувствительны к состоянию поверхностей раздела, к их чистоте.

Краевой угол смачивания характеризует процесс образования адгезионного соединения. Еще одна величина, которая используется при описании этого процесса — термодинамическая работа адгезии $W_{\text{адг}}$:

$$W_{\text{адг}} = \gamma_{\text{жк}} (1 + \cos \theta), \quad (5.2)$$

где $\gamma_{\text{жк}}$ — поверхностное натяжение смачивающей жидкости на границе раздела с воздухом.

Хорошее смачивание, то есть образование хорошо сформированной — без дефектов и пор — поверхности контакта между связующим и наполнителем — необходимое, хотя и не всегда достаточное, условие высокой адгезии.

Адгезия — образование связей через поверхность раздела между двумя приведенными в контакт разнородными конденсированными телами. В результате на поверхности раздела образуется адгезионное соединение. В полимерных волокнистых композитах адгезионное соединение возникает на поверхности раздела между наполнителем (волокном) и связующим. При этом тот компонент взаимодействующей пары, который находится в твердом состоянии, называется субстратом или подложкой; компонент, находящийся в жидком состоянии — связующим или адгезивом.

При получении композитов на основе реактопластов адгезив наносят на волокна в виде многокомпонентных жидкостей, содержащих олигомеры, отвердители, активные разбавители, растворители, наполнители и т. п.; при изготовлении композитов на основе термопластов — в виде расплавов или растворов полимеров. После изготовления композита и связующее, и наполнитель находятся в твердом (или высокоэластическом) состоянии. Соответственно, сформированное адгезионное соединение представляет собой твердое тело с более или менее четко выраженной границей раздела фаз.

Смачивание и адгезия играют существенную роль не только при армировании полимеров волокнами, но и при введении в полимерные матрицы дисперсных наполнителей любой природы. Так же, как в волокнистых композитах, процессы, происходящие на поверхности раздела полимер-частицы наполнителя, влияют на пористость материала и весь комплекс его физико-механических характеристик. Однако измерить (то есть оценить количественно) краевые углы смачивания, термодинамическую работу адгезии и адгезионную прочность в системах полимер — частица наполнителя на сегодня не представляется возможным из-за отсутствия соответствующих методов измерения. О процессах, происходящих на границе раздела в таких системах, судят косвенно — по изменению физико-механических характеристик получаемых материалов. Наиболее объективные заключения могут быть сделаны при обработке частиц наполнителя, так как в этом случае все определяется изменением взаимодействий на границе раздела (свойства матрицы в объеме практически не меняются). В других случаях (например, при изменении температурно-временных условий получения и испытания) меняются не только поверхностные,

но и объемные свойства матрицы, и, соответственно, убедительных выводов о роли адгезии, как правило, сделать нельзя.

Адгезия — явление многогранное. Однако и с практической, и с теоретической точек зрения наибольший интерес представляет прочность образующихся соединений. Именно адгезионная прочность уже в течение нескольких десятков лет служит предметом постоянного изучения.

Адгезионная прочность (ее также называют межфазной прочностью, прочностью границы раздела, прочностью сцепления) служит количественной мерой адгезии, т. е. количественной мерой сил сцепления адгезива и субстрата. Если краевой угол смачивания характеризует процесс образования адгезионного соединения, то адгезионная прочность — процесс его разрушения.

В композитах прочность сцепления компонентов определяет эффективность передачи напряжений через границу раздела. В пластиках, армированных волокнами, от межфазной прочности в значительной степени зависит и то, насколько полно может быть использована в композите исходная прочность волокон, и то, как будет происходить разрушение материала. Именно поэтому границу раздела часто рассматривают как третий компонент композита (в дополнение к наполнителю и связующему). Чтобы создавать волокнистые композиционные материалы с заданными свойствами и уметь прогнозировать изменение этих свойств в условиях эксплуатации, необходимо знать, как именно свойства композита зависят от адгезионной прочности соединений волокно—матрица, т. е. нужно уметь получать и анализировать корреляционные зависимости свойства армированного пластика — прочность сцепления компонентов τ_0 . Схематически возможный вид такой зависимости для прочности представлен на рис. 5.4. Если отсутствует адгезия, то не существует и композит, а прочность материала равняется прочности несвязанного пучка волокон. При достаточно высокой адгезии «слабым звеном» в материале, местом, откуда начинается разрушение, окажется либо матрица, либо волокна. Свойства такого композита от прочности на границе раздела могут и не зависеть (область II). Это так называемая область «идеальной» адгезии. Зная границы участка II (рис. 5.4), можно дать ответ на вопрос о том, до каких пределов следует стремиться улучшать адгезию, чтобы можно было максимально использовать прочность имеющихся в нашем распоряжении волокнистых наполнителей. Таким образом, прочность композита будет монотонно растущей функцией адгезионной прочности только в ограниченном интервале значений τ_0 (область I). На рис. 5.4 отмечена и гипотетическая область III, где рост адгезии может приводить к снижению прочности армированного пластика.

Для конструирования композитов и понимания механизмов их разрушения важно знать, каковы границы указанных областей, от каких параметров компонентов и самого композита (степень наполнения, длина волокон и т. п.) они зависят.

Кривая на рис. 5.4 иллюстрирует возможную связь композита с прочностью сцепления компонентов. Чтобы проверить ее реальность, нужно получить эту зависимость экспериментально. Для этого нужно измерять прочность композита и межфазную прочность на границе раздела компонентов.

Методы измерения прочности армированных пластиков, как и многих других их физико-механических характеристик, достаточно хорошо известны. А вот вопрос о

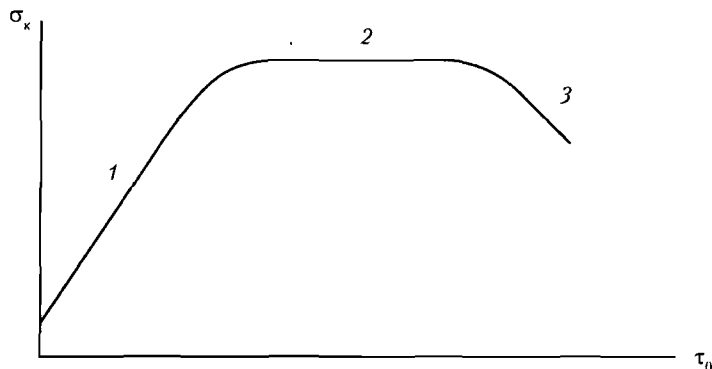


Рис. 5.4. Схема зависимости прочности композитов σ_k от адгезионной прочности соединения волокно-матрица τ_0

том, какой величиной следует характеризовать прочность границы раздела между наполнителем и связующим, не так очевиден и требует отдельного рассмотрения (раздел 5.1.3).

5.1.2. Диффузия полимеров в волокна

В органопластиках, где армирующими элементами служат полимерные волокна, в формировании поверхности раздела между матрицей и наполнителем существенную роль играют не только процессы смачивания, но и процессы диффузии матрицы в волокно.

Это существенно отличает адгезию жидких олигомеров и полимеров к полимерным волокнам от их адгезии к стеклянным, углеродным, базальтовым и другим минеральным волокнам, где диффузия адгезива в субстрат невозможна. Полимерное волокно может взаимодействовать с компонентами связующего не только на границе раздела, но и в объеме. Диффузия приводит к возникновению размытой границы раздела. В результате межфазная область в органопластиках может иметь значительную протяженность и распространяться как на слой матрицы, прилегающей к волокну, так и на оболочку полимерного волокна. Глубина, на которую адгезив проникает в субстрат (толщина измененных приповерхностных слоев), зависит не только от природы адгезива и субстрата, но и от температурно-временных условий формирования соединений. Отсюда ясно, что при изучении адгезии в системах полимерное волокно-матрица следует особенно тщательно анализировать характер разрушения и контролировать время, в течение которого жидкое связующее контактирует с волокном с момента нанесения до начала процесса отверждения.

При диффузии связующего в волокна возможно набухание волокон в компонентах связующего, причем в разных компонентах степень набухания может заметно отличаться, например, при набухании жесткоцепного полигетероариленового волокна СВМ в компонентах одного из широко используемых эпоксидных связующих ЭДТ-10 (рис. 5.5), максимальное изменение веса и размеров наблюдается в активном разбавителе ДЭГ-1, минимальное — в отвердителе ТЭАТ, диффузия

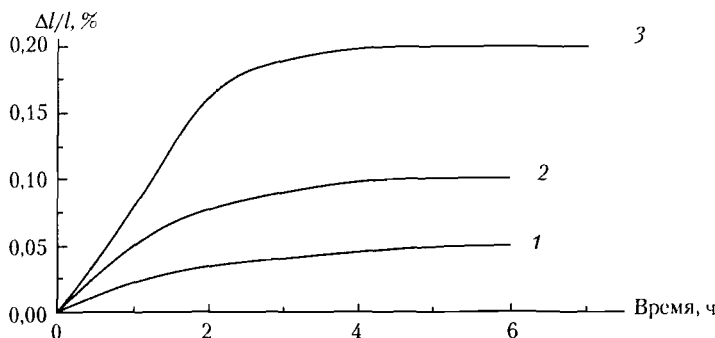


Рис. 5.5. Кинетические кривые осевого набухания полимерных волокон СВМ в компонентах эпоксидианового связующего ЭДТ-10 при 90 °С: 1 — ТЭАТ, 2 — ЭД-20, 3 — ДЭГ-1

которого затруднена, по-видимому, в связи с разветвленностью его молекул. Небольшое удлинение волокна СВМ под влиянием компонентов может являться признаком некоторого упорядочения в расположении молекул волокнообразующего полимера. Проникновение компонентов связующего даже в такое плотноупакованное волокно, как СВМ, имеет принципиальное значение, так как показывает существенное отличие органоволоконитов от других ПКМ на основе волокон, непроницаемых для связующего.

При технологической переработке материалов на основе полимерных волокон следует учитывать возможность набухания наполнителя в связующем и стремиться к выбору таких температурно-временных условий, чтобы использовать положительные моменты, связанные с диффузией связующего в волокно (заполнение дефектов волокна связующим, снятие остаточных напряжений), и избежать отрицательного влияния диффундирующих компонентов на целостность и прочность волокна.

5.1.3. Адгезионная прочность и остаточные напряжения

Измерение адгезионной прочности в соединениях матрица–волокно. Процессы, происходящие на поверхности, в значительной степени определяются ее состоянием (химическим составом, морфологией и т. д.). Поэтому, чтобы судить о том, как именно влияет адгезия на физико-механические характеристики армированного материала, нужно исследовать адгезию реальных связующих к реальным наполнителям, то есть к волокнам, непосредственно используемым при производстве армированных пластиков, с тем геометрическим и энергетическим состоянием поверхности, которым они обладают в материале.

Волокно вместе с прилегающим к нему слоем связующего представляет собой элементарную ячейку любого волокнистого композита. Соответственно, чтобы максимально приблизиться к условиям, существующим в армированной системе, следует изучать адгезионную прочность именно в такой элементарной ячейке. А так как для большинства высокопрочных волокнистых армирующих наполнителей, используемых в настоящее время (углеродных, борных, органических, карбидокремниевых), нельзя приготовить образцы в виде пластин, призм и т. п. с поверхностью, идентичной поверхности волокон, то определение адгезионной прочности в соеди-

нениях, которые образуют волокна с прилегающим слоем смолы – это единственный прямой способ оценки прочности сцепления с этими наполнителями.

При использовании для изучения адгезии макрообразцов количественной мерой сил сцепления адгезива с субстратом (в случае, когда контактирующие вещества находятся в твердом или высокоэластическом состоянии) служат адгезионная прочность или удельная работа адгезии. В первом случае адгезия оценивается напряжением, необходимым для разрушения соединения, во втором она оценивается работой, необходимой для отделения (отслаивания) адгезива от субстрата.

Когда для измерения прочности сцепления используются макрообразцы (клеевые соединения), испытания можно проводить при различных видах нагружения: при сдвиге, отрыве, кручении.

При определении адгезионной прочности соединений полимеров с волокнами из всех видов механических испытаний можно осуществить только сдвиг или кручение. Использовать в подобных системах метод отрыва не удастся, так как определить адгезионную прочность при отрыве волокон, склеенных в торец, практически невозможно, а при отрыве волокон, склеенных крест-накрест, невозможно с достаточной точностью определить площадь контакта. Измерение адгезионной прочности при кручении распространения не получило. В настоящее время при изучении адгезии в системах волокно–матрица, как правило, применяются различные варианты метода выдергивания (*pull-out*), метод фрагментации, метод выталкивания. При этом практически всегда используют образцы, схематически изображенные на рис. 5.6. Адгезионное соединение возникает на поверхности волокна, погруженного в слой адгезива. Геометрия соединения характеризуется длиной l , определяемой толщиной слоя полимера, и площадью S :

$$S = \pi dl, \quad (5.3)$$

где d – диаметр волокна; величину S можно называть также площадью контакта.

«Микросоединения», показанные на рис. 5.6, отличаются от других адгезионных соединений формой и размерами образцов. Именно их геометрия приводит к тому, что методики, приборы и приспособления, необходимые для изготовления и испытания подобных склеек, отличаются от соответствующих методик, используемых при испытании обычных клеевых соединений, подложкой в которых служат, как правило, плоские или слабоискривленные поверхности.

Основная проблема при изготовлении соединений полимеров с волокнами заключается в обеспечении достаточно малой площади соединений. Действительно, если поверхность соприкосновения волокна и полимера слишком велика, то силы адгезии будут преобладать над силами когезии, и при приложении нагрузки будет происходить обрыв волокна, а не выдергивание его из адгезива. Это относится к волокнам любой природы: стеклянным, углеродным, борным, минеральным, металлическим, синтетическим, текстильным. В любом случае волокно должно быть погружено в полимер на участке достаточно малой длины, которая зависит от природы волокна и связующего, диаметра волокна, состояния его поверхности, то есть от прочности волокна и прочности сцепления. Длина эта может изменяться от десятков и сотен микрон до нескольких миллиметров. Существует несколько способов изготовления адгезионных соединений малой длины. Каждый из них пригоден

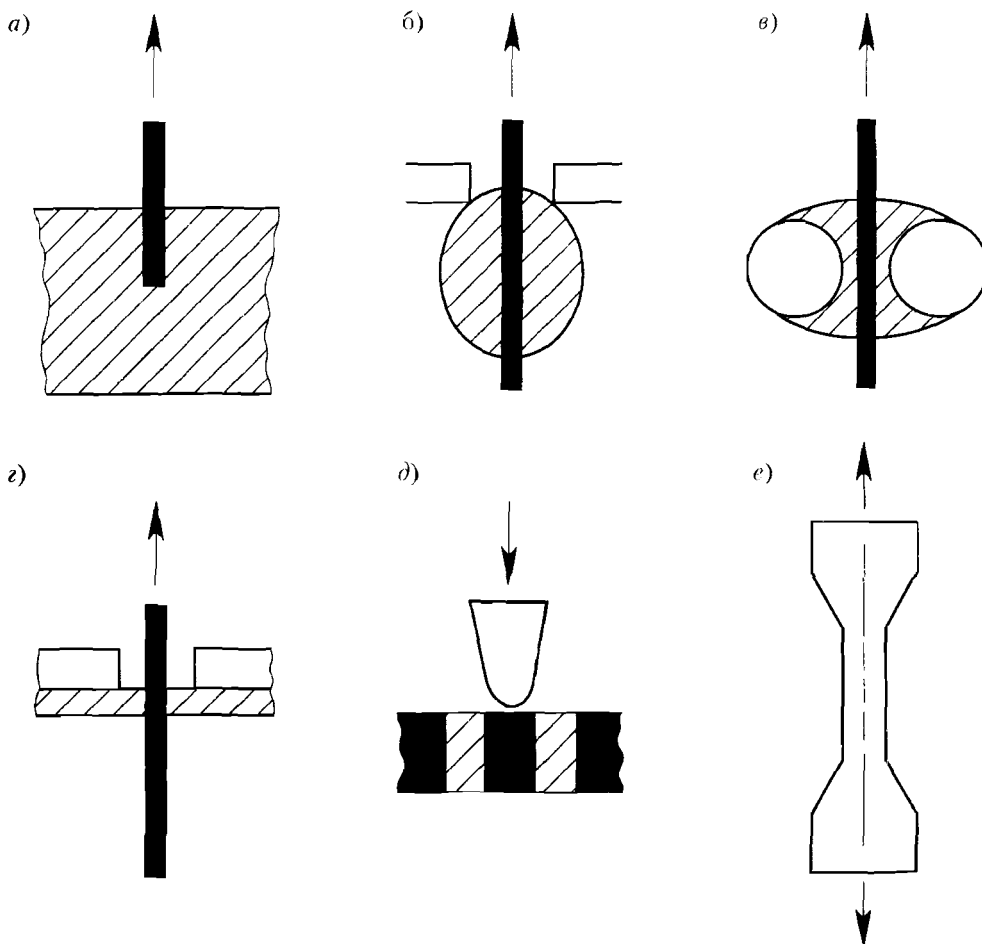


Рис. 5.6. Схемы микромеханических методов определения адгезии полимеров к волокнам: вытягивание моноволокна из блока (а), капли (б), пленки (г); метод «трех волокон» (в); микровытапливание (д); метод фрагментации (е)

для волокон определенного диаметра и некоторой группы связующих: пленкообразующих, литевых, с растворителем и без него и т. д. При рассмотрении методов получения образцов все волокна удобно разделить на три группы: «толстые» — диаметром > 100 мкм, «средние» — диаметром $40\text{--}100$ мкм и «тонкие» — диаметром $7\text{--}40$ мкм. Вид образцов показан на рис. 5.7. Исследование прочности сцепления на микрообразцах требует очень небольших количеств того и другого компонента, что особенно существенно при определении адгезии вновь синтезируемых связующих и при определении адгезии к волокнам новых составов.

Следует отметить, что создание экспериментальной базы для измерения адгезионной прочности в системах волокнистый наполнитель—связующее — постоянно развивающаяся область. Хронология ее развития совпадает с хронологией появле-

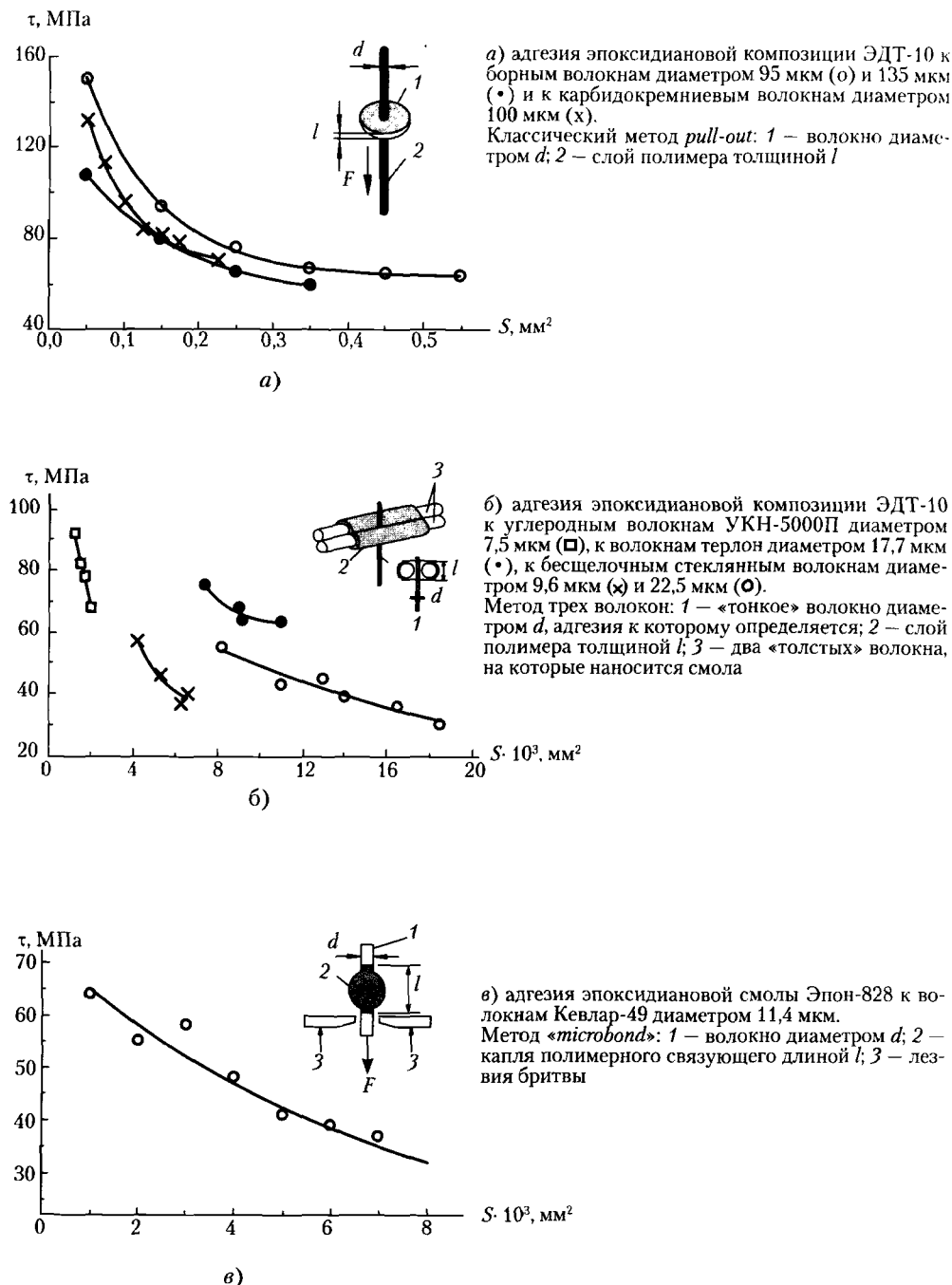


Рис. 5.7. Типичные зависимости измеряемых значений адгезионной прочности τ от площади адгезионного соединения S

ния новых видов волокон и связующих. Так, например, в последние годы при производстве композитов пытаются использовать нанотрубки. Соответственно, стали появляться публикации о методиках, которые можно использовать для определения адгезионной прочности в соединениях матриц с подобными нанотрубками.

При разрушении образцов измеряют силу F , необходимую для выдергивания волокна из слоя адгезива, и площадь S адгезионного соединения (см. формулу (5.3)), то есть определяют сдвиговую адгезионную прочность. Ее значения для каждого испытанного i -го образца рассчитывают по формуле

$$\tau_i = F_i / S_i \quad (5.4)$$

Весьма важен вопрос о том, каков смысл определяемого с помощью этой формулы значения адгезионной прочности. Для строгого выполнения формулы (5.4) необходимо, чтобы: 1) сечение волокна было круглым; 2) диаметр погруженного в матрицу участка волокна — постоянным; 3) волокно равномерно (без нарушения сплошности) было покрыто полимером; 4) видимая и истинная площади соприкосновения волокна и полимера были одинаковы; 5) касательные напряжения на границе раздела между связующим и волокном были распределены равномерно.

Предположение о равномерном распределении напряжений в соединениях полимеров с волокнами, как правило, не выполняется, и уже поэтому значение адгезионной прочности, определяемое делением силы на площадь, характеризует некоторое усредненное значение τ и по этой причине есть величина условная, как и большинство величин, используемых для оценки прочности. Выполнение остальных предпосылок формулы (5.4) зависит от способа получения волокон, от морфологии их поверхности и от того, насколько хорошо они смачиваются адгезивом.

Адгезионная прочность, как и когезионная прочность материала, — величина статистическая. Она определяется случайным распределением дефектов в образце (на поверхности раздела). При ее измерении для любой пары волокно–адгезив требуется испытывать не менее нескольких десятков образцов. Поэтому приспособления, применяемые для получения образцов, должны обеспечить возможность их массового изготовления.

При нагружении соединений наряду с образцами, разрушившимися адгезионно (по границе раздела), встречаются образцы, разрушившиеся когезионно (по волокну). Чем выше прочность границы раздела, тем больше (при прочих равных условиях) доля образцов, в которых волокно не удастся выдернуть из склейки. Иными словами, чем больше прочность сцепления волокна с полимером, тем чаще сила, необходимая для необратимого сдвига волокна относительно слоя отвержденного полимера, оказывается больше, чем сила, необходимая для разрыва волокна. Число образцов, разрушившихся когезионно n_c , может быть достаточно велико и сравнимо с числом адгезионно разрушившихся соединений n_a . В опытах с конкурирующими (по поверхности раздела или по волокну) процессами разрушения в качестве характеристики адгезионной прочности используют значение τ_0 :

$$\tau_0 = \bar{\tau} + \Delta\tau, \quad (5.5)$$

где

$$\bar{\tau} = \frac{1}{n_a} \sum_{i=1}^{n_a} \tau_i \quad (5.6)$$

среднее арифметическое прочностей всех адгезионно разрушившихся образцов; τ_i — адгезионная прочность i -го образца, определяемая по формуле (5.3); $\Delta\tau$ — поправка, связанная с наличием соединений, разрушившихся когезионно — по волокну. Значение $\Delta\tau$ зависит от адгезионной прочности, прочности волокна и дисперсий этих величин. Необходимость введения поправки $\Delta\tau$ и алгоритм ее расчета описаны в монографии [1]. Там же показано, что введение поправки характера зависимости адгезионной прочности от площади соединения не меняет: вид кривых $\bar{\tau} - S$ и $\tau_0 - S$ один и тот же.

В дальнейшем при описании экспериментальных результатов для систем, где $n_0 \neq 0$, будут использоваться оба значения: τ_0 и $\bar{\tau}$; адгезионная прочность систем, в которых все образцы разрушаются по границе раздела ($n_0 = 0$), будет обозначаться (для краткости) τ .

Роль остаточных напряжений. Из рис. 5.7 ясно, что измеряемые в экспериментах значения адгезионной прочности зависят от формы и размеров соединений полимеров с волокнами. Если для измерений используются волокна, диаметр d которых постоянен, значения τ , τ_0 и $\bar{\tau}$ монотонно снижаются с увеличением площади S адгезионного соединения. Понятно, что при $d = \text{const}$ вид кривых $\tau - S$, $\tau - l$ и $\tau - l/d$ один и тот же. Кривые, приведенные на рис. 5.7, типичны: они наблюдаются для соединений волокон любой природы и любого диаметра с термореактивными и термопластичными матрицами, если значения адгезионной прочности определяются ниже температуры стеклования полимера, а измерения выполнены методом *pull-out* в любом его варианте. Причина такого вида кривых — неоднородное распределение касательных напряжений на границе раздела волокно–полимер. Эта неоднородность связана, прежде всего, с термическими остаточными напряжениями, действующими на границе раздела еще до приложения внешней нагрузки. Напряжения эти возникают в процессе формирования соединения и его последующего охлаждения от температуры формирования (отверждения) до температуры испытания в силу различия механических и термических характеристик волокна и полимера. При температурах выше области стеклования полимера они достаточно малы (так как имеют возможность релаксировать), а ниже области перехода они практически линейно растут с понижением температуры, т. е. $\sigma_{\text{ост}} \sim \Delta T$, где $\Delta T = T_c - T$, T_c — температура стеклования, T — температура измерения. Термические напряжения максимальны на концах соединения, проходят через ноль в его середине, а их максимальные значения зависят от размера соединения, увеличиваясь с ростом его длины (площади). Приложение внешней нагрузки приводит к дополнительной неравномерности в распределении напряжений на межфазной границе. В результате значения адгезионной прочности, рассчитываемые обычно по формуле (5.4), оказываются зависящими от размера соединения S . Наиболее простой способ получить общую картину изменения $\sigma_{\text{ост}}$ — непосредственно измерить их величину в образцах, наиболее близко моделирующих форму и размеры исследуемых соединений (например, при исследовании плоских клеевых соединений это можно сделать консольным методом). Методы, позволяющие измерить остаточные напряжения непосредственно в элементарной ячейке армированного пластика (в соединениях матрица–волокно) пока не созданы.

Факторы, определяющие значение адгезионной прочности. Измеряемое в опытах значение τ зависит от многих факторов; основными из них можно считать: энер-

нию образующихся на границе раздела связей; количество этих связей; дефектность границы раздела; величину остаточных напряжений, действующих в соединении на границе раздела; структуру приповерхностных (межфазных) слоев.

Остановимся кратко на каждом из этих факторов.

1. *Энергия связей, действующих через границу раздела*, определяется природой адгезива и субстрата.
2. *Число связей, образующихся на границе раздела*, определяется числом активных центров на поверхности субстрата и тем, насколько эти центры могут участвовать во взаимодействии с адгезивом. Количество центров зависит от строения поверхности субстрата (например, от степени шероховатости).

Говоря об активных центрах, мы молчаливо предполагаем, что взаимодействие между волокном и матрицей (субстратом и адгезивом) осуществляется за счет энергии связей, локализованных в отдельных точках. В действительности картина гораздо сложнее. Помимо локализованных (химических и водородных) связей, на границе раздела действуют молекулярные, электрические и прочие делокализованные силы. Для простоты изложения удобно представить, что существует некоторое число локализованных связей и что числом и энергией этих связей можно характеризовать интенсивность взаимодействий через границу раздела. Однако следует помнить об условности такого описания.

Возможность взаимодействия с субстратом определяется еще и тем, как субстрат смачивается адгезивом, то есть тем, насколько «видимая» измеряемая в опытах по адгезии площадь поверхности S совпадает с «истинной» (измеряемой, например, методами газовой сорбции) площадью поверхности $S_{\text{ист}}$. Чем ближе «истинная» поверхность к «видимой», тем ближе (при прочих равных условиях) измеряемое значение адгезионной прочности к максимально возможному. Появляющиеся при смачивании на границе раздела нарушения сплошности, различные дефекты и пузырьки воздуха не позволяют присутствующим в этих местах активным центрам взаимодействовать с адгезивом.

3. *Дефектность границы раздела* определяется, в первую очередь, способностью адгезива смачивать субстрат. Дефекты, возникающие при плохом смачивании на границе раздела формирующегося соединения, становятся в дальнейшем (при нагружении) концентраторами напряжения, т. е. источником падения адгезионной прочности. Таким образом, и с этой точки зрения хорошее смачивание — необходимое условие высокой прочности границы раздела.
4. *Остаточные напряжения, действующие на границе раздела волокно-полимер, и их влияние на измеряемое значение адгезионной прочности* рассмотрено выше.
5. *Структура приповерхностных слоев* определяет механизмы зарождения, развития и распространения дефектов (трещин), ответственных за разрушение адгезионных соединений и, соответственно, за их межфазную прочность.

Структура полимерного адгезива в объеме и в прилегающих к границе раздела слоях формируется в процессе отверждения. При этом одним из основных вопросов становится вопрос о том, какой структурой — однофазной или гетерофазной — обладает адгезив после отверждения. (Подробнее см. раздел 5.6.)

Для исследования фазового состава и структуры полимеров используется широкий арсенал экспериментальных методов, в том числе методы электрон-

ной сканирующей микроскопии, рентгеноструктурного микроанализа, различные методы определения температур стеклования и т. п. Некоторые данные о формирующейся структуре можно получить также при изучении реологических характеристик адгезива в процессе отверждения.

5.1.4. Корреляционные диаграммы прочность композита–прочность сцепления компонентов

При выяснении вопроса о связи свойств армированного пластика с прочностью сцепления компонентов следует использовать значения τ_0 для соединений с достаточно большой площадью S (при $l/d \geq 10-20$). При таких площадях остаточные напряжения максимальны, значения τ_0 слабо зависят от S и отражают совокупность всех сил, действующих на межфазной границе в элементарной ячейке композита. Кроме того, при построении каждой из кривых $\sigma_k - \tau_0$ нужно использовать значения τ_0 для соединений одинаковой формы и размеров (при одинаковых значениях $S, l, l/d$).

Прочность композитов при любых видах испытаний, как и прочность адгезионных соединений, зависит от технологии получения образцов и условий испытания. Следовательно, необходимо следить за тем, чтобы при построении каждой зависимости $\sigma_k - \tau_0$ и образцы композита, и адгезионные соединения были изготовлены и испытаны в одинаковых условиях. Обычно этого можно достичь лишь в специально поставленных опытах. Поэтому пользоваться для построения кривых $\sigma_k - \tau_0$ литературными данными можно лишь с большой осторожностью.

Корреляционные кривые прочность армированного пластика σ_k –адгезионная прочность τ_0 можно получить, если экспериментально исследовать изменение прочности композита σ_k и прочности сцепления τ_0 под влиянием одного и того же фактора. Такими факторами могут быть, например, природа и состав связующего, природа волокна и условия обработки его поверхности, температура испытания, скорость приложения внешней нагрузки, условия отверждения, условия и время хранения и т. д.

Ниже будет показано, как именно изменение некоторых из этих факторов влияет на прочность границы раздела волокно–матрица и на прочность композита, и будут приведены корреляционные зависимости $\sigma_k - \tau_0$ для стекло-, угле-, боро- и органо-пластиков.

5.2. Композиты со стекловолокнистым наполнителем

Стеклопластики — наиболее «древние» из современных волокнистых композитов, поэтому адгезионная прочность соединений полимеров со стеклянными волокнами исследована наиболее подробно. В качестве матриц при производстве стеклопластиков используют эпоксидные, фенолоформальдегидные, кремнийорганические, полиэфирные и другие термореактивные связующие, а также термопластичные полимеры и смеси реактопласт–термопласт. В соответствии с проблемой, сформулированной в разделе 5.1, здесь рассматривается, как зависит адгезионная прочность в системах, состоящих из сетчатых или линейных полимерных связующих и сте-

клянных волокон, от состава полимерной композиции и способа обработки поверхности волокна. Рассматривается также связь прочности стеклопластиков, полученных на основе тех же связующих и волокон, с прочностью сцепления компонентов в их элементарной ячейке. Адгезия смесей полимеров к волокнам будет рассмотрена отдельно (см. раздел 5.6). Выше было показано, что для построения каждой корреляционной зависимости $\sigma_k - \tau_0$ следует использовать значения τ_0 , полученные для соединений с одинаковой длиной l и площадью S при отношении $l/d > 8-15$. Именно такие значения и приведены во всех таблицах. Там, где для выяснения общности закономерностей изменения адгезионной прочности приводятся данные об адгезии связующих к стальной проволоке, значения адгезионной прочности также относятся к соединениям с $d = \text{const}$; $S = \text{const}$ и $l/d > 8$.

5.2.1. Влияние природы и состава матрицы

Взаимодействие термореактивных связующих со стеклянными волокнами с чистой, огнеполированной поверхностью. Рассмотрим сначала адгезионную прочность соединений, в которых подложкой служат волокна из стекла бесщелочного алюмоборосиликатного состава диаметром 10–13 мкм с чистой немодифицированной поверхностью (непосредственно вытянутые из стеклоплавильной печи). Использование таких волокон позволяет наиболее наглядно продемонстрировать влияние на прочность границы раздела природы и состава связующих.

Адгезия эпоксидных связующих. Эпоксидные смолы многие годы широко используются в промышленности и технике благодаря их ценным свойствам: низкой усадке при отверждении, химической стойкости, хорошим механическим и диэлектрическим характеристикам, высокой технологичности, относительной дешевизне. По отдельным свойствам многие полимеры превосходят эпоксиды, но очень редко можно встретить в одном материале такое удачное сочетание физико-механических, диэлектрических и химических свойств, обеспечивших эпоксидным полимерам широкое применение в самых различных областях, в частности — при производстве армированных пластиков, клеев и заливочных компаундов.

Влияние типа отвердителя. Данные, приведенные в табл. 5.1, показывают, какая прочность границы раздела в соединениях со стеклянными волокнами широко применяемых эпоксидных олигомеров ЭД-20 и ЭД-16, отвержденных аминами и ангидридом карбоновой кислоты. Интересно отметить, что при отверждении третичными аминами — триэтанололамином (ТЭА) и триэтанололаминотитанатом (ТЭАТ) значения τ_0 выше, чем при отверждении *m*-фенилендиамином (МФДА) — первичным амином. При использовании метилтетрагидрофталяевого ангидрида (МТГФА) получаются такие же высокие значения τ_0 и τ , как и при отверждении третичными аминами. Известно, что физико-механические показатели эпоксидных смол, отвержденных ангидридами, вполне сравнимы с характеристиками олигомеров, отвержденных аминами. Соответственно, можно говорить об одинаковых тенденциях изменения адгезионной и когезионной прочности при изменении типа отвердителя.

Влияние активных разбавителей. У диановых эпоксидных олигомеров, к которым относятся ЭД-20 и ЭД-16, в неотвержденном состоянии при обычных температурах довольно высокая вязкость, что затрудняет их переработку. После отверждения их

Таблица 5.1. Адгезионная прочность при взаимодействии диановых эпоксидных смол, отвержденных различными отвердителями*, с бесщелочным стеклянным волокном диаметром 10–12 мкм и со стальной проволокой диаметром 150 мкм

Состав связующего		Режим отверждения		τ_0 , МПа	τ , МПа	
Эпоксидная смола	Отвердитель	T, °C	t, ч	Стеклянное волокно	Стальная проволока	
				$S = 8 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$ $l/d \approx 17,5$	$S = 0,55 \text{ мм}^2$ $l/d \approx 8$	$S = 0,95 \text{ мм}^2$ $l/d \approx 13,5$
ЭД-20	ТЭА	90	2	36,5	52,5	45
		120	2	35	44	35
		160	2			
	МТГФА	130	5	31	50	36
		150	5			
		170	5			
ЭД-16	ТЭА	90	2	32	49	40
		120	2			
		160	2			
	ТЭАТ	80	1			
		130	6	33	—	—
		150	6			
	МФДА	80	2			
		120	2	28	—	—
		150–160	2			

*ТЭА — триэтанолламин, ТЭАТ — триэтанолламинтитанат, МФДА — м-фенилендиамин, МТГФА — метилтетрагидрофталиевый ангидрид.

жесткость и коэффициент линейного расширения также достаточно высоки. Это приводит к возникновению больших остаточных напряжений. Для устранения этих недостатков эпоксидные олигомеры модифицируют так называемыми активными разбавителями — соединениями, участвующими в образовании полимера и включающимися в его структуру.

В качестве таких модификаторов часто используют алифатические эпоксидные смолы — глицидиловые эфиры многоатомных спиртов небольшой молекулярной массы с высоким содержанием эпоксидных групп и низкой вязкостью. Применение разбавителей снижает вязкость композиций и не ухудшает их прочностных свойств. Оказалось, что в большинстве случаев их введение не ухудшает и адгезии к волокнам.

Эпоксидиановые олигомеры, отвержденные фенолоформальдегидными и другими смолами. Адгезионная прочность полимеров, образующихся при отверждении эпоксидиановых олигомеров фенолоформальдегидными, сохраняет такие же высокие значения, как и при отверждении их третичными аминами. Это следует из сравнения данных, приведенных в табл. 5.1 и 5.2.

При отверждении олигомера ЭД-16 резолюной фенолоформальдегидной смолой (бакелитовым лаком) адгезионная прочность не уступает адгезионной прочности

Таблица 5.2. Адгезионная прочность в системах отвержденные эпоксициановые олигомеры-стеклянное волокно диаметром 10–13 мкм

Эпоксидный олигомер	Связующее Отвердитель	Режим отверждения		τ_0 , МПа $S \approx 8 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$ $l/d \approx 17,5$
		T , °C	t , ч	
ЭД-16	Бакелитовый лак*	80	1	32–38
	Бакелитовый лак + БФ-4	130	6	29
		150	6	
	Бакелитовый лак + ПН-3**	170	4	35
	МДФ-2*** + метакриловая кислота + пероксид бензоила + МТГФА	90	2	35
		150	4	
		200	2	
	Резорцинофурфурольная смола + уротропин	160	1	31
		180	5	
ЭД-20	Смола 211**** + фурфурол	180	0,25	45
		160	6	

* Бакелитовый лак вводили в виде 50–52%-ного спиртового раствора.

** ПН-3 — ненасыщенная полиэфирная смола.

*** МДФ-2 — олигоэфиракрилат.

**** Смола 211 — модифицированная эпоксифенольная смола.

чистых эпоксидных смол. Если в качестве отвердителя кроме фенолоформальдегидного использовать еще бутварофенольное связующее, адгезия несколько уменьшается. У эпоксиполиэфирных композиций значение τ_0 также остается на уровне 35 МПа. Неожиданно высокая адгезия олигомера ЭД-16, отвержденного фенолоанилиноформальдегидной смолой, по всей вероятности, связана с присутствием в композиции в качестве активного разбавителя $\approx 14\%$ фурфурола.

Влияние содержания эпоксидных групп. При сравнении адгезионной прочности связующих на основе олигомеров ЭД-20 и ЭД-16 оказывается, что значения τ_0 выше для связующих с олигомером ЭД-20, содержащим большее количество эпоксидных групп.

Чтобы выяснить, действительно ли адгезионная прочность связана с содержанием эпоксидных групп, эпоксициановое связующее ЭДТ-10 было сначала частично заполимеризовано, а затем использовалось для образования соединений с волокнами. Оказалось, что адгезионная прочность остается практически неизменной, даже если в процессе предварительного отверждения израсходовано 40% имеющихся в олигомере эпоксидных групп. Использовать связующее с большим содержанием прореагировавших эпоксидных групп не удается из-за резкого нарастания вязкости в процессе отверждения.

Эпоксирезорциновые связующие. Эпоксидные смолы на основе эфиров резорцина широко используют для получения высокопрочных стеклопластиков и пластиков на основе высокомодульных и высокопрочных углеродных, борных, органических волокон. Эти полимеры обладают большей прочностью и жесткостью, чем эпоксидные смолы на основе эфиров дифенилпропана (см. например, рис. 5.8, где для

иллюстрации приведены диаграммы растяжения типичных представителей этих классов эпоксидных полимеров).

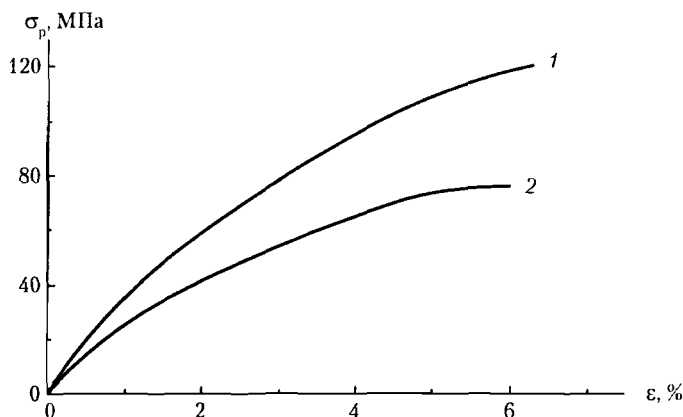


Рис. 5.8. Диаграммы растяжения эпоксирезорциновой композиции ДГЭР + 4,4'-ДАДФС (1), эпоксидановой композиции ЭДТ-10 (2)

Адгезионная способность эпоксирезорциновых полимеров так же, как эпоксидановых, существенно зависит от состава связующего. При отверждении одной смолы различными отвердителями — МФДА, аминсульфонами, диаминопиридином — значение τ_0 меняется в пределах 20–25%. Об этом говорят данные, приведенные в табл. 5.3.

Таблица 5.3. Адгезионная прочность и механические характеристики эпоксирезорциновых связующих на основе смолы УП-637

Отвердитель*	τ_0 , МПа** $S = 8 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$ $l/d \approx 11,5$	σ_p , МПа	$\sigma_{сж'}$ МПа	$\sigma_{изг'}$ МПа	E_p , ГПа
3,3'-диаминодифенилсульфон (3,3'-ДАДФС)	37	100–110	190	160	6,8
4,4'-диаминодифенилсульфон (4,4'-ДАДФС)	31	80–90	160	120	—
<i>n</i> -аминобензолсульфонамид (<i>n</i> -АБСА)	28	80–100	170	160	—
<i>m</i> -фенилендиамин (МФДА)	34	110	171	120	5,7

*Режим отверждения: 100 °С — 1 ч; 120 °С — 1 ч; 140 °С — 5 ч.

** Адгезия к бесщелочным стеклянным волокнам диаметром 15–16 мкм.

Несмотря на существенно более высокие механические показатели эпоксирезорциновых связующих по сравнению с эпоксидановыми, значения измеряемой адгезионной прочности в этих системах сравнимы. В зависимости от состава эпоксирезорциновых композиций значения τ_0 могут быть и выше, и ниже, чем значения τ_0 эпоксидановых композиций, однако разница не превышает 20–25%.

Адгезия фенолоформальдегидных и полиэфирных связующих. Связующие на основе фенолоальдегидных (новолачных или резольных) олигомеров также широко используются в качестве матриц для композиционных материалов. Они характеризуются удовлетворительной прочностью, более высокой, чем у эпоксидных смол, термостабильностью (тепло- и морозостойкостью), хорошей атмосферостойкостью в любых климатических условиях, высокими диэлектрическими показателями, а также стойкостью к воде, органическим растворителям и растворам кислот и щелочей. Однако их адгезионная способность, как правило, ниже, чем у эпоксидных композиций. Полученные результаты также говорят о том, что прочности границы раздела в соединениях волокон с новолачными и резольными смолами близки.

В промышленной практике и в быту широкое распространение получили связующие на основе фенольных смол и поливинилбутирала, а именно — фенолоформальдегидные олигомеры, модифицированные большим (до 50–85%) количеством поливинилбутирала. Данные об адгезии весьма распространенных бутварофенольных клеев приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4. Адгезионная прочность в системах бутварофенольный полимер–волокно

Полимер	Стекловолоконное волокно				Стальная проволока	
	$d = 10 \text{ мкм}^{**}$		$d = 200 \text{ мкм}^{***}$		$d = 150 \text{ мкм}^{***}$	
	$S \cdot 10^2, \text{ мм}^2$	$\tau_0, \text{ МПа}$	$S, \text{ мм}^2$	$\tau_0, \text{ МПа}$	$S, \text{ мм}^2$	$\tau, \text{ МПа}$
БФ-2*	—	—	0,5	24,5	0,95	34
БФ-4*	1,0	23	0,5	22,5	0,5	20
БФ-6*	1,0	11,5	0,95	10	0,5	10
					0,95	9,5

* Состав клеев: БФ-2 — 50% поливинилбутирала и 50% фенолоформальдегидной смолы;

БФ-4 — 85% поливинилбутирала и 15% фенолоформальдегидной смолы; БФ-6 — 51% поливинилбутирала, 9% фенолоформальдегидной смолы и 40% смеси бутилацетата, касторового масла и канифоли. Режим отверждения: 70 °С — 2 ч; 90 °С — 2 ч; 110 °С — 1,5 ч; 130 °С — 1,5 ч; 160 °С — 2 ч.

** При изготовлении образцов использован раствор связующего.

*** Образцы приготовлены из заранее полученной пленки.

Видно, что по мере уменьшения содержания фенолоформальдегидной смолы адгезионная способность этих связующих уменьшается. Уменьшение прочности границы раздела наблюдается как при взаимодействии со стеклянными волокнами — толстыми и тонкими, так и при адгезии к стальной проволоке. Изменение способа изготовления образцов (использование растворов клеев или заранее полученной пленки клея) не меняет характера зависимости адгезионной прочности от состава композиции, изменяя лишь ее абсолютное значение.

Интересно отметить, что межфазная прочность в соединениях связующих БФ-6 и БФ-4 со стеклянными и стальными волокнами (при одних и тех же значениях площади контакта) оказываются близкими.

Прочность границы раздела в соединениях волокон с полиэфирными смолами оказалась еще более низкой, чем адгезионная прочность в соединениях тех же волокон с фенолоформальдегидными связующими. При комнатной температуре τ_0 для

одного из самых распространенных полиэфирмаленнотных связующих — смолы ПН-1 — составляет 13–16,5 МПа. Сравнение адгезии смолы ПН-1 с адгезией типичных представителей других классов смол к стеклянным волокнам ($d = 10\text{--}13\text{ мкм}$) при комнатной температуре показывает что значения τ_0 образуют ряд: 37 МПа (ЭДТ-10) > 23 МПа (БФ-4) > 16,5 МПа (ПН-1) (при $S = 8 \cdot 10^{-3}\text{ мм}^2$).

Следует отметить, что, хотя адгезионная прочность полиэфирных смол существенно ниже, чем адгезионная прочность эпоксидных смол горячего отверждения, она вполне сравнима с адгезионной прочностью некоторых эпоксидных композиций «холодного» отверждения (отверждаемых при комнатной температуре).

Адгезионная прочность в соединениях стеклянное волокно-термопластичный полимер. Композиты на основе термопластичных матриц привлекают все более пристальное внимание, прежде всего, из-за их большей теплостойкости, высокой вязкости разрушения, хороших динамических свойств, экологической чистоты.

При получении термопластов, армированных волокнами, волокнистый наполнитель в большинстве случаев взаимодействует с расплавом полимера. Это определяет особенности и трудности изготовления таких материалов. Выбор условий, при которых термопластичная полимерная матрица превращается в однородный расплав умеренной вязкости, способный хорошо смачивать волокно и заполнять межволоконное пространство, — одна из основных задач при создании материала. Эту же задачу необходимо решать и при создании соединений термопластов с волокнами, используемых для определения адгезионной прочности.

Поскольку аморфный линейный полимер может находиться в вязко-текучем состоянии только выше температуры текучести, а частично кристаллический — и выше температуры плавления, то сформировать адгезионные соединения термопластов удастся только при достаточно высоких температурах.

Соединения таких полимеров с волокнами получают без применения давления. При этом время, необходимое для достижения хорошего растекания, измеряется десятками минут или даже часами. Когда полимер длительное время подвергается действию высоких температур, то в нем развиваются процессы окислительной термодеструкции, что может привести к изменению адгезионной прочности. Поэтому установление оптимальных (обеспечивающих максимальное значение прочности границы раздела) условий формирования соединений — первая по очередности и важности задача при изучении адгезии термопластов.

Данные об адгезионной прочности соединений термопласт — волокно представлены на рис. 5.9–5.10 и в табл. 5.5. Видно, что при комнатной температуре значения τ в соединениях полиолефинов практически не зависят от площади контакта S (рис. 5.9). Это объясняется тем, что полиолефины находятся при 20 °С значительно выше температуры стеклования и температурные напряжения быстро релаксируют.

Прочности сцепления волокон с полиэтиленами низкой и высокой плотности отличаются мало. Абсолютные значения межфазной прочности (при прочих равных условиях) существенно зависят от природы волокна (см. табл. 5.5): и для ПЭ, и для ПП прочность сцепления с силикатными волокнами значительно (на 30–50%) ниже, чем со стальными. Сравнение данных, приведенных в табл. 5.5 и 5.1, показывает насколько низка адгезионная способность полиолефинов: например, прочность границы раздела в их соединениях со сталью в 2,5–4 раза ниже, чем у эпоксидов.

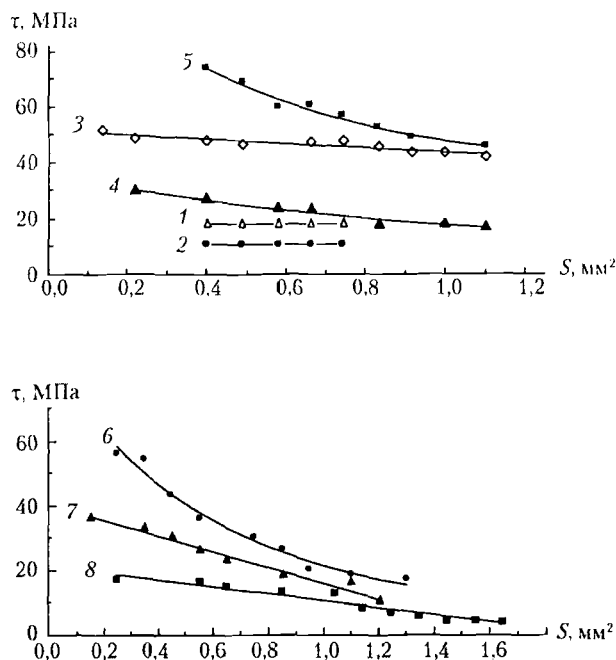


Рис. 5.9. Адгезионная прочность τ соединений термопластичный полимер-волокно при оптимальных условиях формирования соединений. Волокна: 1, 3, 5, 6, 8 — стальные; 2, 4, 7 — стеклянные. Диаметр волокон 150 мкм. Полимеры: 1, 2 — ПЭВП; 3, 4 — поликарбонат; 5 — полиэфирсульфон; 6, 7 — полисульфон; 8 — полифениленсульфид

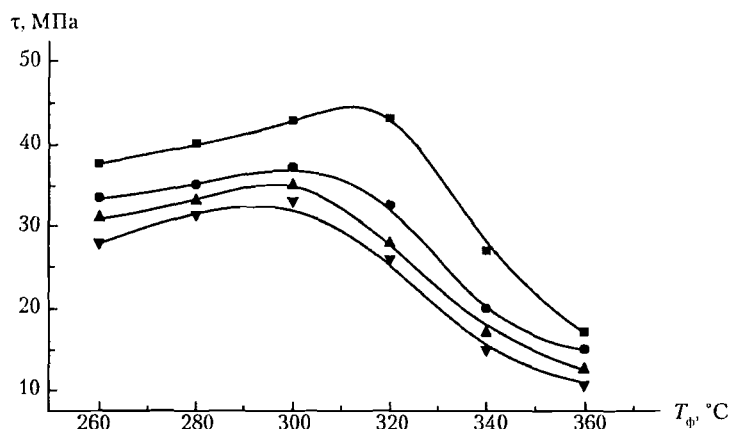


Рис. 5.10. Влияние температуры формирования T_{ϕ} на адгезионную прочность соединений полисульфон-стальная проволока диаметром 150 мкм. Время формирования — 1 ч. Площади соединений S : $\blacksquare$ — 0,55 мм²; $\bullet$ — 0,75 мм²; $\blacktriangle$ — 0,95 мм²; $\blacktriangledown$ — 1,05 мм²

Таблица 5.5. Адгезионная прочность в соединениях полиолефинов с волокнами*

Полимер	τ , МПа		
	Стальная проволока $d = 150$ мкм	Стеклоанное волокно $d \approx 200$ мкм	Базальтовое волокно $d \approx 200$ мкм
ПЭВП	18	11–12	10
ПЭНП	17	12	–
ПП	12,5	6	–

*Условия формирования: $200^\circ\text{C} - 3$ ч. Площадь соединений $S = 0,45-0,85$ мм².

Соответственно, полиолефины не могут обеспечивать удовлетворительной прочности сцепления ни со стеклом, ни со сталью (без специальной обработки поверхности этих материалов).

При адгезии *теплостойких полимеров* к волокнам больших диаметров ($d = 150-200$ мкм) хорошее растекание расплава и получение качественных образцов оказывается возможным в интервале температур $270-340^\circ\text{C}$ при варьировании времени термообработки t_ϕ от 30 мин до 3 ч. При этом зависимость адгезионной прочности от времени (при $T_\phi = \text{const}$) или от температуры формирования T_ϕ (при $t_\phi = \text{const}$) описывается кривой с максимумом (рис. 5.10).

Увеличение площади соединений ведет к уменьшению измеряемого значения межфазной прочности. При взаимодействии со стеклянными волокнами получают соединения с существенно меньшей прочностью сцепления на границе раздела, как это наблюдалось и у полиолефинов (рис. 5.9).

Адгезионная прочность наиболее *теплостойких полимеров* — полифениленсульфида (ПФС) и полифениленсульфидсульфона (ПФСС) — при комнатной температуре значительно ниже, чем, скажем, у полисульфона и поликарбоната (см. рис. 5.9). Можно назвать несколько причин, определяющих столь низкие значения τ : главная из них — высокие температурные остаточные напряжения, связанные с высокими температурами формирования и высокой температурой стеклования; кроме того, химическое строение полимера — наличие фениленовых групп. Низкие значения τ могут быть связаны и с неоптимальными условиями получения соединений. Как и во всех уже описанных системах, значения τ в соединениях ПФСС со стеклом ниже, чем в соединениях со сталью, и монотонно уменьшаются с ростом S .

Данные, приведенные на рис. 5.9, свидетельствуют о том, что механизмы, ответственные за существование зависимости τ от S , одинаковы как для термореактивных, так и для термопластичных матриц.

5.2.2. Модифицирование поверхности наполнителя

Взаимодействие термореактивных связующих со стеклянными волокнами с модифицированной поверхностью. До сих пор рассматривалась адгезия связующих к бесщелочным стеклянным волокнам с не модифицированной поверхностью. Такие волокна используются в тех случаях, когда материалы и (или) изделия из них получают непосредственно при намотке из печи, например в производстве стеклопластиков

типа СВАМ. В этом случае наносимое связующее взаимодействует непосредственно с чистой поверхностью волокна. Однако в большинстве случаев стеклопластики изготавливают на основе стеклотканей или непрерывных волокон с бобин (в жгутах и нитях). При этом используют стеклянные волокна, поверхность которых покрыта различными замасливателями. На эту модифицированную поверхность наносят полимерное связующее.

Влияние аппретов и замасливателей. Замасливатель выполняет роль защитного покрытия стеклянного волокна при выработке и текстильной переработке. Он предотвращает межфиламентное истирание волокон, предохраняет волокно от механических повреждений при трении стекла о стекло и о нитепроводящую гарнитуру, то есть улучшает фрикционные свойства нитей при переработке их в изделия (ткани, ровинги и т. д.).

Замасливатель представляет собой в большинстве случаев многокомпонентную композицию в виде расплава, раствора или водной дисперсии. Наиболее широко применяются замасливатели в виде водных дисперсий, как пожаро- и взрывобезопасные и обладающие меньшей токсичностью.

Для придания нитям необходимых свойств замасливатель в своем составе должен содержать определенный класс текстильно-вспомогательных веществ (лубрикантов).

Замасливатели условно делятся на инертные и активные (или прямые). В состав активного замасливателя входят в небольшом количестве так называемые аппреты (от французского *apprêter* — окончательно отделывать) — поверхностно-активные вещества (ПАВ), содержащие два вида функциональных групп, одни из которых могут активно взаимодействовать с поверхностью наполнителя, другие — с функциональными группами наносимого связующего. Механизмы взаимодействия аппретов с поверхностью стеклянных волокон рассматриваются во многих работах (см., например [2]). При получении стеклопластиков на эпоксидных смолах и компаундах в качестве таких активных аппретирующих веществ широко используют аминосиланы.

Исследование широкого круга промышленных замасливателей, а также опытных и специально синтезированных аппретов и замасливателей на основе эпокси-, амина-, винил-, хлорсиланов и их смесей показало, что прочность соединений матрица–стеклянное волокно (и прочность стеклопластиков) существенно зависит от природы используемого кремнийорганического соединения. Самые высокие значения адгезионной прочности достигаются при применении эпоксисилана ЭС-1 (глицидоксипропилтриэтоксисилан) и аминосилана АГМ-9 (γ -аминопропилтриэтоксисилан), наносимых на волокна в виде аппретов.

При использовании инертных замасливателей прочность границы раздела и прочность пластика снижаются. Это связано с присутствием в замасливателях текстильно-вспомогательных веществ, которые ухудшают взаимодействие на границе раздела, понижают адгезионную прочность (и, как следствие, ухудшают свойства материала). Для иллюстрации в табл. 5.6 приведены результаты, полученные при исследовании прочности соединений, подложкой в которых служили стеклянные волокна, непосредственно вытянутые из печи, и те же волокна с нанесенными на поверхность инертным и активным замасливателями.

Таблица 5.6. Адгезионная прочность в соединениях эпоксидных связующих с бесшелочными стеклянными волокнами, поверхность которых покрыта замасливателями ($d \approx 13$ мкм, $S = 8 \cdot 10^{-3}$ мм²)

Связующее	Адгезионная прочность, τ_0 , МПа		
	Без замасливателя	Парафиново-эмульсионный замасливатель	Активный замасливатель, содержащий аminosилан № 652
ЭД-20+ТЭАТ	35	30	—
ЭДТ-10	35	31,5	29
ЭД-16+ТЭАТ	33	28,5	—
То же + 5% тиксола	40	29,5	—
То же + 20% тиксола	29	26,5	—
ЭД-16 + бакелитовый лак	30	27,5	—
То же + ПН-3*	35	26,5	28,5

* ПН-3 — ненасыщенная полиэфирная смола.

Из рассмотрения приведенных данных следует, что наличие на поверхности стеклянных волокон парафиново-эмульсионного замасливателя приводит к отчетливому уменьшению адгезионной прочности (примерно на 12–15%) независимо от типа эпоксидной смолы. Парафиново-эмульсионный замасливатель — замасливатель инертный. В него входят: трансформаторное масло — 2,2%, парафин — 2%, стеарин — 0,8%, технический вазелин — 2,1%, эмульгатор ОС-20 (смесь оксида этилена с высшими жирными кислотами) — 1,5%, склеиватель ДЦУ (дициандиамидаформальдегидная смола в уксуснокислой среде) — 1,75–3,25% (в зависимости от скорости вытягивания волокна), вода — 90–92%. Пленка, состоящая из таких входящих в состав замасливателя инертных веществ, как парафиновое и трансформаторное масла, препятствует возникновению связей между функциональными группами полимерного связующего и активными центрами на поверхности стекла, что ведет к падению межфазной прочности.

Замасливатель № 652 отличается от парафиново-эмульсионного тем, что в нем содержится 5% поверхностно-активного вещества марки АГМ-3, представляющего собой аminosилан. Из табл. 5.6 следует, что наличие аminosилана в замасливателе не улучшает адгезии эпоксидных связующих к волокнам: значения адгезионной прочности, полученные на этом замасливателе, близки к значениям, полученным на парафиново-эмульсионном, или даже ниже их. Кремнийорганические соединения используют не только для обработки стекловолокнистого наполнителя, но и металлических поверхностей в клеевых соединениях. Однако и в этих случаях увеличение прочности сцепления наблюдается не всегда.

Исследование адгезионной прочности эпоксидных связующих при взаимодействии с волокнами, поверхность которых модифицирована не только «хорошими», но и «плохими» замасливателями, показало, что они позволяют изменять адгезионную прочность от 34 до 57 МПа (при $S = 5,5 \cdot 10^{-3}$ мм² и $d = 13$ мкм, $l/d \approx 10$).

Еще более широкий интервал значений τ_0 можно получить, нанося на поверхность стеклянных волокон не многокомпонентные замасливатели, а аппреты и антиадгезивы. Результаты одного из опытов приведены в табл. 5.7 и на рис. 5.11.

Таблица 5.7. Адгезионная прочность системы эпоксидиановое связующее ЭДТ-10 — бесщелочные стеклянные волокна с модифицированной поверхностью ($d = 13\text{--}15\text{ мкм}$)

Обработка поверхности*	Условия нанесения	Термообработка	τ_0 ($S = 7 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2, l/d \approx 11$)	
			МПа	%
Не обработана	—	100 °С — 3 ч	48	100
АГМ-9 (γ-аминопропилтриэтоксисилан)	0.1%-ный водный раствор	130 °С — 0,5 ч	55	115
ДМДХС (диметилдихлорсилан)	3%-ный раствор в CCl_4	130 °С — 0,5 ч	34	71
К-21 (кремний-органическая смазка)	10%-ный раствор в бензине	130 °С — 0,5 ч	28	58

*Покрyтия наносили на поверхность бесщелочных стеклянных волокон непосредственно в процессе вытягивания их из фильера стеклоплавильного сосyда.

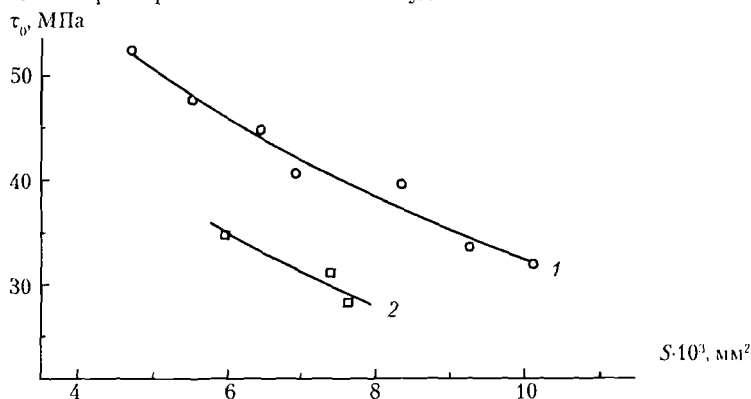


Рис. 5.11. Адгезионная прочность в соединениях связующего ЭДТ-10 с бесщелочными стеклянными волокнами диаметром 13 мкм с необработанной (1) и обработанной антиадгезивом (ДМДХС) (2) поверхностью

Оказалось, что адгезионная прочность изменяется при этом в 2 раза: при $S = 7 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$ — от 28 до 55 МПа.

Из табл. 5.7 следует, что при обработке поверхности стеклянных волокон водным раствором АГМ-9 (γ-аминопропилтриэтоксисилан) низкой концентрации адгезионная прочность увеличивается на 15%. В то же время при использовании этого аминосилана в виде активного замасливателя адгезионная прочность в лучшем случае не меняется. Это показывает, что отсутствие масел, имеющихся в промышленных замасливателях, действительно благоприятно сказывается на адгезии.

5.2.3. Связь прочности стеклопластиков с прочностью границы раздела

Как уже говорилось, чтобы выяснить как влияет на прочность пластиков, армированных волокнами, прочность сцепления компонентов их элементарных ячеек, полезно строить корреляционные диаграммы прочность композита — прочность грани-

цы раздела, то есть диаграммы $\sigma_k - \tau_0$. Для построения таких диаграмм желательно использовать результаты опытов, в которых свойства композитов и адгезионная прочность изменяются под действием только одного фактора. Прямой ответ могут дать опыты, в которых волокна и матрица остаются одними и теми же, а характеристики композита и адгезионная прочность изменяются только за счет обработки поверхности волокон.

Модифицирование поверхности волокон. Данные, приведенные на рис. 5.12, иллюстрируют механическое поведение эпоксидных стеклопластиков на основе волокон, покрытых аппретами и антиадгезивами. При получении композитов использовались нити из стекла бесщелочного состава, сформированные из волокон непосредственно при вытягивании их из стеклоплавильного сосуда. Покрытия наносили на поверхность волокна при вытягивании. В качестве аппрета использовали γ -аминопропилтриэтоксисилан АГМ-9, в качестве антиадгезивов — диметилдихлорсилан (ДМДХС) и кремнийорганическую жидкость К-21. Для закрепления покрытий нити подвергали той же термообработке, которой подвергались моноволокна, используемые для изготовления адгезионных соединений (см. табл. 5.7), а затем на основе этих нитей получали плоские и кольцевые образцы (прессованием и намоткой, соответственно). Таким образом, стеклопластики и адгезионные соединения получены и испытаны в одинаковых условиях. Из данных рис. 5.12 следует, что обработка волокон антиадгезивами не только уменьшает адгезионную прочность, но и существенно ухудшает прочность пластика при всех видах испытаний. (Относительно низкие значения характеристик стеклопластиков при растяжении и сжатии объясняются относительно низким содержанием волокон и их повреждаемостью при перемотке нитей, не склеенных замасливателем.) Особенно заметно снижение прочности при сдвиге. По чувствительности к действию антиадгезивов виды испытаний можно расположить в ряд: растяжение < изгиб < сжатие < сдвиг. Это особенно хорошо видно на рис. 5.13, где показано относительное изменение прочности композита при изменении адгезионной прочности.

Прочность стеклопластиков на основе волокон, аппретированных аминосилоном, увеличивается так же, как и адгезионная прочность. Это справедливо при всех видах напряженного состояния. Соответственно, любая обработка поверхности стеклянных волокон, ведущая к повышению адгезионной прочности, — эффективный резерв повышения прочностных характеристик этих композитов.

Повышение прочности композита с ростом значений τ_0 наблюдалось не только для стеклопластиков на основе алюмоборосиликатных волокон, но и для пластиков, армированных волокнами состава ВМП с большей прочностью и модулем упругости. Из данных рис. 5.14 отчетливо видно, что прочность однонаправленных эпоксидных стеклопластиков с увеличением прочности границы раздела также повышается. При этом чем заметнее изменяется прочность композита при варьировании прочности границы раздела (чем более чувствителен вид испытания к состоянию границы раздела), тем раньше (при меньших значениях τ_0) на кривой $\sigma_k - \tau_0$ появляется тенденция к ослаблению зависимости. Однако ни при каком виде испытаний кривая $\sigma_k - \tau_0$ на участок II схемы рис. 5.4 не выходит.

Приведенные данные позволяют утверждать, что изменение адгезионного взаимодействия (при неизменных свойствах наполнителя и матрицы) приводит к сим-

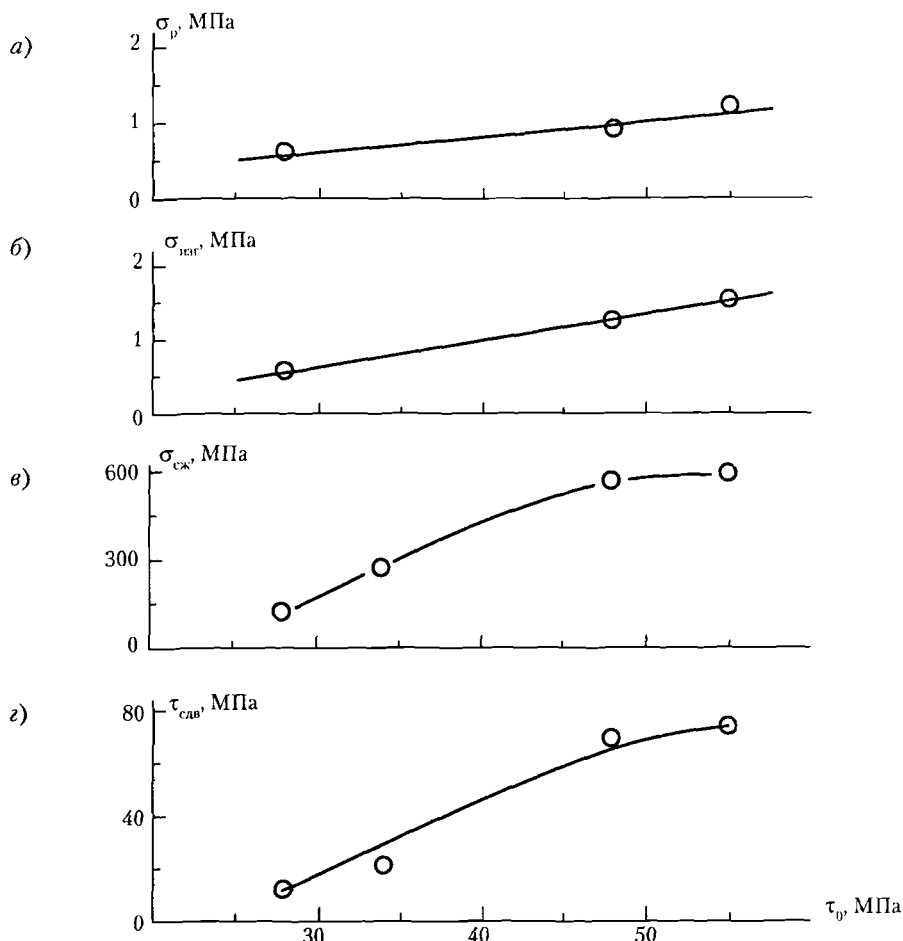


Рис. 5.12. Связь прочности однонаправленных эпоксидных стеклопластиков при разных видах нагружения с адгезионной прочностью соединений волокно — матрица; а — при растяжении, б — при изгибе (сегменты из тонких колец, $L/h = 40$, $L = 76$ мм), в — при сжатии, г — при сдвиге (измерено методом короткой балки при трехточечной схеме нагружения; $L/h = 5$, $L = 24$ мм — L и h — длина и толщина образцов). Значения τ_0 изменяли за счет модифицирования поверхности волокон (см. табл. 5.7). Связующее ЭДТ-10, $S = 7 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$; $d = 13\text{--}15$ мкм; $l/d = 10\text{--}13$

батному изменению прочности материала. Они доказывают, что адгезионная прочность системы полимер—волокно — действительно один из основных факторов, определяющих механические свойства стеклопластиков.

Изменение природы и состава полимерной матрицы. Выше было рассмотрено, какой вид имеют корреляционные кривые прочность композита—прочность границы раздела при модифицировании поверхности наполнителя, то есть в самом «чистом» виде, когда свойства компонентов неизменны. Однако реально при создании компо-

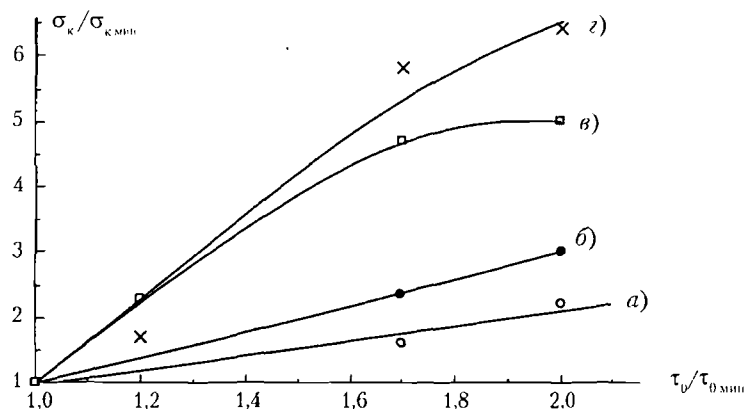


Рис. 5.13. Зависимость прочности эпоксидного стеклопластика при разных видах нагружения от прочности сцепления компонентов. τ_0 мин и σ_k мин обозначают, соответственно, минимальные значения адгезионной прочности и прочности композита при данном виде напряженного состояния на рис. 5.12

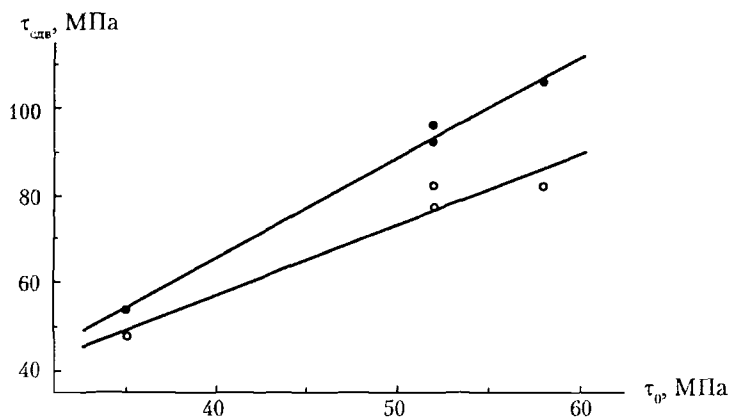


Рис. 5.14. Связь прочности однонаправленных стеклопластиков при сдвиге с адгезионной прочностью системы модифицированное эпоксидное связующее — стеклянные волокна состава ВМП: • — $L/h = 5$; o — $L/h = 10$

зитных материалов весьма важно знать как изменяются их свойства при использовании различных полимерных матриц.

Из рис. 5.15 видно, что прочность однонаправленных стеклопластиков на основе термореактивных связующих различной природы (эпоксидных, фенолоформальдегидных, полиэфирных) с ростом адгезионной прочности увеличивается. Это справедливо и для однонаправленных стеклопластиков на основе относительно низко-модульных бесщелочных стеклянных волокон, и для стеклопластиков на основе высокомодульных волокон состава ВМП. Корреляционные кривые $\sigma_k - \tau_0$ для материалов, армированных стеклянными волокнами различной природы, разные. При высоких значениях τ_0 рост межфазной прочности не вызывает пропорционального увеличения прочности пластика: наклон кривой $\sigma_k - \tau_0$ постепенно уменьшается.

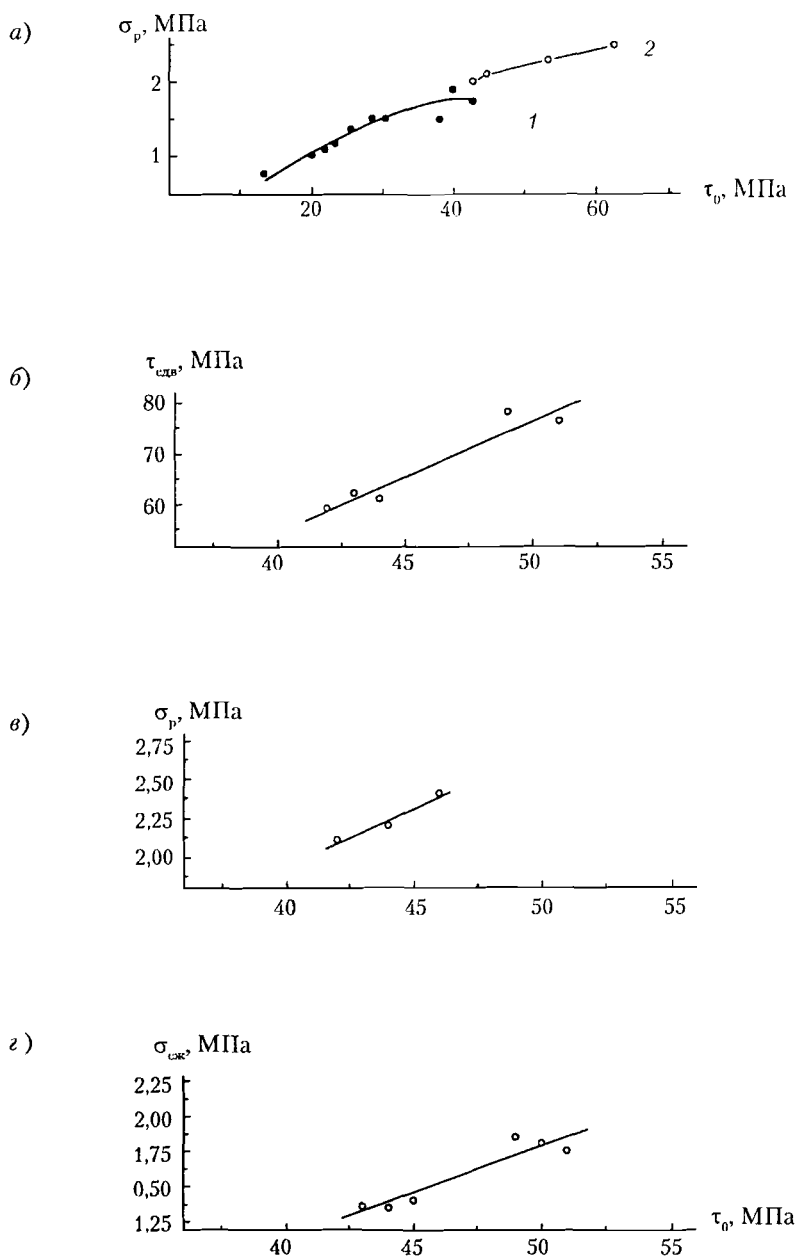


Рис. 5.15. Связь прочности однонаправленных стеклопластиков с адгезионной прочностью соответствующей системы связующее-волокно: а) однонаправленные плоские образцы; 1 — стеклошпоны на основе бесщелочных стеклянных волокон; 2 — стеклопластики на основе волокон состава ВМП; б-г) кольцевые образцы на основе волокон состава ВМП

Эта закономерность не нарушается ни при каких видах напряженного состояния (см. рис. 5.12). Однако ни одна из кривых на рис. 5.15 не достигает участка, на котором прочность композита от прочности сцепления не зависит. Таким образом, и в тех случаях, когда прочности границы раздела и стеклопластика меняются за счет изменения химической природы и состава связующих, повышение адгезионной прочности — резерв улучшения механических свойств композита.

5.3. Композиты с углеволокнистым наполнителем

Для углепластиков характерно сочетание очень высокой жесткости, прочности и термостойкости с малой плотностью. В то же время у них низкая прочность при сдвиге. Часто это связывают с плохой адгезией связующих к поверхности углеродных волокон. Поэтому изучение прочности сцепления полимеров с углеродными волокнами представляет особый интерес. Однако проведение таких измерений сопряжено с большими трудностями, прежде всего из-за малого диаметра волокон и их повышенной хрупкости. При этом сложно получить соединения таких размеров, чтобы разрушение было адгезионным. В системе углеродное волокно–связующее разброс значений адгезионной прочности во всех случаях превышает (иногда значительно) дисперсию в соединениях того же связующего со стеклянным волокном. По всей вероятности, это как раз и связано с большой хрупкостью углеродных волокон, с более легкой их повреждаемостью и, следовательно, с большей трудностью изготовления одинаковых образцов. Однако при тщательно проведенном эксперименте и для этих очень хрупких волокон можно добиться хорошей воспроизводимости результатов (рис. 5.16).

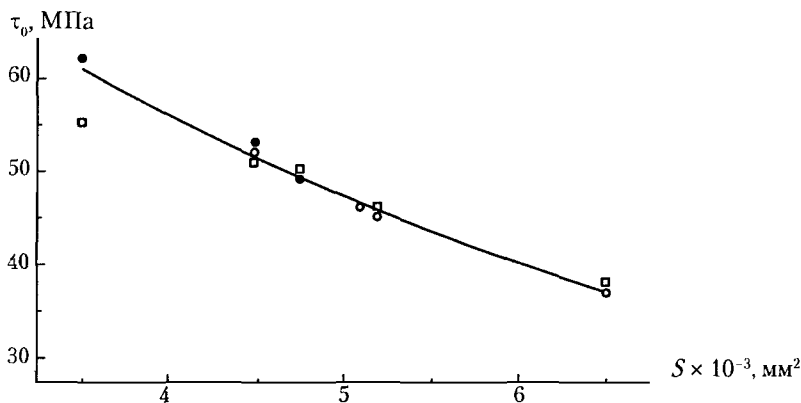


Рис. 5.16. Зависимость адгезионной прочности системы связующее ЭДТ-10–углеродное волокно диаметром 9 мкм от площади соединения (разные значки соответствуют трем различным опытам)

5.3.1. Влияние природы и состава связующего

Адгезионная прочность в соединениях углеродное волокно–термореактивное связующее. При производстве углепластиков широко используются различные эпоксид-

ные матрицы, а также связующие с повышенной теплостойкостью. В табл. 5.8 и 5.9 и на рис. 5.17 приведены данные об адгезионной прочности в соединениях терморективных связующих с углеродными волокнами Модмор-2. Там же для сравнения показаны значения τ_0 в соединениях тех же связующих с бесщелочными стеклянными волокнами.

Таблица 5.8. Адгезионная прочность в соединениях терморективных связующих с углеродными и стеклянными волокнами*

Связующие	τ_0 , МПа	
	Углеродное волокно	Стеклянное волокно
Эпоксидиановое ЭДТ-10	41,5	40,0
Эпоксифенольное 5-211	41,0	41,0
Эпокситрифенольное ЭТФ	43,0	—
Эпоксидное циклоалифатическое	40,5–43,0	—
Полиимидное СП-6	34,0	30,0

*Диаметр волокон $d = 9$ мкм; площадь соединений $S = 6 \cdot 10^{-3}$ мм², $l/d \approx 24$

Таблица 5.9. Влияние типа отвердителя на адгезионную прочность системы эпоксирезорциновое связующее УП-637 — углеродное волокно Модмор-2 диаметром 9 мкм ($S = 6 \cdot 10^{-3}$ мм², $l/d \approx 24$)

Отвердители	n_t	n_o	τ_0 , МПа
МФДА	66	69	43,5
3,3'-ДАДФС	47	52	41,0
4,4'-ДАДФС	62	94	42,5
n-АБСА	55	87	41,0

n_t — число образцов, разрушившихся адгезионно; n_o — число образцов, разрушившихся когезионно.

Видно, что эпоксидные смолы обеспечивают высокую прочность сцепления с поверхностью углеродных волокон: прочность границы раздела не ниже, чем при их адгезии к стеклянным волокнам. Значения адгезионной прочности в системах с различными эпоксидными смолами близки. Примечательно, что измеряемые значения адгезионной прочности в соединениях с эпоксирезорциновыми связующими практически не отличаются от значения τ_0 для эпоксидиановой композиции ЭДТ-10. Аналогичная картина наблюдалась и при адгезии диановых и резорциновых эпоксидных матриц к стеклянным волокнам (см. раздел 5.2.1). Отмеченное совпадение позволяет утверждать, что изменение природы и состава связующего может по-разному влиять на их поверхностные и объемные свойства. (Напомним (см. рис. 5.8), что механические характеристики эпоксирезорциновых полимеров заметно выше таковых у эпоксидиановых.)

Следует отметить, что замена отвердителя (табл. 5.9) в эпоксирезорциновых композициях не сказывается на значениях τ_0 . Так как поверхность волокон Модмор-2

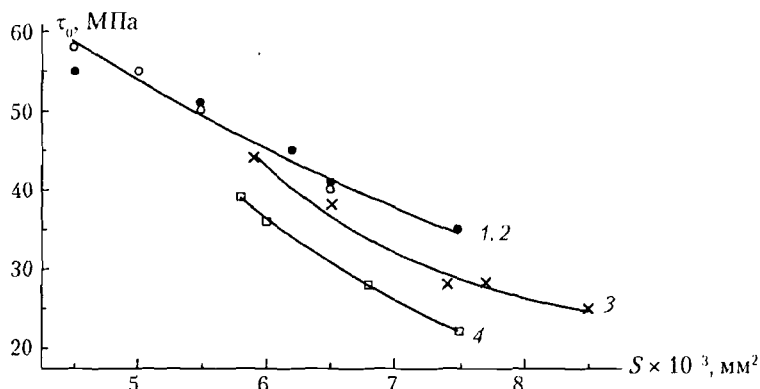


Рис. 5.17. Адгезионная прочность эпоксирезорцинового олигомера УП-637, отвержденного различными отвердителями: •, x — МФДА; o — 3,3'-ДАДФС; □ — n-ABCA; 1, 2 — адгезия к углеродным волокнам диаметром 9 мкм; 3, 4 — адгезия к стеклянным волокнам диаметром 15 мкм; МФДА — метафенилендиамин; 3,3'-ДАДФС — 3,3'-диаминодифенилсульфон; n-ABCA — n-аминобензосульфамид

обычно покрыта замасливателем (HTS), то весьма вероятно, что разрушение соединений происходит не по границе раздела, а по слою нанесенного замасливателя. При этом естественно, что значения адгезионной прочности для различных композиций практически одинаковы.

Косвенным подтверждением такого предположения служат результаты изучения адгезии тех же олигомеров к чистой огнеполированной поверхности непосредственно вытянутых из печи стеклянных волокон (см. рис. 5.17) и к волокнам бора (табл. 5.16): в этих случаях величина τ_0 существенно меняется с изменением природы отвердителя.

Стремление реализовать в материале высокую термостойкость углеродных волокон обуславливает применение связующих с повышенной теплостойкостью. К ним относятся, в частности, эпокситрифенольная смола и эпоксирезорциновые композиции с теплостойкостью на 50–100 °С выше, чем у композиций на основе олигомера ЭД-20, и полиимидное связующее СП-6, теплостойкость которого приблизительно на 200 °С выше теплостойкости связующего ЭДТ-10.

Полиимиды отличаются от других термопластичных и термореактивных материалов тем, что сохраняют высокие механические и электроизоляционные характеристики в широком интервале температур — как значительно выше, так и значительно ниже комнатной. Вследствие этого и в первую очередь вследствие высокой термостойкости эти полимеры находят широкое применение.

Адгезионная прочность при взаимодействии полиимидного связующего СП-6 и с углеродными, и со стеклянными волокнами значительно ниже, чем в случае эпоксидных связующих. По всей вероятности, это связано с действием термических остаточных напряжений: так как связующее отверждается при 350 °С, а его температура стеклования выше 350 °С, то при охлаждении образцов до комнатной температуры (температуры измерения) на границе раздела возникают высокие остаточные напряжения, что и обуславливает более низкие значения измеряемой адгезионной прочности.

Адгезионная прочность в соединениях углеродное волокно–термопластичный полимер. Измерение адгезионной прочности в системах углеродное волокно–термопласт встречается с рядом методических трудностей. Следует отметить, что метод выдергивания (*pull-out*) в варианте трех волокон (см. рис. 5.6) ранее успешно использовался при изучении адгезионной прочности соединений тонких волокон с терморезактивными полимерами. Эти адгезивы, как правило, в исходном состоянии представляют собой жидкие олигомеры и легко наносятся на волокна. Использование этого метода для изучения адгезии между тонкими волокнами и термопластами, находящимися при комнатной температуре в твердом состоянии (в виде пленок, порошков или гранул), потребовало модифицирования методики изготовления образцов (пример того, что методы адгезионных измерений развиваются по мере появления новых волокон и новых типов связующих). Использование новой, усложненной методики позволило определить значения τ_0 для ряда систем термопласт–тонкое промышленное волокно. Результаты определения адгезионной прочности представлены на рис. 5.18 и в табл. 5.10. Из них видно, что адгезионная прочность всех четырех различных по структуре и свойствам полимеров близка: значения τ_0 различаются не более чем на 10–12%. Эти значения достаточно высоки и вполне сопоставимы с теми, которые известны для соединений терморезактивных полимеров с углеродными волокнами (см. рис. 5.16, 5.17).

Для полисульфона и поликарбоната высокие и близкие между собой значения адгезионной прочности наблюдались не только при адгезии к «тонким» ($d = 6\text{--}15\text{ мкм}$) волокнам, но и при их адгезии к стальной проволоке ($d = 150\text{ мкм}$). При этом прочность границы раздела близка к адгезионной прочности соединений стальная проволока–эпоксидиановая композиция ЭДТ-10.

Приведенные результаты позволяют утверждать, что низкая прочность углепластиков на основе термопластов при сдвиге определяется не слабостью границы раздела между компонентами, а связана, вероятно, с технологическими причинами: отсутствием оптимальных условий для хорошего смачивания, плохой пропиткой волокнистого наполнителя расплавом матрицы, малой площадью контакта между ними (неоптимальными условиями формирования материала).

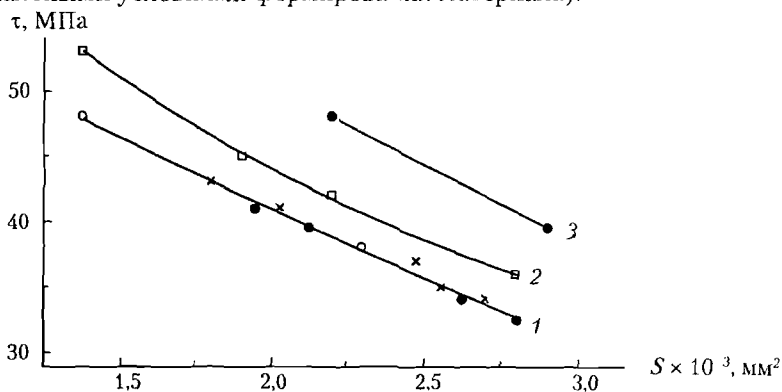


Рис. 5.18. Адгезионная прочность в соединениях с углеродными волокнами УКН-5000. Адгезивы: 1, 2 — полисульфон; 3 — эпоксидиановое связующее ЭДТ-10. 1 — $\bar{\tau}$; 2, 3 — τ_0 . Разные значки на 1 соответствуют различным опытам

Таблица 5.10. Адгезия термопластов к углеродным волокнам типа УКН-5000 $d = 7,5$ мкм

Полимер	Режим отверждения	n_t	n_σ	d , мкм	$S_{cp} \cdot 10^3$	τ , МПа	$\sqrt{D_t/\tau}$	τ_0^{*} , МПа
Поликарбонат	250 °С, 2 ч	26	20	7,5	2,4	41,4	0,270	45
Полисульфон	330 °С, 0,5 ч	73	50	7,2	2,2	40,0	0,146	43
Полифениленсульфид	320 °С, 0,5 ч	31	27	7,7	2,5	36,5	0,190	41
Полифенилен-сульфидсульфон	340 °С, 10 мин	34	22	7,4	2,3	39,5	0,207	42

* $S = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$, $l/d \approx 14$.

5.3.2. Влияние обработки поверхности волокон

Для повышения прочности сцепления на границе раздела углеродное волокно–связующее часто используют различные способы окислительной обработки наполнителя: окисление горячим воздухом, обработка озоном, электрохимическая активация методом анодного окисления. Кроме того, поверхность углеродных волокон обрабатывают специальными аппаратами.

Адгезионная прочность при взаимодействии связующих с углеродными волокнами УКН на основе полиакрилонитрила, если их поверхность не подвергнута химической обработке, невысока (табл. 5.11).

Таблица 5.11. Влияние обработки поверхности углеродных волокон УКН-5000П на адгезионную прочность

Обработка волокон	Прочность волокон, ГПа	Адгезионная прочность при $S_{cp} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$; $l/d \approx 11$			
		Связующее			
		Эпоксидиановое		Эпоксисоволоачное	
		τ_0 , МПа	$\tau_0/\tau_{0_{исх}}^*$, %	τ_0 , МПа	$\tau_0/\tau_{0_{исх}}^*$, %
Исходное волокно	3,0	71	100	52	100
Озонирование	2,78	—	—	78	150
Электрохимическая	2,8	91	128	—	—

* $\tau_{0_{исх}}$ — адгезионная прочность в соединениях с исходными волокнами.

Активирование поверхности волокон окислительной электрохимической обработкой приводит к существенному повышению прочности границы раздела (рис. 5.19). Это проявляется, прежде всего, в том, что резко возрастает число образцов, разрушающихся по волокну. Поэтому требуется значительно уменьшить среднюю площадь; успешно определить значение τ_0 удастся лишь при $S_{cp} = (1,5-2) \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$ (рис. 5.19).

Как видно из табл. 5.11 при окислительном модифицировании поверхности волокон значения τ_0 для эпоксидных связующих возрастают на 28–50%. Увеличение адгезии может быть связано как с изменением структуры поверхности волокон, так и с ее химическим модифицированием. Окисление может вести к росту шероховатости поверхности, возникновению дополнительных пор и пустот, а следовательно, — к росту удельной поверхности волокон $S_{уд}$. В то же время при окислении на

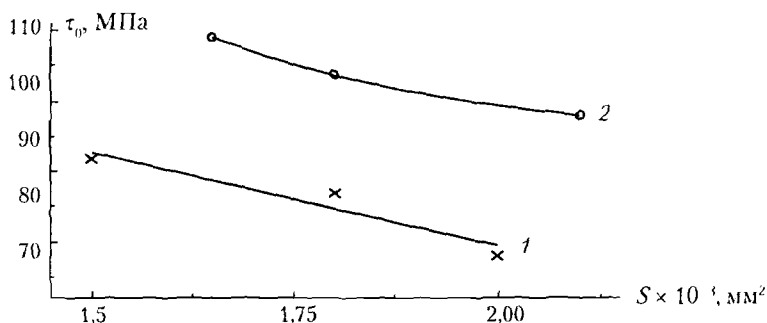


Рис. 5.19. Адгезионная прочность при взаимодействии эпоксидного связующего ЭДТ-10 с углеродными волокнами на основе полиакрилонитрила при различных площадях соединения: поверхность волокон неактивирована (1); активирована электрохимической обработкой (2)

поверхности возникают полярные кислородсодержащие группы (карбонильные и карбоксильные), значительно повышающие активность этой поверхности.

Характеристики поверхности исследуемых углеродных волокон представлены в табл. 5.12. Видно, что значение $S_{\text{уд}}$ для неактивированного волокна близко к значению, рассчитанному для волокон того же диаметра с идеально гладкой поверхностью, равному $0,29 \text{ м}^2/\text{г}$. Окислительная обработка приводит к некоторому увеличению удельной поверхности, однако она продолжает оставаться невысокой, что свидетельствует о малой пористости и дефектности поверхности данных углеродных волокон. Это подтверждает и тот факт, что прочность элементарных волокон после обработки меняется незначительно (менее 10%, см. табл. 5.11).

Таблица 5.12. Поверхностные свойства углеродных волокон типа УКН-5000

Вид обработки	$d, \text{мкм}$	$S_{\text{уд}}^*, \text{м}^2/\text{г}$	Содержание оксидов углерода**, мг/г		
			CO	CO ₂	CO + CO ₂
Исходное волокно	8,0	0,36	0,14	0,81	0,95
Озонирование	8,0	0,43	0,28	1,60	1,88
Электрохимическая	8,1	0,45	0,44	1,67	2,11

* Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ углеродных волокон определена хроматографическим методом тепловой десорбции аргона.

** Химическая активность поверхности оценена хроматографически по количеству оксида и диоксида углерода, выделившихся при разложении кислородсодержащих групп на поверхности волокна под действием высоких температур (500°C).

При высокотемпературной обработке волокон с модифицированной поверхностью выделяется в два раза больше газов ($\text{CO} + \text{CO}_2$), чем при той же обработке исходных волокон (табл. 5.12), т. е. химическая активность поверхности после окислительной обработки растет. С увеличением активности, видимо, и связан рост адгезионной прочности (см. табл. 5.11).

Заметим, что обработка поверхности углеродных волокон в газоразрядной плазме к увеличению прочности сцепления с эпоксидными матрицами не приводит.

5.3.3. Связь прочности углепластиков с прочностью границы раздела

Выше было показано, что модифицируя поверхность углеродных волокон (например, окислительной обработкой), можно повысить их прочность сцепления с полимерными матрицами. Следует отметить, что такая обработка ведет не только к росту адгезионной прочности, но также и к росту прочности углепластиков при всех видах напряженного состояния подобно тому, как это наблюдается у стеклопластиков.

В табл. 5.13 приведены физико-механические характеристики углепластиков на основе связующего ЭДТ-10 и волокон, подвергнутых электрохимической обработке.

Таблица 5.13. Влияние электрохимической обработки углеродных волокон на физико-механические характеристики углепластиков*

Прочность при растяжении, σ_p , %	Прочность при сдвиге, $\tau_{сдв}$, %	Прочность при изгибе, $\sigma_{изг}$, %	Прочность при сжатии, $\sigma_{сж}$, %	Адгезионная прочность, $\tau_{адг}$, %
143	230–260	140	260	128

*Значения прочности приведены в процентах (относительно прочности углепластиков и адгезионных соединений, полученных на основе волокон с немодифицированной поверхностью).

Видно, что, как и у стеклопластиков, особенно существенно изменяется прочность при испытании углепластиков на сдвиг и сжатие и в меньшей степени — при испытании на растяжение и изгиб. Практически одинаковое изменение прочности углепластиков при сдвиге и сжатии означает, что прочность при сжатии определяется не потерей устойчивости волокон, а расслоением образцов, т. е. разрушением границы раздела.

На рис. 5.20 хорошо видно, что для углепластиков, как и в случае стеклопластиков, корреляционная диаграмма $\tau_{сдв} - \tau_0$ при больших τ_0 отклоняется от прямой линии. Однако достичь той области значений, где свойства композита от адгезионной прочности не зависят, не удается и в случае углепластиков.

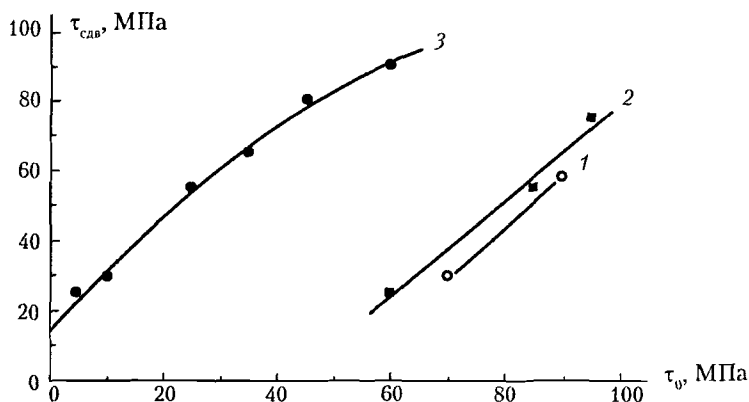


Рис. 5.20. Связь прочности эпоксидных углепластиков с адгезионной прочностью системы волокно-матрица. Матрицы: 1 — эпоксидная ЭДТ-10; 2 — эпоксифенольная ЭНФБ; 3 — эпоксидная (по данным [4])

Если адгезионная прочность и характеристики углепластика изменяются не за счет обработки поверхности углеродных волокон, а за счет изменения природы связующего, то корреляция между изменением прочности границы раздела и прочностью композита сохраняется: чем больше τ_0 , тем выше прочность углепластика. Например, как уже говорилось, эпоксидные связующие обеспечивают более высокую межфазную прочность в соединениях с волокнами типа УКН-5000, чем полиимидные (см. табл. 5.8). Понижение прочности сцепления на границе раздела приводит к снижению механических характеристик композита. Кроме того, углепластики, полученные на связующем СП-6, чрезвычайно дефектны. Граница раздела и объем полимера изобилуют широкими трещинами и порами. Соответственно и механические характеристики полиимидного углепластика практически в два раза ниже, чем, например, эпокситрифенольного, имеющего меньше дефектов (табл. 5.14).

Таблица 5.14. Физико-механические характеристики эпоксидного и полиимидного углепластиков

Характеристики	ЭТФ	СП-6
Прочность при изгибе, МПа	730	350
Модуль упругости при изгибе, ГПа	117	60
Плотность, кг/м ³	1380	1220
Содержание волокна, %	63	—

На рис. 5.18 было показано, что прочность в соединениях углеродных волокон с такими термопластами, как полисульфон и полифениленсульфид близка к межфазной прочности тех же волокон со связующим ЭДТ-10. Следует отметить также, что и углепластики на основе ПС, ПФС и ЭДТ-10, полученные в одинаковых технологических условиях (намоткой ленточным препрегом), имеют близкие значения прочности при сдвиге.

Таким образом, какие бы волокна не использовались для изготовления композитов — стеклянные или углеродные, повышение прочности границы раздела ведет к росту прочности материала.

5.4. Композиты на основе борных волокон

Пластики, армированные борными волокнами, обладают очень высокой жесткостью и самой высокой по сравнению со всеми существующими композиционными материалами прочностью при сжатии. Это связано прежде всего с большим (90–200 км) диаметром волокон бора и их жесткостью. Благодаря этому волокна сохраняют ориентацию и не теряют устойчивости при действии продольных сжимающих нагрузок.

5.4.1. Влияние природы и состава матрицы

Адгезионная прочность в соединениях с эпоксидными связующими. На рис. 5.21 представлены значения адгезионной прочности при взаимодействии эпоксидианового

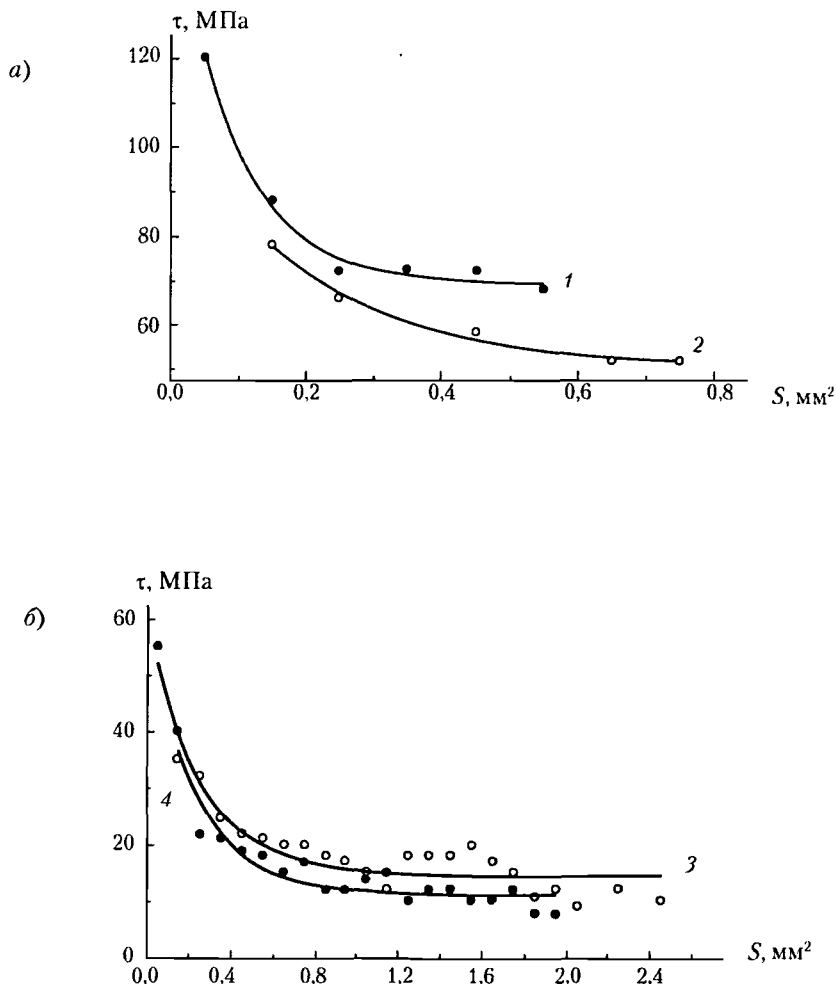


Рис. 5.21. Адгезионная прочность при взаимодействии эпоксидных связующих на основе олигомера ЭД-20 с борными и стальными волокнами. Отвердители: а — триэтанолламинотитанат, б — полиэтиленполиамин; 1, 3 — борные волокна; 2, 4 — стальные волокна; 1, 2 — $d = 140-150$ мкм; 3, 4 — $d = 200$ мкм

олигомера ЭД-20, отвержденного различными аминными отвердителями при комнатной и повышенных температурах, с борными и стальными волокнами. Видно, что прочность сцепления эпоксидиановых связующих горячего и холодного отверждения с волокнами бора ($d = 100-200$ мкм) несколько выше, чем со стальными. Высокие значения адгезионной прочности, вероятно, связаны со структурой поверхности борных волокон. Эти волокна имеют плотную, сравнительно гладкую поверхность, имеющую форму кукурузного початка (см. рис. 5.22). Для волокон с таким сложным рельефом поверхности значения адгезионной прочности, измеряемые при выдергивании волокна из слоя связующего, включают в себя не только прочность,

определяемую физико-химическими взаимодействиями через границу раздела, но и прочность, определяемую механическим заклиниванием связующего в порах и неровностях волокна. Иными словами: прочность сцепления с борными волокнами может определяться не только специфической, но и механической адгезией. Кроме того, при хорошем смачивании жидкое связующее может затекать в неровности на поверхности волокон; при этом истинная площадь контакта связующего с волокном может оказаться несколько больше видимой. Оба рассмотренные фактора могут приводить к увеличению измеряемого значения адгезионной прочности.



Рис. 5.22. Структура поверхности борного волокна

Прочности сцепления диановых и резорциновых эпоксидных смол с волокнами бора различаются мало, так же, как это имело место для соединений с углеродными, стеклянными и стальными волокнами (табл. 5.15).

Таблица 5.15. Прочность сцепления эпоксидиановых и эпоксирезорциновых связующих с поверхностью борных волокон диаметром $d = 100$ мкм

Связующее	Режим отверждения		τ_0 , МПа при $S = 0,15$ мм ²
	T , °C	t , ч	
Эпоксидиановое ЭДГ-10	160	8	96
Эпоксирезорциновое	120	7	100
Диглицидиловый эфир эпоксирезорцина	140	10	100

Адгезионная способность эпоксирезорциновых связующих заметно меняется при смене отвердителя (пример см. в табл. 5.16), причем весьма высокие значения τ_0 получаются при отверждении эпоксирезорциновых олигомеров аминосульфонами. Из табл. 5.16 следует также, что характер изменения адгезионной прочности при замене отвердителя не зависит от природы подложки (борное волокно, стальная проволока). Та же закономерность наблюдалась и при адгезии связующего к тонким стеклянным волокнам (табл. 5.3).

Таблица 5.16. Влияние природы отвердителя на прочность сцепления эпоксипрезорцинового связующего на основе УП-637 с борными и стальными волокнами*

Отвердитель	Борное волокно, $d = 100 \text{ мкм}, S = 0,09 \text{ мм}^2$			Стальное волокно, $d = 150 \text{ мкм}, S = 0,15 \text{ мм}^2$
	n_τ	n_σ	τ_0 , МПа	τ , МПа
м-фенилендиамин	50	31	51	55
3,3'-диаминодифенилсульфон	56	23	113	103
4,4'-диаминодифенилсульфон	58	20	74	79
n-аминобензосульфамид	44	30	97	110
3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан	34	35	101	—

*Режим отверждения и свойства самого связующего см. в табл. 5.3.

5.4.2. Влияние обработки поверхности волокон

Травление волокон бора в азотной кислоте. Типичный способ модифицирования поверхности борных волокон — обработка в растворах азотной кислоты. На рис. 5.23 показано, как меняется адгезионная прочность системы борное волокно–эпоксиполиизоцианатное связующее при травлении волокон в 58%-ном растворе HNO_3 при 117°C . Видно, что с увеличением времени травления адгезионная прочность изменяется по кривой с максимумом. Максимальное значение τ_0 достигается после 7 с травления. При травлении увеличивается поверхностная энергия волокон и улучшается их смачиваемость, что является следствием десорбции адсорбированных газообразных продуктов и снятия оксидной пленки с поверхности борных волокон, а также очистки поверхности от инородных примесей. Учитывая, что шероховатость волокна после травления в азотной кислоте практически не меняется, наблюдаемое увеличение прочности сцепления следует, видимо, связывать с образованием дополнительных связей через границу раздела.

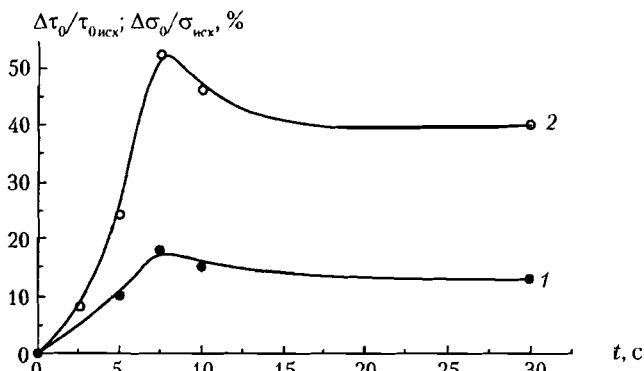


Рис. 5.23. Зависимость адгезионной прочности системы борное волокно диаметром 100 мкм — эпоксиполиизоцианатное связующее (1) и прочности боропластика при изгибе (2) от времени травления волокон в азотной кислоте. $\Delta\tau_0/\tau_0$ и $\Delta\sigma_0/\sigma_0$ — прирост прочности адгезионных соединений и прочности боропластиков, полученных на волокнах бора после их травления в азотной кислоте

Металлизация волокон бора. Выше было показано, что обработка (травление) волокон бора азотной кислотой — эффективный метод регулирования их адгезии к полимерным матрицам. Другой метод модифицирования этих волокон — нанесение на их поверхность покрытий из алюминия и его сплавов. Волокна бора смачиваются алюминиевыми расплавами, поэтому одним из способов нанесения покрытия может быть протягивание волокон через ванну с жидким металлом. Установка для металлизации (алитирования) волокон состоит из печи сопротивления, в которой установлен тигель с расплавом, имеющий в донной части фильеру, куда заправляют волокно, и механизма вертикального протягивания волокна через расплав. Время контакта волокна с расплавом подбирается таким образом, чтобы покрытие на волокнах было непрерывным, толщиной до 2 мкм, без пор, а прочность алитированных волокон (В/Al и В/Al-Bi) была не ниже прочности исходных.

Взаимодействие борных волокон с алюминиевыми расплавами можно условно разделить на две стадии (рис. 5.24 и 5.25). На первой стадии — при малых длительностях контактирования ($\tau_k \leq \tau_{\text{крит}}$) покрытие формируется по границам зерен и другим наиболее дефектным участкам поверхности волокна. При этом происходит растворение материала волокна в расплаве (потеря массы волокна), сглаживание рельефа поверхности, что приводит к росту прочности волокна с покрытием по сравнению с исходным. На второй стадии, наряду с растворением бора в расплаве, происходит образование на межфазной границе боридных фаз AlB_{12} и AlB_2 . Масса волокна возрастает, прочность снижается. В описываемых экспериментах прочность волокон после металлизации составляла 83% от исходной прочности. После обработки волокон в растворе NaOH , сохраняющем на поверхности волокон боридные фазы, прочность практически не изменялась и составляла 87%, а после обработки в растворе KOH , растворяющем не только алюминиевое покрытие, но и дибориды, возрастала до 98%. Таким образом, удаление с межфазной поверхности диборидов приводит к восстановлению свойств волокон. За разупрочнение алитированных волокон преимущественно ответственна фаза AlB_2 .

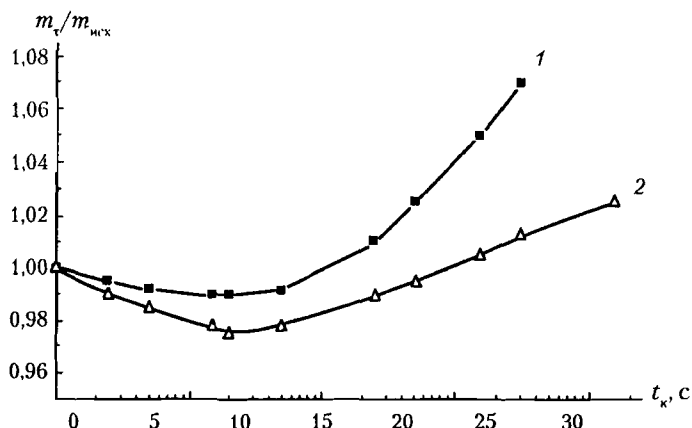


Рис. 5.24. Влияние продолжительности контакта τ_k волокон бора с расплавами Al (1) и Al-Bi (2) на изменение относительной массы волокон $m_k/m_{\text{исх}}$

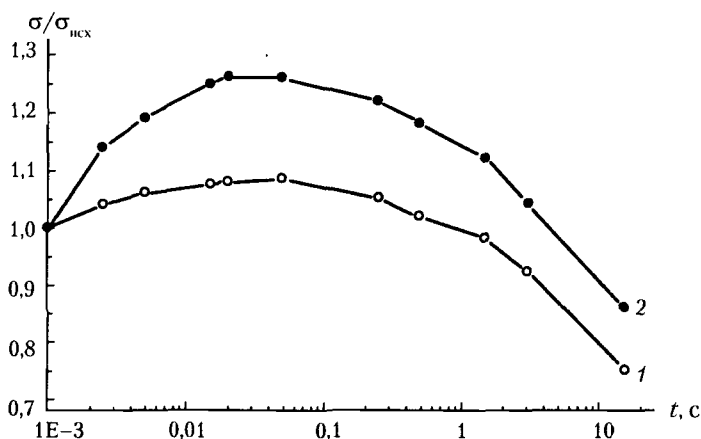


Рис. 5.25. Влияние продолжительности контакта t волокон бора с расплавами Al (1) и Al-Bi (2) на относительную прочность волокон с покрытиями $\sigma/\sigma_{исх}$

Кинетика взаимодействия при металлизации и свойства волокон с покрытиями заметно зависят от состава расплава. Так, введение в алюминий (99,99%) поверхностно-активного висмута (6,4 %масс.), снижающего поверхностное натяжение расплава, улучшает смачивание и отражается на скоростях растворения волокна в расплаве и образования боридных фаз, а также на уровне прочности металлизированных волокон (рис. 5.25).

На рис. 5.26 представлены значения адгезионной прочности соединений, изготовленных с исходными и алитированными волокнами бора. Видно, что вне зависимости от размера соединения, адгезия полимера к волокнам с покрытиями из алюминия или сплава алюминия с висмутом выше, чем к исходному борному волокну (см. также табл. 5.17).

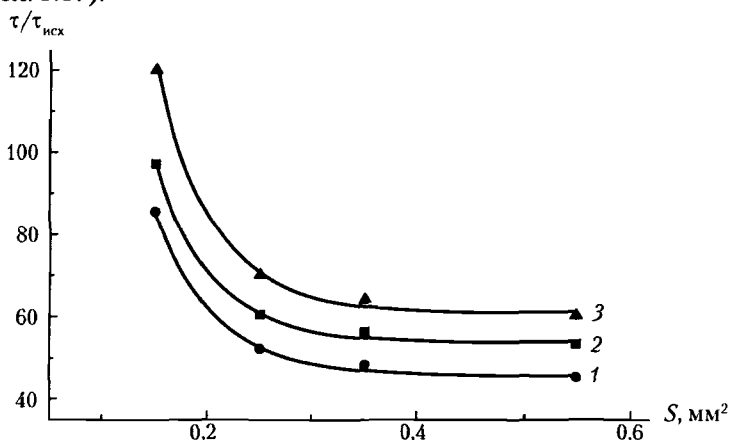


Рис. 5.26. Адгезионная прочность соединений полимер-волокно: 1 — борные волокна без покрытия; 2 — покрытие Al; 3 — покрытие Al-Bi

После разрушения адгезионного соединения на поверхности борного волокна нет следов полимерной матрицы. При испытании волокон бора с алюминиевым покрытием не наблюдается отрыва покрытия от волокна, но на поверхности покрытия остаются следы полимера, а на краях чашечек — частицы металлического покрытия. Таким образом, разрушение соединений борное волокно–полимерная матрица происходит по границе раздела; соединения алитированное борное волокно–полимерная матрица разрушаются смешанным путем вблизи границы металлического покрытия–полимер.

Таблица 5.17. Некоторые характеристики волокон бора и прочность границы раздела в их соединениях с эпоксидиановым связующим ЭДТ-10

Волокно	Диаметр, мкм	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Размер зерна, ячейки, мкм	Глубина межзеренных канавок, мкм	Адгезионная прочность, МПа, $S = 0,15 \text{ мм}^2$
Борное волокно без покрытия	140	2600	0,08	5	0,25–0,75	83
B/Al	142	2600	0,2	15	0,65–0,80	94
B/Al-Bi	141	2600	0,09	70	0,75–0,95	120

Результаты испытаний и фрактографического анализа свидетельствуют о том, что прочность границы раздела между волокном и металлическим покрытием не ниже прочности самого покрытия. Улучшение адгезии в системе волокно с покрытием–полимер по сравнению с системой волокно–полимер (рис. 5.26) может быть связано с возрастанием роли механического сцепления полимера с покрытием вследствие шероховатости поверхности покрытия (табл. 5.17). Шероховатость поверхности возрастает в ряду борное волокно–покрытие из алюминия–покрытие из сплава алюминий–висмут (табл. 5.17), что коррелирует с ростом значений адгезионной прочности.

5.4.3. Оценка критической длины волокна из данных адгезионных измерений

При определении адгезионной прочности связующих в соединениях с волокнами больших диаметров и, в частности, с борными появляется возможность довольно надежного определения критической длины $l_{кр}$ и оценки того, насколько полно данное связующее позволяет использовать прочность волокон. Для примера на рис. 5.27 показано, как изменяется сила, необходимая для выдергивания стальных волокон из слоя запolyмеризованного связующего $F_{алг}$ с изменением длины соединений. Здесь наглядно видно, что во многих случаях связующее не обеспечивает полной реализации прочности волокна: кривая $F_{алг} - l$ выходит на плато, не достигая значения силы, при которой разрушается волокно — $F_{вол}$. Значения l , начиная с которых $F_{алг}$ от l не зависит, равны, как известно (см. [3]), половине критической длины. (Заметим, что в опытах с тонкими волокнами плато на кривой $F_{алг} - l$, как правило, наблюдать не удается из-за большой дисперсии прочности волокон).

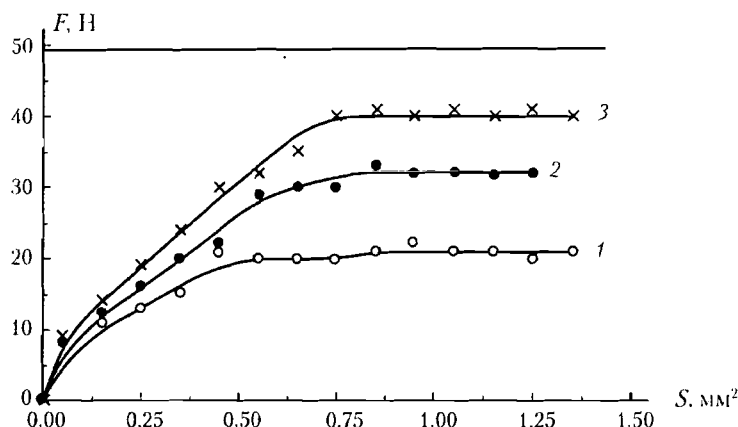


Рис. 5.27. Зависимость разрушающей нагрузки от площади соединения для системы стальная проволока диаметром 150 мкм–связующее ЭДТ-10, отвержденное по различным режимам (прямой линией отмечена сила, разрушающая проволоку при длине образцов 15 мм): 1 – 20 °C – 140 сут; 2 – 60 °C – 128 ч; 3 – 160 °C – 8 ч

Согласно статистической модели разрушения однонаправленных композитов (стеклопластиков), предложенной Розеном [5], прочность однонаправленного пластика совпадает с прочностью пучка волокон, длина которого соответствует критической (неэффективной) длине. Значение половины критической длины $l_{кр}/2$ можно определить, найдя длину соединения волокна со связующим, при которой равновероятно его адгезионное и когезионное (по волокну) разрушение, то есть вычисляя точку пересечения кривых $F_{адг} - l$ и $F_{вокл} - l$ ($F_{адг}$ и $F_{вокл}$ – силы, необходимые для адгезионного разрушения соединения связующего с волокном и разрушения самого волокна; l – длина образца (волокна или соединения)).

Для соединений борных волокон с эпоксидными матрицами достаточно типична ситуация, когда кривая $F_{адг} - l$ пересекает кривую $F_{вокл} - l$, то есть для этих систем при определении $l_{кр}$ не приходится экстраполировать значения силы $F_{адг}$, и соответственно увеличивается надежность определяемого значения критической длины.

Такой случай представлен на рис. 5.28. Здесь матрица обеспечивает полную реализацию прочности волокон. Длина l , при которой $F_{адг} = F_{вокл}$, равна $l = l_{кр}/2 = 1,15$ мм, а отношение $l_{кр}/d = 3$. Значение $l_{кр} \approx 2,3$ мм для рассматриваемой системы вполне правдоподобно.

Таким образом, определение критической длины по данным об адгезионной прочности волокон оказывается одним из наиболее надежных.

5.4.4. Связь прочности боропластиков с прочностью границы раздела

Как уже говорилось, наиболее четко связь свойств композита с прочностью сцепления его компонентов можно проследить при модифицировании поверхности волокнистого наполнителя. Выше было показано, что травление волокон бора в азотной кислоте увеличивает активность их поверхности и ведет к росту адгезионной прочности.

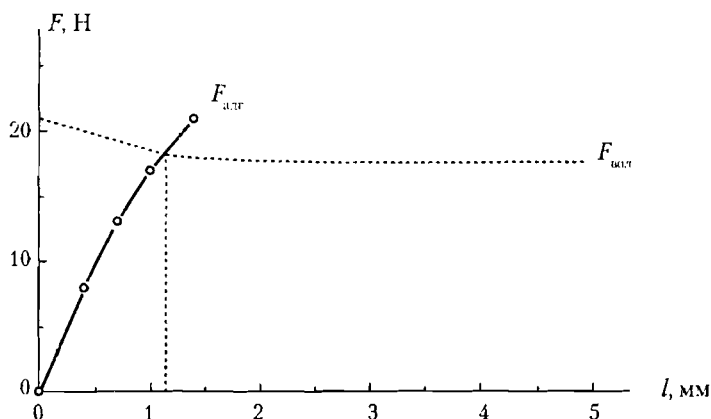


Рис. 5.28. Определение критической длины для системы борное волокно диаметром 100 мкм — эпоксидиановое связующее

Оказалось, что однонаправленные композиты, изготовленные на таких обработанных волокнах и эпоксиполиизоцианатном связующем, обладают лучшими механическими свойствами, причем степень повышения прочности зависит от условий обработки волокон (см. кривую 2 на рис. 5.23). Зависимость прочность композита — время травления, как и аналогичная зависимость адгезионной прочности, описывается кривой с максимумом. Максимум наблюдается при тех же 7 с обработки.

На рис. 5.29, где изменение прочности боропластика представлено в функции изменения адгезионной прочности, особенно четко видно, что прочность композита

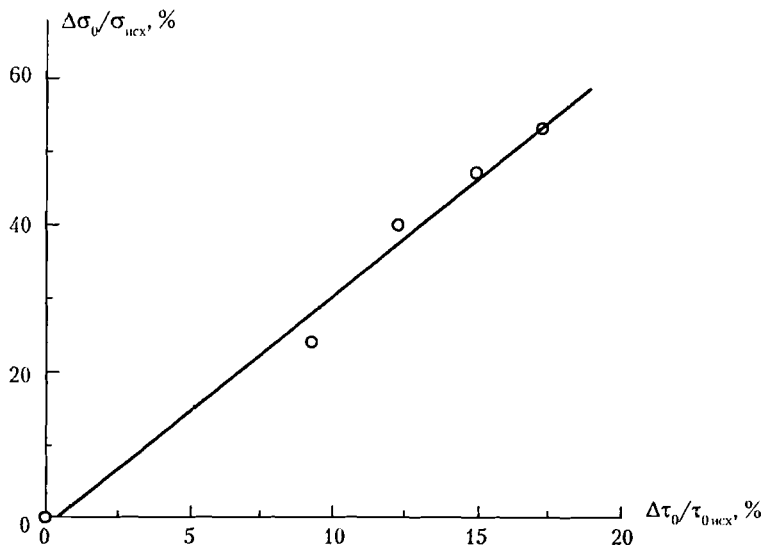


Рис. 5.29. Зависимость изменения прочности эпоксидного боропластика при изгибе от изменения прочности сцепления компонентов (по данным рис. 5.23). (Значения определены методом короткой балки при трехточечной схеме нагружения.)

с увеличением прочности сцепления растет линейно. Обращает на себя внимание тот факт, что небольшое изменение прочности на границе раздела ведет к гораздо более существенному изменению прочности боропластика. Таким образом, прочность боропластиков, как и стекло- и углепластиков, меняется симбатно изменению прочности границы раздела. Достичь «идеальной адгезии», при которой прочность боропластика от прочности сцепления не зависит, пока не удастся.

5.5. Композиты с органоволоконным наполнителем

Органопластики на основе высокопрочных и высокомодульных волокнистых наполнителей, в частности на основе арамидных, полибензотиазольных и полибензимидазольных волокон, широко используются для создания материалов с высокими вязкостью разрушения и постударными характеристиками.

В данном разделе рассматривается взаимодействие органических волокон с терморезактивными матрицами и связь прочности органопластиков с прочностью сцепления компонентов на границе раздела.

5.1.2. Влияние природы и состава матрицы

При получении композитов на основе высокопрочных и высокомодульных арамидных волокон (СВМ, ВМН-88, армос) и полибензотиазольных волокон ПБТ, наряду с различными эпоксидными связующими (эпоксидиановое, эпоксихлорсодержащие), используются и связующие с повышенной теплостойкостью (фенолформальдегидное, бисмалеимидное и олигоэфирметакрилатное «роливсан», которое представляет собой в неотвержденном состоянии мономерно-олигомерную смесь ненасыщенных эфиров и олигоэфиров метакриловой кислоты).

Данные об адгезионной прочности ряда представителей этих классов связующих при комнатной температуре приведены на рис. 5.30–5.33 и в табл. 5.18 и 5.19. При

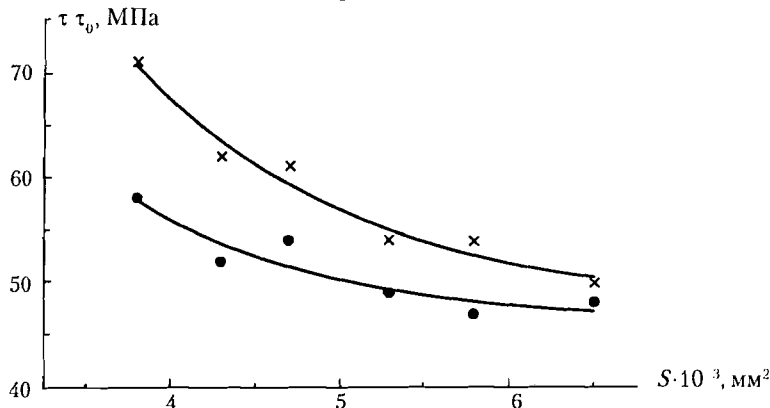


Рис. 5.30. Зависимость измеряемой в опытах $\bar{\tau}$ (•) и истинной τ_0 (x) адгезионной прочности от площади соединения S для системы: волокно армос — эпоксихлорсодержащее связующее; $n_t = 290$, $n_a = 105$

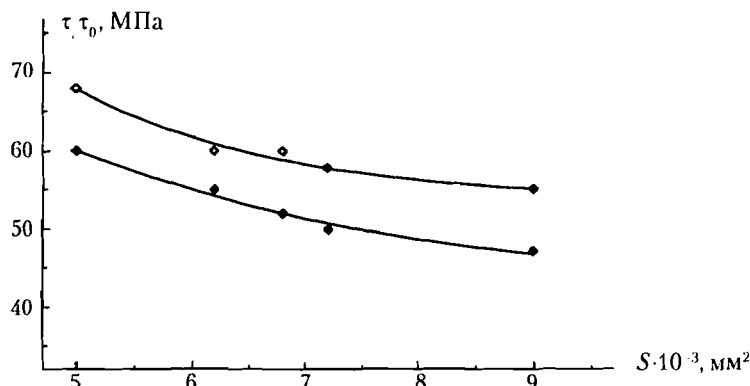


Рис. 5.31. Зависимости измеряемой в опыте $\bar{\tau}$ (•) и «истинной» τ_0 (○) адгезионной прочности от площади соединения S для системы волокно ПБТ — связующее ЭДТ-10

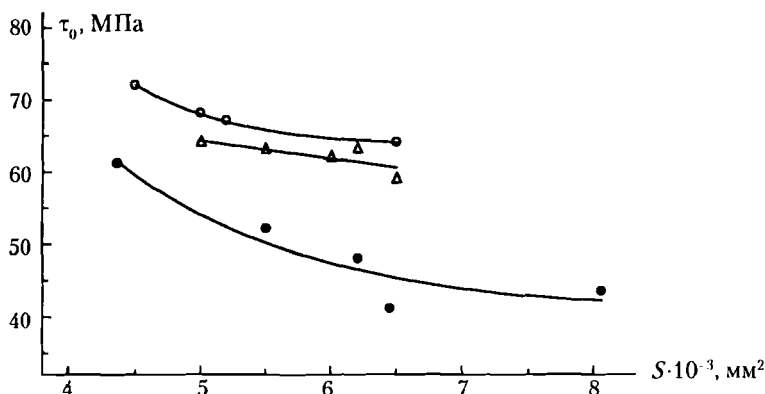


Рис. 5.32. Зависимость величины τ_0 от площади соединения S при адгезии полимерных матриц к полибензотиазольным волокнам. Матрицы: эпоксидиановая ЭДТ-10 (•), эпоксихлорсодержащая (Δ) и бисмалеинимидная (○)

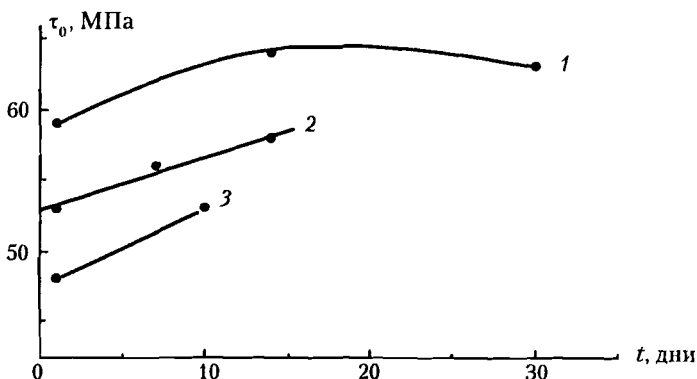


Рис. 5.33. Влияние времени, прошедшего с момента нанесения связующих на волокно СВМ до начала термообработки соединения, на их адгезионную прочность; связующие: 1 — эпоксифенольное; 2 — фенолформальдегидное; 3 — модифицированное эпоксихлорсодержащее

адгезии к арамидным волокнам максимальную прочность обнаруживают соединения с модифицированными эпоксидными связующими, при адгезии к ПБТ — с высокотемпературным бисмалеимидным связующим.

Таблица 5.18. Влияние природы компонентов на прочность сцепления в соединениях органическое волокно–полимерная матрица

Полимерная матрица	Область стеклования матрицы, °C	Режим отверждения соединений*		Адгезионная прочность τ_0^{**} , МПа			
		T, °C	t, ч	СВМ	Армос	ВМН-88	ПБТ
Эпоксидиановая	70–110	160	8	64	50	54	57
Эпоксихлорсодержащая	180–255	80	0,66	52	53	46	58
		120	1				
		175	3				
		190	2				
Эпоксифенольная	120–160	150	4	61	49	—	—
Бисмалеимидная	240–350	150	0,5	—	39	—	71
		180	1				
		200	1				
		250	4				

* Продолжительность контакта связующего с волокном до начала термообработки — 1 сут.

** Площадь адгезионных соединений $S = 5 \cdot 10^{-3}$ мм².

Таблица 5.19. Влияние времени, прошедшего с момента нанесения связующего на волокно до начала отверждения соединений армос–роливсан, на их адгезионную прочность

t, сут	n_t	n_0	n_0/n_t , %	$S_{cp} \cdot 10^3$, мм ²	τ_0 , МПа
1	49	27	35,5	4,1	35
3	38	13	25,5	4,1	41
4	38	28	42,5	4,0	44
10	43	10	19	4,0	43

Режим отверждения: 120 °C — 0,5 ч, 140 °C — 1,5 ч, 180 °C — 2 ч, 200 °C — 1 ч, 250 °C — 3 ч.

В соединениях волокон армос с высокотемпературными матрицами — олигоэфирметакрилатной и бисмалеимидной — прочность межфазной границы оказалась минимальной (см. табл. 5.18 и 5.19). По всей вероятности, это связано не только с природой физико-химических взаимодействий на границе раздела, но и с высоким уровнем температурных остаточных напряжений, возникающих на границе раздела при охлаждении образцов от температуры формирования до комнатной (до температуры испытания) — см. раздел 5.1.3.

Действительно, окончательное формирование этих соединений происходит при 250 °C (см. табл. 5.18 и 5.19); нижняя граница области стеклования матриц — 230–240 °C. Соответственно, интервал температур, в котором происходит рост температурных остаточных напряжений, составляет 210–220 °C, что на 50–80 ° больше, чем у других исследованных систем.

Оказалось, что при нагружении соединений наряду с образцами, разрушающимися адгезионно (по границе раздела), встречаются образцы, разрушающиеся когезионно (по волокну). Именно поэтому, как об этом говорилось выше, в качестве характеристик системы использованы и измеряемые $\bar{\tau}$, и «истинные» значения адгезионной прочности τ_0 .

Как ясно из рис. 5.30–5.31, где приведены типичные кривые $\bar{\tau}-S$ и τ_0-S , значения поправки $\Delta\tau$ для изученных систем составляют 14–20%. Таким образом, если, как это часто делается, при проведении испытаний усреднять только значения прочности соединений, разрушившихся адгезионно, и отбрасывать результаты, полученные для соединений, разрушившихся когезионно, то значение адгезионной прочности τ , которой характеризуется исследуемая система, окажется на 14–20% ниже той величины τ_0 , которую следует использовать для характеристики сцепления в этой системе.

5.5.2. Особенности разрушения соединений жесткоцепное органическое волокно–связующее

При исследовании адгезии полимерных связующих к арамидным волокнам кроме адгезионного разрушения по границе раздела и когезионного — по волокну, о которых говорилось выше, наблюдаются и более сложные случаи. Например, в системах, в которых связующее проникает в приповерхностные слои волокна, встречаются образцы, у которых вокруг отверстия в смоле видны «усы» — отдельные фибриллы, отщепившиеся от волокна (рис. 5.34). Строго говоря, в этом случае разрушение происходит и в приповерхностном слое волокна и имеет смешанный характер. Но так как площадь границы раздела мало меняется при отщеплении единичных фибрилл, разрушение подобных систем также можно отнести к адгезионному.

Характер разрушения соединений, как и значения их адгезионной прочности, зависит от химической природы компонентов адгезионного соединения. Никаких фибрилл вокруг отверстия, оставшегося после выдергивания волокна, не наблюдается только при испытании соединений, образованных волокнами армос со связующим роливсан в случае, когда время проникновения связующего в волокно ограничивается одними сутками (см. рис. 5.34). При этом разрушение имеет такой же характер, как и в соединениях полимеров с неполимерными (стеклянными, базальтовыми, углеродными и т. п.) волокнами. Доля образцов, разрушившихся с образованием фибрилл (из общего числа образцов n , принимаемых разрушившимися адгезионно), увеличивается при переходе к другим матрицам в ряду бисмалеимидная < эпокси-новолачная < эпоксилхлорсодержащая < фенолформальдегидная ($0,18 < 0,65 < 0,75 < 0,90$).

В отличие от соединений с волокнами армос все соединения с волокнами СВМ разрушаются в приповерхностном слое волокна.

Влияние времени хранения соединений до отверждения на значение адгезионной прочности. При прочих равных условиях проникновение связующего в поверхностные слои волокна может способствовать увеличению прочности границы раздела. Такое увеличение наблюдалось для целого ряда систем (табл. 5.19). Для них было проверено, как влияет на величину адгезионной прочности и характер раз-

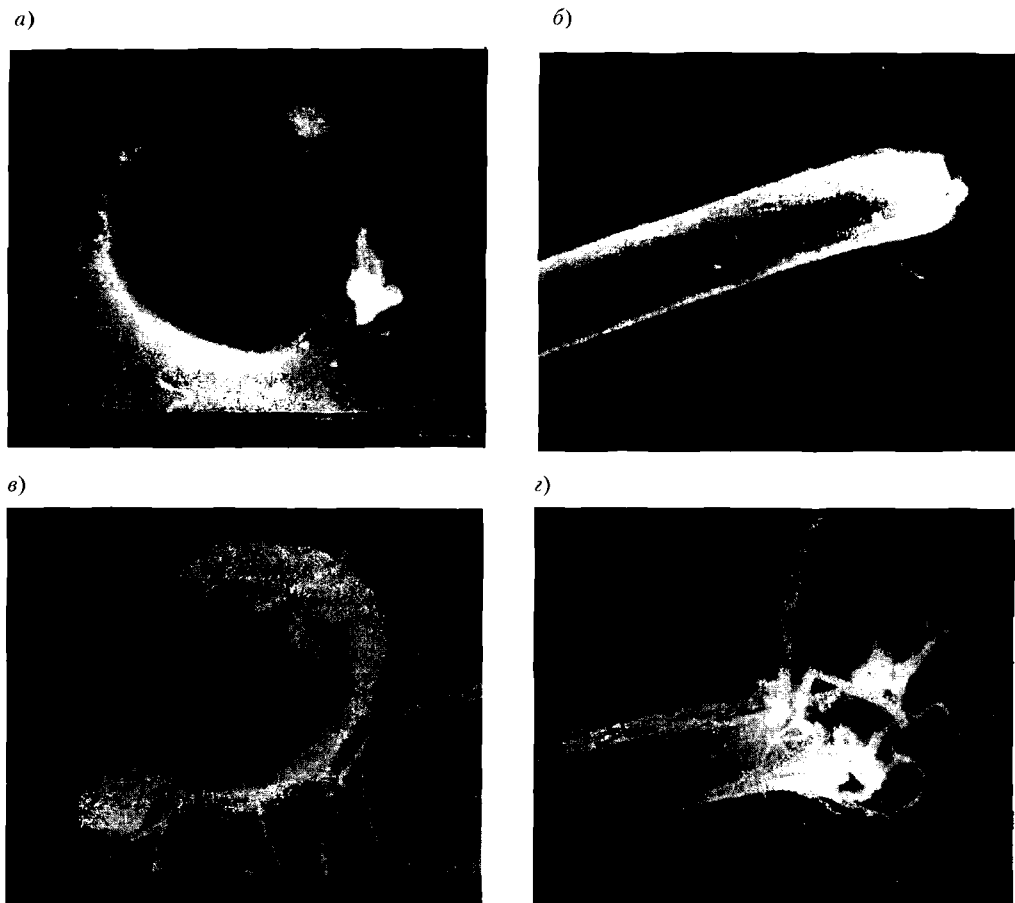


Рис. 5.34. Исследование характера разрушения адгезионных соединений в сканирующем электронном микроскопе: а-г — соединения с полибензотиазольными волокнами ПБТ, а — адгезионное разрушение, эпоксихлорсодержащее связующее; б — конец волокна, выдернутого из склейки при адгезионном разрушении, бисмалеинимидное связующее; в — «усы» волокна при условно адгезионном разрушении, бисмалеинимидное связующее; г — «метелка» волокна, выдернутого из склейки

рушения время, прошедшее от момента нанесения адгезива на волокна до начала термообработки. После склеивания образцов их оставляли на несколько суток при комнатной температуре, а затем отверждали и испытывали обычным способом. Видно, что увеличение времени хранения действительно ведет к росту адгезионной прочности. При этом увеличение значений τ_0 сопровождается увеличением доли образцов со смешанным характером разрушения. Например, для системы армос-олигоэфирметакрилатное связующее в партиях, хранившихся перед отверждением 1 сут, образцы со смешанным характером разрушения отсутствуют, а в партиях, хранившихся перед отверждением 4 сут и более, их доля возросла до 35% (от количества адгезионно разрушившихся соединений).

Таким образом, при адгезии любого связующего к любому из волокон сохраняется общая закономерность: с уменьшением прочности сцепления увеличивается доля образцов с чисто адгезионным характером разрушения (когда сдвиг волокна относительно слоя полимера не сопровождается отщеплением от волокна фибрилл).

Увеличение длительности соприкосновения связующего с волокном при комнатной температуре не всегда ведет к упрочнению границы раздела. Так, для эпоксисхлорсодержащей матрицы значения τ_0 в соединениях, выдержанных перед отверждением 1 и 10 сут, практически одинаковы.

Проникновением связующего в волокно можно объяснить зависимость значений адгезионной прочности от кинетики процесса отверждения. Как следует из табл. 5.18, при ступенчатом режиме отверждения соединений эпоксисхлорсодержащего связующего с волокнами армос значение τ_0 достаточно высоко. Если же уменьшить время контакта смолы с волокном при повышенных температурах и проводить отверждение системы в течение 2 ч при 190 °С, то значение τ_0 уменьшается с 53 до 47 МПа. При этом количество образцов со смешанным характером разрушения также уменьшается.

5.5.3. Связь прочности органопластиков с прочностью границы раздела

На рис. 5.35 приведены корреляционные зависимости между прочностью композитов и прочностью сцепления образующих их компонентов при различных видах нагружения. Видно, что при сдвиге и сжатии прочность композитов со значениями τ_0 не коррелирует, при растяжении и изгибе прочность пластика при увеличении τ_0 либо не меняется (у композитов на основе волокон СВМ), либо увеличивается линейно (у композитов на основе волокон армос). При этом увеличение весьма значительно.

Постоянство значений $\tau_{\text{сдв}}$ и $\sigma_{\text{сж}}$ можно рассматривать как результат особого строения моноволокон: известно, что образующие арамидные волокна фибриллы сравнительно слабо связаны между собой в поперечном направлении. Соответственно и прочность волокон при растяжении в поперечном направлении на два порядка меньше, чем вдоль оси волокна. Вследствие такой структуры волокон «слабым звеном» однонаправленных композитов при сдвиге вдоль волокон и при сжатии оказывается само волокно. Естественно поэтому, что композиты на основе матриц различной химической природы разрушаются при одинаковом напряжении.

О том, что «слабым звеном» при разрушении исследуемых органопластиков служит само волокно, а не граница раздела и не связующее, говорят и данные рис. 5.36. Здесь показано, как меняется с изменением размера образцов прочность при межслоевом сдвиге у органопластиков, полученных на волокнах СВМ и различных связующих. Видно, что точки для всех материалов ложатся на единую кривую. Таким образом, межслоевой сдвиг высокопрочных органопластиков от природы матрицы не зависит. Он определяется свойствами волокон.

Из данных рис. 5.35 следует, что характер изменения прочности органопластиков на основе волокон армос при растяжении и изгибе отличается от такового при сдвиге и сжатии: с увеличением прочности сцепления прочность материалов увеличивается.

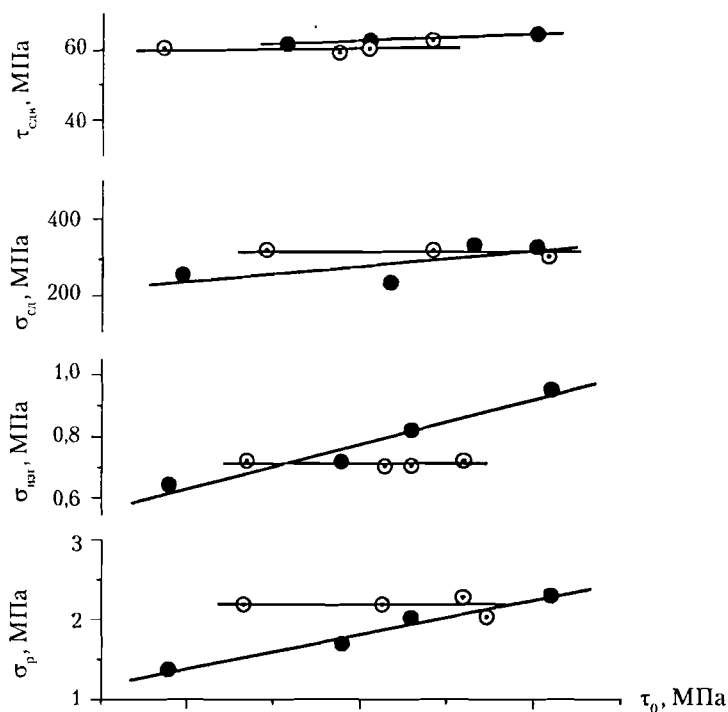


Рис. 5.35. Связь прочности однонаправленных органопластиков при разных видах напряженного состояния и прочности сцепления компонентов при растяжении, изгибе, сжатии, сдвиге ($L/h = 5$). • — органопластики на основе волокон Армос; о — на основе волокон СВМ

Возможная связь прочности композитов σ_k с адгезионной прочностью τ_0 представлена схемой на рис. 5.4. Выше мы видели, что у стекло-, угле- и боропластиков на корреляционных кривых прочность пластика-адгезионная прочность ($\sigma_k - \tau_0$) участок II не наблюдается, то есть для них не удается достичь тех значений τ_0 , при которых кривая $\sigma_k - \tau_0$ выходит на плато и прочность композита перестает зависеть от прочности сцепления компонентов. Для этих материалов слабое звено, лимитирующее их разрушение, — граница раздела (или приповерхностные слои матрицы). Поэтому работа по улучшению свойств этих материалов должна быть непосредственно связана с созданием более прочной границы раздела.

Для органопластиков на основе высокопрочных высокомодульных арамидных волокон ситуация совсем другая. Прочность композитов на основе волокон СВМ и различных модифицированных эпоксидных матриц при любом виде нагружения от прочности границы раздела не зависит, то есть описывается участком II кривой $\sigma_k - \tau_0$. Для них любая обработка поверхности, которая будет направлена лишь на усиление взаимодействия волокон и связующих, к улучшению свойств материала привести не может. Повышение физико-механических характеристик органопла-

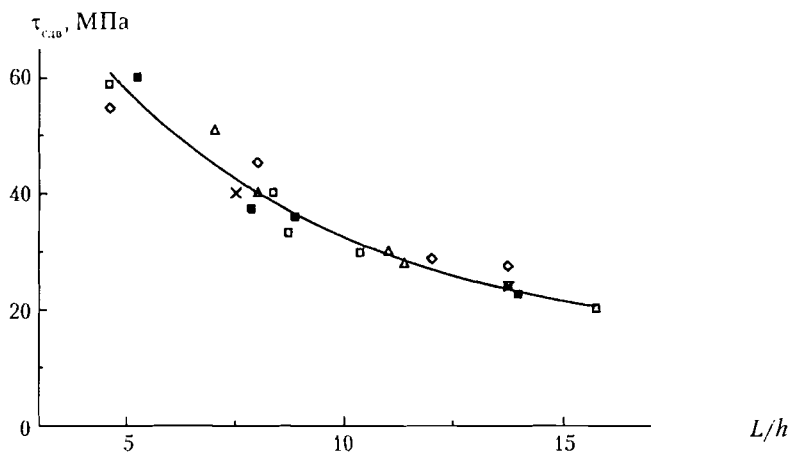


Рис. 5.36. Зависимость прочности органопластиков при межслойном сдвиге от размеров образцов: ■ — ЭДТ-10; ◆ — ЭХД; ◻ — УП-637; Δ — ЭДФ; x — ДГЭР

стиков можно ожидать лишь при таком модифицировании поверхности, которая одновременно улучшает свойства волокон.

Данные на рис. 5.35 показывают, что характер кривых $\sigma_k - \tau_0$ для высокопрочных органоволоконитов может зависеть от вида напряженного состояния. Для композитов на основе волокон армос при растяжении и изгибе прочности попадают на участок I кривой $\sigma_k - \tau_0$, при сжатии и сдвиге — на участок II. Видимо, на корреляционной диаграмме $\sigma_k - \tau_0$ эти композиты находятся в области перехода между режимами (участками) I и II. Такая зависимость характера кривых $\sigma_k - \tau_0$ от вида нагружения представляет интерес для механики разрушения композитов.

Нужно еще раз подчеркнуть, что постулируемая во многих теоретических работах идеальная связь матрицы и волокна (см. рис. 5.4, участок II) для большинства композитов вообще не достигается. В рассмотренных нами случаях она справедлива лишь для некоторых высокопрочных органопластиков.

5.6. Влияние модифицирования матричных полимеров на адгезионную прочность

Модифицирование полимеров позволяет значительно расширить диапазон их физико-механических характеристик. При использовании модифицирования полимеров для разработки новых композиций, как правило, исследуют зависимость целого ряда поверхностных и объемных свойств от концентрации вводимого в исходный полимер модификатора (минорного компонента). Сравнение полученных концентрационных зависимостей позволяет не только установить оптимальный состав композиции, но и дает возможность обсуждения механизмов, ответственных за наблюдаемое изменение свойств.

В этом разделе рассматривается адгезионная прочность в системах волокно-модифицированный полимер. При этом преимущественное внимание обращено на системы, в которых зависимость адгезионной прочности от количества введенного

в полимер модификатора проходит через максимум. Примеры таких зависимостей приведены на рис. 5.37–5.39. Как видно из этих рисунков, немонотонное изменение адгезионной прочности — явление довольно общее. Оно наблюдается при использовании в качестве адгезивов самых различных полимеров: эпоксидов (ЭД-20 и ЭД-16) — рис. 5.37, 5.38, полиизоциануратов и полициануратов, линейных полимеров (рис. 5.39) и т. д. При этом модифицирующими добавками могут быть и мономеры, и олигомеры, и каучуки, и жидкокристаллические полимеры и термостойкие термопласты (см. раздел 3.3).

На рис. 5.40 показаны кривые τ – S для компонентов системы, концентрационные зависимости адгезионной прочности которой приведены на рис. 5.39. Видно,

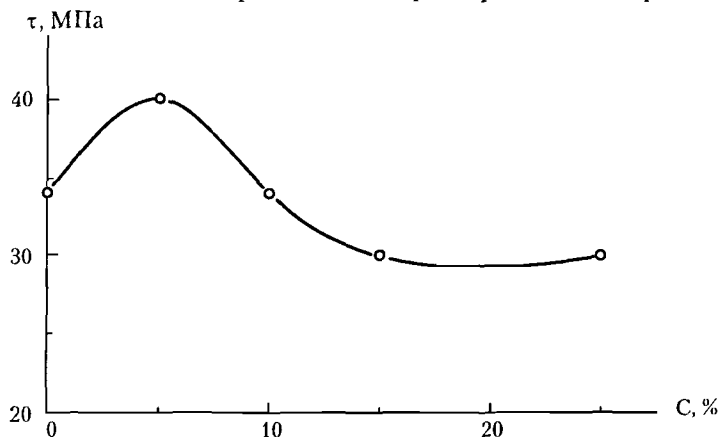


Рис. 5.37. Адгезионная прочность в соединениях эпоксидного олигомера ЭД-16, модифицированного полисульфидом, с бесщелочным стеклянным волокном диаметром 10–13 мкм, $S = 10 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$, $l/d \approx 15$; отвердитель — ТЭАТ (20 масс. ч. на 100 масс. ч. смеси), C — количество полисульфида (масс. ч. на 100 масс. ч. смолы)

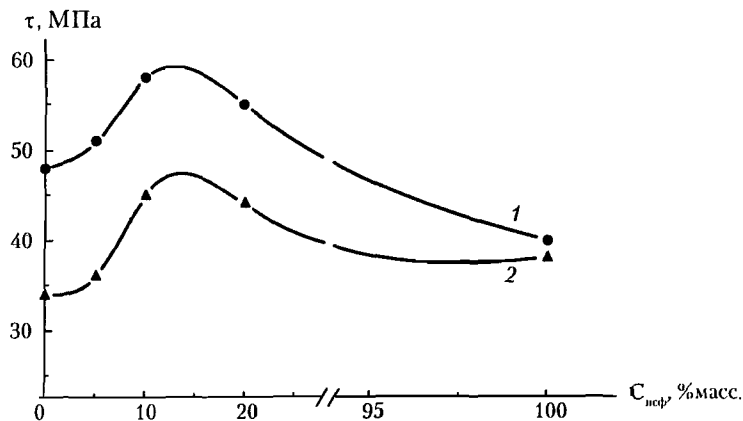


Рис. 5.38. Концентрационные зависимости адгезионной прочности τ при адгезии смесей ЭД-20+ТЭАТ+ПСФ к стальной проволоке диаметром 150 мкм. Режим формирования: $180^\circ\text{C} - 6 \text{ ч.}$ Площади соединений: 1 — $S = 0,55 \text{ мм}^2$, 2 — $S = 0,95 \text{ мм}^2$

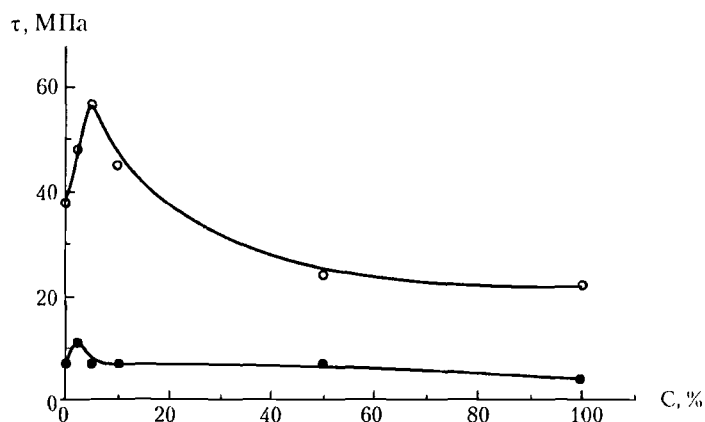


Рис. 5.39. Зависимость адгезионной прочности τ соединений полисульфон + ЖК-полиэфир — волокно от состава смеси. Подложки: о — стальная проволока диаметром 150 мкм; • — бесщелочные стеклянные волокна диаметром 150–300 мкм; $S = 0,75 \text{ мм}^2$. Режим формирования соединений: 300°C — 30 мин

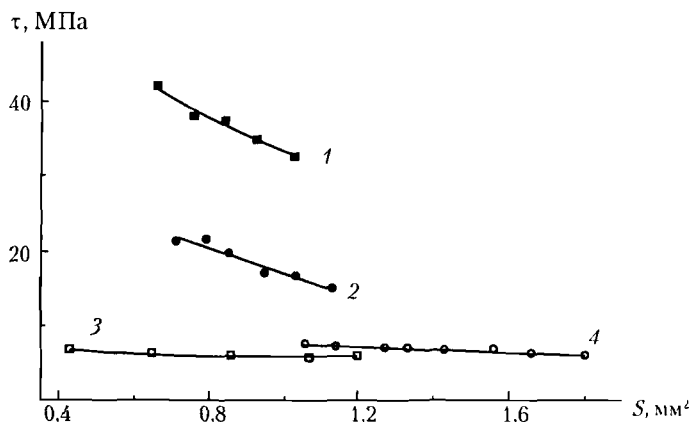


Рис. 5.40. Зависимость адгезионной прочности τ в системе полисульфон—волокно (1, 3) и ЖК-полиэфир—волокно (2, 4) от площади S адгезионного соединения. 1, 2 — стальные волокна диаметром 150 мкм; 3, 4 — бесщелочные стеклянные волокна диаметром 150–300 мкм. Режим формирования: 300°C — 30 мин

что значения τ в соединениях модификатор—волокно у всех систем не выше, чем в соединениях модифицируемый полимер—волокно. Кривые на рис. 5.40 типичны: как правило, адгезионная способность модифицирующих добавок (если она вообще может быть определена) ниже, чем у основного (модифицируемого) компонента.

Естественно возникает вопрос: почему добавление в адгезив компонента с меньшей адгезионной способностью не понижает, а повышает (в некотором интервале концентраций) межфазную прочность?

Для ответа на него нужно понять, во-первых, от каких физико-механических характеристик адгезива и подложки зависит измеряемое в экспериментах значение

адгезионной прочности τ и, во-вторых, как сказывается на этих характеристиках добавление в адгезив второго компонента.

Если на зависимости какой-либо величины от исследуемого фактора наблюдается экстремум, то должны существовать, по крайней мере, два механизма, действие одного из которых приводит к росту этой величины при изменении изучаемого фактора, действие другого — к уменьшению этой величины. Модифицирование, изменяя состав и структуру исходного полимера, может, вообще говоря, изменить весь комплекс его свойств в жидком и твердом состоянии. Все эти изменения могут влиять на прочность границы раздела в системах полимер–волокно, так как измеряемое значение адгезионной прочности в сформированном соединении зависит и от свойств наносимого на подложку жидкого адгезива, и от того, как происходит процесс отверждения, и от свойств адгезива в твердом (отвержденном) состоянии.

Именно поэтому ответ на вопрос о причинах появления максимума на концентрационной кривой адгезионной прочности требует комплексного исследования свойств полимеров не только поверхностных, но и объемных.

Для жидкого адгезива важно знать его смачивающую способность, так как хорошее смачивание — необходимое условие хорошей адгезии; оно обеспечивает установление максимально возможного количества связей через границу раздела (какова бы ни была их природа). При этом желательно знать не только равновесные значения краевых углов смачивания, но и кинетику их установления. Соответственно нужно знать поверхностное натяжение и вязкость адгезивов, так как они в значительной степени определяют кинетику смачивания.

Структура полимерного адгезива в блоке и в прилегающих к границе раздела слоях формируется в процессе отверждения. От того, как именно организованы приповерхностные слои, зависят процессы зарождения и распространения трещин на межфазной границе, то есть механизм разрушения адгезионного соединения. При этом одним из основных становится вопрос о том, какой структурой — однофазной или гетерофазной — обладает адгезив после отверждения.

Измеряемое значение адгезионной прочности τ , вообще говоря, зависит еще и от величины действующих на границе раздела волокно–полимер остаточных напряжений. Для их оценки нужно знать модули упругости, коэффициенты линейного расширения и температуры стеклования волокна и адгезива. Более подробно роль остаточных напряжений рассмотрена ниже.

Адгезия эпоксидного олигомера, модифицированного активным разбавителем. На рис. 5.41 показано, как меняется адгезионная прочность при введении в эпоксидиановый олигомер ЭД-20 активного разбавителя ДЭГ-1. Видно, что адгезионная прочность исследуемых систем уменьшается с увеличением площади соединений. Такое поведение, как уже отмечалось, связано с неравномерным распределением напряжений на границе раздела. По мере увеличения количества введенного в систему активного разбавителя (при $C < 50\%$) значения τ растут, а зависимость τ от S становится менее выраженной.

Характер кривых τ – C (рис. 5.42) меняется при варьировании размеров исследуемых соединений. Если площадь соединений мала ($S = 0,15$ – $0,35$ мм²; $l/d = 2$ – 5), значения τ мало меняются до $C \cong 30$ %масс.; при достаточно больших площадях ($S \geq 0,55$ мм²; $l/d \geq 7$) та же зависимость τ – C описывается кривой с максимумом.

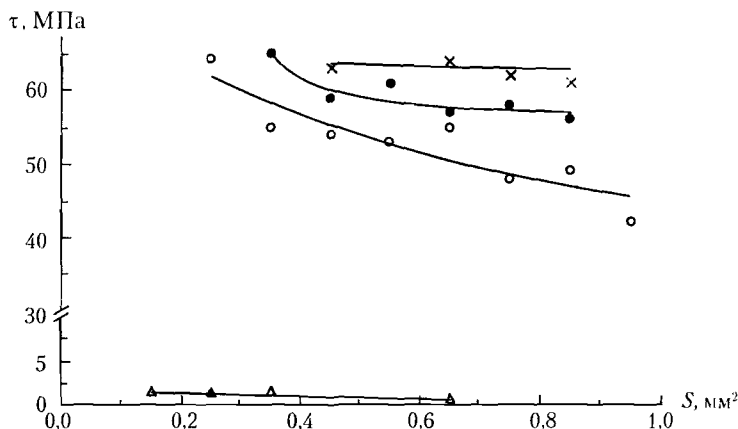


Рис. 5.41. Зависимости прочности сцепления τ от площади S адгезионного соединения для систем модифицированное эпоксидное связующее ЭД-20–стальная проволока диаметром 150 мкм. Содержание модификатора ДЭГ-1 (относительно массы ЭД-20), %масс.: о – 0; • – 30, х – 50, Δ – чистый ДЭГ-1. Отвердитель ТЭАТ (10% относительно суммарной массы ЭД-20 и ДЭГ-1). Режим отверждения: 160 °С – 8 ч

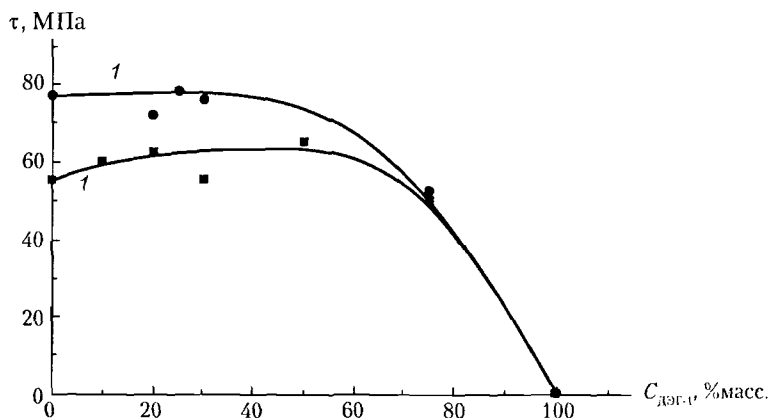


Рис. 5.42. Зависимости адгезионной прочности τ соединений модифицированное эпоксидное связующее ЭД-20–стальная проволока диаметром 150 мкм от содержания активного разбавителя ДЭГ-1 в матрице. (Получено из кривых τ – S (см. рис. 5.41) сечением их при $S = \text{const.}$) Площадь соединений: 1 – $S = 0,15 \text{ мм}^2$, $l/d \approx 2$; 2 – $S = 0,55 \text{ мм}^2$, $l/d \approx 8$

Максимум соответствует $C \approx 50$ %масс. Рост адгезионной прочности составляет при этом 25% (относительно значений τ немодифицированной смолы ЭД-20). Можно отметить, что при введении исследуемого активного разбавителя ДЭГ-1 в другую эпоксидиановую смолу ЭД-16, отвержденную при комнатной температуре полиэтиленполиамином, зависимость τ – C также описывается кривой с максимумом, причем максимум также наблюдается при больших (~40 %масс.) количествах разбавителя [1].

Введение в эпоксидиановую смолу ЭД-20 алифатической смолы ДЭГ-1 весьма эффективно понижает вязкость. Это хорошо видно на рис. 5.43: при добавлении 40% ДЭГ-1 вязкость уменьшается почти на 2 порядка. Можно отметить такое же сильное влияние ДЭГ-1 и на вязкость другой диановой эпоксидной смолы — см. тот же рис. 5.43. ДЭГ-1, понижая вязкость, увеличивает скорость растекания композиций по поверхности твердых тел (в частности — волокон).

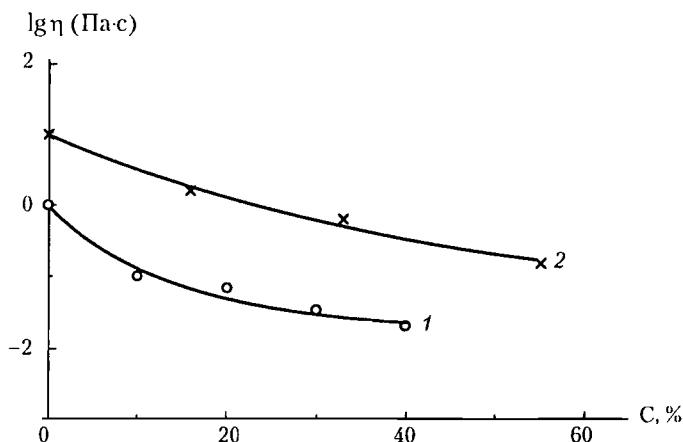


Рис. 5.43. Зависимость логарифма вязкости $\lg \eta$ композиций от количества C введенного активного разбавителя: 1 — ЭД-20+ДЭГ-1+ТЭАТ; 2 — ЭД-16+ДЭГ-1+ТЭАТ

Смачивающая способность исследуемых систем (ЭД-20+ДЭГ-1+ТЭАТ) при любом количестве активного разбавителя достаточно высока: краевые углы смачивания θ , образуемые ими на стеклянных волокнах, не превышают, соответственно 12–10°. Поэтому площадь соприкосновения смолы и волокна у всех систем можно считать максимально возможной и практически одинаковой.

Таким образом, модифицирование олигомера ЭД-20 активным разбавителем ДЭГ-1 к увеличению количества связей, устанавливающихся на границе раздела в процессе отверждения, приводить не должно. Соответственно, изменение свойств ЭД-20 в жидком состоянии не может определять рост измеряемых значений адгезионной прочности.

Системы ЭД-20 + ДЭГ-1 + ТЭАТ в процессе отверждения не расслаиваются и после отверждения остаются однофазными при любой концентрации ДЭГ-1. Об этом говорят и практически линейное понижение температуры стеклования (рис. 5.44) при введении диэтиленгликоля, и исследование процесса термодеструкции отвержденных полимеров. Поэтому нет оснований связывать рост измеряемых значений адгезионной прочности с изменением структуры и свойств приповерхностных слоев, с изменением механизмов процесса разрушения (см. раздел 5.1.3).

Таким образом, из всех факторов, определяющих изменение τ при модифицировании, основным следует считать изменение существующих на границе раздела остаточных напряжений. Действительно, как указывалось выше, величина $\tau_{ост}$ в

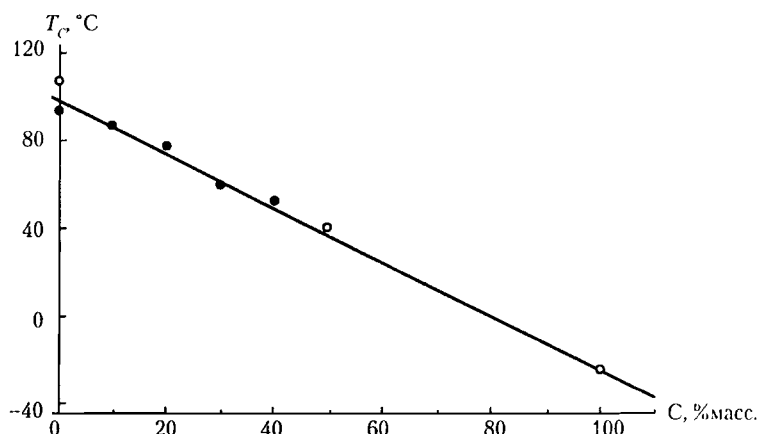


Рис. 5.44. Изменение температуры стеклования T_g при модифицировании эпоксидной смолы ЭД-20 диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля ДЭГ-1. Значения T_g определены: • — из термомеханических кривых; о — методом ДСК

первом приближении пропорциональна величине $\Delta T = T_g - T$. Используемый для модифицирования диэтиленгликоль служит для ЭД-20 пластификатором: при его введении T_g снижается (рис. 5.44). А так как в рассматриваемом случае все измерения проводились при комнатной температуре, то величина интервала $\Delta T = T_g - 20$ по мере увеличения количества введенного в смолу ДЭГ-1 уменьшалась. Соответственно, должны уменьшаться значения $\tau_{ост}$, а их распределение становится более равномерным. Именно об этом говорит вид кривых $\tau-S$ на рис. 5.41: чем выше концентрация пластификатора, тем менее выраженной становится зависимость τ от S .

О существенной роли $\tau_{ост}$ свидетельствует и характер концентрационных зависимостей на рис. 5.42. При малых S ($S \leq 0,4$ мм², $l/d \approx 2-5$), когда значения остаточных напряжений и их вклад в измеряемое значение адгезионной прочности малы, характер кривых $\tau-S$ от их присутствия практически не зависит — рис. 5.42. Никакого роста τ при добавлении ДЭГ-1 при этом не наблюдается. В соединениях больших размеров роль остаточных напряжений существенна. Соответственно, уменьшение $\tau_{ост}$ при введении диэтиленгликоля проявляется в росте адгезионной прочности соединений исследуемых композиций с волокнами (рис. 5.42).

Так как с уменьшением ΔT температурные остаточные напряжения уменьшаются, то и значения τ плавно растут с увеличением концентрации ДЭГ-1 (до достаточно больших $C \approx 50$ %масс.).

Однако уменьшение (сужение) интервала ΔT означает также приближение температуры измерения к температуре стеклования связующего, а при этом значения адгезионной прочности уменьшаются (аналогично тому, как это происходит с когезионной прочностью полимеров).

Когда содержание ДЭГ-1 в системе ЭД-20 + ДЭГ-1 + ТЭАТ достигает 50 %масс. температура стеклования приближается к комнатной. При больших концентрациях ДЭГ-1 композиции оказываются в высокоэластическом состоянии. Известно, что значения адгезионной прочности выше T_g на 1,5–2 порядка меньше, чем в засте-

клованном состоянии. Соответственно при этих концентрациях наблюдается резкое падение адгезионной прочности.

Таким образом, при модифицировании эпоксидного олигомера ЭД-20 активным разбавителем ДЭГ-1 максимум на концентрационной зависимости адгезионной прочности возникает вследствие пластификации эпоксидного связующего. Пластификация приводит, во-первых, к уменьшению действующих на границе раздела остаточных напряжений и, во-вторых, — к приближению температуры измерения к области перехода связующего из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Наложение этих двух конкурирующих процессов и ведет к появлению максимума на концентрационной зависимости адгезионной прочности.

Адгезия смесей эпоксидный олигомер-жесткоцепной термопласт. В настоящее время широко используется модифицирование эпоксидных олигомеров теплостойкими жесткоцепными термопластами. Это позволяет, в частности, избежать понижения температуры стеклования эпоксидов, к которому, как правило, приводит добавление к ним активных разбавителей и каучуков.

Концентрационные зависимости адгезионной прочности для адгезивов, состоящих из того же эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицируемого жесткоцепным термопластом — полисульфоном ПСФ, приведены на рис. 5.45. Видно, что при добавлении в эпоксидиановую смолу ЭД-20 полисульфона зависимость τ от концентрации термопласта проходит через максимум, который наблюдается при небольших (10 %масс.) количествах ПСФ. Положение максимума практически не зависит ни от природы волокна, адгезия к которому исследуется, ни от его диаметра (рис. 5.45). Более того, максимальное приращение значений адгезионной прочности относительно значений τ немодифицированной смолы во всех исследованных системах оказалось приблизительно одинаковым (рис. 5.46). Это говорит об определяющей роли матрицы.

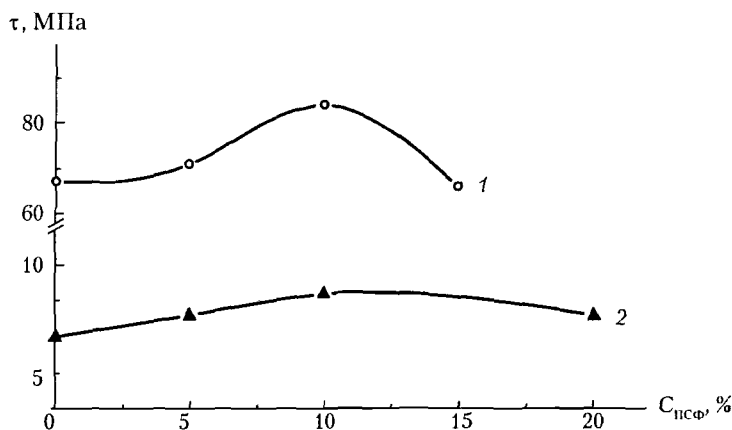


Рис. 5.45. Концентрационные зависимости адгезионной прочности (τ) при адгезии смесей ЭД-20+ТЭАТ+ПСФ к волокнам: 1 — стеклянные волокна диаметром 12–30 мкм, 2 — полиамидные (капроновые) волокна диаметром 300 мкм. Отношение $l/d = 6-9$; l — длина адгезионного соединения

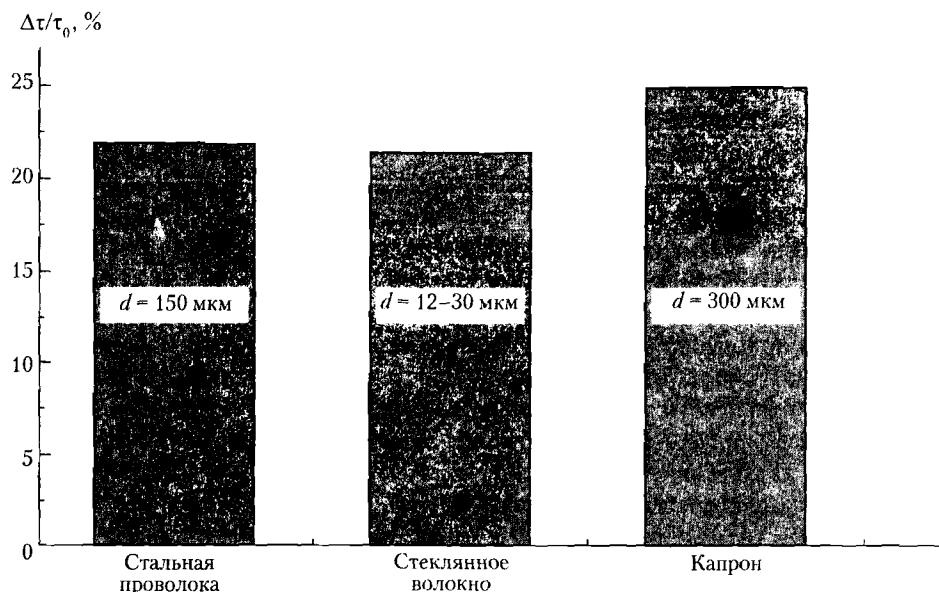


Рис. 5.46. Максимальное увеличение адгезионной прочности при модифицировании эпоксидной смолы ЭД-20 полисульфоном $\Delta\tau = \tau - \tau_0$; τ_0 — значение адгезионной прочности в соединениях с немодифицированной смолой (по данным рис. 5.45 и 5.38)

Данные, представленные в табл. 5.20, показывают, как влияет добавление полисульфона на физико-механические характеристики смесей в жидком состоянии, их изменение при отверждении и на свойства отвержденных эпоксиполисульфоновых матриц.

Таблица 5.20. Физико-механические свойства эпоксиполисульфоновых адгезивов.

	Концентрация ПСФ, %масс.				
	0	5	10	15	100
Температура стеклования, T_c , °C	93	97	99	100	
Коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^6$, град ⁻¹ : при $T = 60-85$ °C при $T = 135-175$ °C	72	69	70	72	48
	176	168	180	168	55
Плотность, ρ , кг/м ³	1220	1190	1170	1150	1210
Прочность при растяжении, σ_p , МПа	74	74	78	59	82
Модуль упругости при растяжении, E_p , ГПа	3,0	2,6	3,2	2,9	2,8
Модуль упругости при изгибе, E_w , ГПа	3,4	3,35	3,4	3,2	2,8
Прочность на срез, τ_{cp} , МПа	51	53	54	55	58

При температурах 150–190 °C, при которых обычно формируются адгезионные соединения, изучаемые смеси хорошо смачивают волокна. При этом кинетика смачивания слабо зависит от содержания модификатора (при $C_{псф} < 15\%$).

Фазовая структура отвержденных полимеров зависит от состава исходных смесей и меняется по мере добавления ПСФ. Смесей, полностью совместимых в широком интервале температур до отверждения, при отверждении расслаиваются. При добавлении в эпоксидную смолу 5% ПСФ образуется структура типа матрица-включения, в которой отдельные «островки» ПСФ диспергированы в ЭД-20; при добавлении 10 и 15% полисульфона образуются структуры с так называемыми сопротяженными (*cocontinuous*) фазами.

Структура отвержденных матриц в слоях, прилегающих к волокну, похожа на таковую в объеме, но обогащена эпоксидной смолой.

Дилатометрия отвержденных смесей показала, что значения коэффициентов линейного расширения ниже области стеклования практически не зависят от содержания ПСФ. Ширина области стеклования при увеличении содержания модификатора расширяется за счет повышения верхней и понижения нижней границы области перехода, а значения температуры стеклования повышаются всего на 5–7 °C (см. табл. 5.20). О постоянстве температуры стеклования говорят также результаты термомеханических исследований.

Значения упругих модулей, определенные из начальных участков диаграмм нагружения при растяжении и изгибе и кривых ДМА, также мало меняются при введении ПСФ (см. табл. 5.20); изменения прочности на растяжение и прочности на срез не выходят за пределы погрешностей измерений.

Почти все полученные концентрационные зависимости неаддитивны (не подчиняются правилу смесей).

Введение ПСФ мало меняет смачивающую способность и поверхностное натяжение исследуемых смесей. Поэтому оно не может сказаться ни на количестве связей, действующих через границу раздела, ни на степени дефектности межфазной границы волокно-адгезив, а значит, — и на измеряемом значении прочности сцепления.

Из табл. 5.20 видно, что в рассматриваемой системе модифицирование практически не меняет ни модуля упругости, ни коэффициента линейного расширения, ни температуры стеклования полимеров, образующихся после отверждения. Поэтому оно не может сколько-нибудь существенно изменить температурных остаточных напряжений. Соответственно эти напряжения также не могут рассматриваться как основной фактор, контролирующий изменение адгезионной прочности.

Так как адгезионная прочность в соединениях ПСФ-волокно меньше, чем у соединений ЭД-20-волокно, то при введении в ЭД-20 полисульфона следовало бы ожидать понижения адгезионной прочности.

Однако в процессе отверждения не только устанавливаются адгезионные связи, но и происходит расслоение исследуемых смесей, образуется двухфазная структура, отличная от структуры в блоке, на которую влияет количество введенного термопласта. Принимая, что известные из литературы процессы, ведущие к повышению прочностных свойств матрицы, справедливы и для разрушения, происходящего на границе раздела волокно-матрица и в приповерхностных слоях, можно считать, что изменение пути движения трещины и увеличение зоны пластичности в вершине трещины должно вести к повышению механических характеристик, к росту адгезионной прочности.

Таким образом, для эпоксидиановой смолы, модифицированной термопластом (полисульфоном), рост прочности сцепления следует связывать с изменением характера распространения трещин в приповерхностных слоях при переходе по мере увеличения количества термопласта от однофазной к фазово-расслоенной структуре. Падение адгезионной прочности связано с изменением соотношения между вкладками в нее компонентов бинарного адгезива, т. е. с увеличением содержания фазы, обогащенной компонентом с меньшей адгезионной способностью.

Рассмотренные примеры показывают, что модифицирование эпоксидных матриц — эффективный способ повышения их адгезионной способности.

Литература

1. Горбаткина Ю. А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно. — М.: Химия, 1985. — 194с.
2. Кицлок Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология. — М.: Мир, 1991.
3. Чамис К. Микромеханические теории прочности. / Композиционные материалы. — Под ред. Л. Браутман, Р. Крок. — М.: Мир, 1978 — Т. 5. — С. 106.
4. Favre J. P. and Marienne M.-C. *Int. J. Adhesion and Adhesives*. — 1981. v. 6, P. 311.
5. Розен Б. У., Дау Н. Ф. Механика разрушения волокнистых композитов / Разрушение. — Под ред. Г. Либовиц. — М.: Мир, 1976. — Т. 7. — С. 300.

6. ПРИНЦИПЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПКМ

Кербер М. Л. (6.1), Головкин Г. С. (6.2), Бунаков В. А. (6.2.2.3)

Полимерные композиционные материалы представляют собой, как известно, сложные многокомпонентные системы, формирование свойств которых определяется наличием как минимум двух основных фаз — полимерной (матрица) и твердой (наполнитель), а также поверхности, их разделяющей*.

Широкий спектр свойств полимерных матриц — от каучукоподобных материалов до хрупких стекол — и огромное разнообразие наполнителей позволяют неограниченно варьировать свойства ПКМ. Однако при этом на первый план выходит ряд соображений экономического и технологического характера.

Поэтому уже давно наметилось два направления создания ПКМ — создание материалов массового применения, более технологичных, но с более низким уровнем характеристик, и разработка материалов, в которых реализуются наиболее высокие показатели прочности, но не соответствующих в ряде случаев требованиям крупносерийного производства.

Первое направление связано с использованием в качестве наполнителей дисперсных частиц; оно начало создаваться в начале XX века на первых этапах разработки промышленных полимерных материалов и привело к получению пластических масс (ПМ), значительную часть которых составляют именно дисперсно-наполненные материалы (НПМ).

Второе направление связано с использованием в качестве наполнителей непрерывных волокон; оно возникло в середине XX в. в связи с появлением стеклянных волокон и привело к разработке армированных пластиков (АП), роль которых в современной технике трудно переоценить**. Промежуточное место между этими

* Возможны системы с несколькими наполнителями (например, стекловолокно и мел) и/или двухфазной полимерной матрицей (смесь полимеров).

** В настоящее время часть стеклопластиков также можно отнести к материалам массового применения.

группами материалов занимают полимеры, наполненные короткими волокнами. По технологичности они могут быть отнесены к материалам первой группы, по принципам формирования свойств — к материалам второй группы, хотя по реализуемым характеристикам они им существенно уступают. Мы будем в дальнейшем рассматривать их вместе с материалами первой группы.

6.1. Структура наполненных ПМ в зависимости от состава, размера и формы частиц наполнителя

Вне зависимости от формы и размера частиц, введение наполнителя в полимерную матрицу приводит к возникновению в системе фазовой гетерогенности. С увеличением степени наполнения равномерность распределения частиц возрастает, но структурная неоднородность может сохраняться до высоких степеней наполнения.

Вместе с тем с увеличением содержания наполнителя возрастает вероятность контакта частиц наполнителя друг с другом, а в предельном случае — агломерация частиц наполнителя, что естественно сопровождается резким падением прочностных характеристик системы. Таким образом, одной из первых задач при наполнении дисперсными частицами является достижение их максимально равномерного распределения в матрице.

Предпосылками к этому являются хорошее смачивание поверхности частиц наполнителя раствором или расплавом связующего, его относительно низкая вязкость, а также интенсивные сдвиговые деформации в процессе смешения компонентов.

С точки зрения получения композиционных материалов с высокими физико-механическими характеристиками обеспечение хорошего смачивания необходимо, а преждевременное разрушение может быть обусловлено недостаточным смачиванием армирующего компонента полимером или его ухудшением в ходе эксплуатации. Условия смачивания детально изучены Липатовым*, им же показана специфика смачивания полимером поверхностей с различной поверхностной энергией. Хотя смачивание в значительной степени зависит от энергетических соотношений на поверхности раздела, рельеф таких поверхностей также играет определенную роль при взаимодействии жидкого полимера с твердым телом. В ряде работ существенная роль при взаимодействии полимерного связующего с наполнителем отводится микрореологическим процессам и силам трения, возникающим в результате механических усилий, связанных с усадочными явлениями в связующем в процессах его отверждения или охлаждения.

Хотя роль вязкости в формировании контакта весьма существенна, однако роль сил трения не следует преувеличивать, так как лишь часть возникающих усадочных напряжений способствует увеличению сцепления на поверхности раздела.

Хорошее смачивание поверхности способствует также снижению пористости материала; поры (пустоты) являются концентраторами напряжений при любом напряженном состоянии, резко снижающими общий уровень прочностных характеристик. Среди ряда причин образования пустот следует отметить неспособность смолы вытеснить воздух, захваченный наполнителем, растворимость воздуха в связующем,

* Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. — Киев: Наукова думка, 1980. — С. 122.

содержание летучих продуктов (растворители), улетучивающихся при повышении температуры, и газообразные продукты реакции отверждения связующего.

Как показали многочисленные исследования, пустоты (поры) существенно снижают прочностные характеристики композитов; вместе с тем пустоты способны лимитировать стабильность свойств волокнистых композитов, открывая пути для проникновения влаги и агрессивных сред в такие материалы. Содержание пор в стеклопластиках больше всего зависит от способности связующего смачивать поверхность наполнителя.

В тех случаях, когда смачивание не происходит, идут по пути либо использования поверхностно-активных веществ, вводимых в связующее, либо по пути модификации поверхности наполнителя, способствующей улучшению его смачивания или возникновению химических связей на поверхности.

Введение поверхностно-активных веществ в связующее, улучшая смачивание наполнителя, не всегда позволяет достигнуть оптимальных характеристик в композите. Если необходимость хорошего смачивания поверхности наполнителя для достижения высоких показателей прочности не вызывает сомнения, то роль аппретов* в этом процессе остается достаточно неопределенной. Вместе с тем эффективность аппретирования обусловлена, по-видимому, другими факторами, а не их влиянием на смачивание. Имеются данные об улучшении смачивания при аппретировании и его ухудшении, о возникновении химического взаимодействия в таких системах и существовании лишь физического взаимодействия между аппретом, связующим и поверхностью волокна.

Однако в подавляющем большинстве случаев отмечается повышение прочностных характеристик композиционных материалов на аппретированных наполнителях, особенно во влажной атмосфере. Поэтому господствующей тенденцией в повышении прочностных характеристик композитов является поверхностная обработка волокнистых наполнителей (аппретирование), что заставляет искать как аппретирующие составы для новых связующих, так и исследовать особенности взаимодействия в таких системах (см. подробнее главу 5).

Особенностью ПКМ является формирование на поверхности частиц наполнителя пограничного слоя, представляющего собой часть объема матрицы, свойства в котором под влиянием физического и химического взаимодействия с поверхностью наполнителя существенно изменились.

Пограничный слой оказывает значительное влияние на когезионное и адгезионное разрушение ПКМ в объеме и на границе раздела, на характер и величины напряжений, возникающих в матрице. Одним из основных факторов упрочнения в данном случае является изменение свойств полимера в тонких прослойках между частицами наполнителя. В результате сорбционного (или хемосорбционного) взаимодействия звеньев и макромолекул полимера с поверхностью наполнителя они частично утрачивают сегментальную подвижность — полимер в пограничных слоях становится более жестким, его T_c возрастает и меняется спектр времен релаксации.

*Аппреты — вещества, наносимые на поверхность наполнителя в целях облегчения смачивания его связующим и образования химических связей. Подробнее см. главу 5.

Формирование пограничного слоя происходит при контакте связующего с наполнителем, и решающая роль при этом, как уже отмечалось, принадлежит смачивающей способности связующего, которая определяется поверхностной энергией компонентов.

Количественная оценка свойств пограничного слоя затруднительна и обычно осуществляется по косвенным показателям. Учитывая влияние пограничного слоя на формирование комплекса свойств ПКМ, разработаны многочисленные приемы, способствующие его формированию.

Прочностные свойства наполненных пластиков возрастают с увеличением степени наполнения до определенного предела, соответствующего предельно упрочненному полимеру в таких поверхностных слоях.

На разрушение наполненных пластиков значительное влияние оказывают структурные особенности пограничного слоя полимера и наличие на границе раздела микроскопических дефектов. Концентрация напряжений на местах возникновения пор и дефектов — одна из причин появления трещин. Микротрещина, развиваясь в наполненном полимере, может «упереться» в частицу наполнителя. Чем выше содержание наполнителя, тем больше препятствий для развития трещин, что ведет к замедлению процессов разрушения.

С другой стороны, именно частицы наполнителя являются концентраторами напряжений, что может приводить к охрупчиванию полимера при его наполнении. Таким образом, изменение прочностных свойств наполненного материала определяется преобладанием одного из конкурирующих процессов.

Кроме того, изменение характера упаковки и подвижности макромолекул в пограничных слоях на поверхности частиц дисперсного наполнителя может сопровождаться изменением условий развития трещин и перераспределению напряжений вблизи дисперсных частиц. При этом не последнюю роль играет способность частиц наполнителя к структурообразованию в кристаллизующихся полимерах, причем характер возникающих структур может меняться в широких пределах — от простейшего упорядочения до формирования зародышей кристаллических образований.

При использовании в качестве наполнителей ПКМ различных полимерных материалов (волокна, пленки гранулы и т. п.) на контактной поверхности благодаря диффузионному проникновению сегментов цепей образуется так называемый «межфазный слой».

В зависимости от природы контактирующих полимеров, их совместимости, гибкости цепей, а также температурных условий и продолжительности взаимодействия толщина образовавшегося межфазного слоя может меняться в достаточно широких пределах — от нескольких нанометров для системы арамидное волокно–эпоксидный олигомер до десятка микрометров для системы полистирол (или полиметилметакрилат)–ненасыщенный олигоэфир.

В таких системах межфазные явления отличаются рядом особенностей — в них трудно ожидать значительного взаимодействия компонентов (адсорбционного или адгезионного) вследствие низкой поверхностной энергии обеих фаз. Поэтому значительную роль в упрочнении играет диффузионный механизм, что и проявляется в формировании межфазного слоя. Вместе с тем в ряде случаев можно ожидать возникновения химических связей на поверхности раздела как за счет взаимодействия

реакционноспособных групп наполнителя и матрицы, так и за счет передачи цепи с образованием привитых систем. Кроме того, при формовании пластиков в условиях повышенных температур и давлений с заметной скоростью могут идти процессы изменения морфологии волокон и пленок.

Таким образом, на границе раздела полимерная матрица–наполнитель могут образовываться различные связи, однако их роль в процессах формирования прочностных характеристик окончательно не установлена. В то же время на основании представлений о роли адгезионных явлений в процессах упрочнения можно считать, что существенным является сам факт образования достаточного числа прочных связей.

Поэтому, как об этом пишет Липатов, «проблема состоит не столько в природе, сколько в количестве прочных связей, необходимых для обеспечения оптимальных свойств».

Однако чрезмерное увеличение числа связей, а также ограничение подвижности сегментов цепи в результате их возникновения могут способствовать заметному возрастанию внутренних напряжений на поверхности раздела, что в свою очередь может привести к снижению прочностных характеристик композиционного материала. Ограничение подвижности цепей в пограничных с наполнителем слоях матрицы затрудняет процессы релаксации напряжений, возникающих вследствие различия в теплофизических характеристиках матрицы и наполнителя. При этом повышение прочности адгезионной связи на поверхности раздела приводит к возрастанию роли перенапряжений и отрицательно сказывается на прочности. Характерно, что максимальные значения касательных и нормальных напряжений, возникающих в стеклонаполненных материалах, зависят от механических характеристик матрицы и наполнителя. Значительный вклад в разработку теоретических представлений о механизме возникновения внутренних напряжений принадлежит П. И. Зубову. Им же было показано, что величина внутренних напряжений и адгезии к наполнителю зависят от природы наполнителя и могут быть существенно снижены путем модифицирования поверхности наполнителя.

Поскольку возникновение внутренних напряжений связано не только с различием в свойствах полимера и наполнителя, но и с условиями формирования слоя полимера на поверхности наполнителя, большое значение приобретает создание оптимальных режимов и условий формирования контакта. Несомненно, что присутствие растворителя, облегчающее смачивание поверхности на стадии пропитки, будет отрицательно сказываться на монолитности и внутренних напряжениях в системе в силу необходимости их дальнейшего удаления. С этой точки зрения предпочтительнее использовать полимерные матрицы, не содержащие растворителей — термопласты или полимеризационноспособные олигомеры; в последнем случае, однако, напряжения будут возрастать вследствие значительной по величине химической усадки.

Среди путей снижения внутренних напряжений, помимо выбора оптимальных режимов формования, следует отметить использование эластичных «демпфирующих» прослоек. Альтернативным путем является воздействие на релаксационные характеристики матрицы: можно ожидать, что ускорение релаксационных процессов в полимере будет сопровождаться снижением уровня остаточных напряжений.

Эффективность этого подхода в последние годы подтверждена на примере ряда полимерных и олигомерных матриц. Это наглядно иллюстрируется данными, приведенными на рис. 6.1 для полиэтилена и на рис. 6.2 — для материалов на основе отвержденного фенолформальдегидного олигомера. Значительное ускорение релаксации напряжений в присутствии малых добавок олигомеров различной природы приводит к существенному изменению величины и характера распределения остаточных напряжений по сечению образца из стеклонаполненного фенопласта (рис. 6.3).

6.1.1. Связующие и их роль в формировании свойств ПКМ. Физико-химические, реологические и технологические характеристики связующих

Связующее — один из двух компонентов полимерных композиционных материалов; в ходе тех или других технологических процессов получение полуфабриката или изделия связующие в результате физических или химических превращений переходят в твердое состояние и становятся матрицей.

Обычно матрица связывает отдельные частицы (или волокна) наполнителя, создавая/образуя монолитный конструкционный материал. Свойства композицион-

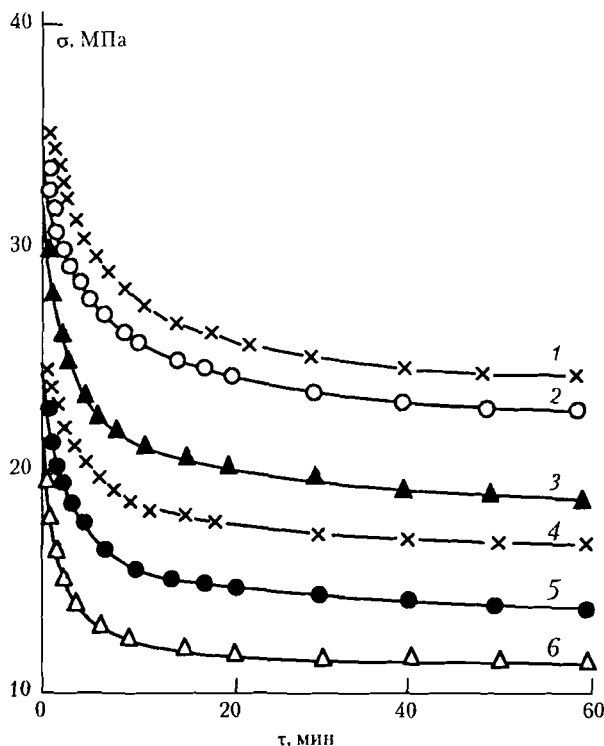


Рис. 6.1, а. Кривые релаксации напряжений при сжатии в полиэтилене высокой плотности (температура 20 °С): x — чистый ПЭВП; o — ПЭВП + 3% термоэластопласта ИСТ-30; Δ — ПЭВП + 10% ИСТ-30. Деформация 10% (1–3) и 20% (4–6)

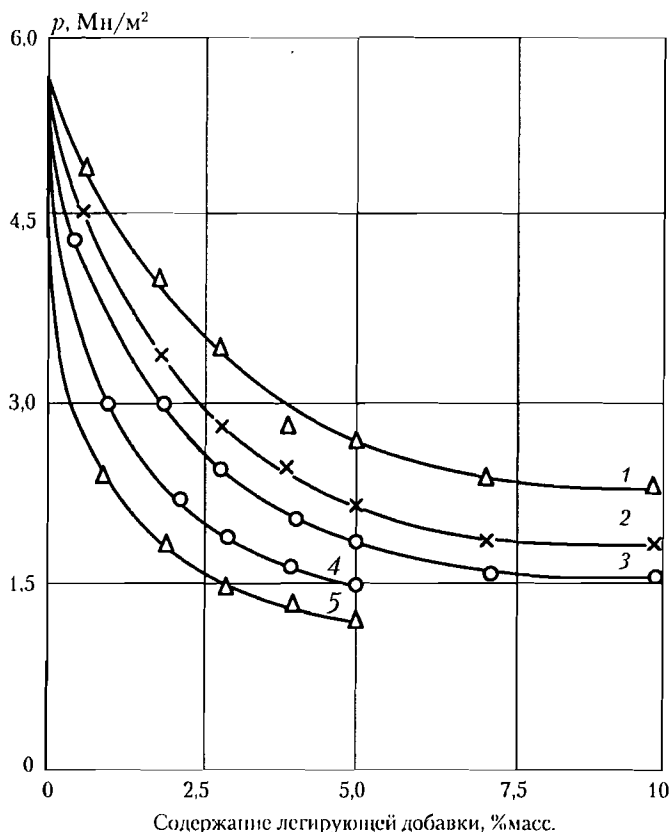


Рис. 6.1, 6. Зависимость величины остаточных напряжений на границе раздела аппретированное стекловолокно–полиэтилен от содержания добавки: 1 — термоэластопласт ИСТ-30; 2 — сополимер этилен-винилацетат (10% винилацетата); 3 — сополимер этиленвинилацетат (25% винилацетата); 4 — термоэластопласт ДСТ-30; 5 — этиленпропиленовый каучук СКЭПТ

ного материала формируются объемным сочетанием компонентов и существенно отличаются от свойств каждого из них.

При этом непрерывная матрица воспринимает внешние нагрузки и передает их частицам второй фазы. Одновременно матрица препятствует росту трещин за счет относительно высокой пластичности или местного отслоения от волокна или дисперсной частицы.

Матрица выполняет целый ряд функций в ПКМ — она перераспределяет напряжения между соседними дисперсными частицами или волокнами, защищает наполнитель от вредного воздействия окружающей среды. Именно матрица определяет теплостойкость ПКМ, его термостойкость и огнестойкость. Наконец, матрица играет решающую роль при создании функциональных ПКМ, обладающих повышенными характеристиками ряда специальных свойств.

Однако выбор матрицы и оценка ее пригодности в каждом конкретном случае должен проводиться с учетом технологических свойств — в первую очередь реоло-

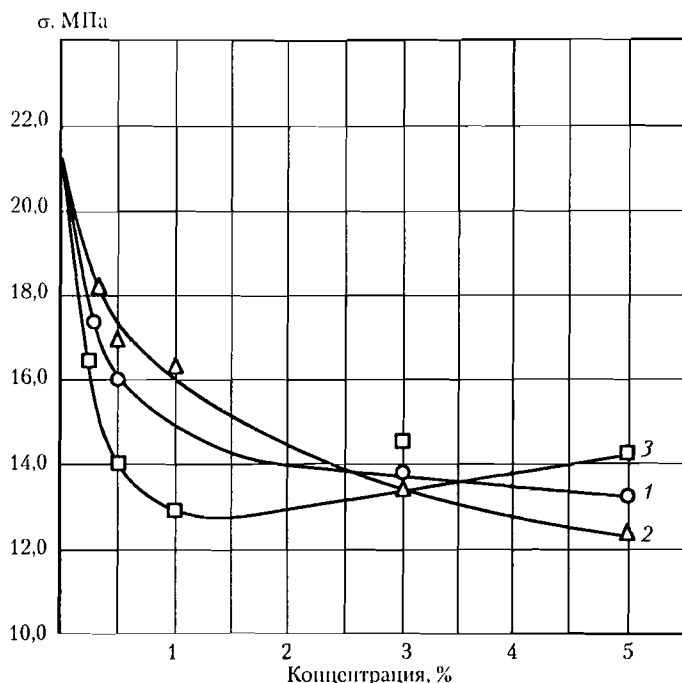


Рис. 6.2. Зависимость величины остаточных напряжений в отвержденном фенольном олигомере от содержания добавок: 1 — олигоокситетраметилэтиленгликоль ОТМГ; 2 — олигооксипропиленгликоль ООПГ; 3 — олигоамид Л-20

гических, а также свойств, связанных с особенностями протекания в них процессов структурообразования — стеклования, кристаллизации, отверждения (сшивания). Именно физическая и химическая структура матрицы, а также пограничного и межфазного слоев оказывают решающее влияние на комплекс прочностных и деформационных свойств в ПКМ — модуль упругости, прочности при сжатии и растяжении, трещиностойкость и др.

Первым этапом формирования ПКМ является смачивание поверхности наполнителя связующим. Хорошее смачивание достигается при выполнении соотношения $\gamma_f > \sigma_{\text{пов. нат}}$ (γ_f — удельная поверхностная энергия; $\sigma_{\text{пов. нат}}$ — поверхностное натяжение), что необходимо учитывать при выборе компонентов. Изменение этого соотношения достигается обработкой поверхности наполнителя поверхностно-активными веществами, аппретами и др. путем (см. главу 5). При этом следует иметь в виду, что для эффективного аппретирования необходимо использовать определенные виды аппретов для каждой пары наполнитель–связующее.

Известное влияние на процессы смачивания оказывает вязкость связующего — качество пропитки наполнителя определяется вязкостными характеристиками связующих на стадии совмещения. Хорошее смачивание обеспечивает также удаление пузырьков воздуха — важнейшего источника возникновения пористости в отвержденной матрице. На стадии пропитки вязкость меняется в очень широких

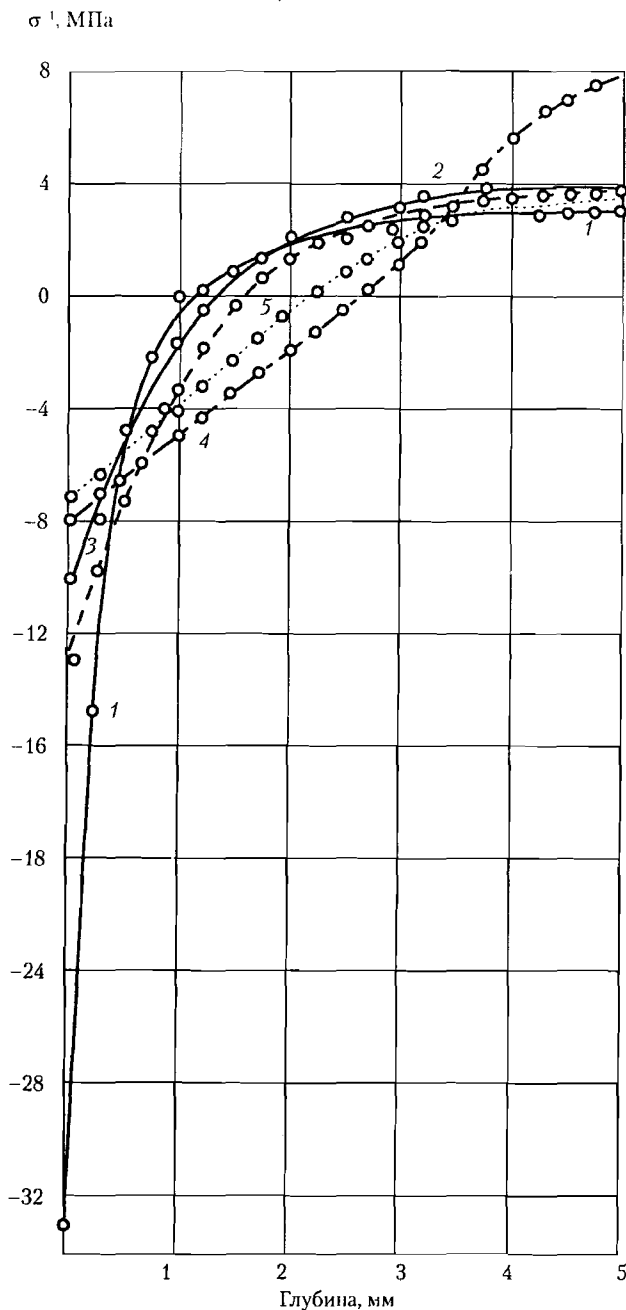


Рис 6.3. Распределение напряжений по сечению образца стеклонаполненного фенопласта, содержащего добавки: 1 – без добавок; 2 – ООПГ; 3 – ОТМГ; 4 – Л-20; 5 – ИСТ-30

пределах — от 0,1–10 Па·с для растворов фенольных олигомеров и олигоэфиров до $1,5 \times 10^3$ Па·с для эпоксидных олигомеров, и до 10^2 – 10^6 Па·с для расплавов термопластов (см. табл. 6.1 и 6.2.).

Таблица 6.1. Вязкость термореактивных связующих на стадии пропитки и на стадии формирования

Связующие	Вязкость при 20 °С, Па·с (пропитка)*	Вязкость при температуре отверждения, Па·с (формование)
1. Олигоэфирные	1 (25% стирола) 0,5–2,5 (28–45% стирола)	1–2
2. Олигоэпоксидные	0,1– $1,5 \times 10^3$	1–10
3. Растворы феноло-альдегидных олигомеров	0,04–10	10^3 – 10^5
4. Растворы имидных олигомеров	0,5–2,5 (растворы БМИ, АПИ, PMR)	$1,5 \cdot 10^3$ (100–150 °С) БМИ 10^3 – 10^4 (100–150 °С) 10^3 – 10^5 (220–270 °С) АПИ, PMR 10^5 – 10^6 (300–320 °С)

*Оптимальные значения для пропитки 0,1–1,0 Па·с (15–85 с по ВЗ-4). Вязкость термопластов 10^2 – 10^9 Па·с.

Регулирование вязкости осуществляется за счет изменения молекулярной массы, температуры, использования разбавителей (для эпоксидных), загустителей (для полиэфирных, эпоксидных олигомеров), неполного удаления растворителей (на начальных этапах). В ряде случаев с этой целью прибегают к использованию смесей олигомеров, к предварительному частичному отверждению (получению преполимера).

Вязкость связующего имеет большое значение и на стадиях уплотнения полуфабриката и формирования изделия*. Слишком низкая вязкость на стадии формирования приводит к значительному вытеканию связующего из полуфабриката — иногда практически без давления.

Для термопластичных связующих для уплотнения и монолитизации структуры (кристаллизация, стеклование) величина вязкости в пределах 10^2 – 10^6 Па·с, которая характерна для большинства полимеров в интервале температур переработки через расплав, вполне допустима.

Для косвенной оценки вязкости термопластов может быть использован показатель текучести расплава — масса полимера, вытекающая через стандартное сопло при температуре переработки.

При переработке в изделия ПКМ на основе термореактивных связующих большое значение имеет механизм и скорость процесса отверждения. Регулирование скорости процесса отверждения достигается подбором соответствующих отвердителей, инициаторов, ускорителей, активаторов.

* Уплотнение — технологический прием, состоящий в предварительном сжатии подготовленного пакета заготовки небольшим давлением для улучшения пропитки наполнителя связующим.

Таблица 6.2. Вязкость термопластичных связующих на стадии формования (в скобках — скорость сдвига, с^{-1})

Термопласт	T, °C	Вязкость расплава, Па·с	Термопласт	T, °C	Вязкость расплава, Па·с
ПЭВП 21008-075	220	$10^3(10^1)$	Арилокс	315	$10^3(10^2)$
	250	$9 \times 10^2(10^1)$ $(3-4) \times 10^2(10^2)$		330	$10^2(10^2)$
ПП 0,5П	200	$10^3(10^2)$	ПЭЭК	390	$10^2(1-10)$
	250	$6 \times 10^2(10^2)$			
Полистирол ПСМД	220	$8 \times 10^2(10^2)$	ПА-6	250	$10^2(10^2)$
ПММА (литьевой ЛПТ)	190	$5 \times 10^3(10^2)$		270	$6 \times 10(10^2)$
	250	$4 \times 10^2(10^2)$	ПА-12	260	$4 \times 10^2(10^2)$
Фтороропласт-4	350	10^{10}	ПА-66	250	$10^2(10^2)$
ПВХ	200	$6 \times 10^3(10^2)$	Фенилон	320	$10^6(1)$
				430	$10^3(1)$
ПФА СФД-А	170	$10^5(10^2)$	ПИ ПМ-67	400-450	10^8-10^9 (10^2-10^3)
	200	$8 \times 10^2(10^2)$			
ПК Дифлон	220	$10^3-10^5(10^2)$	ПФС Райтон	315	$10^3(10)$
ПЭТФ	270	$10^2(1-10)$		345	$10^2(1)$
ПБТФ	230	$10^3(10^2)$	Полисульфон ПСН, Удел	300	$9 \times 10^2(10^2)$
	270	$10^2(10^2)$		350	$3 \times 10^2(10^2)$

Для ПКМ на основе полиэфирных связующих, отверждающихся по механизму радикально-цепной полимеризации, уплотнение проводят при температуре разложения инициатора (перекисей и др.), что обычно соответствует температуре отверждения, вязкость регулируется использованием загустителей; на основе эпоксидных связующих (ступенчатый процесс полиприсоединения) — ступенчато при $T < T_{\text{отв}}$, так как при $T_{\text{отв}}$ вязкость высока, текучесть мала, что требует повышенных уровней давления. Температура уплотнения 20–200 °C определяется вязкостью расплава связующего, которая сильно зависит от состава, типа олигомеров, их молекулярной массы, отвердителя, разбавителя, загустителя.

Для ПКМ на основе фенолоальдегидных связующих ПФС (поликонденсация с выделением большого количества летучих) процесс уплотнения обычно проводят при $T = T_{\text{отв}}$. Вязкость расплава связующего регулируется степенью предварительного отверждения. Без предварительного отверждения, которое начинается уже при температуре удаления растворителей, вязкость настолько мала, что происходит вытекание связующего (нарушение соотношения матрица–наполнитель, схемы армирования).

Для ПКМ на основе имидных связующих процесс организуется в зависимости от типа связующего. Для бисмалеимидных связующих уплотнение и отверждение проводят при $T = T_{\text{отв}}$, так как БМИ-связующие содержат отвердители, которые выступают и как удлинители цепи между узлами сетки. Такие составы имеют высокие

значения вязкости (табл. 6.1), точки гелеобразования* их находятся близко к температуре перехода в вязкотекучее состояние, процесс идет без выделения летучих (кроме некоторых ТП). Для осуществления течения расплава олигоимида жесткоцепной структуры без нарушения его сплошности необходимы скорости сдвига порядка 10^{-1} – 10^{-2} с $^{-1}$ и напряжения сдвига 10 – 10^4 Па.

Для связующих АПИ процесс уплотнения и отверждения разделяют. Вязкость имидизированных олигоимидов АПИ (ММ 1500) выше 10^6 Па·с (табл. 6.1). Устойчивое течение расплава наблюдается при скоростях сдвига меньше 10^{-3} с $^{-1}$ и высоких напряжениях сдвига (выше 10^5 Па). Уплотнение проводят при $T < T_{\text{отв}}$ (реология расплавов близка к показателям для ФФС м БМИ) и 0,5–0,7 МПа.

Уплотнение связующих на основе эпоксидных олигомеров осуществляется при температуре, соответствующей температуре активации катализатора. Отверждение проводится при постепенном повышении температуры ($T_{\text{отв}} < T_c$), а окончательное отверждение — путем термообработки при температурах $> T_c$.

Следует подчеркнуть, что большая экзотермика процессов отверждения ряда связующих, в первую очередь олигоэфирных, требует раздельного приготовления связующего, содержащего инициатор и связующего, содержащий ускоритель. Во избежание самовозгорания их смешение должно осуществляться небольшими порциями непосредственно перед началом работы.

К числу технологических свойств, знание которых необходимо для получения качественных ПКМ, относится влажность. Повышенное содержание влаги ведет к вспениванию связующих, их вытеканию из оснастки и к формированию пористой структуры; кроме того, у ряда термопластов в результате гидролиза при высоких температурах резко снижается молекулярная масса и деформационно-прочностные характеристики. Допустимые значения влажности меняются в широких пределах — от 1–2% у фенольных пресс-порошков до 0,01–0,05 у поликарбоната; при превышении нормативных значений требуется тщательная сушка.

Технологические свойства связующих оказывают решающее влияние на формирование эксплуатационных свойств полимерных матриц. Помимо физико-химической совместимости компонентов, определяющей смачивание, адгезию и т. д., не меньшее значение имеет деформационная совместимость. Возникновение прочной связи между матрицей и наполнителем способствует появлению в матрице и на границе раздела радиальных, тангенциальных и осевых напряжений при охлаждении ниже температуры формования в результате различия коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР) наполнителя и матрицы ($\alpha_{\text{н}} > \alpha_{\text{м}}$). Как следствие различия коэффициентов Пуассона матрицы и наполнителя возникает объемно-напряженное состояние.

В результате суммирования остаточных термических и внешних напряжений окружные и касательные напряжения могут оказаться соизмеримыми с прочностью матрицы или прочностью сцепления на границе раздела фаз.

Понятие монолитности ПКМ предполагает сплошность компонентов, отсутствие нарушения связи на поверхности раздела фаз при деформировании ПКМ до тех пор, пока не разрушатся волокна. Для ПКМ необходимы матрицы и наполнители с конкретно задаваемым соотношением упруго-прочностных свойств. Независимо

* Точка гелеобразования — температура и время потери связующим способности течь.

от вида нагружения, условия сплошности описываются системой числовых неравенств между механическими характеристиками волокон и матриц, прочностью их сцепления при сдвиге и отрыве, обеспечивающими их совместную работу в ПКМ с учетом объемов наполнителя и матрицы.

Требования к свойствам матрицы из условия монолитности ПКМ (табл. 6.3) превосходят уровень свойств промышленных термопластичных матриц. Свойства термопластичных матриц ближе к рассчитанным показателям идеального матричного материала, однако реализовать их в ПКМ сложно, поскольку по технологическим причинам не обеспечивается требуемое значение $\tau_{\text{сн}}$ и низка прочность, особенно на границе контакта полимерная матрица–наполнитель.

Таблица 6.3. Рассчитанные показатели свойств матриц, обеспечивающие монолитность однонаправленных волокнистов

Свойства волокон	σ^* , МПа	2350	4200
	E^* , МПа	75 000	95 000
	ϵ^* , %	3	3,5
Свойства матриц	σ^* , МПа	140	250*
	E^* , МПа	4500	5700
	ϵ^* , %	4,5	5,25
	τ , $\tau_{\text{сн}}$, МПа	94	168*

*Труднодостижимые показатели.

Практически все параметры деформирования ПКМ зависят не только от параметров наполнителя, но и от параметров матрицы и прочности ее сцепления с наполнителем. При условии, что длина волокна больше, чем $l_{\text{кр}} \approx 1/G_{\text{м}} \approx \tau_{\text{сн}}$ в материале осуществляется эффективное перераспределение напряжений от матрицы к волокну, при этом оно не теряет адгезионной связи с матрицей и деформируется в соответствии со своими упруго-деформационными характеристиками вплоть до разрыва, обеспечивая тем самым упрочнение гетерофазной системы ПКМ.

При $l < l_{\text{кр}}$ адгезионная связь волокна с матрицей оказывается недостаточной, происходит вырыв волокна и наблюдается разрушение по матрице.

Свойства ПКМ определяются не только свойствами наполнителей, но и свойствами матриц. Адгезионная прочность связи со стеклянным волокном составляет для полиэфирных матриц 9,8–14,7 МПа, для фенольно-альдегидных и эпоксифенольных 14,7–24,5 МПа, для кремнийорганических 14,6–18,6 МПа. Решающим фактором является соотношение между когезионным и адгезионным взаимодействиями, которые наиболее благоприятны в случае эпоксидных и полиимидных матриц, обеспечивающих наиболее высокие деформационные свойства ПКМ. Когезионная прочность из-за высокого уровня напряжений (по разным причинам) в фенольных, кремнийорганических и полиэфирных матрицах ниже прочности эпоксидных и полиимидных матриц. Напряжения, возникающие в матрицах при их отверждении, естественно, проявляются и в межфазном слое ПКМ, и приведенные выше значения адгезионной прочности следует характеризовать как соотношение адгезионных и когезионных взаимодействий.

Разрушение и рост исходной трещины (дефекта) начинается, если напряжение в вершине трещины достигает предела прочности материала. Распределение напряжений у вершины трещины существенно зависит от того, является ли матрица упругой или пластичной. В случае термопластичных и термореактивных матриц в ПКМ в вершине трещины наблюдается зона пластической деформации. В зоне пластичности матрица передает сдвиговые напряжения, равные ее пределу текучести при сдвиге.

Оптимальные значения предела текучести матрицы уменьшаются при увеличении модуля упругости волокон. Использование матриц с повышенными прочностными и адгезионными характеристиками приводит к хрупкому разрушению.

Для повышения конструкционных свойств ПКМ необходимо учитывать соотношение E_m/E_m и G_m/G_m , особенно при нагружении в трансверсальном направлении и при сдвиге.

Увеличение пористости с 1 до 9% снижает $\sigma_{\text{мн}}$ ПКМ в 1,5–2,0 раза; ползучесть ПКМ уменьшается с ростом модуля длительной упругости. При повышении прочности матрицы до 0,05–0,07 σ_b (до 200 МПа) усталостная прочность ПКМ может составлять 800–1200 МПа.

С ростом модуля упругости армирующих наполнителей (волокон) необходимы матрицы с резко улучшенной деформативностью, ударной вязкостью и трещиностойкостью.

Для характеристики ударной вязкости и трещиностойкости используют показатели удельной поверхности разрушения γ_k , коэффициент интенсивности (силовой параметр) K_I , энергетический параметр

$$G_I = \frac{\gamma \cdot \sqrt{2E} \cdot \gamma_f}{c},$$

где γ — константа (функция формы и размера образца), $c = \pi \cdot a$, где a — характерный линейный размер дефекта (трещины).

Трещиностойкость ПКМ симбатно коррелирует с трещиностойкостью матриц.

Повышение трещиностойкости матриц и ПКМ является актуальной задачей. Многие способы повышения пластичности жестких матриц (структурная модификация, пластификация и др.) приводят к снижению прочности и модуля упругости, теплостойкости, влагостойкости и др.

Наиболее перспективна модификация матриц, резко повышающая трещиностойкость путем создания гетерофазных дисперсий термопластов и эластомеров, в которых эластичная фаза с оптимальными размерами частиц равномерно распределена по объему стеклообразной фазы, физически и химически взаимодействуя с ней. При таком подходе трещиностойкость термореактивных матриц можно повысить до 2,5–3,5 ГПа без снижения прочности и теплостойкости, с приближением к высоким показателям трещиностойких термопластов.

6.1.2. Наполнители и их роль в формировании свойств ПКМ

Наполнитель как один из компонентов играет ведущую роль в формировании основных характеристик ПКМ, в первую очередь прочностных. Одним из существенных факторов его влияния на свойства ПКМ является формирование переходного слоя,

в котором макромолекулы полимера частично утрачивают сегментальную подвижность в результате сорбции на поверхности наполнителя. Это неизбежно приводит к уменьшению относительного удлинения при разрыве. При использовании в качестве наполнителя дисперсных частиц снижение относительного удлинения, как правило, сопровождается ухудшением ударных характеристик у большинства материалов на основе жесткоцепных полимеров (ПС, ПВХ, полиформальдегид). Наполненные материалы на основе полимеров с гибкими цепями (полиэтилен, полиамиды) менее чувствительны к ударным воздействиям.

Прочность при разрыве дисперсно-наполненных материалов, как правило, возрастает с увеличением содержания наполнителя (до определенного предела). Одним из объяснений наблюдаемой картины является постепенный переход связующего в систему тонких пленок, окружающих частицы наполнителя. Поверхностный слой и ориентация макромолекул связующего способствуют повышению прочности матрицы в таких пленках, что и находит отражение в росте разрывной прочности материала.

Возникновение контактов между частицами наполнителя при увеличении его содержания выше определенного значения (как правило, это 60–70 %масс.) ведет к достаточно резкому падению разрывной прочности.

Таким образом приходится констатировать, что дисперсные частицы непосредственного влияния на прочность композита не оказывают, и с этой точки зрения их собственные прочностные характеристики имеют минимальное значение — практически когезионное разрушение частиц дисперсного наполнителя не наблюдалось. Вклад таких частиц в формирование прочностных свойств композита определяется главным образом физико-химическими процессами на поверхности раздела полимер–наполнитель (смачивание, адгезия, пористость) и формированием переходного слоя, его толщиной и подвижностью полимерных цепей в нем.

Иная картина имеет место при использовании в качестве наполнителей волокон различной длины. Как уже отмечалось, при длине волокна менее критической физико-химическая картина меняется сравнительно мало — механизм упрочнения и разрушения практически не меняется.

Однако если длина волокон превышает критическую (см. раздел 1.2), возникают условия, когда само волокно становится упрочняющим элементом. Это имеет место тогда, когда адгезионное взаимодействие на поверхности волокна оказывается большим, чем прочность элементарного волокна. В этом случае прочность материала будет определяться не только прочностью прослоек матрицы, но и прочностью тех волокон, которые проходят через элемент поперечного сечения, так как при разрушении образца эти волокна будут рваться. Совершенно естественно, что при наполнении волокнами приобретают большое значение прочностные и деформационные характеристики самих волокон — при условии реализации достаточно хорошего адгезионного взаимодействия волокна с матрицей.

Поэтому наиболее эффективным является использование волокон из синтетических полимеров, в первую очередь из ароматических полиамидов, которые обладают повышенной адгезией к большинству связующих по сравнению со стеклянными, базальтовыми или асбестовыми волокнами. Это хорошо видно из данных, приведенных в табл. 6.4.

Таблица 6.4. Свойства полиамида 610, наполненного различными волокнами (длина волокон 5–7 мм)

Вид и содержание волокна	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость, кДж/м ²	Прочность при изгибе, МПа
20%:				
Оксалон	80	19	90	105
Фенилон	91	25	95	–
СВМ	91	17	27	–
Стеклоанное	90	22	50	162
Базальтовое	60	20	25	103
30%:				
Стеклоанное	123	8	35	–
Базальтовое	68	15	27	107

Однако высокая гибкость синтетических волокон заметно снижает их эффективность при действии сжимающих нагрузок.

Следует отметить, что переработка наполненных короткими волокнами полимерных материалов сопровождается измельчением волокон в результате интенсивного сдвигового деформирования высоковязких систем.

В этом плане волокна из синтетических полимеров также обладают существенным преимуществом — благодаря высокой гибкости их измельчение практически не происходит: размеры волокон в готовых изделиях всегда остаются больше критической длины, что и объясняет частично их высокую эффективность. К сожалению, получение арамидных волокон в виде коротких отрезков длиной 5–10 мм встречает значительные трудности.

Использование дисперсных и волокнистых минеральных наполнителей связано с проблемами износа смесительного и перерабатывающего оборудования. Высокая твердость большого числа порошкообразных (в первую очередь кварцита, полевого шпата, диоксида кремния) и волокнистых (стеклянное, базальтовое) минеральных наполнителей в сочетании с высокими давлениями в рабочих органах оборудования сопровождаются интенсивным абразивным износом его. Наличие на поверхности частиц наполнителя ряда активных химических веществ (в первую очередь аппретов) способствует одновременному протеканию химического коррозионного износа.

При интенсивной эксплуатации через 2–2,5 года это приводит к выходу из строя оборудования (гильзы шнеков и литьевых машин, детали сопловых блоков и формирующих головок и т. д.), изготовленных даже из наиболее стойких к износу марок сталей. Это обстоятельство также следует иметь в виду при разработке рецептур ПКМ для конкретных применений. Некоторого снижения абразивного износа удастся добиться, используя комбинации наполнителей и применяя в рецептурах внешние смазки.

В максимальной степени влияние наполнителей на прочностные свойства ПКМ и конструкций из них проявляется при разработке непрерывно армированных ма-

териалов в этом случае удастся в полной мере реализовать прочностной потенциал волокнистых наполнителей различной природы (см. раздел 6.2).

Помимо прочностных свойств, наполнители оказывают большое влияние на формирование важнейших эксплуатационно-технических свойств ПКМ.

С помощью наполнителей можно в широких пределах регулировать коэффициент трения — от антифрикционных материалов для изготовления втулок и вкладышей подшипников скольжения и направляющих до тормозных колодок, фрикционных дисков сцепления и т. д. Для этих целей находят применение графит — дисульфид молибдена, фторопласт (в первом случае) и асбестовое волокно, металлическая стружка и кварцит (во втором). В подобных материалах использование различных матриц позволяет регулировать температурный диапазон рабочих температур.

Аналогичным образом подбором соответствующих наполнителей удастся регулировать химическую стойкость, теплостойкость, теплопроводность, плотность и некоторые другие характеристики ПКМ.

Чрезвычайно велика роль наполнителей в придании композиционным материалам огнестойкости. Специальные виды наполнителей — антипирены — позволяют добиться снижения воспламеняемости и горючести. Правильный выбор вида и количества таких добавок в сочетании с традиционными наполнителями позволяет сохранить на достаточно высоком уровне прочность и другие эксплуатационные характеристики.

При формировании тех или других свойств ПКМ имеет значение не только вид наполнителя, но и форма и размер его частиц. Так, для придания барьерных свойств, пониженного коэффициента диффузии для газов и жидкостей целесообразно использовать наполнитель в виде лент, чешуек или фольги. При изготовлении рыболовецких, спасательных и спортивных судов палубный настил изготавливается с использованием гранул полимера или зернистых минеральных наполнителей для предотвращения проскальзывания обуви на мокрой палубе.

Целый ряд специальных характеристик, таких как способность отражать или поглощать электромагнитное излучение, акустические характеристики и т. п., практически регулируются главным образом путем подбора соответствующих наполнителей, таких как полые сферы, металлические порошки, соли и оксиды тяжелых металлов и т. д.

Важную роль наполнители играют при формировании декоративных свойств ПКМ, таких, например, как декоративные бумажно-слоистые пластики ДБСП, отделочные текстолиты, декоративные слои в судо- и автомобилестроении. Применение специальных видов бумаг позволяет имитировать у ДБСП окраску и фактуру самых различных материалов — древесины, тканей, отделочного камня и т. д. Это чрезвычайно расширяет возможности использования материалов в быту, строительстве и технике.

Аналогичным образом применение специальных видов матов и холстов из тонких стеклянных волокон в сочетании с более толстым слоем окрашенного в интенсивный цвет полиэфирного связующего позволяет сформировать декоративный слой на наружной поверхности судна или автомобиля. Этот слой, обладающий высокими декоративными качествами, долговечен, не царапается и на длительное время защищает корпус от коррозии.

Обсуждая влияние наполнителей на свойства ПКМ, мы говорим преимущественно о различных видах твердых наполнителей — дисперсных порошках, волокнах, тканях, бумагах и т. п.

Между тем возможности регулирования свойств ПКМ при наполнении значительно шире, так как для этих целей находят применение также жидкости и газы. Однако и вспененные материалы, и ячеистые материалы с жидкими наполнителями представляют собой по свойствам и технологии совершенно самостоятельную область и в рамках настоящей книги не рассматриваются.

6.2. Разработка непрерывно армированных пластиков с заданными свойствами

6.2.1. Общие понятия и представления

Способы регулирования свойств непрерывно армированных пластиков (АП) принципиально отличаются от способов варьирования свойств пластмасс. Обусловлено это тем, что свойства пластмасс, в первую очередь, зависят от выбора полимерной основы (связующего), в то время как свойства АП в основном определяются природой армирующих волокон независимо от того, в каком виде они использованы — в составе комплексных нитей, ровниц, жгутов, тканей различной текстуры или матов.

Приоритетное влияние волокнистых элементов на свойства АП имеет несколько причин:

- Объемное содержание непрерывных волокон (V_a) в АП в 2–4 раза превышает наполнение пластмасс, составляя в среднем $60 \pm 10\%$, то есть, исходя только из количественного преобладания, волокнообразующий компонент способен оказывать превалирующее влияние на свойства полимерных композиционных материалов, каковыми являются АП. Характерное влияние показано в табл. 6.5 на примере основных свойств конструкционных материалов.
- Однако существенный (нередко многократный) прирост прочности, модуля упругости и теплостойкости АП, достигаемый при наполнении полимерных матриц стеклянными, углеродными, борными, базальтовыми, органическими и другими волокнами, недостаточно объяснить только долевым превосходством последних. Свойства волокон значительно отличаются от свойств отверждающихся и термопластичных матриц по большинству показателей, прежде всего механических свойств. Например, исходя из данных табл. 6.6, превосходство волокон по прочности, модулю упругости и твердости может достигать 2-х порядков величин, что и дает им право называться «армирующими волокнами». Преобладающее влияние свойств этих волокон в составе АП нередко имеет следствием то, что приблизительные расчеты конструкций изделий из этих композиционных материалов иногда осуществляют без учета соответствующих характеристик полимерных матриц.
- В отличие от дисперсных наполнителей в пластмассах, непрерывные волокна в АП образуют непрерывную фазу, определяя тем самым уровень не только механических, но и некоторых функциональных свойств таких, как, например,

тепло- и звукопроводности, износо- и теплостойкости, электромагнитной и радиационной проницаемости.

- Возможность регулировать размещение непрерывных армирующих волокон в объеме АП позволяет добиваться анизотропии свойств, задавая ее как по направлениям относительно векторов сил нагружения или других факторов внешнего воздействия (тепловых, электромагнитных и т. д.), так и по уровню характеристик необходимых свойств. Например, как следует из рис. 6.4, если прочность при разрыве АП вдоль волокон, определяющих оси анизотропии, принять за 1; то при ортотропной схеме армирования наименьшие показатели прочности ока-

Таблица 6.5. Эффективность влияния армирования (наполнения волокнами) на улучшение свойств термопластов

Термопластичное связующее	Обозначение	Прирост прочности, %	Прирост жесткости, %	Теплостойкость материала, °С		Максимальный прирост теплостойкости, %
				исходного	армированного	
Полиэтилен	ПЭ	600	500	88	132	50
Полипропилен	ПП	160	400	50	160	220
Полистирол	ПС	120	350	77	110	43
АБС-пластик	АБС	840	350	80	116	45
Полиэтилентерефталат	ПЭТФ	100	270	70	230	228
Полибутилентерефталат	ПБТФ	200	270	55	232	322
Поливинилхлорид	ПВХ	130	170	76	82	8
Поликарбонат	ПК	130	400	130	150	15
Полиацетали	ПАц	115	260	124	168	35
Полиамид 6	ПА-6	300	350	70	216	209
Полиамид 66	ПА-66	250	600	80	260	225
Полиамид 12	ПА-12	150	190	54	177	228
Полиамид 612	ПА-612	230	320	80	220	175
Полиамид 610	ПА-610	260	—	45	220	389
Полифениленоксид	ПФО	180	600	88	157	78
Полифениленсульфид	ПФС _у	180	700	135	260	93
Полиимиды	ПИ	410	340	260	349	34
Полиэфирсульфоны	ПЭС _у	90	460	203	221	9
Полисульфон	ПС _у	125	470	174	188	8

зываются при испытаниях образцов, вырезанных под углом 45° к осям анизотропии, поскольку их сопротивление разрушению в значительной мере определяется прочностью на сдвиг полимерной матрицы. При этом разница показателей прочности в названных направлениях оказывается тем больше, чем больше разница деформационных возможностей матрицы и волокон. По этой причине, как следует из приведенных графических зависимостей, статическая прочность при 0° (или 90°) превосходит аналогичную прочность при 45° у стеклопластика (1) приблизительно в 5 раз, а у углепластика (3) в 20 раз. В условиях циклического нагружения прочность стеклопластика (2) имеет различие в 20 раз.

Таблица 6.6. Сравнение показателей основных механических свойств наиболее распространенных компонентов армированных пластиков

Компоненты АП	$\rho \cdot 10^3$ кг/м ³	σ , МПа	E , ГПа	ϵ , %	ТМ, $^\circ\text{C}$	НВ, МПа	$a_{x'}$ кДж/м ²
Армирующие волокна:							
стеклянные	2,5	2500–5900	90	3,6–5,4	580–970*	–	–
углеродные	2,0	2000–3200	220–550	0,8–1,2	3650**	–	–
	2,63	2500–3500	380–420	0,6–1,0	2300**	39 000– 42 000	–
борные							
базальтовые	2,75	1800–2800	95–100	–	600	–	–
органические	1,45	2700–5000	120–330	0,9–4,0	150–300	300–340	20–30
Отверждающиеся матрицы:							
эпоксидные	1,2–1,3	35–110	2,4–4,2	2–9	130–150	90–340	11–20
фенольные	1,2–1,3	40–70	5,2–7,0	1–1,5	140–180	160	2,5–10
полиимидные	1,42	90–95	3,2–5,0	1–2,5	250–320	180–280	4,0–12
полиэфирные	1,2–1,35	30–70	2,8–3,8	1–5	50–80	100–250	3–11
кремнийорганические	1,35–1,4	25–50	6,8–10	0,3–0,5	250–280	–	2,5–3,5
Термопластичные матрицы:							
полипропилен	0,91	25–40	1,1–1,4	≤ 800	120	40–70	33–88
полиамид 6,6	1,14	83	2,8	10	65	100–160	4,9***
полиэтилентерефталат	1,3	50–70	2,1–4,4	60–100	120	95–110	15–30
полифениленсульфид	1,34	77	4,2	3–4	135	–	–
полисульфон	1,24	70	2,5–3,5	50–100	174	40–70	–
полиэфирэфиркетон	1,27–1,32	84–100	3,85	40–100	152	–	–

* Температура размягчения, $^\circ\text{C}$.

** Температура плавления, $^\circ\text{C}$.

*** Образцы с надрезом.

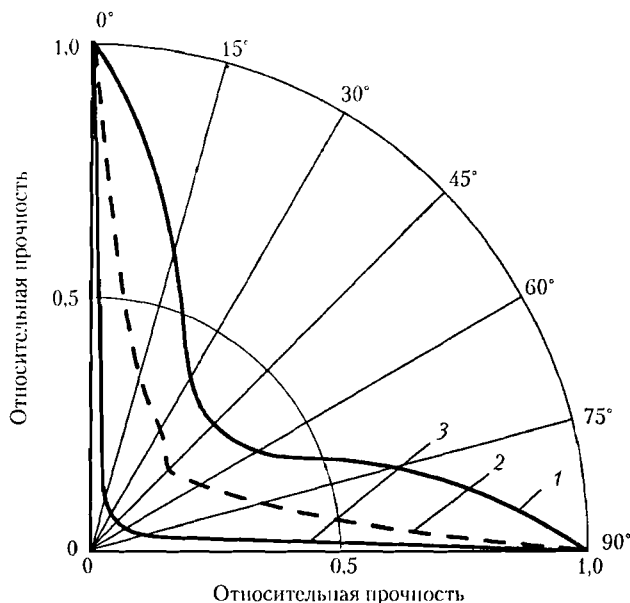


Рис. 6.4. Диаграмма распределения прочности при растяжении АП с продольно-поперечным армированием (1:1) при нагружениях статическом (—) и циклическом (---) при частоте 1200 мин^{-1} на базе 100^3 циклов

Роль полимерных матриц в обеспечении заданных свойств АП характеризуется иначе, по сравнению с ролью связующих в пластмассах аналогичного назначения. Наиболее очевидно это проявляется на примере матриц в конструкционных АП, где их участие в сопротивлении внешней нагрузке сводится по существу к выполнению роли «диспетчера», распределяющего эту нагрузку между армирующими волокнами. При этом успех выполнения этой задачи во многом зависит от монолитности (пористости) и прочности сцепления матрицы с армирующими волокнами.

С увеличением объемного содержания пор (V_n) в матрице АП возрастает неравномерность распределения напряжений по объему нагружаемого изделия, что снижает эффективность использования механических свойств армирующих волокон, выражаемую коэффициентами реализации прочности, модуля упругости и других механических свойств (рис. 6.5). Результатом становится соответствующее ухудшение конструкционных характеристик АП. При этом наиболее интенсивное снижение показателей механических свойств наблюдается при испытаниях образцов на сдвиг, особенно изготовленных из слоистых АП.

Прочность сцепления полимерных матриц с армирующими волокнами также обуславливает степень эффективного участия последних в сопротивлении внешним силовым воздействиям на АП. До определенного предела, например, при растяжении АП вдоль волокон, эта зависимость имеет почти линейный характер (рис. 6.6). Существование такой зависимости стимулирует интенсивный поиск методов повышения прочности сцепления компонентов АП по поверхности контакта волокно-матрица, чему посвящена специальная глава данного пособия.

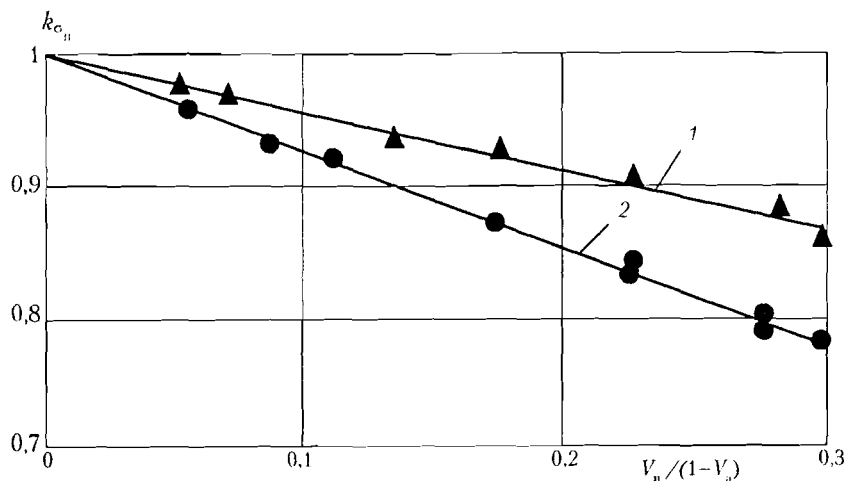


Рис. 6.5. Зависимость коэффициента реализации прочности армирующих волокон при растяжении АП от величины относительной пористости матрицы, упрочненной борными (1) и углеродными (2) волокнами

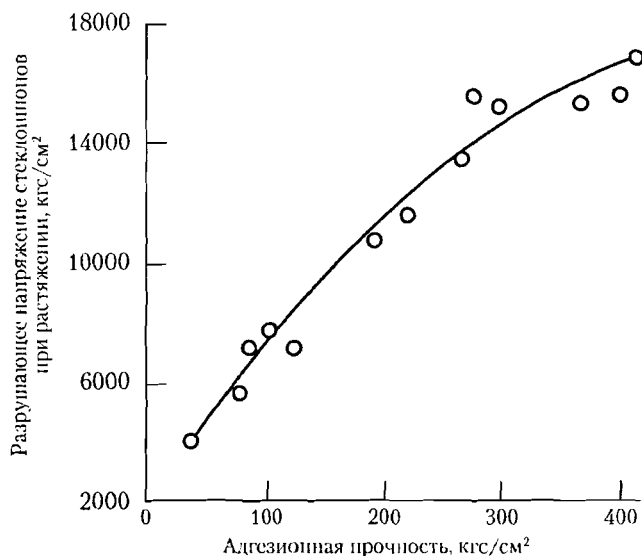


Рис. 6.6. Влияние адгезионной прочности пограничного слоя на разрушающее напряжение при растяжении однонаправленно армированных стекловолоконитов

В отличие от конструкционных АП, в которых, как показано выше, роль матрицы имеет вспомогательный характер, свойства АП функционального назначения, наоборот, нередко в первую очередь зависят от полимерной матрицы. Примерами могут служить триботехнические, некоторые теплофизические и химические свойства, а также термостойкость, надежность и долговечность АП. Так, если деформационная термостойкость матрицы, согласно данным табл. 6.5, может существенно

увеличиваться под влиянием армирующих волокон, то их термостойкость, обусловленная органической природой матричного полимера, за редким исключением не выходит за пределы 300 °С при любых объемах армирования АП. Вследствие этого надежность и долговечность функциональных АП также обусловлены термостойкостью и склонностью к термоокислительной деструкции полимерных матриц.

В то же время зависимость надежности и долговечности конструкционных АП от свойств полимерной матрицы выглядит более многофакторной, поскольку, помимо уже названных матричных характеристик, большое влияние оказывает величина сдвиговой прочности матриц на границе сцепления с армирующими волокнами ($\tau_{\text{сш}}$) и трещиностойкость полимерных матриц. Величина $\tau_{\text{сш}}$ обуславливает продолжительность работы АП под нагрузкой, определяя размер критической (минимальной) длины (l_k) армирующих волокон с диаметром (d), при достижении которой разрушение АП происходит с разрывом волокон и, следовательно, с реализацией их высокой прочности (σ_b):

$$l_k = \sigma_b d / 2 \tau_{\text{сш}} \quad (6.1)$$

После достижения l_k начинается выдергивание волокон из матрицы, сопротивление АП внешнему нагружению снижается до уровня, равного $\tau_{\text{сш}}$, и происходит быстрое разрушение изделия. Таким образом, чем выше значение $\tau_{\text{сш}}$ матрицы, тем меньше l_k и тем дольше происходит процесс периодического разрыва армирующих волокон при заданных условиях эксплуатации изделия из АП. Например, адгезионная способность и, следовательно, $\tau_{\text{сш}}$ эпоксидных смол выше, чем у полиэфирных, поэтому, согласно данным табл. 6.7, критическая длина армирующих волокон в эпоксистеклопластиках оказывается меньше (0,4 мм), чем в стеклопластиках на полиэфирной основе (0,5 мм). Следовательно, постепенный разрыв армирующих волокон, происходящий во время нагружения изделия из эпоксистеклопластиков, должен происходить существенно дольше, подтверждая доминирующую роль матрицы в обеспечении долговечности АП.

Таблица 6.7. Показатели критических длин различных армирующих волокон в АП на основе эпоксидной и полиэфирной матриц

Волокно	Диаметр волокна, мкм	Матрица	Критическая длина волокна, мм
Стеклоянное	13	Эпоксидная	0,4
Стеклоянное	13	Полиэфирная	0,5
Углеродное	7	Эпоксидная	0,2
Борное	100	Эпоксидная	3,5

Наглядное представление об эффективности работы непрерывных армирующих волокон в зависимости от их длины l по сравнению с l_k дают схематические эпюры распределения напряжений в АП на рис. 6.7, из которых следует, что по мере накопления эксплуатационных разрывов сокращаются максимально нагруженные участки волокон. Однако рассредоточенность разрывов по объему АП и постепенное приближение к граничному условию $l = l_k$ обеспечивают долговечность при не-

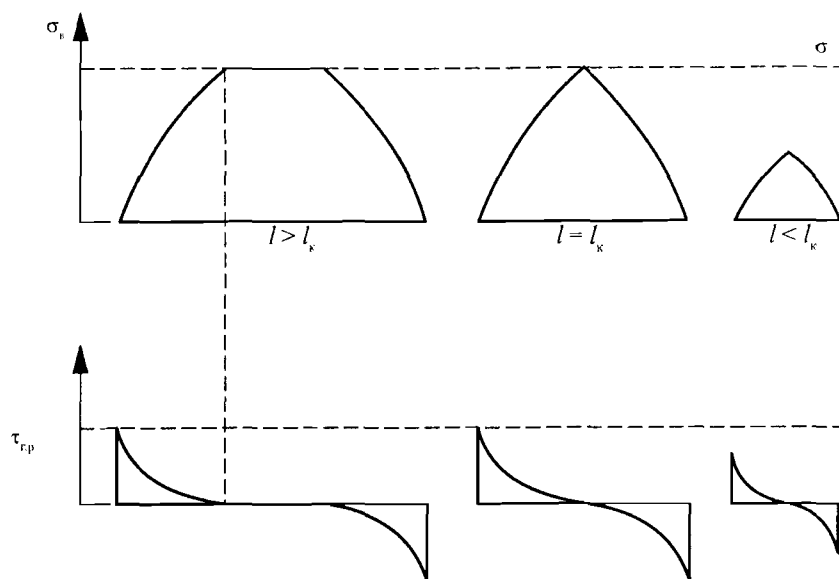


Рис. 6.7. Зависимость напряжений при растяжении армирующих волокон σ от сдвиговых напряжений сцепления с матрицей τ по мере уменьшения длины волокон с постоянным диаметром

прерывном армировании значительно большую, чем при армировании дискретном, например, волоконными матами.

К тому же в последнем случае полное нагружение волокон не обеспечивается даже изначально. Их сопротивление сдвигу может быть нарушено уже на стадии переработки АП в изделие, что происходит в результате смещения концов волокон из-за разности температурных коэффициентов линейного расширения волокнообразующего материала и матрицы (рис. 6.8). В итоге концы волокон, обладая только фрикционным сцеплением, оказывают незначительное армирующее действие или просто становятся балластом для АП, увеличивая его массу. Иными словами, с уменьшением прочности сцепления компонентов на границе раздела, равно как и с увеличением разрывной прочности и диаметра волокон, l_k растет, а долговечность АП уменьшается.

Представления о трещиностойкости полимерных матриц АП основываются на современных теоретических представлениях линейной упругой механики разрушения материалов о влиянии скорости (интенсивности) высвобождения упругой энергии при росте трещины (G) и критического показателя коэффициента интенсивности напряжения (K_c). При этом различают две разновидности энергетического параметра G :

- при растяжении трещины за края

$$G_1 = Y \cdot \sigma^2 \cdot a / \bar{E}, \quad (6.2)$$

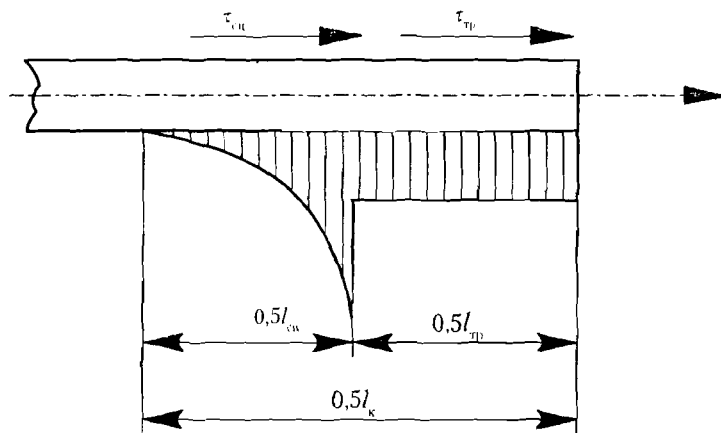


Рис. 6.8. Эпюры касательных напряжений, передаваемых дискретному волокну полимерной матрицей АП (в упругой постановке): $l_{сн}$, $l_{тр}$ — участки адгезионного и фрикционного сцепления соответственно

- при сдвиге краев трещины

$$G_{II} = Y \cdot \tau^2 \cdot a / \bar{\mu}, \quad (6.3)$$

где σ , τ — напряжения растяжения и сдвига соответственно; Y — геометрический фактор, учитывающий форму и размеры образца; a — характерный размер трещины; $\bar{E}$, $\bar{\mu}$ — эффективные модули упругости при растяжении и сдвиге, равные:

- для плосконагруженного состояния

$$\bar{E} = E; \quad \bar{\mu} = \mu, \quad (6.4)$$

- для плоскодеформированного состояния

$$\bar{E} = E / (1 - \nu^2); \quad \bar{\mu} = \mu / (1 - \nu^2), \quad (6.5)$$

где E , μ — модули упругости растяжения и сдвига соответственно; ν — коэффициент Пуассона матрицы.

Критический показатель (значение) коэффициента интенсивности напряжения в соответствующих случаях (6.2) и (6.3) выражается следующими формулами:

$$K_{Ic}^2 = G_{Ic} \bar{E}; \quad K_{IIc}^2 = G_{IIc} \mu. \quad (6.6)$$

Необходимость оценки трещиностойкости полимерных матриц при их выборе для создания АП с заданными надежностью и долговечностью обусловлена тем, что трещиностойкость АП симбатно коррелируется с трещиностойкостью матриц. Для этой цели создаются способы целенаправленного повышения трещиностойкости матриц, основанные на современном микромеханическом подходе к оценке трещиностойкости материалов, тесно связанном с материаловедением и технологией производства и переработки материалов.

Судить о том, насколько широкими могут быть возможности варьирования трещиностойкости полимерных матриц с различными химическими составами и

структурами, позволяют данные табл. 6.8. Можно видеть, что наиболее высокими энергетическими параметрами G_k характеризуются термопластичные матрицы. Возможности повышения G_k отверждающихся матриц может быть реализована за счет создания гетерофазных дисперсий эластификацией стеклообразных матриц термопластами и эластомерами при их оптимальном объемном распределении в виде микрочастиц. Например, эпоксиполиуретановые гетерофазные дисперсии способны обеспечивать G_k до 5000 Дж/м² и выше при модуле упругости $E = 2,5\text{--}3,5$ ГПа.

Таблица 6.8. Показатели трещиностойкости полимерных матриц

Матрица	G_{lc} , Дж/м ²	Матрица	G_{lc} , Дж/м ²
Термопласты:		Эпоксиполиуретановые	5000–7500
Торлон 4000Т	3990	Бисмаленимидные:	
ПИ 2080	920	К 601	140
Полисulfон Р1700	1700	С 796/ТМ123	580
Полиэфирсульфон 36006	1100	Матримид 5292	250
ПЭИ УЛТЕМ	1000–1900	IM-АД94–306	330–370
Авимид N(NR–150)	2400	Десбимид РТМ	500
Авимид К2	1400–1700	F-178	104
Авимид К3	1900	С796/ТМ123/ПГ***	1000
Реактопласты эпоксидные:		Полиимидные:	
ЭД-20+ГМДА	200–575	PMR15	230–285
ЭД-20+ДЭТА	130–250	Скайбонд	410
ЭД-20+этилендиамин	286–600	Теримид 600	210
ЭД-20+МФДА	120–240*	Теримид 602	610–815
ЭХД + ДАДФСН (BC2526)	38	LARC 13 эласт.	390
ЭД-20+МЭА	48	PMR15+NR150	400
ЭД-20+ТГФА	36–48	АПИ–2	200
ЭД-20+УП606/2	200–250	АПИ-2+СКН-26А-1	350
ЭД-20+УП605/3	84		
SR - 5208(МУ720)	82		
BC-2561	19,8**		
ЭДТ-10	29,6**		

* K_{lc} 67,6 Н/мм^{3/2}.

**Значения K_{Ic} .

***Гетерофазная дисперсия с полигидантоином ПГ.

Таким образом, анализ многовариантного влияния армирующих волокон и полимерных матриц на свойства АП позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, для обеспечения большого разнообразия объективно задаваемых комплексов экс-

платационных (а вместе с ними и технологических) свойств АП необходимо постоянно расширять номенклатуру их компонентов, а также располагать способами видоизменять и модифицировать исходные свойства этих компонентов. В противном случае снижается эффективность использования АП, не могут быть до конца реализованы многие прогрессивные технические и технологические идеи создания конструкций из АП.

Во-вторых, создание АП в строгом соответствии с эксплуатационными требованиями к изделию имеет много общего с разработкой технических конструкций, нуждающихся в расчетах и узловом проектировании. Неслучайно поэтому разработку данного вида полимерных композиционных материалов (ПКМ) иногда называют «конструированием», осуществляя его по направлениям, представленным на рис. 6.9. Представленная схема отражает две возможности создания оптимальной конструкции АП — разработку его состава и схемы армирования в соответствии заданным условиям эксплуатации.

На всех этапах конструирования АП могут использоваться как расчетно-аналитические, так и экспериментально-технологические методы оптимизации конструкции. Первый метод включает анализ известных факторов эксплуатационного воздействия на объект конструирования и расчетное определение параметров элементов конструкции АП, необходимых для обеспечения заданных свойств. При этом используют представления и расчетные формулы из механики композиционных материалов, основывающиеся как на феноменологических, так и на строго физико-математических зависимостях различных характеристик композиционных материалов от геометрических и размерных параметров, от механических и функ-

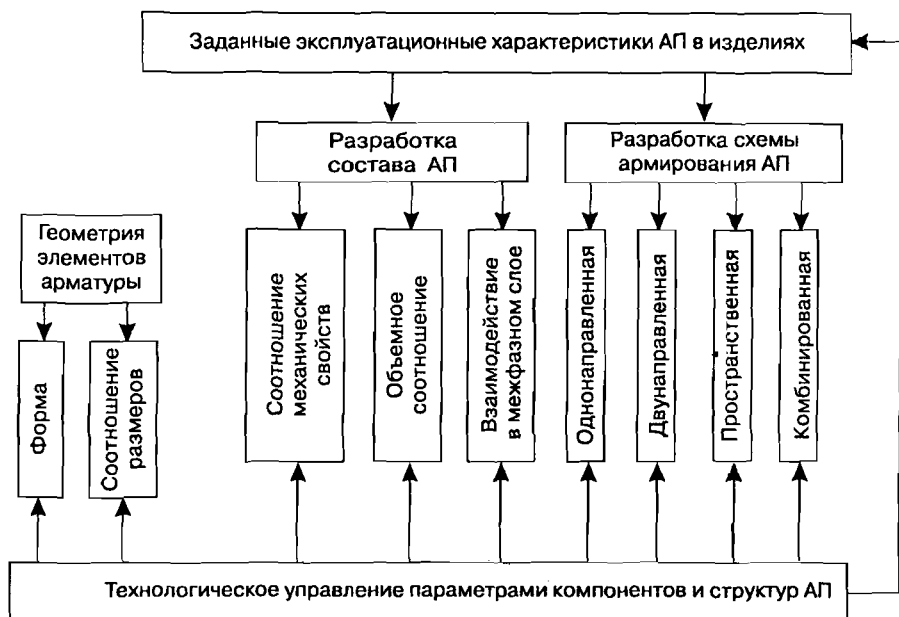


Рис. 6.9. Направления деятельности разработчиков при конструировании АП

циональных показателей свойств, от объемного содержания и других переменных характеристик компонентов и армирующих структур.

Эти расчетные зависимости могут описывать конструкцию АП на различных аналитических уровнях — микроскопическом, макроскопическом и промежуточном (рис. 6.10). Микроуровень — это уровень структурной неоднородности δ , измеримой с поперечными размерами элементов наполнителя и межфазной зоны композиционного материала. На этом уровне осуществляется расчет характеристик для существенно неоднородных материалов, в частности, для АП.

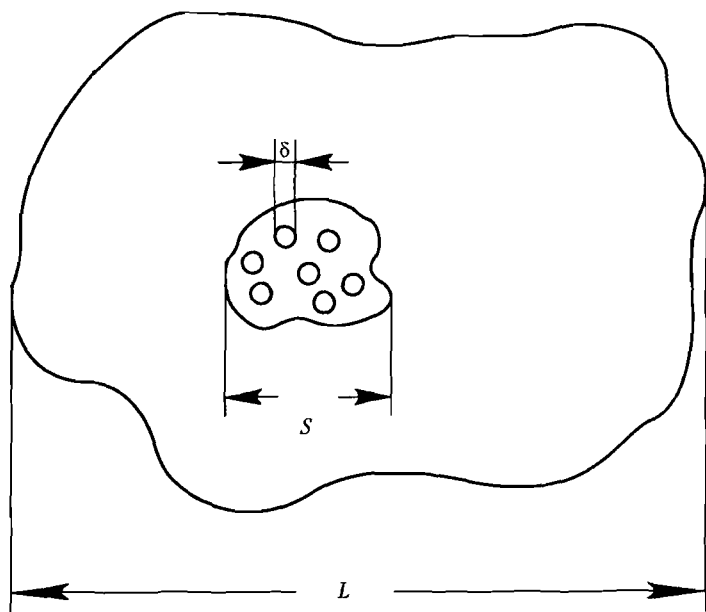


Рис. 6.10. Схематическое изображение уровней описания моделей в механике композиционных материалов

Если при анализе работы композиционного материала его локальные объемы условно считают однородными и эквивалентными в пределах определенных допущений, то зависимости для определения механических и других свойств находят на промежуточном уровне S . Такой подход характерен для большинства наполненных пластмасс.

Уровень L , масштаб которого равен характерному размеру создаваемого изделия, используется при установлении функциональных зависимостей осредненных эксплуатационных характеристик композиционного материала от условий внешнего воздействия (механического, теплового, электромагнитного и т. д.).

Разработка расчетных формул, отражающих функциональные зависимости на рассмотренных уровнях, имеет разные достижения. Например, удовлетворительные расчетные формулы, отражающие зависимости на микроуровне δ , в наибольшей мере проработаны для описания механических свойств и чаще всего получены в простейших случаях, например, при продольном растяжении или сжатии одно-

направленно армированных АП. Вместе с тем, несмотря на частое несовершенство современных формул, расчетное конструирование АП позволяет сводить к минимуму трудоемкую экспериментально-поисковую работу по подбору состава и схемы армирования для каждого конкретного изделия, экономить средства и повышать качество АП.

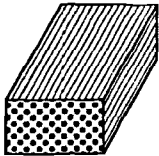
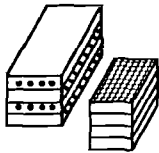
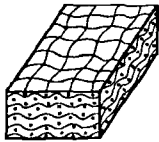
Однако значение экспериментально-технологической работы остается важным из-за объективной необходимости учитывать при расчетах и корректировать при изготовлении изделий нестабильные характеристики свойств компонентов АП, подверженных влиянию факторов технологического воздействия и окружающей среды. Как показано на рис. 6.9, в технологическом управлении нуждаются практически все направления конструирования АП.

6.2.2. Разработка конструкционных армированных пластиков

Данный вид АП предназначается для изготовления изделий, основная задача которых — оказывать механическое сопротивление эксплуатационным нагрузкам различного характера. Поскольку конструкционные АП классифицируются по уровням показателей механических свойств, например, по прочности на низко-, средне-, высоко- и сверхвысокопрочные или по модулю упругости, соответственно, от низкомодульных до сверхвысокомодульных, то исходя из эксплуатационно заданных требований к механическим свойствам конструируемого изделия, первым действием при разработке АП должно стать определение его классификационной группы и выявление принципиальной схемы армирования пластика в составе изделия с тем, чтобы в дальнейшем осуществлять проработку АП конкретно заданным требованиям. Данные, представленные в табл. 6.9, дают возможность это сделать в первом приближении. Показано, что наиболее полно механические свойства армирующих волокон реализуются в АП с одномерной (однонаправленной) структурой укладки волокон, натяжение и параллельное расположение которых фиксируется полимерной матрицей. Двумерная структура представляет собой чередование однонаправленно армированных слоев, располагаемых в двух ортогональных направлениях, показатели свойств в которых зависят от соотношения количества слоев 1:1, 2:1 и т. д. Следующая двумерная структура, представленная в табл. 6.9, образуется слоями тканей, в которых волокна изогнуты соответствующим плетением, что существенно снижает их способность реализовать свои механические свойства. В еще меньшей мере это могут сделать волокна в составе матов, хаотически армируя и приводя к изотропии свойств АП, когда их показатели перестают зависеть от направления приложения внешней нагрузки.

Еще более определенное представление о соответствии уровней удельных показателей механических свойств АП схемам их армирования дает рис. 6.11. Из его данных следует, что, во-первых, практически все АП превосходят по удельным показателям прочности и модуля упругости даже наиболее легкие конструкционные металлы, каковыми являются алюминиевые сплавы. Во-вторых, имея широкий диапазон данных характеристик механических свойств, АП позволяют успешно решать большинство задач по созданию эффективной новой техники.

Таблица 6.9. Ориентировочные показатели удельных показателей прочности и модуля упругости ($E/\rho \cdot 10^3$, км) различных АП, классифицированных по уровням механических свойств

Группы АП по уровням механических свойств	Удельные показатели прочности (σ/ρ , км) и модуля упругости ($E/\rho \cdot 10^3$, км) основных типов АП				Соответствующие схемы армирования АП	
	Стеклопластики	Органопластики	Углеродистые	Боропластики	Наименование	Типовая схема
Сверхвысокопрочные	75–100	140–200	66–100	57–75	Одномерная (1:0)*	
Сверхвысокомодульные	2,6–3,2	5,9–7,0	8,0–12,0	11,0–12,5	(ортогонально-изотропная)	
Высокопрочные	50–60	88–118	40–66	40–45	Двумерная (2:1)*	
Высокомодульные	1,8–2,0	3,9–4,6	5,3–8,0	8,0–10,0	(с натяжением волокон)	
Среднепрочные	22–49	37–56	30–39	–	Двумерная (без натяжения волокон)	
Среднемодульные	1,3–1,7	1,9–3,0	3,0–4,5	–		
Низкопрочные	≤ 20	≤ 35	≤ 20	–	Хаотическая (на основе матов)	
Низкомодульные	$< 1,3$	$< 1,9$	$< 3,0$	–		

*(1:0) и (2:1) — соотношение волокон вдоль и поперек образца АП.

6.2.2.1. Определение состава конструкционных АП

После определения классификационной группы АП для дальнейшей детальной разработки целесообразно выбрать номенклатуру видов армирующих волокон и полимерных матриц. При этом необходимо принять во внимание, что кроме механических свойств в перечне технических требований к материалу изделия могут содержаться и различные функциональные свойства. Чаще всего ими являются требования по тепло-, термо- или криостойкости, но могут быть и требования, например, по радиопрозрачности или, наоборот по радиопоглощению, электропроводности или электроизоляции, а также по стойкости к усталостным нагружениям, темпе-

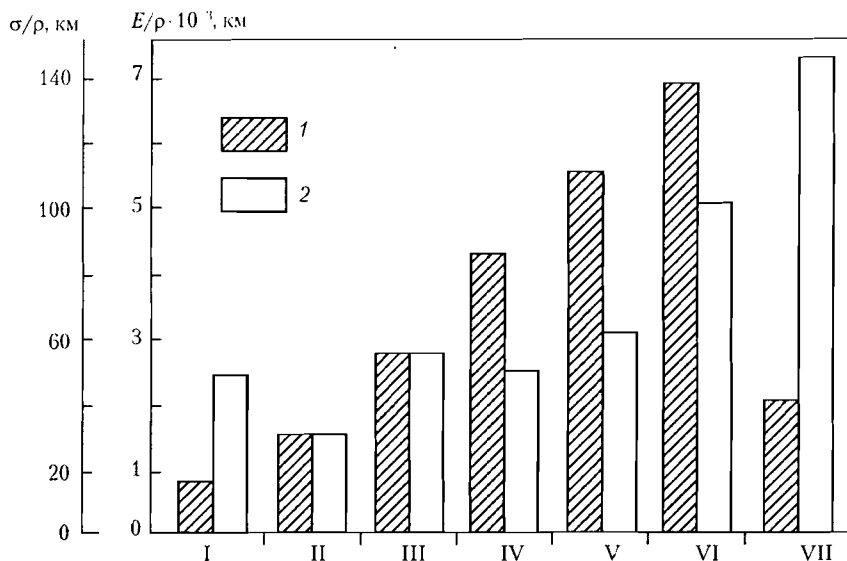


Рис. 6.11. Удельная прочность (1) и удельная жесткость (2) различных конструкционных материалов: I — алюминиевый сплав Д16; II — стеклотекстолиты; III — органотекстолиты; IV–VII — стеклянных алюмоборосиликатных (IV), стеклянных ВМ-1 (V), полимерных (VI) и углеродных (VII) волокон

ратурной стабильности размеров, ударостойкости и т. д. В таких случаях выбор номенклатуры армирующих волокон может стать более определенным, поскольку, например, лучшей радиопрозрачностью обладают стекло- и органопластики, а лучшей электропроводностью — боро- и углепластики.

В тех случаях, когда ни один из видов АП полностью не удовлетворяет всему комплексу требуемых свойств, рекомендуется рассмотреть возможность применения поливолоконистых (гибридных) АП, сочетающих в своем составе два, а иногда три типа армирующих волокон с различными характеристиками (стеклянные — углеродные, органические — углеродные и т. д.). Варьируя их объемные соотношения и компенсируя достоинствами одного из волокон недостатки другого, добиваются максимального приближения к показателям свойств, заданных техническими требованиями к материалу изделия.

Примерами достижения такой возможности могут служить данные, приведенные в табл. 6.10. Экспериментально установлено, что сочетание высокопрочных, но низкоударопрочных, углеродных волокон с прочными и высокоударопрочными стекловолокнами обеспечивает в зависимости от их объемных соотношений различное сочетание характеристик механических свойств. При необходимости, исследуя различные другие сочетания армирующих волокон, в конечном итоге удастся, как правило, решить задачу по определению наиболее оптимальной модели АП для ее последующей углубленной проработки для конкретного изделия.

В настоящее время поиск оптимальных моделей композиционных материалов (КМ), способных наиболее полно удовлетворить комплексу постоянно растущих эксплуатационных требований, продолжается. Так, например, находят практическое

Таблица 6.10. Зависимость механических свойств стеклоглепластиков на эпоксидной основе от объемного содержания углеродных (УВ) и стеклянных (СВ) волокон

Относительное объемное содержание волокон в составе АП		Прочность при разрыве, МПа	Прочность при сжатии, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Удельная ударная вязкость, кДж/м ²
УВ	СВ				
0,48	–	540	390	110	51
0,30	0,17	460	320	85	181
0,17	0,33	410	300	77	172
0,04	0,47	730	240	65	241
–	0,56	1130	430	53	302

применение металлополимерные КМ, в частности, представляющие собой совмещение АП с тонколистовыми металлами. Экспериментальные исследования показали, что послойное чередование монослоев высокопрочных АП с тонкими металлическими листами, например, фольгой, позволяет сочетать высокую прочность и вязкость разрушения АП со стойкостью к локальным повреждениям и другим концентраторам напряжений, привносимой металлом. При образовании в слоях металла начальной трещины высокопрочный АП, например, органопластик, сдерживает ее разрастание, разгружает металлический слой, снижает интенсивность напряжений в зоне трещины, локализуя негативное действие усталостных трещин. Отсюда основное достоинство такого вида гибридных пластиков — многократно повышать усталостную стойкость, выражающуюся в соответствующем росте эксплуатационного ресурса высоконагружаемых конструкций, в частности авиационных.

В табл. 6.11 сказанное выше подтверждается результатами ресурсных испытаний ответственных самолетных элементов, изготовленных из металлополимерного КМ марки Алор Д16/41, представляющего собой сочетание тонколистового алюминиевого сплава Д16чАТ с эпоксидорганопластиком на основе полиарамидных волокон СВМ. Можно видеть, что узлы, изготовленные из Алора, имеют 5-кратное превышение ресурса при усталостных испытаниях по сравнению с металлическим прототипом.

Таблица 6.11. Результаты ресурсных (стендовых) испытаний отсеков крыла самолета АН-124 «Руслан»

Материал отсека	Условные испытания	Время, ч	
		до появления повреждения	до конца разрушения
Сплав Д16чАТ	Акустические нагрузки 156 дБ в полосе частот 80–1000 Гц	510	867
Алор Д16/41		2055	3355
Сплава Д16чАТ	Повторная статика с трехкратной расчетной нагрузкой; 150 000 циклов с последующей акустической нагрузкой	63	457
Алор Д16/41		1580	1843

Одновременно должен быть определен **наиболее рациональный вид матричного полимера** — отверждающийся или термопластичный. Если до недавнего времени по-

менклатура матричных полимеров в подавляющем большинстве случаев была ограничена реактопластами (эпоксидными, фенолоформальдегидными, полиэфирными, кремнийорганическими и полиимидными смолами), то в настоящее время все чаще предпочтение отдается термопластам. По механическим свойствам термопластичные матрицы не только не уступают большинству реактопластов, но и особенно в ориентированном состоянии намного превосходят их, одновременно давая возможность расширять многие функциональные возможности за счет более совершенных характеристик электро-, радио-, трибо- и радиотехнических свойств; жидко-, газо- и звукоизоляционных свойств; хемо-, атмосферо-, био-, огнестойких и других свойств.

Одновременно АП на термопластичной основе значительно улучшили технологические возможности производства, обеспечив неограниченную жизнеспособность сырья и полуфабрикатов, сокращение цикла формования изделий в связи с отсутствием необходимости отверждать матрицу, расширение количества способов переработки, в частности за счет использования эластического состояния термопластичной матрицы. Кроме того, применение термопластичных АП позволяет дополнительно снизить материальные (за счет утилизации и вторичной переработки отходов производства и эксплуатации изделий), трудовые (в частности, за счет уменьшения числа технологических операций), энергетические (сокращая продолжительность формования и общий цикл технологического процесса), экологические и, как следствие, экономические затраты на производство продукции из АП.

Вместе с тем реактопласты продолжают оставаться более предпочтительными там, где требуется повышенная (свыше 200 °С) эксплуатационная теплостойкость и формоустойчивость, которая у линейных термопластов низка из-за ползучести под нагрузкой. Кроме того, реактопласты в олигомерном состоянии обеспечивают менее трудоемкую пропитку армирующих наполнителей и могут перерабатываться в изделия при температурах (20–210 °С), существенно меньших, чем термопласты (180–400 °С).

Для сокращения до минимума номенклатуры видов армирующих волокон и матричных полимеров (и, следовательно, видов АП для дальнейшей разработки) важное значение (с учетом требований современной рыночной экономики) имеет сравнительный анализ экономических показателей, характеризующих стоимость исходных компонентов, сырья и полуфабрикатов, а также трудоемкость, энерго-, материало- и другие затраты на производство и переработку АП в изделия. Так, известно, что стоимость, например, полисульфонов, полиэфиркетонов и некоторых других современных матричных термопластов на порядок и более дороже распространенных эпоксидных и других реактопластов. Однако те же термопласты имеют более низкую (иногда вдвое) норму расхода на единицу продукции, в несколько раз меньшую продолжительность формования и пригодны ко вторичной переработке, что способствует значительному снижению себестоимости изделий и повышает экологическую безопасность окружающей среды.

Таким образом, аналитическая работа по определению первичной модели материала, проделанная на начальной стадии разработки конструкционного АП, создает надежную основу для детальной проработки по направлениям, предусмотренным на рис. 6.9 в строгом соответствии с техническими требованиями к конструируемому изделию.

Выбор формы сечения армирующих волокон

В зависимости от формы поперечного сечения армирующие волокна по-разному влияют на свойства АП, критическую длину этих волокон (l_k) и максимально достижимый объем армирования пластика. Наибольшее распространение получили непрерывные волокна с круглым сплошным сечением, что объясняется в основном технологичностью их изготовления и укладки в объеме АП. Однако недостатками таких волокон являются ограниченность максимально достигаемого объема армирования пластиком значением порядка $V_a = 0,7$, а также малая удельная поверхность, уменьшающая прочность сцепления с матрицей ($\tau_{сц}$) и тем самым (см. формулу (6.1)) не позволяющая снижать величину l_k .

Волокна с сечениями, отличными от круглого, принято называть профильными (рис. 6.12). Применение для армирования профильных волокон с гексагональной, эллипсной, прямоугольной или гофрированной формой сечения позволяет повышать плотность их укладки в составе АП, добиваясь увеличения максимального объема армирования (V_a) и, следовательно, роста прочности и модуля упругости пластика. Расчетная возможность эффективного увеличения V_a с помощью профильных волокон показана на рис. 6.13. Можно видеть, что при прочих равных условиях замена волокон с круглым сечением на волокна с квадратным сечением позволяет повышать V_a в среднем на 20÷25 %.

Одновременно в сложно-нагруженных изделиях механические свойства АП при сдвиге поперек профильных волокон возрастают в еще большей мере. Например, при одинаковом объеме армирования ($V_a = 0,7$) и соотношении модулей упругости волокон и матрицы ($E_n/E_m = 21$) жесткость АП с волокнами треугольного сечения в поперечном направлении превышает жесткость пластика с волокнами круглого сечения почти в 1,5 раза.

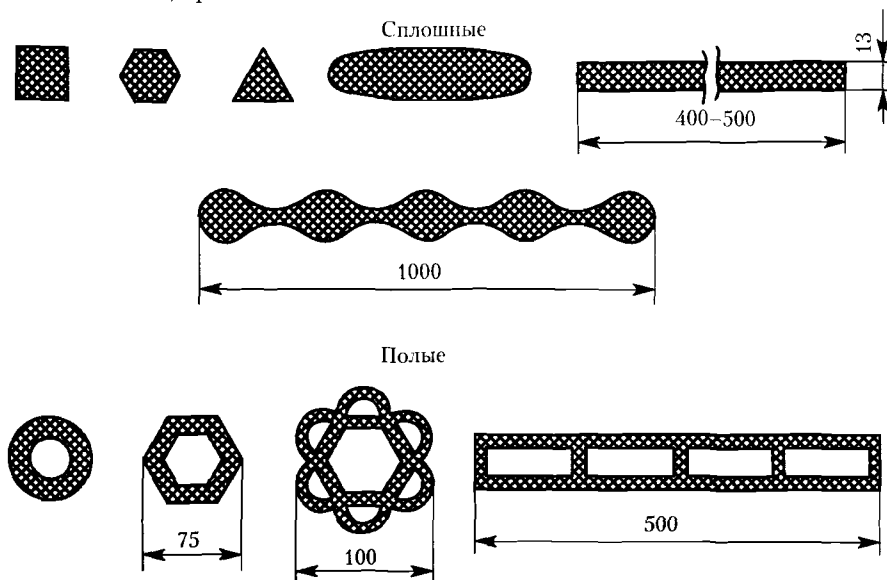


Рис. 6.12. Некоторые формы сечений профильных стекловолокон с размерами в мкм

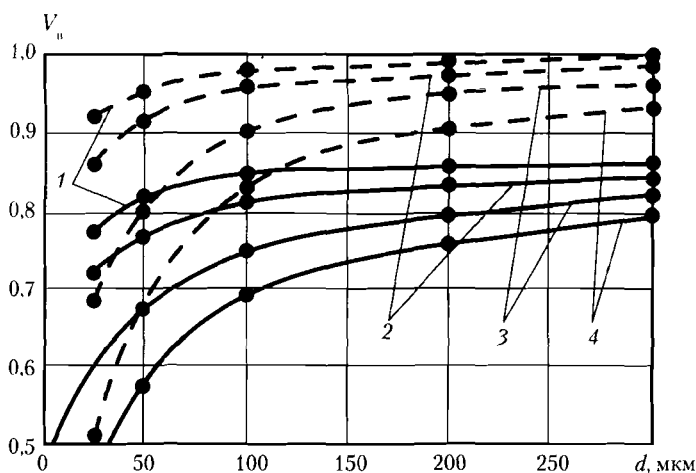


Рис. 6.13. Расчетные зависимости объема однонаправленного армирования АП волокнами с круглым (—) и квадратным (---) сечениями при толщине матричного слоя (δ) в мкм, равном 1 (1), 2 (2), 5 (3) и 10 (4), от диаметра (ширины) волокон (d)

Однако практические попытки использовать готовые профильные волокна в производстве АП не дают положительного результата, поскольку для этого требуются прецизионные, а потому технически сложные и экономически нерентабельные методы их упорядоченной укладки при изготовлении АП. Единственным исключением стали полые круглые волокна, позволяющие реально увеличивать прочность и жесткость АП при их продольном сжатии (или изгибе) благодаря возрастанию момента инерции волокон с таким сечением. Об этом свидетельствует кривая 2, приведенная на рис. 6.14, где в качестве характеристики полых волокон использован коэффициент капиллярности K , представляющий собой отношение внутреннего диаметра ($d_{\text{вн}}$) к наружному диаметру ($d_{\text{н}}$) волокна. Вместе с тем для АП, испытывающих при эксплуатации растягивающие напряжения, армирование полыми волокнами дает противоположный эффект, отраженный кривой 1.

Ситуация с практическим использованием сплошных профильных волокон для создания высокоэффективных АП частично изменилась в 1980-х гг., когда была разработана так называемая «волоконная технология» формования (прессования, штамповки и т. д.) изделий из АП, под давлением которого осуществляется массовое перепрофилирование плотно уложенных синтетических (органических) армирующих волокон, имеющих в исходном состоянии обычное круглое сечение (рис. 6.15). Исключительная способность синтетических волокон изменять профиль (перепрофилироваться) в условиях поперечного сжатия обусловлена большой трансверсальной податливостью J (величиной, обратной модулю упругости) высокоориентированных волокнообразующих полимеров, которая независимо от их химического состава колеблется в сравнительно узком диапазоне значений, равном $(100 \div 400) \cdot 10^{-3}$, МПа $^{-1}$. С повышением температуры, характерным для процессов переработки АП в изделия, J резко возрастает и при 100 °С, например, у полиэтиленовых волокон достигает $(1200 \div 1300) \cdot 10^{-3}$, МПа $^{-1}$. Рост податливости в 4 раза

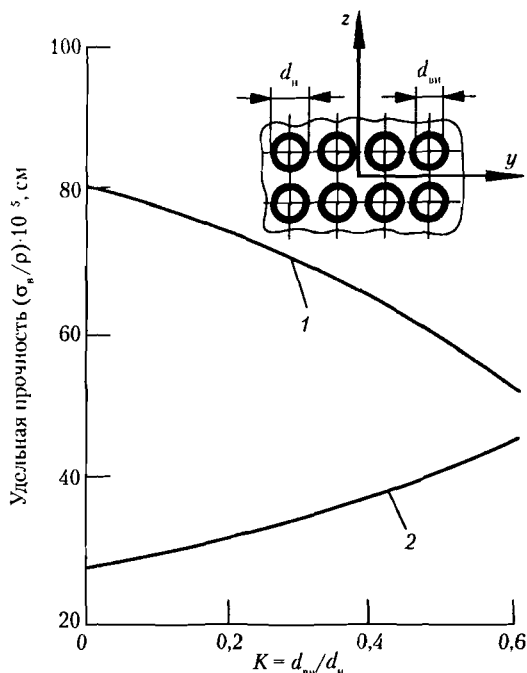


Рис. 6.14. Зависимость удельной прочности при растяжении (1) и сжатии (2) однонаправленного стеклопластика от коэффициента капиллярности K ($V_u=0,7$) волокон

и более объясняется уменьшением энергии межмолекулярного и межфибрилярного взаимодействия в высокоориентированных синтетических волокнах.

Таким образом, современные разработчики АП имеют достаточно широкие возможности для выбора армирующих волокон практически с любыми профилями поперечного сечения. Благодаря этому, как было показано, можно добиваться повышения показателей прочности и модуля упругости АП при различных видах нагружения:

- при растяжении, если армирование осуществляется волокнами, профиль которых позволяет обеспечивать повышенную плотность укладки в АП;
- при сжатии и изгибе при армировании полыми волокнами с высокими значениями коэффициента капиллярности K ;
- при поперечном сдвиге при армировании сплошными профильными волокнами, самопроизвольно образующимися при массовом перепрофилировании синтетических волокон во время формования изделий методами «волоконной технологии».

Определение рациональных размеров армирующих волокон

Рациональность размеров волокон определяется как с технологической, так и с конструкторской точек зрения. Зависимость длины и толщины (диаметра) армирующих волокон от технологии изготовления и переработки АП проявляется по-разному. Например, дисперсные и непрерывные волокна требуют разных методов

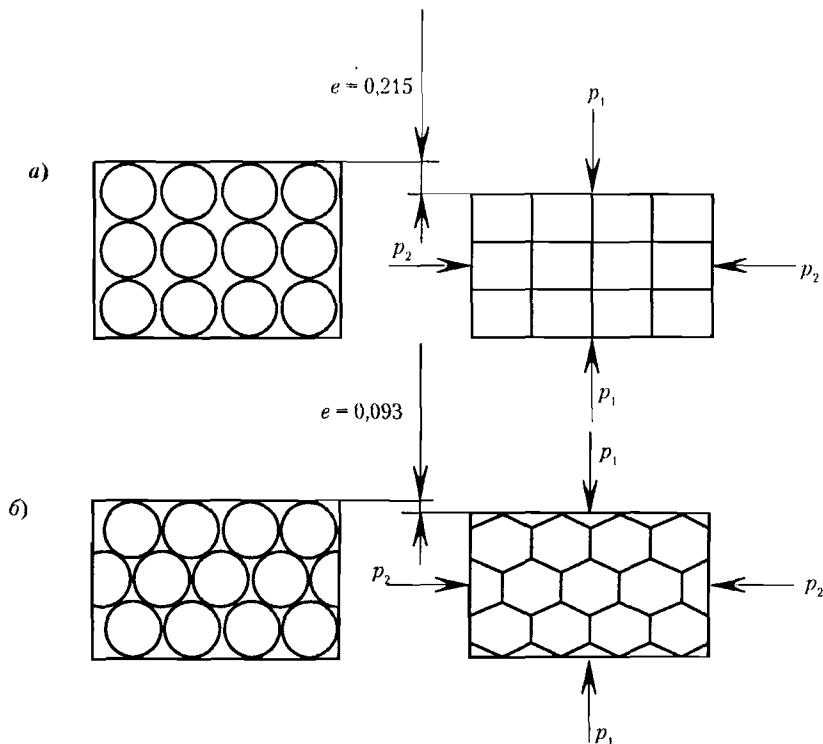


Рис. 6.15. Схемы перепрофилирования СВ при поперечном сжатии в пакетах с тетрагональной (а) и гексагональной укладкой (б)

переработки — первые нельзя ткать и наматывать, а вторые — напылять. При этом технологический натяг волокон, необходимый для повышения коэффициентов реализации их прочности и жесткости, осуществим только при использовании непрерывных волокон. Увеличение же диаметра, наоборот, снижает технологические возможности волокон, лишая их гибкости, необходимой для ткачества, выкладки и намотки на оправки сложной конфигурации.

С конструкторской точки зрения оценка рациональности размеров волокон осуществляется, исходя из факторов, проявляющихся еще на стадии их изготовления. Действительно, увеличение и длины, и диаметра волокон приводит к снижению их прочности, хотя и в разной мере. Например, экспериментально установлено, что увеличение диаметра стекловолокон с 2,5 до 19 мкм может приводить почти к десятикратному снижению прочности (с 560 до 63 кг/мм²), в то время как увеличение их длины с 5 до 1660 мм (при постоянном $d = 13$ мкм) способно снизить прочность при разрыве лишь в два раза (со 150 до 72 кг/мм²).

Влияние масштабного фактора в обоих случаях обусловлено последствиями процессов, происходящих при формировании стекловолокон во время их изготовления, когда проявляется тенденция к микрорастрескиванию, прежде всего поверхности хрупких волокон. Чем толще волокно, тем неравномернее оно охлаждается, вызывая неравномерную усадку, растущее межслоевое напряжение и, как следствие, рас-

трескивание. Эти процессы могут проходить с разной интенсивностью по длине волокон, поэтому чем длиннее волокно, тем вероятнее появление наиболее дефектных участков (концентраторов напряжений), которые будут определять способность всего волокна к сопротивлению внешнему нагружению. Аналогичная зависимость прочности от геометрических размеров существует и для других видов армирующих волокон. В частности, на рис. 6.16 показана зависимость прочности углеродных и борных волокон от их длины, из которой следует, что падение прочности может происходить не менее интенсивно, чем у стекловолокон.

Отмеченное влияние масштабного фактора на механические свойства армирующих волокон обуславливает необходимость учитывать при расчетах прежде всего прочности АП фактическую длину волокон, образующуюся после растрескивания, изломов и разрывов в ходе переработки АП в изделия и нередко называемую эффективной длиной (l_e). Примером может служить известная формула, используемая для расчета прочности однонаправленно армированных пластиков:

$$\sigma = \sigma_v V_v [1 - (1 - \beta) l_e / l_0] + \sigma_m (1 - V_v), \quad (6.7)$$

где σ_v и σ_m — показатели прочности при разрыве волокон и матрицы соответственно; V_v — относительное объемное содержание волокон (объем армирования); β — коэффициент, учитывающий физическое состояние матрицы.

Приведенная формула отражает влияние эффективной длины армирующих волокон в двух расчетных параметрах — непосредственно через показатель l_e и через соответствующий ему показатель прочности волокна σ_v . При этом результирующее влияние эффективной длины волокон (точнее соотношения l_e/l_0) зависит также от величины коэффициента β , колеблющегося в пределах от 1 (если матрица и волокна идеально упруги) до 0,5 (при идеальной пластичности матрицы и упругих волокнах). При $\beta = 1$ длина волокон теоретически перестает оказывать какое-либо влияние. Однако на практике разница в деформативности матриц и армирующих волокон достаточно велика, особенно в термопластичных АП, армированных наиболее жесткими волокнами (см. табл. 6.6). По этой причине иногда в научно-технической литературе при написании формулы (6.7) вместо разности в скобках

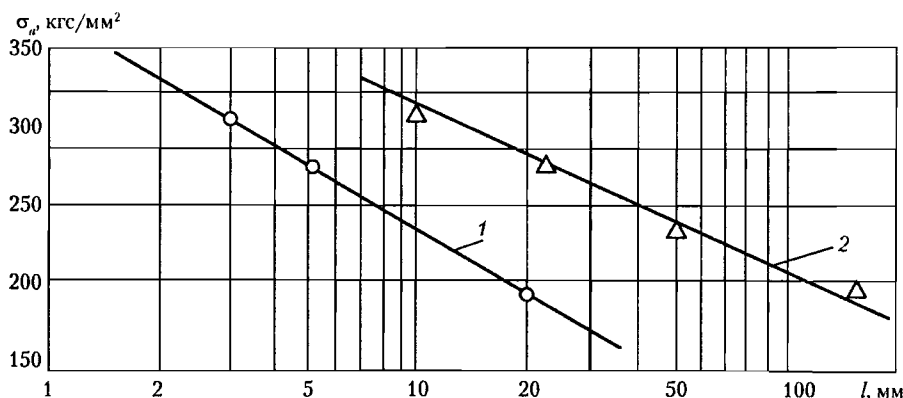


Рис. 6.16 Зависимость прочности высокомодульных углеродных (1) и борных (2) волокон от их длины

$(1 - \beta)$ пишут просто 0,5 или $l_k/2l_s$. Вместе с тем необходимость правильного выбора соотношения деформативности матриц и волокон — это еще один важный фактор, который необходимо принимать во внимание при подборе состава АП и при учете заданных температурных условий его эксплуатации.

Функциональная зависимость диаметра волокон более многофакторна, чем l , поскольку определение оптимальной величины d может осуществляться по формулам разного назначения. Например, для расчета d волокон, которые предстоит переработать в заготовки изделий, ткани или препреги АП, в которых волокна подвергаются изгибам под радиусом R , может быть использована формула вида

$$d = 2\sigma \cdot R/E_v, \quad (6.8)$$

где σ — заданное растягивающее напряжение вдоль волокон; E_v — модуль упругости армирующего волокна.

Другим примером расчета d может служить формула, учитывающая при выборе состава АП влияние соотношения относительных удлинений при разрыве матрицы (ϵ_m) и волокон (ϵ_v), подобно тому, как это делалось выше с помощью коэффициента β :

$$d \leq \delta [(\epsilon_m/\epsilon_v) - 1], \quad (6.2.9)$$

где δ — толщина слоя матрицы между волокнами, обусловленная объемом армирования.

Соблюдение данного неравенства при оптимизации состава АП позволяет не только обеспечивать его заданную прочность, но и повышать трещиностойкость матрицы, улучшая герметичность композиционного материала.

В последних примерах оптимизация диаметра волокон осуществлялась для АП, работающих на растяжение, и в обоих случаях проявлялась необходимость минимизировать размер d . Однако при выборе диаметра волокон для создания АП, предназначенных для работы на сжатие, требование к величине d меняется на обратное согласно формуле

$$\sigma_{сж} = G [(2 + d/(0,08d + 1,08\delta))], \quad (6.2.10)$$

где $\sigma_{сж}$ — разрушающее напряжение при продольном сжатии однонаправленного АП; G — модуль сдвига матрицы в межволоконном слое с толщиной δ .

Экспериментально подтверждено, что описываемая формулой зависимость имеет линейный характер.

Таким образом, если при выборе длины предпочтение отдается непрерывным волокнам, прежде всего исходя из технологических соображений и памятуя при этом, что объективно механические свойства будут зависеть только от величины их эффективной длины, то выбор диаметра волокон зависит, в первую очередь, от вида нагружения АП: при растяжении предпочтительнее наиболее тонкие армирующие волокна, а при сжатии лучшими оказываются волокна с большими диаметрами. Однако во всех случаях выбор волокон с расчетно оптимизированными размерами d должен осуществляться из номенклатуры промышленно выпускаемых волокон данного типа. Применение специально изготавливаемых волокон неизбежно ведет к удорожанию разработки и применения АП.

Оптимизация состава конструкционных АП согласованием механических свойств компонентов

Выше было показано, что реализация механических свойств армирующих волокон зависит, прежде всего, от выбранной схемы их размещения в АП (см. табл. 6.9). Однако даже сверхвысокие механические свойства, характерные для однонаправленных АП, могут колебаться в значительном диапазоне показателей. Это обусловлено влиянием ряда факторов, среди которых важную роль играет фактически обеспечиваемое соотношение механических свойств волокон и матрицы, совмещаемых в составе АП. Вместе с тем опыт показывает, что во многих случаях удается оптимизировать выбор этих компонентов, руководствуясь установленными зависимостями основных механических и некоторых функциональных свойств АП от соответствующих свойств армирующих волокон и матричных полимеров.

Для математического описания таких зависимостей однонаправленно армированные АП рассматриваются обычно в трехмерной системе координат (рис. 6.17), когда ось 1 направлена вдоль волокон, ось 2 — поперек волокон в плоскости слоя, а ось 3 — нормально к нему. Тогда, например, в условиях плоского напряженного состояния закон Гука в заданных осевых направлениях описывается формулами:

$$\epsilon_1 = \frac{\sigma_1}{E_1} - \nu_{12} \frac{\sigma_2}{E_2}; \quad \epsilon_2 = \frac{\sigma_2}{E_2} - \nu_{21} \frac{\sigma_1}{E_1}; \quad (6.11)$$

$$\gamma_{12} = \frac{\tau_{12}}{G_{12}}; \quad (E_1 \nu_{12} - E_2 \nu_{21}),$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — деформации слоя вдоль и поперек волокон; γ_{12} — деформация сдвига; E — модуль упругости в соответствующем направлении; G_{12} — модуль сдвига; ν — коэффициент Пуассона.

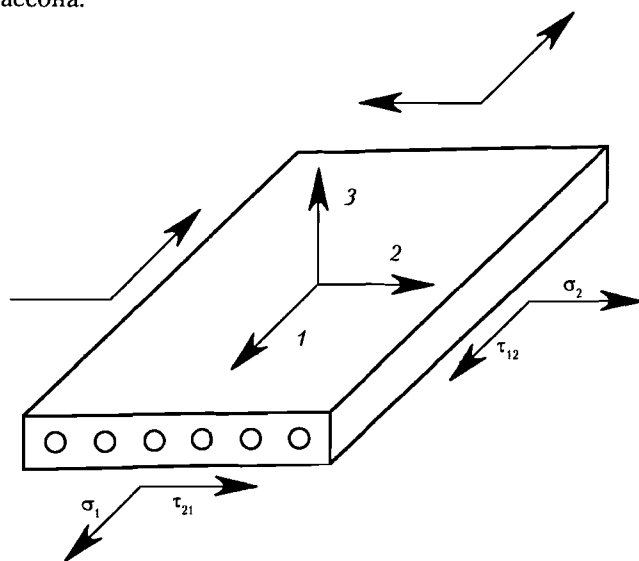


Рис. 6.17. Система координат и векторы напряжений в нагруженном однонаправленном слое АП

Существуют также следующие приближенные зависимости, позволяющие выражать упругие постоянные, входящие в систему уравнений (6.11), через упругие постоянные волокон (E_v, G_v, ν_v), матрицы (E_m, G_m, ν_m) и относительное объемное содержание волокон V_v :

$$\begin{aligned} E_1 &= E_v V_v + E_m(1 - V_v); \nu_{21} = \nu_v V_v + \nu_m(1 - V_v); \\ \frac{1}{E_2} &= \frac{\nu}{E_v} + \frac{1-\nu}{E_m} + \frac{\nu_{21}^2}{E_1}; \quad \frac{1}{G_{12}} = \frac{\nu}{G_v} + \frac{1-\nu}{G_m}. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Однако эти формулы могут быть использованы лишь для качественного анализа зависимости свойств АП от свойств его компонентов. Поскольку $E_v \gg E_m$ и $G_v \gg G_m$, можно лишь заключить, что модуль упругости E_1 определяется в основном свойствами волокон, а модули E_2 и G_{12} — свойствами матрицы. Для выявления оптимального соотношения механических характеристик компонентов АП, необходимого для максимальной реализации возможностей волокон и матрицы в достижении заданного уровня механических свойств изделия, целесообразно использовать другие формулы, разрабатываемые для конкретных видов нагружения (растяжения, сжатия и т. д.) и нередко учитывающие не только статический, но и динамический характер внешнего воздействия. При этом, в конечном счете, если армирующие волокна были уже выбраны, вопрос сводится к определению свойств матрицы, соответствующих свойствам волокон.

При растяжении АП оптимизация соотношений механических свойств компонентов наиболее изучена. Установлено, что важнейшее значение имеет деформационная совместимость матриц с армирующими волокнами, причем для более полной реализации механических свойств волокон в АП необходимо соблюдать условие $\epsilon_m \geq \epsilon_v$. При замене этого условия на обратное, например, в отвержденных АП, происходит растрескивание матрицы задолго до разрыва волокон и равномерность их нагружения нарушается. Вместе с тем при $\epsilon_m \gg \epsilon_v$ (например, стекловолокно–эластомер) прочность также не увеличивается, но уже из-за преимущественного деформирования матрицы, при котором равномерность распределения нагрузки на армирующие волокна нарушается усложнением напряженного состояния по всему объему пластика.

Для обеспечения оптимального условия $\epsilon_m \geq \epsilon_v$ используются материаловедческие и технологические возможности. В первом случае хорошие результаты могут быть достигнуты при выборе матрицы, например, из числа термопластов (см. табл. 6.6). Во втором случае успеха достигают даже при использовании отвержденных матриц, когда искусственно уменьшают деформационную способность армирующих волокон. Такая возможность существует, если удлинение волокон, достигаемое в ходе предварительного натяжения, частично фиксируется отверждением матрицы. Например, прочность однонаправленного стекловолокнита АГ-4С при этом удается увеличивать до 9%, что можно считать следствием изменения отношения ϵ_m/ϵ_v , так как деформационная способность волокон в результате натяжения была уменьшена. Однако подобная возможность оптимизировать соотношение относительных деформаций компонентов АП не всегда реализуема в полной мере из-за ограничений прочности матриц при сдвиге.

Не менее определенный ответ на вопрос о том, какой должна быть относительная деформация полимерной матрицы, удастся получить для АП, растягиваемых в направлении, перпендикулярном волокнам (рис. 6.18). Такая схема нагружения имеет место в различных двунаправленных и хаотично армированных пластиках, в которых нагрузка на волокна передается только через матрицу. На основании анализа напряженного состояния элемента А, растягиваемого условно в упругой области, оптимальное относительное удлинение матрицы может быть рассчитано по формуле

$$\varepsilon_{м2} = \varepsilon_2 / [(2r/S) \cdot (E_m/E_v) + b/S], \quad (6.13)$$

где ε_2 — относительное удлинение однонаправленного АП при поперечном разрыве; r, b, S — размеры элемента А на рис. 6.18.

Из приведенной формулы следует, что при выбранном объеме армирования волокнами с заданным радиусом r необходимое удлинение матрицы $\varepsilon_{м2}$ может быть обеспечено подбором компонентов, обеспечивающих расчетное соотношение их модулей упругости. В предельном случае армирования, когда размер $b \rightarrow 0$, представленная зависимость приобретает более простой вид:

$$\varepsilon_{м2} = \varepsilon_2 \cdot (E_v/E_m). \quad (6.14)$$

Если при анализе работы элемента А представить возможность нагружения сразу по двум осям 1 и 2, а также учесть деформацию АП в продольном направлении 1 (ε_1) и коэффициенты Пуассона компонентов (ν_m и ν_v), то выражение для расчета относительной деформации матрицы в направлении 2 принимает вид:

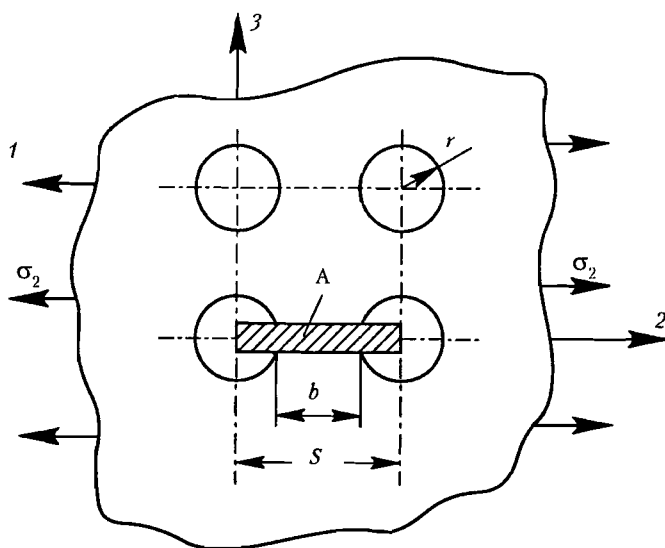


Рис. 6.18. Схема нагружения однонаправленного пластика перпендикулярно армирующим волокнам

$$\epsilon_{\text{с2}} = \left[\frac{1}{\frac{2r}{S} \cdot \frac{E_{\text{м}}(1-v_{\text{н}}^2)}{E_{\text{н}}(1-v_{\text{м}}^2)} - \frac{b}{S}} \right] \left[\epsilon_{\text{с2}} + \epsilon_{\text{т}} \frac{2r}{S} \left(v_{\text{н}} - \frac{E_{\text{м}}(1-v_{\text{н}}^2)}{E_{\text{н}}(1-v_{\text{м}}^2)} \right) \right]. \quad (6.15)$$

В некоторых случаях зависимость прочности АП ставят в зависимость не от соотношения относительных удлинений компонентов, а от соотношения их модулей упругости. Формула, описывающая такую зависимость прочности при растяжении однонаправленного пластика, имеет вид:

$$\sigma_{\text{т}} = \sigma_{\text{м}}[(E_{\text{в}}/E_{\text{м}})V_{\text{н}} + (1 - V_{\text{н}})]. \quad (6.16)$$

Наглядное представление об изменении прочности АП при различных соотношениях модулей упругости компонентов, согласно рассмотренной зависимости, дают графики на рис. 6.19. Однако они были построены при допущении, что $\epsilon_{\text{м}} = \epsilon_{\text{в}}$, то есть носят частный характер. В большинстве реальных АП увеличение их прочности прекращается при сравнительно небольшом различии модулей упругости, например, в случае стекловолоконитов при $E_{\text{в}}/E_{\text{м}} = 10 \div 12$. В случаях армирования более жесткими волокнами (углеродными или борными) отмечается еще большее отклонение от расчетных зависимостей, представленных на рис. 6.19. Этот факт свидетельствует о невозможности достижения высоких показателей прочности АП только за счет варьирования соотношения модулей упругости волокон и матриц без учета соотношения их относительных удлинений при разрыве, как это было показано выше.

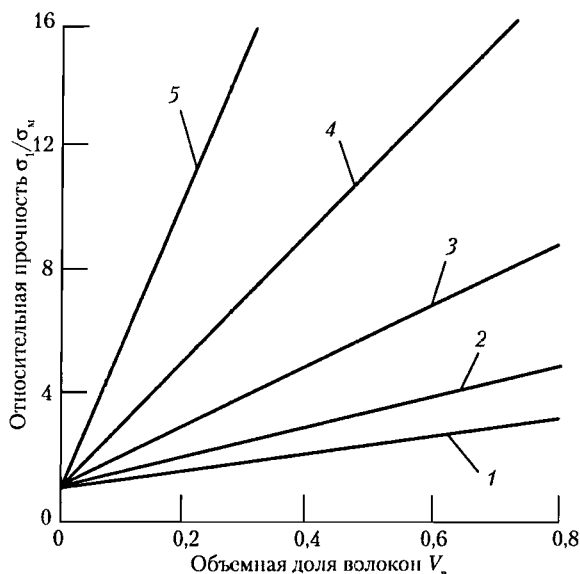


Рис. 6.19. Зависимость относительной прочности при разрыве АП с различными объемами армирования от соотношения модулей упругости компонентов: 1 — $E_{\text{в}}/E_{\text{м}} = 2$; 2 — $E_{\text{в}}/E_{\text{м}} = 4$; 3 — $E_{\text{в}}/E_{\text{м}} = 10$; 4 — $E_{\text{в}}/E_{\text{м}} = 20$; 5 — $E_{\text{в}}/E_{\text{м}} = 40$

Вместе с тем, подобные расчетные зависимости, основанные на учете соотношений модулей упругости компонентов АП при условии прочной связи между ними и объемной монолитности, продолжают находить применение для разработки полимерных композиционных материалов с заданными свойствами. Особенно удобны те формулы, которые позволяют непосредственно рассчитывать необходимые уровни механических свойств компонентов как функцию заданных технических требований к соответствующим свойствам АП в изделии. В частности, при расчете среднего значения необходимой прочности при растяжении волокон (σ_n) по заданной прочности АП (σ_1) в разных сочетаниях модулей упругости компонентов E_n и E_m и при выбранном объеме армирования V_n предлагается формула

$$\sigma_n = \frac{E_n}{(1 - V_n)E_m + V_n E_n} \sigma_1. \quad (6.17)$$

Тогда при выбранных параметрах модулей упругости компонентов и V_n прочность матрицы может быть определена по формуле

$$\sigma_m = \frac{E_m}{(1 - V_n)E_m + V_n E_n}, \quad (6.18)$$

из которой следует возможность повышения сопротивления матрицы разрушению по мере увеличения жесткости армирующих волокон (E_n), что коррелирует с отмеченным выше условием $\varepsilon_n \leq \varepsilon_m$.

Однако при использовании любых подобных формул, основными переменными величинами в которых являются показатели модулей упругости, важно принимать в расчет не начальные их значения (E_0), а текущие параметры (E_t), соответствующие заданным эксплуатационным деформациям ($\varepsilon_{уд}$). Как можно видеть из схемы рис. 6.20, текущий показатель модуля упругости АП (а при аналогичном построении и его компонентов) может быть существенно меньше начального модуля упругости.

В условиях циклического нагружения, когда технические требования к изделию предусматривают необходимость обеспечить определенную величину предела усталости однонаправленного АП, расчет должен осуществляться по формуле

$$\sigma_{-1} = \sigma_m V_n (E_n/E_m) \cdot (\varepsilon_{m-1}/\varepsilon_n), \quad (6.19)$$

где ε_{m-1} — относительное удлинение матрицы при усталостном разрушении, которое, исходя из представлений о роли монолитности материала, в первую очередь определяет уровень усталостной прочности АП. Через ε_{m-1} на σ_{-1} , в конечном итоге, влияние оказывает усталостная прочность матрицы, равная приблизительно $(0,12 \div 0,15) \sigma_m$.

При этих условиях для реализации в высокостойких АП усталостной прочности при растяжении на уровне $\sigma_{-1} = (0,6 \div 0,7) \sigma_1$ при среднем соотношении модулей упругости $E_m/E_n = 0,01$ предпочтительными оказываются матрицы с относительной прочностью $\sigma_m/\sigma_n = 0,05 \div 0,07$. Кроме того, как следует из анализа формулы (6.19), предел выносливости АП можно увеличить путем замены хотя бы частично армирующих волокон, например, стеклянных или органических, на более высокомодульные (углеродные или борные).

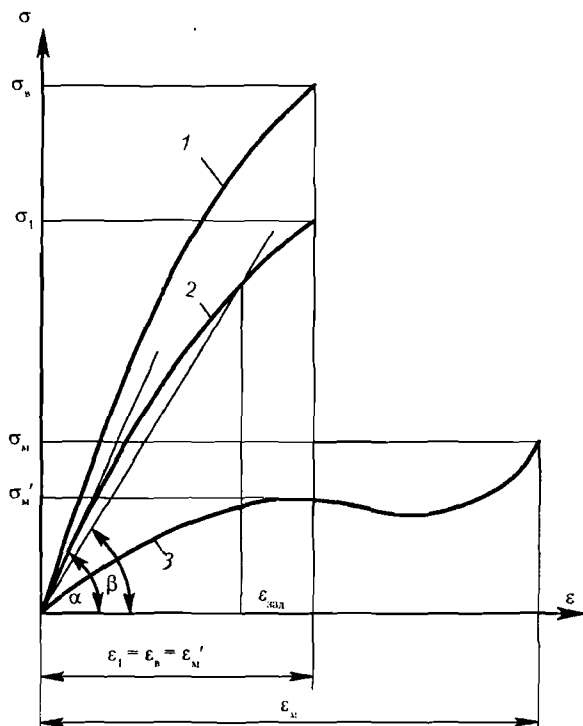


Рис. 6.20. Диаграммы растяжения волокон (1), термопластичной матрицы (3) и армированного пластика (2), где $\epsilon'_м$ и $\sigma'_м$ — деформация и соответствующее напряжение матрицы при разрушении армирующих волокон в АП, α и β — углы наклона прямых, характеризующие величины начального ($E_0 = \tan \alpha$) и текущего ($E_t = \tan \beta$ при заданной деформации $\epsilon_{сж1}$) модулей упругости

При продольном сжатии АП его разработка должна учитывать проявление двух возможных механизмов разрушения, схематично изображенных на рис. 6.21. Разрушение АП начинается после того, как волокна теряют устойчивость. Механизм разрушения по схеме (б), характерен для АП с небольшим объемным содержанием волокон $V_b \leq 0,4 \div 0,5$. При разностороннем их выпучивании проявляется тенденция к растяжению слоя матрицы между волокнами (д). Следовательно, прочность АП при испытании на сжатие ($\sigma_{сж1}$) зависит (наряду с прочими факторами) от модуля упругости матрицы (E_m). Эта зависимость описывается следующим выражением:

$$\sigma_{сж1} = 2V_b \left[\frac{V_b E_b E_m}{3(1 - V_b)} \right]^{1/2}. \quad (6.20)$$

Механизм разрушения по схеме (в) более вероятен для АП с $V_b \geq 0,5$, когда межволоконные матричные слои становятся настолько тоньше, что теряют формоустойчивость. Одновременно при одностороннем выпучивании матрица приобретает

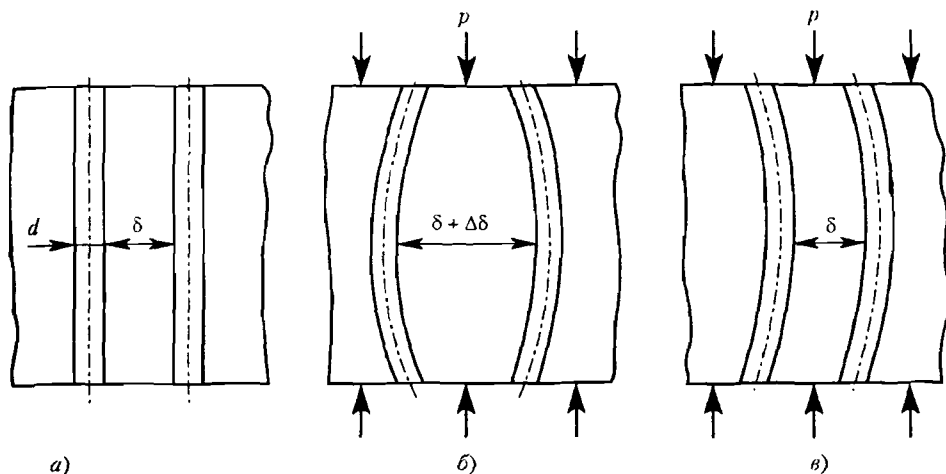


Рис. 6.21. Схемы потери устойчивости волокнами в АП при продольном сжатии: а — исходное положение волокон; б — разностороннее выпучивание; в — одностороннее выпучивание

ет тенденцию к сдвигу относительно поверхности волокон. Прочность при сжатии в этом случае определяется по формуле

$$\sigma_{сж1} = G_m / (1 - V_v), \quad (6.21)$$

где G_m — модуль сдвига матрицы или сдвиговая жесткость границы раздела фаз АП.

Таким образом, в обоих механизмах разрушения важную роль играет деформативность матрицы, которая предопределяет наступление момента потери устойчивости волокнами. Соответствующая этому моменту деформация носит название критической $\epsilon_{кр}$. Критическая деформация, обуславливающая разрушение АП при симметричном выпучивании волокон, равна:

$$\epsilon_{кр} = 2 \left[\frac{V_v}{3(1-V_v)} \right]^{1/2} \left(\frac{E_m}{E_v} \right)^{1/2}, \quad (6.2.22)$$

при асимметричном

$$\epsilon_{кр} = \left[\frac{1}{V_v(1-V_v)} \right] \frac{G_m}{E_v}. \quad (6.2.23)$$

Расчеты по этим формулам тем точнее, чем большей оказывается величина $\epsilon_{кр}$.

Величина критической деформации АП тесно связана с фактически достигаемой величиной $\sigma_{сж1}$, поскольку от задаваемой деформации (как было ранее показано на рис. 6.20) зависит уровень снижения текущего модуля упругости пластика. По этой причине расчетные показатели прочности АП при продольном сжатии будут ближе к экспериментальным значениям, если начальные модули упругости компонентов заменяются на текущие модули.

При изгибе изделий из однонаправленных АП развитие процесса разрушения также зависит от жесткости компонентов. Преобладание при изгибе сдвиговых деформаций обуславливает расслоение АП в межфазной зоне, которое начинается тем

раньше, чем меньше прочность сцепления фаз и сопротивление матрицы сдвигу. По этой причине названные характеристики считаются критериями оценки склононости АП к расслоению, которые необходимо заранее определять и регулировать при разработке пластика. Например, при армировании волокнами диаметром d с параллельной укладкой на расстоянии b друг от друга максимальное касательное напряжение (характеризующее сопротивление сдвигу) рассчитывается по формуле

$$\tau_{23\max} = c' \sigma_n \sqrt{\frac{G_n}{E_n} \cdot \frac{d}{b}}, \quad (6.24)$$

где c' — постоянная (для стекловолоконитов c' составляет от 0,1 до 1,0).

Однако, если соотношение модулей сдвига компонентов близко к оптимальному, расслоению может предшествовать разрушение отдельных наиболее натянувшихся при изгибе волокон, что увеличивает эксплуатационную долговечность АП. Оптимизации соотношения модулей сдвига волокон (G_n) и матрицы (G_m) можно добиться, отслеживая его влияние на соответствующий модуль упругости пластика G_{23} в плоскости сечения, изображенной на рис. 6.18. Формула, устанавливающая зависимость данных модулей сдвига, имеет вид:

$$G_{23\max} = \frac{G_n}{1 + V_n \left(\frac{G_n}{G_m} - 1 \right)}. \quad (6.25)$$

Задавшись модулем сдвига АП и выбрав, например, армирующее волокно с модулем G_n , можно рассчитать по формуле (6.25) необходимое значение G_m , по которому может быть выбран или синтезирован соответствующий матричный полимер.

Для определения оптимального значения прочности при изгибе однонаправленно армированного АП может быть использована формула

$$\sigma_{н1} = \theta \Omega V_n \sigma_n + (1 - V_n) \sigma_m', \quad (6.26)$$

а для расчета соответствующего модуля упругости — формула

$$E_{н1} = \theta \Omega V_n E_n + (1 - V_n) E_m', \quad (6.27)$$

где θ — коэффициент дезориентации волокон; Ω — коэффициент использования прочности волокон, равный $\Omega = 1 - l_k/2l$; σ_m' — напряжение в матрице при эквивалентной с волокном деформации при разрушении.

Кроме того, при расчете непрерывно армированных пластиков, как и при расчете прочности и модуля упругости при растяжении, допускается использование формул аддитивности типа (6.7) и (6.12).

При продольном сдвиге (см. рис. 6.18 и 6.19) возможны два случая разрушения однонаправленных АП, в которых прочность при сдвиге материала волокон выше прочности матрицы ($\tau_n > \tau_m$). В первом случае фронт разрушения проходит по матрице и прочность АП определяется расчетом по формуле

$$\tau_{12} = k_1 c \tau_m (1 - V_n), \quad (6.28)$$

где k_1 — коэффициент шероховатости поверхности разрушения, учитывающий относительное увеличение поверхности разрушения по сравнению с гладкой поверх-

ностью; c — коэффициент, учитывающий структуру армирования пластика, равный 1 при квадратичной и 2 при гексагональной укладке волокон; V_n — относительное объемное содержание пор.

Во втором случае наблюдается смешанное когезионно-адгезионное разрушение АП, т. е. фронт разрушения проходит как по матрице, так и по границе раздела волокно–матрица. Прочность АП в этом случае определяется выражением

$$\tau_{12} = k_1 c \tau_m (1 - V_n)(1 - nd_n) + \tau_{cu} k_2 (\pi/2) d_n n, \quad (6.29)$$

где n — число волокон в слое, приходящееся на единицу длины; d_n — диаметр волокон; k_2 — коэффициент шероховатости волокон; τ_{cu} — прочность сцепления матрицы с поверхностью армирующих волокон.

В некоторых случаях удобнее величину n выразить через объемное содержание волокон в АП и тогда формула (6.29) приобретает вид:

$$\tau_{12} = k_1 c \tau_m (1 - V_n) [1 - (1,087 \cdot V_n)^{1/2}] + \tau_{cu} k_2 (\pi/2) (1,087 \cdot V_n)^{1/2}. \quad (6.30)$$

Модуль упругости при межслойном сдвиге достаточно точно описывается выражением

$$G_{12} = G_m (1 + V_n) / (1 - V_n), \quad (6.31)$$

а деформация сдвига матрицы в плоскости расположения волокон может быть рассчитана по формуле

$$\gamma_m = \gamma_{23} / [2r / (2r + b) (G_m / G_n) + b / (2r + b)], \quad (6.32)$$

где γ_{23} — деформация сдвига АП.

Обобщая все сказанное о разработке конструкционных АП, можно сделать заключение о том, что выбрав форму, размеры и волокнообразующий материал, на основании предварительных расчетов можно получить представление о том, из какого полимерного материала следует создавать матрицу. В большинстве случаев приходится рассматривать несколько возможных сочетаний компонентов, варьируя при расчетах те или иные переменные параметры, оставляя постоянными технически заданные эксплуатационные характеристики конструируемого изделия из АП.

Вместе с тем приходится констатировать тот факт, что расчетный метод определения оптимальных свойств компонентов АП, несмотря на его прогрессивность, имеет существенные ограничения, проявляющиеся не только в его пока неполном развитии, но и в условных допущениях, принимаемых при создании расчетных формул. Особенно принципиальный характер носят допущение о сохранении монолитности АП вплоть до достижения его предела прочности, то есть одновременности разрушения волокон и матрицы, что возможно только при $\epsilon_m = \epsilon_n$, и допущение о неразрывности связи на границе волокно–матрица, позволяющее максимально реализовывать механические свойства волокон.

Для повышения эффективности разработки АП необходимо осуществлять проверку достоверности рассчитанных характеристик компонентов, в частности оценивать степень соответствия характеристик матрицы в реально полученном АП идеализированным условиям монолитности («сплошности») матрицы в модельном АП. Независимо от вида нагружения, условия обеспечения монолитности могут быть

достаточными только при выполнении всей приведенной ниже системы неравенств, в которых фигурируют ранее использованные расчетные параметры:

$$\begin{aligned}
 1. \quad \tau_{\text{цп}}/\sigma_{\text{в}} &\geq \frac{V_{\text{м}}^{3/2}}{(1+v_{\text{м}})^{0.5}} K_{\sigma_{\text{з}}} (1-\varphi) \geq 0,015 + 0,040. \\
 2. \quad \frac{\varepsilon_{\text{м}}}{\varepsilon_{\text{в}}} &\geq \frac{1}{2} K_{\sigma_{\text{з}}} \left[\varphi + (3-2\varphi) V_{\text{к}} (1-V_{\text{к}}) \frac{E_{\text{к}}}{E_{\text{м}}} \right] \geq 1,5. \quad \text{При } \varepsilon_{\text{в}} \geq 3-5\% \\
 3. \quad \frac{\sigma_{\text{м}}}{\sigma_{\text{в}}} &\geq (1,4-1,6) \frac{V_{\text{к}}^{3/2}}{(1+v_{\text{к}})^{0.5}} K_{\sigma_{\text{з}}} (1-\varphi) \geq 0,060. \\
 4. \quad \sigma_{\text{к}} K_{\sigma_{\text{з}}} n &\leq \frac{G_{\text{м}} (2-V_{\text{к}})}{2(1-V_{\text{к}})} \left[1 + \frac{V_{\text{к}} (1-V_{\text{к}})}{2} \frac{E_{\text{к}}}{E_{\text{м}}} \right]. \\
 5. \quad E_{\text{м}}/E_{\text{в}} &\geq 0,06-0,064. \\
 6. \quad \tau_{\text{м}} &\geq \tau_{\text{цп}} \text{ при } \tau_{\text{м}} = 0,6-0,7 \sigma_{\text{в}}.
 \end{aligned} \tag{6.33}$$

Здесь $K_{\sigma_{\text{з}}} = \sigma_{\text{разр}}/\sigma_{\text{в}}^+$ — коэффициент использования прочности волокон в АП; $\sigma_{\text{разр}}$ — напряжение в волокнах, соответствующее разрушающему напряжению; $\sigma_{\text{в}}^+$ — разрушающее напряжение волокон; φ — коэффициент эффективности, определяющий границу напряжений, ниже которой волокно утрачивает несущую способность; $v_{\text{м}}$ — коэффициент Пуассона матрицы; $G_{\text{м}}$ — модуль сдвига матрицы; n — число слоев в АП.

О том, насколько могут меняться требования к обеспечению монолитности матрицы АП при различных характеристиках армирующих волокон, можно судить по данным табл. 6.12.

Таблица 6.12. Расчетные показатели свойств матриц, обеспечивающих монолитность АП

Свойства матрицы	Расчетные показатели свойств матриц для волокон с характеристиками	
	Волокно № 1: $\sigma_{\text{в}} = 2350$ МПа $E_{\text{в}} = 75\,000$ МПа $\varepsilon_{\text{в}} = 3\%$	Волокно № 2 $\sigma_{\text{в}} = 4200$ МПа $E_{\text{в}} = 95\,000$ МПа $\varepsilon_{\text{в}} = 3,5\%$
$\sigma_{\text{м}}, \text{ МПа}$	140	250
$E_{\text{м}}, \text{ МПа}$	4500	5700
$\varepsilon_{\text{м}}, \%$	4,5	5,25
$\tau_{\text{м}}, \tau_{\text{цп}}, \text{ МПа}$	94	168

Из приведенных данных следует, что полностью удовлетворить расчетным параметрам оптимальной матрицы в настоящее время не всегда возможно. По одним характеристикам ближе всего могут подходить термопластичные матрицы, например, по $\varepsilon_{\text{м}}$ и по трещиностойкости, по другим, например, по $\tau_{\text{м}}$ и $\tau_{\text{цп}}$, лучшими могут оказаться отверждающиеся матрицы.

Определение оптимального содержания армирующих волокон

Варьирование объемных соотношений компонентов является следующим эффективным направлением разработки АП с заданными свойствами. Согласно современной их классификации по относительному объемному содержанию армирующих волокон (V_v) различают низкоармированные (I), армированные (II), высокоармированные (III) и предельно армированные конструкционные (IV) пластики (рис. 6.22).

Первую группу образуют АП, наполняемые чаще всего дискретными волокнами с V_v в различных составах не более $0,3 \div 0,4$. Как следует из приведенного графика, в этом диапазоне армирования даже у однонаправленных АП увеличение V_v , как правило, не сразу ведет к повышению прочности композиционного материала, поскольку необходимое для этого условие деформационной идентичности компонентов, предусматривающее $\varepsilon_v = \varepsilon_m$, трудно достижимо. В результате, например, при $\varepsilon_v > \varepsilon_m$ вначале происходит некоторое снижение прочности АП (σ_1), соответствующее формуле

$$\sigma_1 = \sigma_m (1 - V_v). \quad (6.34)$$

Такое влияние армирующих волокон объясняется тем, что в малом количестве они лишь ослабляют матрицу, нарушая ее монолитность (сплошность) и создавая очаги концентрации напряжений. Прекращение падения прочности наступает при достижении такого объемного содержания волокон, называемого критическим ($V_{v,кр}$), при котором их долевого сопротивления внешнему нагружению совместно с матрицей становится для этого достаточным.

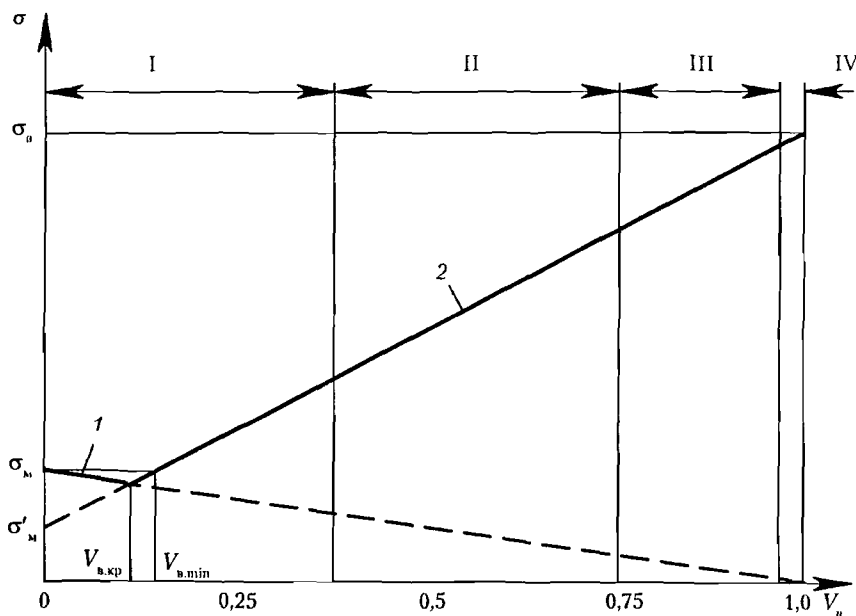


Рис. 6.22. Зависимость прочности при растяжении АП от объемного содержания армирующих волокон: 1 — по формуле (6.34); 2 — по формуле (6.37)

В результате для достижения действенного эффекта армирования, при котором обеспечивалось бы необходимое условие $\sigma_1 > \sigma'_m$, сначала надо компенсировать утраченную часть прочности матрицы, что требует затраты дополнительного количества волокон сверх $V_{н.кр}$. Объемная доля волокон, при которой прочность АП становится равной исходной прочности матрицы (σ_m), принято называть минимально необходимой для армирования ($V_{н.мин}$) и рассчитывать по формуле

$$V_{н.мин} = (\sigma_m - \sigma'_m) / (\sigma_b - \sigma'_m), \quad (6.35)$$

где σ'_m — уровень напряжения в матрице в момент разрушения волокон.

Аналогичным образом изменяется прочность АП при малых объемах армирования, если $\varepsilon_b < \varepsilon_m$, с той лишь разницей, что волокна разрываются до момента разрушения матрицы. При этом в еще большей мере нарушается ее монолитность, создавая условия для преждевременного растрескивания.

Следовательно, из-за неэффективного использования волокон при малых объемах армирования соответствующие АП не могут иметь высоких показателей удельной прочности (σ/ρ) и удельной жесткости (E/ρ). Их применение возможно только для тех изделий, в которых по условиям эксплуатации должны сочетаться отдельные механические свойства, например низкая ползучесть, повышенная ударопрочность или деформационная теплостойкость, с комплексом функциональных свойств — триботехнических, электротехнических и др. Кроме того, поскольку изготовление и переработка однонаправленных низкоармированных пластиков менее технологичны, чем хаотично армированных (особенно дискретными волокнами) АП, то последние имеют преобладающее применение. Переработка в изделия таких АП может осуществляться наиболее распространенными способами — прессованием, литьем под давлением, штамповкой. Их модуль упругости, от которого зависит жесткость и формоустойчивость изделий, рассчитывается по формуле

$$E_1 = E_m E_b / (E_m V_b + E_b V_m), \quad (6.36)$$

которая наиболее справедлива для тех случаев, в которых волокна эффективно способствуют снижению деформационной податливости волокон.

Для разработки современных конструкционных АП в основном используется вторая область варьирования V_b . При этом зависимость основных механических свойств однонаправленных АП описывается формулами аддитивности типа (6.7) или (6.27). Однако с учетом сказанного выше о начале прочностной зависимости АП не с σ_m , а с σ'_m (см. рис. 6.22), формула для расчета прочности при растяжении в продольном направлении приобретает вид

$$\sigma_1 = \sigma_b V_b [1 - (1 - \beta) l_k / l_0] + \sigma'_m (1 - V_b). \quad (6.37)$$

При армировании волокнами со стандартным круглым сечением теоретически достижимы V_b порядка 0,75 (см. рис. 6.23). Однако на практике, когда технологически трудно обеспечивать равномерную толщину межволоконного слоя (пленки) матрицы, наиболее стабильные механические свойства различных АП обеспечиваются лишь в интервале $V_b = 0,55 \div 0,65$. Причем, зная диаметр армирующих волокон (D) и задавшись минимально достижимой для выбранного способа изготовления

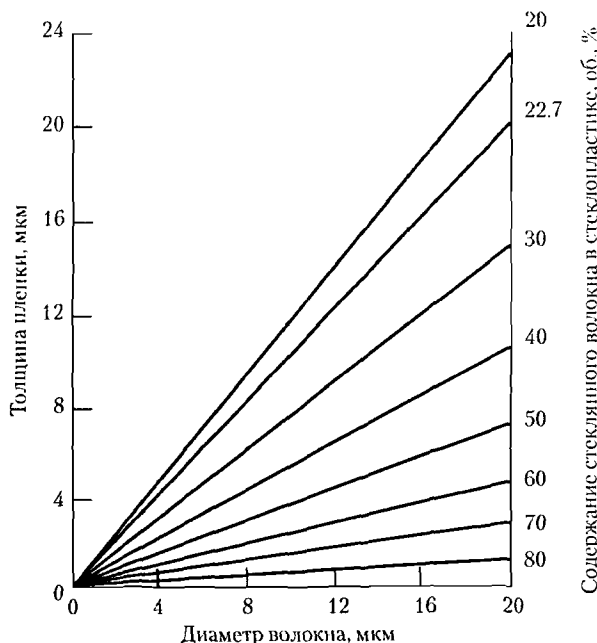


Рис. 6.23. Зависимость толщины межволоконной пленки матрицы в однонаправленных АП от диаметра и объемного содержания волокон

АП толщиной матричной межволоконной пленки $\delta_{\text{мин}}$, можно рассчитать оптимальный объем армирования:

$$V_{\text{в.опт.}} \approx 0,846 / (1 + \delta_{\text{мин}}/D)^2. \quad (6.38)$$

Следовательно, реальная возможность повышать $V_{\text{в}}$ значительно меньше по сравнению с $V_{\text{в}}$ идеальных моделей, например, с тетрагональной или гексагональной укладкой круглых волокон, в которых максимальный объем армирования ($V_{\text{в.мах}}$) достигает 0,785 и 0,907 соответственно (рис. 6.24). Причем, если в модельном АП использованы волокна двух разных диаметров, то $V_{\text{в.мах}}$ может увеличиться приблизительно до 0,924. Однако практически создавать подобные высокоармированные АП с волокнами, имеющими круглое сечение, невозможно.

Создание реальных высокоармированных АП, содержание волокон которых колеблется в 3-м диапазоне от 0,7 до 0,95, как было показано выше, стало возможным на примере органопластиков благодаря возможности массового перепрофилирования армирующих синтетических волокон методами «волоконной технологии». Суть метода (см. рис. 6.25) состоит в том, что при изготовлении препрега высокоармированного органопластика (ВАОП), например, на основе синтетических волокон типа СВМ, армос, фенилон, вводится ограниченное количество связующего (от 5 до 30% об.), которое при последующем прессовании листовых заготовок равномерно распределяется по всему объему АП, в то время как перепрофилирование и уплотнение укладки волокон происходит за счет ликвидации пор, незаполненных связующим при пропитке. При дальнейшем формовании изделия из пакета листовых

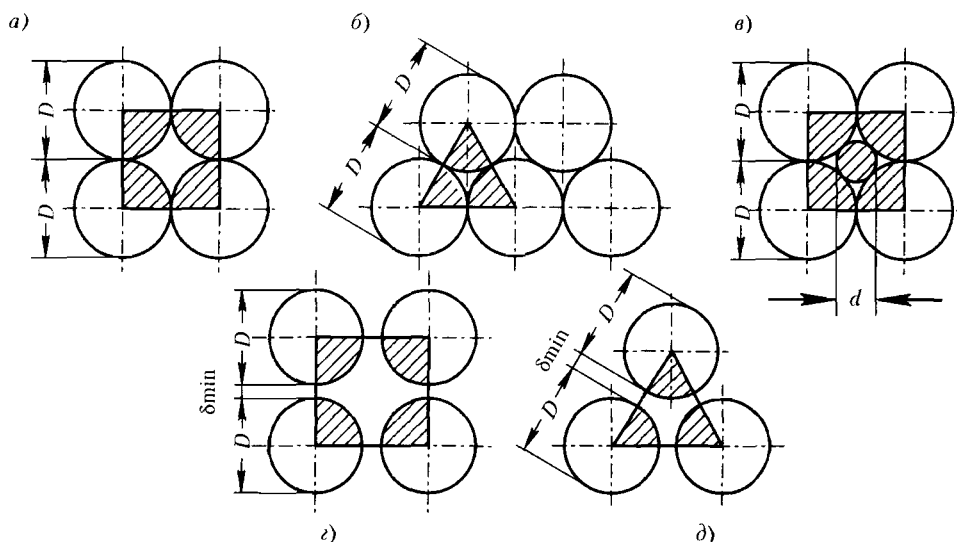


Рис. 6.24. Модельные схемы упаковки волокон при однонаправленном расположении: а, б, в — при непосредственном контакте волокон (в схеме в диаметр $d = D(\sqrt{2} - 1)$); г, д — при наличии минимального межволоконного слоя матрицы

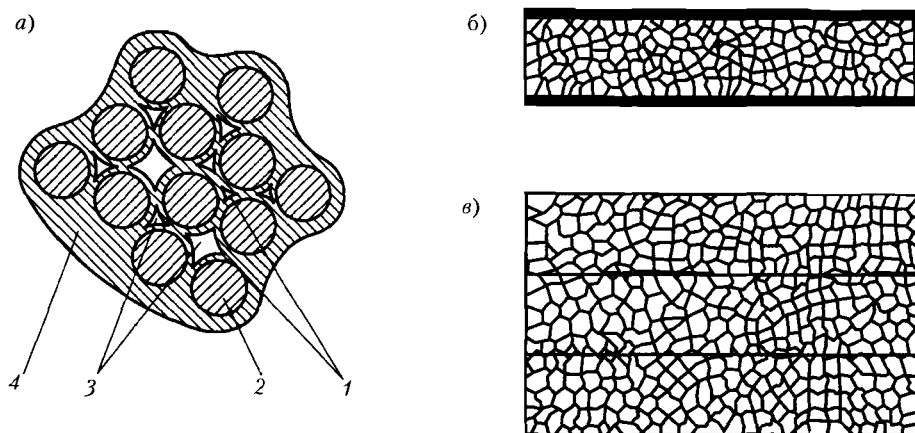


Рис. 6.25. Технологическая последовательность изготовления ВАОП: а — схема поперечного сечения элемента препрега, в котором 1 — оболочка связующего на отдельных волокнах; 2 — волокно; 3 — поры; 4 — наружный слой связующего; б — листовая заготовка из монолитизированного ВАОП; в — схема поперечного сечения фрагмента готового изделия из однонаправленного ВАОП

заготовок с необходимой толщиной δ осуществляется их монолитизация межслоевой сваркой при заранее установленных температурно-напряженных режимах.

Достигаемые в результате формирования уровни механических свойств ВАОП соответствуют расчетным данным, получаемым по формулам (6.27) и (6.37), то есть возрастают по сравнению с обычными АП пропорционально росту V_v (табл. 6.13).

Таблица 6.13. Сравнительные показатели физико-механических свойств однонаправленных обычных и высокоармированных органопластиков на основе арамидных волокон СВМ

V_n	Матрицы АП и ВАОП	Показатели свойств			
		ρ , кг/м ³	σ_1 , МПа	E_1 , ГПа	ε , %
0,58	Эпоксидная	1350	1900	96	–
0,90	Эпоксидная	1390	2910	118	2,4
0,91	Полифениленоксидная	1390	3160	110	3,6

По мере дальнейшего увеличения V_n свыше 0,91÷0,92 начинаются те же проблемы с обеспечением равномерного распределения связующего и стабилизации толщины матричного межволоконного слоя в ВАОП, которое проявляется в обычных АП при $V_n > 0,65$. Решить данную проблему можно, только отказавшись от матричного способа монолитизации волокон в пользу сварочной монолитизации. Это становится возможным после приведения волокон в плотный контакт в результате массового перепрофилирования при соответствующем нагревании и трансверсальном сжатии в формирующем инструменте. Получаемые по «волоконной технологии» предельно армированные органопластики имеют объемное содержание в 4-м диапазоне увеличения V_n от 0,96÷0,98 (с учетом возможной пористости) до 1,0.

Предельно армированные органопластики (ПАОП) в зависимости от свойств применяемых для армирования синтетических волокон могут создаваться как конструкционными, так и функциональными. Первый вид ПАОП — это пластики на основе высокопрочных синтетических волокон с удельной прочностью при разрыве в пределах 250–280 условных единиц и теплостойкостью до 473–503 К. Такие ПАОП особенно эффективны в изделиях, работающих при больших растягивающих нагрузках. Наоборот, функциональные ПАОП создаются из синтетических волокон, не имеющих высокой прочности, но благодаря свойствам волокнообразующего полимера, способных наделить изделие необходимыми специальными свойствами.

Немалую роль в формировании свойств ПАОП играет и выбор вида сварки для монолитизации синтетических волокон. В результате использования диффузионной и химической сварки образуются разные по структуре и химическому составу переходные межволоконные зоны, отличающиеся от остального объема волокон. В частности, диффузионная сварка мало меняет волокнообразующие полимеры, в то время как последствием химической сварки становится образование сетчатой молекулярной структуры с появлением в составе макромолекул химических элементов из присадочных реагентов (оксидов, ангидридов органических кислот и др.). Все это в значительной мере может определять рабочие свойства ПАОП в задаваемом направлении. Определенным подтверждением сказанного могут служить данные о свойствах конструкционных ПАОП, приведенные в табл. 6.14.

Сравнение приведенных в таблице показателей физико-механических свойств ПАОП показывает, что по большинству показателей (E_1 , E_2 , G_{-1} , E_{-2}) превосходят ОБ и ВАОП в соответствии с V_n при монолитизации диффузионной сваркой. Отсутствие заметного роста прочности при продольном растяжении (σ_1) по сравнению с ВАОП объясняется некоторым ослаблением армирующих высокорientированных

Таблица 6.14. Физико-механические свойства ПАОП на основе арамидных волокон СВМ в сравнении с однонаправленным органоволокнитом (ОВ) и высокоармированным органопластиком (БАОП) на эпоксидной основе

Наименование свойств	Показатели свойств		
	ОВ $V_b = 0,65$	БАОП $V_b = 0,92$	ПАОП $V_b = 0,96$
Прочность при растяжении σ_1 , МПа	2,2	2,8	2,8
Модуль упругости E_1 , ГПа	85	118	124–130
Относительное удлинение ϵ , %	3,0	2,4	2,1
Прочность при растяжении перпендикулярно волокнам σ_2 , МПа	22	12	–
Модуль упругости в поперечном направлении E_2 , ГПа	3,3	2,1	4,5
Относительное удлинение в поперечном направлении ϵ , %	0,66	0,2–0,38	–
Прочность при сжатии вдоль волокон σ_{-1} , МПа	293	295	310
Прочность при сжатии перпендикулярно волокнам σ_{-2} , МПа	118	48	–
Модуль упругости при сжатии перпендикулярно волокнам E_{-2} , ГПа	3,8	1,9–2,2	2,1
Прочность при сдвиге τ , МПа	34–36	25–30	35–36

синтетических волокон при трансверсальном сжатии на последней стадии перепрофилирования, когда начинается их межфибрилярное растрескивание. Этот же факт может служить объяснением снижения прочности при испытании на сдвиг τ_{12} .

Таким образом, рассмотренные закономерности варьирования и практически достигнутые характеристики механических свойств конструкционных АП во всем диапазоне возможных изменений V_b позволяют разработчикам новых полимерных композиционных материалов в подавляющем большинстве случаев успешно реализовывать эксплуатационно заданные технические требования к изделиям.

Регулирование взаимодействия компонентов АП в межфазном слое

Во всех предыдущих направлениях разработки состава АП делались исходные допущения, среди которых важнейшими были наличие двух основных компонентов — матрицы и волокон, между которыми априори должна существовать надежная связь, обеспечивающая монолитность АП вплоть до момента разрушения армирующей фазы. Такое идеализированное представление позволяло достаточно определенно выявлять роль каждого компонента и выбирать их на основе количественных аналитических данных. Однако в реальных АП взаимодействие фаз оказывается значительно более сложным, вынуждая в конечном счете специально регулировать взаимодействие выбранных компонентов, тем самым принимая еще одно допущение о существовании межфазного слоя, нередко называемого третьей фазой АП.

Понятие «межфазный слой» впервые было предложено Гиббсом, который считал его неоднородной «поверхностью разрыва» с конечной толщиной. В настоящее вре-

мя межфазным слоем принято называть объем АП, непосредственно примыкающий к поверхности раздела волокна и матрицы. Из модельного представления, изображенного на рис. 6.26, следует, что граница раздела фаз представляет собой не поверхность, а слой АП определенной толщины δ , зависящий от термодинамических и молекулярно-кинетических характеристик контактирующих фаз АП.

Межфазный слой, как правило, существенно отличается от матричной фазы по составу, вбирая в себя, помимо низкомолекулярных включений матрицы, аппрет, замасливатели и другие адсорбенты с поверхности армирующих волокон. Структурные отличия, обусловленные влиянием волокон, определяются в одних случаях изменением степени отверждения, в других — степенью кристаллообразования прилежащего полимера. Наиболее выраженные случаи взаимопроникающих составов наблюдаются в межфазных слоях органопластиков за счет взаимодействия полимерной матрицы и волокнообразующего полимера, а также их отдельных фракций и компонентов (рис. 6.27). Даже структура углеродных и минеральных волокон претерпевает изменения в поверхностном слое на глубину до 5–7 ангстрем.

Постепенный переход межфазного слоя в матричную и армирующую фазы не позволяет точно определять его толщину δ , поэтому условно принимают его равным расстоянию, на котором состав и структура слоя заданным образом отличается от тех же параметров смежных фаз. Исходя из представлений Гиббса, расчет может быть осуществлен по формуле

$$\delta = \frac{(\sigma_2 - \sigma_{1,2})V_m}{RT(n_2/n_1)v_1}, \quad (6.39)$$

где σ_2 , $\sigma_{1,2}$ — поверхностные натяжения матричной фазы и матричного полимера на межфазной границе; V_m — мольный объем сегмента; R — газовая постоянная; T —

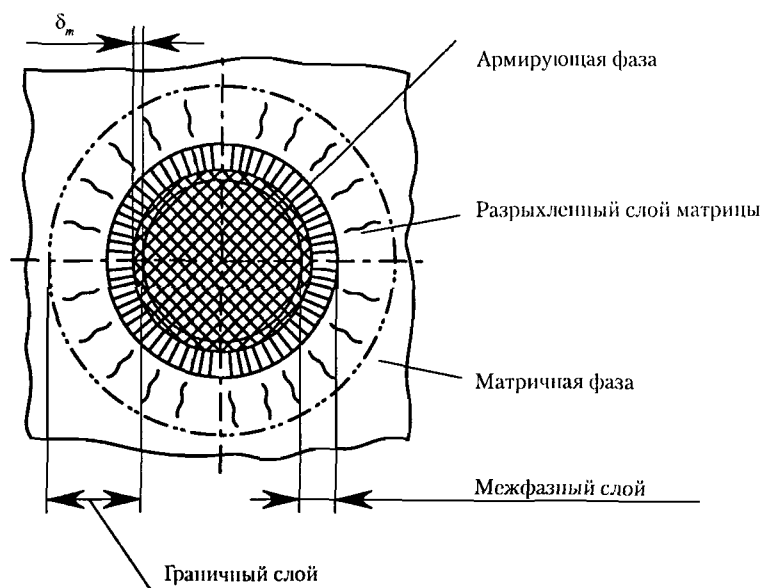


Рис. 6.26. Модельное представление о межфазном слое в системе полимер–твердое тело

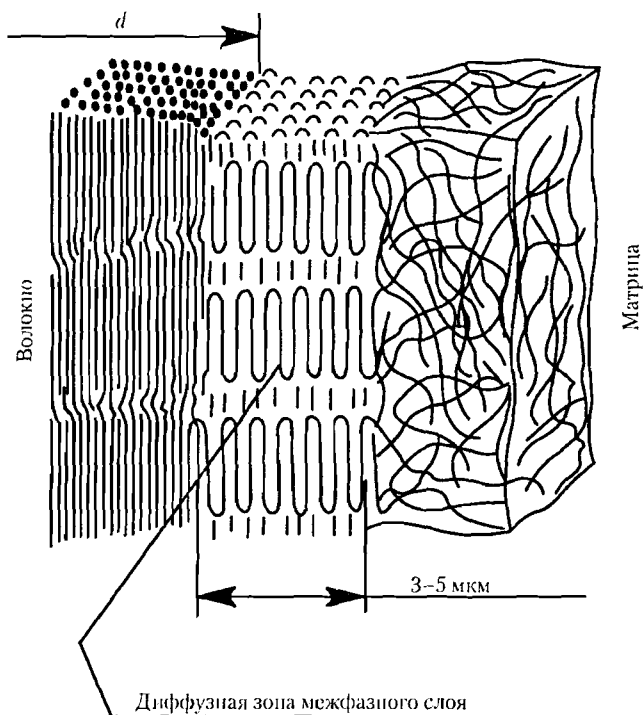


Рис. 6.27. Гипотетическая модель микроструктуры термопластичных АП с близкими по химической природе компонентами

температура; n_1, n_2 — степени полимеризации компонентов; v_1 — объемная доля армирующего компонента в межфазном слое.

Согласно расчетам, подтверждающимся экспериментальными данными, толщины межфазных слоев в различных АП оказываются существенно различными: кварц — полидиметилсиксаноый олигомер — 0,01 мкм; кварц — фурфуролацетоновый мономер — 0,2 мкм; графит — фенолоформальдегидная смола — 0,06 мкм; полиарамидное волокно — поликапроамид — от 3 до 5 мкм. В последнем случае большая протяженность межфазного слоя объясняется тем, что в диффузионной зоне и на поверхности синтетического волокна (СВ) наблюдается эпитаксия матрицы с близкой химической природой. На рис. 6.27 образующийся межфазный (переходный) слой изображен символами, обозначающими микрофибриллы ориентированного СВ (слева), ориентированный и закристаллизованный под их влиянием в диффузионной зоне поликапроамид (ПКА), а также хаотическое распределение макромолекул ПКА в отдаленном от поверхности СВ объеме матрицы (справа).

Из сказанного выше следует, что модельные допущения о существовании четкой разделительной границы между армирующей и матричной фазами не всегда подтверждаются на практике, поскольку не учитывают существования межфазных слоев и их существенного влияния на результирующие свойства АП. В частности, из-за вариабельности процессов, происходящих в межфазных слоях, реализация прочно-

сти и модуля упругости армирующих волокон в отверждающихся АП колеблется в диапазонах 40–95 и 90–95%, а в термопластичных АП – в диапазонах 20–120 и 35–105% соответственно. Следовательно, повышение эффективности межфазных слоев для обеспечения заданных свойств конструкционного пластика является важной задачей разработки АП.

Выполнение этой задачи связано с регулированием адгезионного взаимодействия компонентов и остаточных напряжений в межфазном слое, с выявлением влияния поверхности волокон на формирование матрицы и на ее свойства. Практические меры, предпринимаемые для управления физико-химическими процессами, протекающими в межфазном слое, подробно рассмотрены в главе 5. При рассмотрении этого вопроса в данном разделе ставится цель ознакомить с возможностями расчетного определения уровня требований к качеству межфазного слоя, исходя из заданных условий эксплуатационного нагружения АП в конструкции создаваемого изделия.

Проблемный характер выполнения поставленной цели проявляется в том, что для эффективного регулирования межфазного взаимодействия в разрабатываемом АП необходимо исходить из всестороннего анализа эксплуатационных условий нагружения изделия. Однако в свою очередь это предопределяет необходимость иметь систему расчетных уравнений, учитывающих комплекс действующих факторов. В частности, при решении задачи обеспечения необходимой прочности сцепления между фазами АП может быть использовано уравнение со многими переменными вида

$$\sigma_1 = \psi V_n \left(\frac{q_{cu}}{\beta f_a} + \frac{q_{tp}}{2\alpha f_a} \ln \frac{\sigma_{s0} - \sigma_s}{\frac{q_{cu}}{\beta f_a} - \sigma_s} \right), \quad (6.40)$$

где ψ — коэффициент, учитывающий степень одновременности работы волокон и статическое распределение их прочности; q_{cu} — интенсивность сцепления на границе фаз, равная $\tau_{cu} \pi d$; τ_{cu} — адгезионная прочность при сдвиге фаз; d — диаметр волокон; β — коэффициент, учитывающий упругость компонентов с учетом модулей упругости матрицы (при сдвиге) — G_m и волокон (при растяжении) — E_v согласно расчету $\beta = 2\sqrt{G_m/E_v} \delta_1$; δ_1 — половина расстояния между волокнами; f_a — площадь поперечного сечения волокон; q_{tp} — интенсивность трения при смещении волокон относительно матрицы, равная $\tau_{tp} \pi d$; α — показатель экспоненциальной аппроксимирующей зависимости средней прочности волокон от разрывной длины; σ_{s0} — прочность бездефектного волокна.

Из анализа уравнения следует, что в его основе лежат зависимости σ_{cu} от τ_{cu} и τ_{tp} . Это означает, что максимальная прочность непрерывно армированных АП может быть достигнута при $\tau_{cu} = \tau_{tp}$ (прочности матрицы на сдвиг) и $\tau_{tp} = 0$. Однако при длительных периодах эксплуатации, сопровождающихся накоплением разрывов армирующих волокон, когда σ_{xx} задается с учетом запаса прочности, важно учитывать и все остальные расчетные параметры уравнения, точнее, все те факторы, которые они отражают в составе АП. В большинстве своем это факторы, рассмотренные ранее, например, d и, следовательно, f_a , а также прочность волокон и соотношения

модулей упругости фаз. В тех случаях, когда необходимо одновременно обеспечить подавление концентрированно возникающих микротрещин, функциональные возможности прочности при разрыве АП целесообразнее рассматривать в ином виде:

$$\sigma_1 = \psi V_n \left\{ \sigma_n + \frac{q_{np}}{\alpha f_a} \left(1 + 0,51 \ln \frac{(\sigma_{n0} - \sigma_n) \alpha f_a}{q_{np}} \right) \right\}. \quad (6.41)$$

В данном случае основная ставка сделана на τ_{np} , то есть сознательно нивелируется $\tau_{сн}$, основанная на адгезионном взаимодействии. В итоге создаются условия для изменения направления и локализации прорастающих трещин, рассеяния энергии разрушения и предотвращения разрыва волокон, что особенно важно при концентрированных ударных нагружениях изделий из АП. Отсюда иной характер практических условий по организации состава АП — на смену физическим и химическим методам модификации поверхности волокон и состава связующего, способствующих повышению $\tau_{сн}$ иногда на десятки процентов, приходят рекомендации по ослаблению или предотвращению такого взаимодействия до расчетного уровня.

Таким образом, обеспечение рационального взаимодействия компонентов — необходимое условие для успешной реализации всех направлений разработки конструктивных АП, при которой достигается наиболее полное использование уровня механических свойств армирующих волокон. В связи с этим объективными критериями оценки достигаемого качества АП становятся коэффициенты реализации основных механических свойств этих волокон. Например, коэффициенты реализации прочности (K_σ) и модуля упругости (K_E) при разрыве однонаправленных АП могут быть рассчитаны по формулам

$$K_\sigma = \sigma_1 \cdot 100 / \sigma_n \cdot V_n, \%, \quad (6.42)$$

$$K_E = E_1 \cdot 100 / E_n \cdot V_n, \%. \quad (6.43)$$

Используя эти показатели для оценки уже известных составов АП, данные о которых имеются в справочной и специальной литературе (см. табл. 6.15), легко убедиться в том, что диапазон колебаний коэффициентов K_σ и K_E очень велик. Следовательно, далеко не всегда разработка АП обеспечила достаточно полную реализацию потенциала механических свойств армирующих волокон. Причиной этого в одних случаях оказывается нарушение сплошности (значительная пористость матрицы, плохая пропитка связующим волокнистой армирующей структуры) АП, в других — несогласованность механических свойств или объемных соотношений компонентов, в третьих — неотрегулированность межфазного взаимодействия и др. Например, известно, что одной из основных проблем разработки АП на термопластичной основе является обеспечение прочной адгезионной связи на границе волокно–матрица. Именно этим можно объяснить сравнительно низкие показатели свойств АП на основе полиэтилена (ПЭ), полиамида (ПА-12), поликарбоната (ПК) и полиметилметакрилата (ПММА).

Исключением среди термопластичных АП, представленных в табл. 6.15, выглядит композиция, сочетающая арамидные волокна с поликапроамидом (ПКА). Межфазный слой в этой композиции, как было установлено исследованиями в рамках «волоконной технологии» (см. рис. 6.27), не только прочно сцеплен с армирующей

Таблица 6.15. Примеры практически достигнутой реализации прочности (K_σ) и модуля упругости (K_E) армирующих волокон при растяжении различных по составу однонаправленных АП

Вид АП*	Состав основных компонентов		V_v	σ_1 , МПа	K_σ , %	E_1 , ГПа	K_E , %
	волокно	матрица					
ОП	Арамидное $\sigma_B = 2,8$ ГПа $E_B = 106$ ГПа	Полиэтилен	0,5	314	22,4	19,3	36,4
		Полиамид-12	0,5	458	32,7	21,6	40,8
		Поликарбонат	0,5	534	38,0	22,4	42,2
		Полиметилметакрилат	0,5	553	39,6	24,4	46,1
		Поликапроамид	0,5	1100	78,6	50,0	94,3
	СВМ $\sigma_B = 4,0$ ГПа $E_B = 125$ ГПа	Эпоксианилино- фенолоформальдегидная	0,65	2200	84,6	80,0	98,4
СП	Алюмоборо- силикатное $\sigma_B = 3,25$ ГПа $E_B = 7,35$ ГПа	Эпоксидная	0,53	1470	85,3	38,0	97,5
		ЭДТ-10	0,67	1730	79,4	48,0	97,4
УП	Углеволокно $\sigma_B = 1,60$ ГПа $E_B = 350$ ГПа	Эпоксифенольная	0,42	330	49,1	117	79,6
			0,59	750	79,4	173	83,7
БП	Бороволокно $\sigma_B = 3,10$ ГПа $E_B = 420$ ГПа	Эпоксидная	0,68	1200	56,9	240	84,0

*ОП — органопластик; СП — стеклопластик; УП — углепластик; БП — боропластик.

фазой благодаря взаимодиффузии близких по химической природе матричного и волокнообразующего полимеров, но и приобретает упорядоченную надмолекулярную структуру в результате эпитаксии на поверхности волокон. Логично предположить, что именно названные причины обусловили повышение K_σ почти до 80%, а K_E почти до 95%. Однако эти и другие практически достигнутые результаты не являются пределом использования возможностей армирующих волокон, а могут служить лишь доказательством того факта, что при соблюдении всех рассмотренных выше закономерностей, зависимостей и рекомендаций разработка высокоэффективных АП вполне реальна.

6.2.2.2. Определение рациональной структуры армирования конструкционных АП

Оптимизация структуры армирования представляет собой довольно сложную задачу, использующую различные методы:

- методы математического программирования, когда рассматриваются несколько типов нагрузок и видов разрушения для конструкции;
- методы, основанные на теории оптимального управления, если искомыми параметрами являются функции, например траектория армирования;

- методы, использующие конструктивные критерии оптимальности, в которых искомая структура определяется через параметры напряженно-деформированного состояния.

Последние методы считаются наиболее простыми и в то же время достаточно эффективными. Одним из них является условие равнопрочности, когда при заданной нагрузке разрушение структуры наступает во всех ее точках одновременно.

В данном разделе будет рассмотрен только один подход к разработке оптимальных структур, когда ограничением является только условие прочности. При большем количестве ограничений используются и другие методы. Наиболее важной проблемой, по нашему мнению, является создание новых конструктивных схем, наиболее благоприятных для конструкционных АП. Пока к таким конструктивным схемам можно отнести баллоны давления с днищами специальной формы. Кроме того, весьма эффективны маховики — накопители энергии — с армированием по задаваемым траекториям. Их удельная энергоемкость определяется только одним параметром — удельной прочностью материала, по значению которой у конструкционных АП нет конкурентов. Наконец, для систем, работающих в условиях интенсивных сжимающих нагрузок, разработаны сетчатые структуры. Они состоят из системы спиральных ребер, подкрепленных кольцевыми ребрами или обшивкой, армированной в кольцевом направлении. Такие структуры позволяют снизить массу конструкции более чем в два раза при практически безотходной технологии.

Выше было отмечено, что процессы деформирования и тем более разрушения АП, зависят от очень большого числа факторов (тип технологического процесса, технологических погрешностей, даже партии материала) и поэтому не поддаются моделированию. Поэтому при практических расчетах всегда проводятся предварительные испытания как модельных образцов, так и образцов-свидетелей, непосредственно вырезанных из конструкций. При этом возможно использование не только волокнистых, но и тканых и других типов наполнителей. Отметим только, что АП в какой-то мере являются и конструкциями, создаваемыми одновременно с изделием, поэтому даже для однонаправленных структур это имеет существенное значение. Так, для композитных конструкций, изготавливаемых, например, прессованием, вакуумным формованием, вполне допустимо использование плоских образцов-лопаток. В то же время для намоточных структур использование их при определении характеристик вдоль армирования по сравнению с кольцевыми дает существенно различные результаты. Кроме того, при исследовании вариантов технологии, комбинации волокон и связующих ввиду большого разброса экспериментальных данных целесообразно использовать не предел прочности материала, а предельную нагрузку на нить. Последняя легко определяется по числу нитей в поперечном сечении кольцевого образца и имеет существенно меньший коэффициент вариации. Интересно, что эта характеристика весьма велика при испытаниях отдельных волокон, но существенно снижается для однонаправленного материала и тем более для структур, образованных несколькими семействами нитей, уложенными в различных направлениях.

Таким образом, зная отдельные пределы прочности при нагружении однонаправленного материала напряжениями вдоль, поперек армирования и касательными напряжениями, можно приступить к оценке прочности структуры при их одновре-

менном воздействии. Простейшим феноменологическим критерием прочности является условие, имеющее вид

$$F_{11}\sigma_1^2 + F_{12}\sigma_1\sigma_2 + F_{22}\sigma_2^2 + F_{66}\tau_{12}^2 \leq 1 \quad (6.44)$$

Соответствующие коэффициенты определяются прямыми экспериментами. Так, при нагружении $\sigma_1 \neq 0$, $\sigma_2 = \tau_{12} = 0$ из (6.44) имеем

$$F_{11}\sigma_1^2 \leq 1.$$

Очевидно, что в момент разрушения ($\sigma_1 = \bar{\sigma}_1$)

$$F_{11}\bar{\sigma}_1^2 \leq 1,$$

откуда $F_{11} = 1/\bar{\sigma}_1^2$. Аналогично $F_{22} = 1/\bar{\sigma}_2^2$, $F_{66} = 1/\bar{\tau}_{12}^2$. Тогда критерий (6.44) может быть представлен в форме поверхности прочности (рис. 6.28).

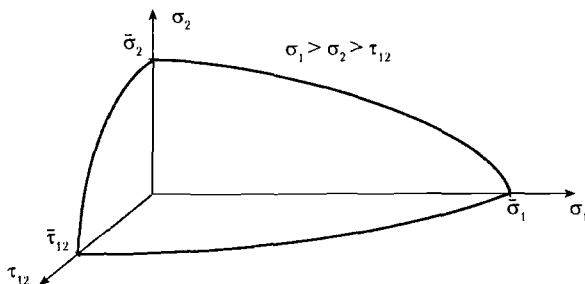


Рис. 6.28. Поверхность прочности однонаправленного материала

Так, при соответствующей комбинации σ_1 , σ_2 , τ_{12} , как только точка оказывается на поверхности, происходит разрушение структуры. Отметим также, что если эти напряжения пропорциональны одному параметру, то по мере его роста все они оказываются на одной прямой, выходящей из центра. Это позволит оценить запас прочности отношением отрезков от точки на поверхности до точки при фактической комбинации σ_1 , σ_2 , τ_{12} при заданной нагрузке, т. е. эффективность конструкции.

Остается определить последний коэффициент F_{12} . Здесь возможны несколько вариантов. Например, опыт, когда $\sigma_1 = \sigma_2$, $\tau_{12} = 0$. Очевидно, формула (6.44) принимает вид

$$\frac{\sigma_2^2}{\bar{\sigma}_1^2} + F_{12}\sigma_2^2 + \frac{\sigma_2^2}{\bar{\sigma}_2^2} \leq 1.$$

В момент разрушения $\sigma_2 = \bar{\sigma}_2$. Тогда критерий разрушения представляется в форме

$$\frac{\sigma_2^2}{\bar{\sigma}_1^2} - \frac{\sigma_1\sigma_2}{\bar{\sigma}_1^2} + \frac{\sigma_2^2}{\bar{\sigma}_2^2} + \frac{\tau_{12}^2}{\bar{\tau}_{12}^2} \leq 1. \quad (6.45)$$

Обычно он называется критерием Мизеса-Хилла. При другом варианте нагружения, когда напряжения пропорциональны отношению предельных, т. е.

$$\sigma_1 = \frac{\bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_2} \sigma_2; \quad \tau_{12} = 0,$$

получим критерий Цая–Бу, имеющий вид

$$\frac{\sigma_1^2}{\bar{\sigma}_1^2} - \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\bar{\sigma}_1 \bar{\sigma}_2} + \frac{\sigma_2^2}{\bar{\sigma}_2^2} + \frac{\tau_{12}^2}{\bar{\tau}_{12}^2} \leq 1. \quad (6.46)$$

Благодаря такому простому истолкованию, можно оценить предпочтительность того или иного критерия. Так, для однонаправленных материалов, когда пределы прочности в направлении армирования и поперек него существенно различны ($\bar{\sigma}_1 \gg \bar{\sigma}_2$), целесообразнее использовать критерий Цая–Бу. В то же время, когда предельные напряжения в двух ортогональных направлениях соизмеримы (например, для тканых материалов), следует отдать предпочтение условию Мизеса–Хилла. Заметим, забегая несколько вперед, что для структур, близких к оптимальным, или таких, у которых касательные напряжения пренебрежимо малы, можно предположить вариант критерия, описываемый неравенством

$$\frac{\sigma_1^2}{\bar{\sigma}_1^2} - \frac{1}{\bar{\sigma}_1^2} \frac{E_1(1+\mu_{12})}{E_2(1+\mu_{21})} \sigma_1 \sigma_2 + \frac{\sigma_2^2}{\bar{\sigma}_2^2} + \frac{\tau_{12}^2}{\bar{\tau}_{12}^2} \leq 1. \quad (6.47)$$

Рассмотрим некоторые частные случаи. Для одноразовых конструкций, в которых целостность матрицы не имеет существенного значения, разрушение системы определяется разрушением волокон и соотношение (6.44) принимает вид

$$\sigma_1 \leq \bar{\sigma}_1. \quad (6.44')$$

С другой стороны, если разрушение конструкции определяется нарушением сплошности связующего, условие прочности определяется неравенством

$$\frac{\sigma_1^2}{\bar{\sigma}_1^2} + \frac{\tau_{12}^2}{\bar{\tau}_{12}^2} \leq 1. \quad (6.44'')$$

Заметим, что при проведении приближенных расчетов допустимо использовать первую теорию прочности, которая может быть представлена в форме

$$\sigma_1 \leq \bar{\sigma}_1; \quad \sigma_2 \leq \bar{\sigma}_2; \quad \tau_{12} \leq \bar{\tau}_{12}. \quad (6.48)$$

В заключение оценим возможности применения критерия разрушения в форме (6.44). С одной стороны, критерий не учитывает различия между пределами прочности однонаправленного материала при растяжении и сжатии, которые весьма существенны. Существующие критерии, учитывающие это различие, весьма сложны. Для их описания необходимо проведение большого количества различных экспериментов. Однако, как было показано выше, даже условие в форме (6.44) допускает различное толкование коэффициента F_{12} . С другой стороны — оценка прочности является заключительной стадией расчета конструкции, когда знаки соответствующих напряжений уже известны. Поэтому достаточно в условиях (6.45)–(6.46) подставить в качестве предельных значений их величины для растяжения или сжатия.

После ознакомления с характеристиками однонаправленного материала можно перейти к макромеханике, когда по их свойствам определяются жесткостные

характеристики пакета, состоящего из слоев различной толщины с различными углами армирования каждого слоя (рис. 6.29), и находится процедура последовательного нарушения сплошности связующего в каждом из них и разрушения всей структуры в целом.

Предварительно рассмотрим некоторые модели материала: общую и нитяную. В последней несущая способность и жесткость материала в направлении поперек армирования и при сдвиге не учитывается. Разумеется, это не значит, что связующее не учитывается, так как характеристики однонаправленного материала определяются с учетом его свойств. Для одного наполнителя и различных типов матрицы они могут весьма отличаться друг от друга. Таким образом, для нитяной модели основные соотношения принимают вид (рис. 6.29):

- статические

$$\begin{aligned} N_x &= H\sigma_x = \sum_{i=1}^n h_i \sigma_1^i \cos^2 \varphi_i; \\ N_y &= H\sigma_y = \sum_{i=1}^n h_i \sigma_1^i \sin^2 \varphi_i; \\ N_{xy} &= H\sigma_{xy} = \sum_{i=1}^n h_i \sigma_1^i \sin \varphi_i \cos \varphi_i, \end{aligned} \quad (6.49)$$

где индекс i соответствует номеру слоя ($i = 1, 2, \dots, n$), σ_1^i — напряжения вдоль армирования i -го слоя, φ_i — его угол армирования, h_i — его толщина;

- физические

$$\sigma_1^i = E_1 \epsilon_1^i, \quad (6.50)$$

где E_1 — модуль упругости однонаправленного материала в направлении армирования; ϵ_1^i — деформация в том же направлении в i -м слое;

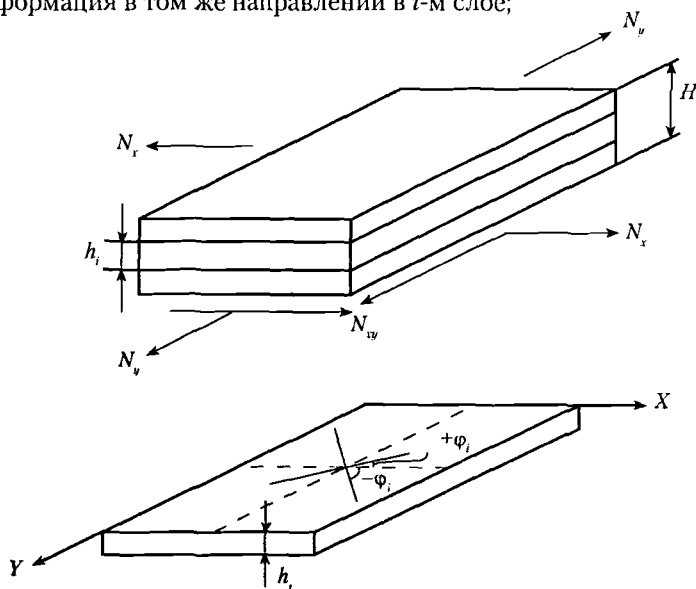


Рис. 6.29. Схема нагружения и структура пакета

- геометрические

$$\varepsilon'_i = \varepsilon_x \cos \varphi_i + \varepsilon_y \sin \varphi_i + \gamma_{xy} \sin \varphi_i \cos \varphi_i, \quad (6.51)$$

где ε'_x , ε'_y , γ'_{xy} — деформации и сдвиг соответственно в направлении осей x , y и в плоскости xy . Здесь введена гипотеза совместного деформирования слоев ($\varepsilon'_x = \varepsilon_x$, $\varepsilon'_y = \varepsilon_y$, $\gamma'_{xy} = \gamma_{xy}$).

Эта гипотеза тем более справедлива, чем меньше суммарная толщина пакета. Однако для несущих конструкций толстостенные системы, как правило, неэффективны. Учитывая очевидные соотношения, что суммарные усилия складываются из усилий отдельных слоев

$$N_x = \sum_{i=1}^n h_i \sigma'_x; \quad N_y = \sum_{i=1}^n h_i \sigma'_y; \quad N_{xy} = \sum_{i=1}^n h_i \tau'_{xy},$$

при дополнительном предположении о симметричной укладке каждого слоя ($\pm \varphi_i$), подставляя (6.51) в (6.50) и затем в (6.49), окончательно получим

$$\begin{aligned} N_x &= B_{11} \varepsilon_x + B_{12} \varepsilon_y; \\ N_y &= B_{21} \varepsilon_x + B_{22} \varepsilon_y; \\ N_{xy} &= B_{33} \gamma_{xy}. \end{aligned} \quad (6.52)$$

Здесь обобщенные жесткости представлены зависимостями

$$\begin{aligned} B_{11} &= \sum_{i=1}^n h_i E_i \cos^4 \varphi_i; \quad B_{22} = \sum_{i=1}^n h_i E_i \sin^4 \varphi_i; \\ B_{12} &= B_{21} = B_{33} = \sum_{i=1}^n h_i E_i \sin^2 \varphi_i \cos^2 \varphi_i. \end{aligned} \quad (6.53)$$

Заметим, что введение обобщенных жесткостей позволяет достаточно наглядно оценить влияние изменения отдельных параметров на жесткостные характеристики структуры. Кроме того, при необходимости можно перейти к техническим модулям упругости и коэффициентам Пуассона по формулам

$$\begin{aligned} HE_x = B_{11} &= \frac{B_{12}^2}{B_{22}}; \quad HE_y = B_{22} = \frac{B_{12}^2}{B_{11}}; \quad HG_{xy} = B_{33}; \\ \mu_{xy} &= \frac{B_{12}}{B_{11}}; \quad \mu_{yx} = \frac{B_{12}}{B_{22}}. \end{aligned} \quad (6.54)$$

При этом нетрудно проверить, что выполняется условие ортотропии материала

$$E_x \mu_{xy} = E_y \mu_{yx}. \quad (6.55)$$

Отметим также, что при расчете тонкостенных конструкций физические соотношения представляются в форме

$$\sigma_x = \bar{E}_x (\varepsilon_x + \mu_{xy} \varepsilon_y); \quad \sigma_y = \bar{E}_y (\varepsilon_y + \mu_{yx} \varepsilon_x), \quad (6.56)$$

где

$$\bar{E}_x = \frac{E_x}{1 - \mu_{xy} \mu_{yx}}; \quad \bar{E}_y = \frac{E_y}{1 - \mu_{xy} \mu_{yx}}.$$

Поэтому использование обобщенных жесткостей тем более удобно, что выполняются равенства

$$H\bar{E}_x = B_{11}; \quad H\bar{E}_y = B_{22}. \quad (6.57)$$

Аналогичным способом производится построение физических соотношений пакета для общей модели материала, учитывающей жесткость при деформировании поперек армирования и при сдвиге ($E_1 \neq 0$; $E_2 \neq 0$; $G_{12} \neq 0$; $\mu_{21} \neq 0$; $E_1 \mu_{12} = E_2 \mu_{21}$). Не проводя подробных выкладок, дополним их с учетом влияния температуры. Основные физические соотношения, записанные через обобщенные жесткости и соответствующие технические характеристики представляются зависимостями

$$\begin{aligned} N_x &= B_{11}\epsilon_x + B_{12}\epsilon_y - B_{1t}T; \\ N_y &= B_{12}\epsilon_x + B_{22}\epsilon_y - B_{2t}T; \\ N_{xy} &= B_{33}\gamma_{xy}; \\ \sigma_x &= \bar{E}_x(\epsilon_x + \mu_{xy}\epsilon_y) - \bar{E}_x(\alpha_x T + \mu_{xy}\alpha_y T); \\ \sigma_y &= \bar{E}_y(\epsilon_y + \mu_{yx}\epsilon_x) - \bar{E}_y(\alpha_y T + \mu_{yx}\alpha_x T); \\ \tau_{xy} &= G_{xy}\gamma_{xy}; \\ E_{x\mu_{xy}} &= E_y\mu_{yx} - \text{ортотропия,} \end{aligned} \quad (6.58)$$

а связь между ними соотношениями

$$\begin{aligned} HG_{xy} &= B_{33}; \quad HE_x = B_{11} - \frac{B_{12}^2}{B_{22}}; \quad HE_y = B_{22} - \frac{B_{12}^2}{B_{11}}; \\ \mu_{xy} &= \frac{B_{12}}{B_{11}}; \quad \mu_{yx} = \frac{B_{12}}{B_{22}}; \\ \alpha_x &= \frac{B_{1t}B_{22} - B_{2t}B_{12}}{B_{11}B_{12} - B_{12}^2}; \quad \alpha_y = \frac{B_{2t}B_{11} - B_{1t}B_{12}}{B_{11}B_{12} - B_{12}^2}, \end{aligned} \quad (6.59)$$

где α_x , α_y — коэффициенты линейного температурного расширения в направлении осей x и y соответственно. Входящие в (6.58), (6.59) обобщенные жесткости записываются в форме

$$\begin{aligned} B_{11} &= \sum_i h_i [\bar{E}_1 \cos^4 \varphi_i + 2\bar{E}_1 \mu_{12} \sin^2 \varphi_i \cos^2 \varphi_i + \bar{E}_2 \sin^4 \varphi_i + G_{12} \sin^2 2\varphi_i]; \\ B_{12} &= \sum_i h_i [(\bar{E}_1 - \bar{E}_2) \sin^2 \varphi_i \cos^2 \varphi_i + \bar{E}_1 \mu_{12} (\sin^4 \varphi_i + \cos^4 \varphi_i) - G_{12} \sin^2 2\varphi_i]; \\ B_{22} &= \sum_i h_i [\bar{E}_1 \sin^4 \varphi_i + 2\bar{E}_1 \mu_{12} \sin^2 \varphi_i \cos^2 \varphi_i + \bar{E}_2 \cos^4 \varphi_i + G_{12} \sin^2 2\varphi_i]; \\ B_{33} &= \sum_i h_i [(\bar{E}_1 + \bar{E}_2 - 2\bar{E}_1 \mu_{12}) \sin^2 \varphi_i \cos^2 \varphi_i + G_{12} \cos^2 2\varphi_i]; \\ B_{1t} &= \sum_i h_i [\bar{E}_1 (\alpha_1 + \mu_{12}\alpha_2) \cos^2 \varphi_i + \bar{E}_2 (\alpha_2 + \mu_{21}\alpha_1) \sin^2 \varphi_i]; \\ B_{2t} &= \sum_i h_i [\bar{E}_1 (\alpha_1 + \mu_{12}\alpha_2) \sin^2 \varphi_i + \bar{E}_2 (\alpha_2 + \mu_{21}\alpha_1) \cos^2 \varphi_i], \end{aligned} \quad (6.60)$$

где $\bar{E}_1 = \frac{E_1}{1 - \mu_{12}\mu_{21}}$; $\bar{E}_2 = \frac{E_2}{1 - \mu_{12}\mu_{21}}$; α_1, α_2 — коэффициенты линейного температурного

расширения однонаправленного материала в направлении армирования и поперек него.

Отметим, на первый взгляд, несколько парадоксальных возможных результатов расчета. Одним из них является то, что при заданных напряжениях (σ_x и σ_y деформации в соответствующих направлениях могут выбором структуры пакета быть сделаны любыми. Результатом этого является величина коэффициента Пуассона. Известно, что для изотропных материалов его значение лежит в пределах $0 \leq \mu \leq 0,5$ ($\mu \approx 0$ для пробки и $\mu \approx 0,5$ для резины). Для структур из АП можно так подобрать схему армирования, что коэффициент Пуассона будет любым, в том числе и отрицательным. То есть при растяжении в одном направлении пакет из АП может расширяться и во взаимно перпендикулярном. Другое парадоксальное свойство структур, составленных из однонаправленного АП, имеющего всегда положительные коэффициенты линейного температурного расширения α_1 и α_2 : для заданного направления соответствующий коэффициент может быть сделан нулевым и даже отрицательным. Последнее используется при разработке конструкций космических телескопов.

К одной из важных технологических проблем при создании конструкций из АП относится возможность их коробления при изменении температурного режима. Такое коробление наиболее возможно для несимметричных слоистых структур с различными толщинами слоев в пакете по его высоте. В этом случае кривизны панелей в направлении координатных осей N_x и N_y можно определить из системы уравнений

$$\begin{aligned} \alpha_{11}\epsilon_x^0 + \alpha_{12}\epsilon_y^0 + c_{11}N_x + c_{12}N_y &= -a_{11}\Delta T; \\ \alpha_{12}\epsilon_x^0 + \alpha_{22}\epsilon_y^0 + c_{12}N_x + c_{22}N_y &= -a_{21}\Delta T; \\ c_{11}\epsilon_x^0 + c_{12}\epsilon_y^0 + d_{11}N_x + d_{12}N_y &= -c_{1t}\Delta T; \\ c_{12}\epsilon_x^0 + c_{22}\epsilon_y^0 + d_{12}N_x + d_{22}N_y &= -c_{2t}\Delta T. \end{aligned} \quad (6.61)$$

Здесь $\epsilon_x^0, \epsilon_y^0$ — средние деформации пакета; a_{ij} — мембранные жесткости:

$$a_{ij} = \sum_{k=1}^n B_{ij}^{(k)} h_k;$$

c_{ij} — смешанные жесткости:

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^n B_{ij}^{(k)} \int_0^{h_k} (z_k + \eta) d\eta;$$

d_{ij} — изгибные жесткости:

$$d_{ij} = \sum_{k=1}^n B_{ij}^{(k)} \int_0^{h_k} (z_k + \eta)^2 d\eta;$$

a_{it}, c_{it} — коэффициенты влияния изменения температуры ΔT :

$$a_{it} = \sum_{k=1}^n B_{ij}^{(k)} h_k; \quad c_{it} = \sum_{k=1}^n B_{ij}^{(k)} \int_0^{h_k} (z_k + \eta) d\eta;$$

обобщенные жесткости $B_{ij}^{(k)}$ определяются для каждого из слоев формулами (6.60); z_k — координата начала каждого слоя, отсчитываемая от некоторой поверхности приведения (рис. 6.30); η — текущая координата внутри слоя.

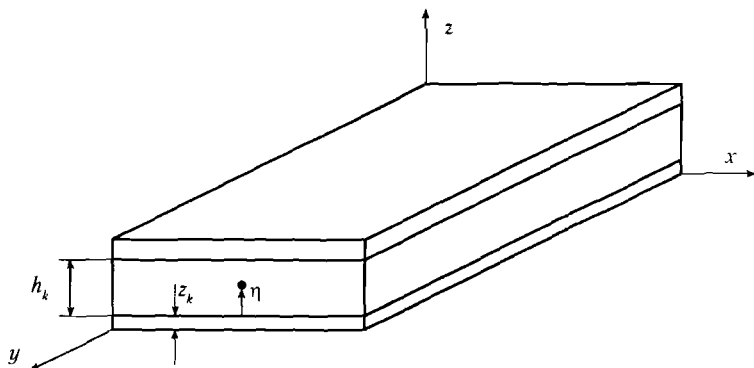


Рис. 6.30. Структура слоистого пакета

Отметим, что указанная методика может быть применена для оценки коробления трехслойных конструкций с легким заполнителем и с обшивками различной толщины или различной жесткости.

Наконец, рассмотрим некоторые особенности расчета конструкций из АП. Целью прочностного расчета является определение напряжений в каждом отдельном слое и последовательности их разрушения вплоть до разрушения всей системы. Отметим, что нарушение сплошности связующего в одном из слоев, как правило, не приводит к разрушению всей конструкции, а условием предельной нагрузки является разрушение армирующих элементов. Однако при нарушении сплошности в конкретном слое при дальнейшем росте нагрузки следует изменить обобщенные жесткости на жесткости, соответствующие нитяной модели материала. Поэтому, в отличие от изотропных конструкций, определяющими являются не средние напряжения, а средние деформации пакета. Отметим также, что задачи определения напряженно-деформированного состояния изотропных конструкций и их несущей способности существенно отличаются друг от друга. Для элементов конструкций, изготовленных из АП, достаточно любым способом, по любой расчетной схеме, включая методы конечных элементов, найти средние деформации. Тогда предельная нагрузка находится однозначно методом последовательных нагружений.

Порядок расчета может быть представлен в виде следующей последовательности.

1. Определение деформаций пакета по расчетной схеме: $\epsilon_x, \epsilon_y, \gamma_{xy}$.
2. Деформации в слоях:

$$\epsilon_1^i = \epsilon_x \cos^2 \varphi_i + \epsilon_y \sin^2 \varphi_i + \gamma_{xy} \sin \varphi_i \cos \varphi_i;$$

$$\epsilon_2^i = \epsilon_x \sin^2 \varphi_i + \epsilon_y \cos^2 \varphi_i - \gamma_{xy} \sin \varphi_i \cos \varphi_i;$$

$$\gamma_{12}^i = (\epsilon_y - \epsilon_x) \sin 2\varphi_i + \gamma_{xy} \cos 2\varphi_i.$$

3. Напряжения в слоях:

$$\sigma_1^i = \bar{E}_1^i (\epsilon_1^i + \mu_{12} \epsilon_2^i);$$

$$\sigma_2^i = \bar{E}_2^i (\epsilon_2^i + \mu_{21} \epsilon_1^i);$$

$$\tau_{12}^i = G_{12}^i \gamma_{12}^i.$$

4. Оценка прочности в каждом слое по критерию прочности.

5. При нарушении монолитности в отдельных случаях, уточнение жесткостей: ($E_2' = G_{12}' = \mu_{12}' = 0$).

6. Заключение о несущей способности по условию разрушения волокон: ($\sigma_1' \leq \sigma_1$).

Заметим, что указанный способ расчета может быть использован для любых методов оптимизации, упомянутых ранее.

Остановимся на конструктивном критерии оптимальности — условии равнопрочности. Его особенностью является то, что при этом накладывается только одно ограничение: на прочность конструкции. Однако его использование позволяет получить многообразие структур, для заданной нагрузки обладающих одинаковой минимальной массой. Методика оптимизации зависит от выбора модели материала.

Для нитяной модели условие равнопрочности является единственным и определяется равенством

$$\sigma_1^i = \bar{\sigma}_1. \quad (6.62)$$

Предварительно рассмотрим пакет, нагруженный только продольными усилиями N_x и N_y (рис. 6.31).

Для равнопрочной структуры первые два из статических соотношений (6.49) принимают вид

$$\begin{aligned} N_x &= \bar{\sigma}_1 \sum_{i=1}^n h_i \cos^2 \varphi_i; \\ N_y &= \bar{\sigma}_1 \sum_{i=1}^n h_i \sin^2 \varphi_i. \end{aligned} \quad (6.63)$$

Складывая равенства (6.63), получим

$$H = \sum_{i=1}^n h_i = \frac{N_x + N_y}{\bar{\sigma}_1}. \quad (6.64)$$

Таким образом, толщина пакета (его масса) не зависит от структуры, толщин отдельных слоев и их углов армирования. Из соотношений (6.63) также получим

$$\sum_{i=1}^n h_i (N_y \cos^2 \varphi_i - N_x \sin^2 \varphi_i) = 0. \quad (6.65)$$

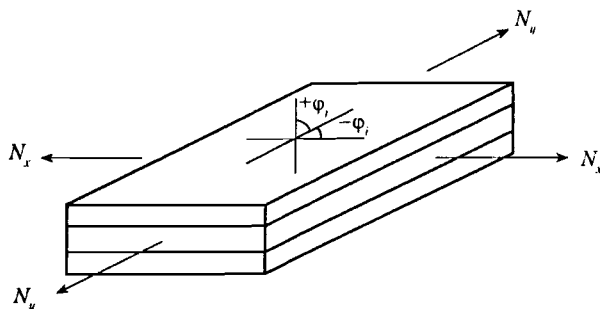


Рис. 6.31. Схема нагружения пакета при симметричном армировании слоев

Равенство (6.65) представляет собой условие оптимальности и связывает между собой $2n$ параметров (n толщин h_i и n углов φ_i) одним соотношением. Это дает возможность широкого выбора конструктивно-технологических решений.

Для примера рассмотрим цилиндрический баллон давления с днищами, закрытыми жесткими силовыми крышками (рис. 6.32). Как известно, безмоментные усилия баллона определяются формулами

$$N_x = \frac{pR}{2}; N_y = pR, \quad (6.66)$$

где p — внутреннее давление; R — радиус цилиндра. Непосредственно из равенства (6.64) получим

$$H = \frac{3pR}{2\bar{\sigma}_1}.$$

Тогда его масса

$$G = \frac{3pV}{2\bar{\sigma}_1/\gamma}, \quad (6.67)$$

где V — объем баллона; γ — плотность материала; $\bar{\sigma}_1/\gamma$ — его удельная прочность.

Формула (6.67) позволяет оценить эффективность конструкторско-технологической проработки: чем ближе параметр к цифре 3, тем выше качество изделия. Отметим также, что зависимость (6.67) определяет массу равнопрочного баллона давления любой формы. Для сравнения рассмотрим массу оптимального металлического баллона сферической формы. Она определяется формулой

$$G_M = \frac{3}{2} \frac{pV}{\bar{\sigma}_M/\gamma_M}. \quad (6.68)$$

Сравнивая (6.67) и (6.68), можно видеть, что эффективность композитных баллонов может составлять два и более раз из-за значительной разницы удельных прочностей материалов $\bar{\sigma}_1/\gamma$ и $\bar{\sigma}_M/\gamma_M$.

Дополнительно рассмотрим возможные структуры оптимальных цилиндрических композитных баллонов. Если оболочка состоит только из одного спирального слоя толщиной h_c и уложенного под углами $\pm\varphi$ к образующей, то непосредственно из (6.63) или (6.65) найдем

$$\operatorname{tg}^2\varphi = 2 \quad \text{или} \quad \varphi = 54^\circ 44'.$$

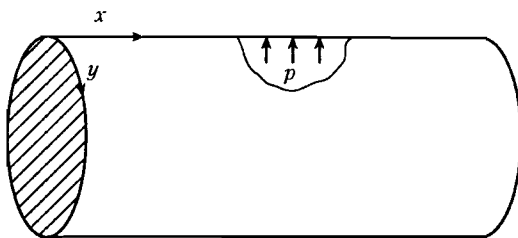


Рис. 6.32. Цилиндрический баллон давления

Этот угол является чисто теоретическим, так как даже при небольшом отклонении от этого значения оболочка превращается в механизм. Для другого варианта структуры, состоящего из спирального слоя h_c с углами $\pm\varphi_c$ и кольцевого h_k и $\varphi_k = 90^\circ$, из (6.64) и (6.65) найдем

$$h_c = \frac{pR}{2\bar{\sigma}_1 \cos^2 \varphi_c}; \quad h_k = \frac{pR}{2\bar{\sigma}_1} (2 - \operatorname{tg}^2 \varphi_c).$$

Как следует из этих зависимостей, угол φ_c может быть выбран произвольно ($\varphi_c \leq 54^\circ 44'$, $h_k \geq 0$) из конструктивно-технологических соображений. Отметим, что такая структура широко используется в практике проектирования.

Рассмотрим общий случай нагружения слоистой панели (рис. 6.29), когда кроме усилий N_x и N_y дополнительно действуют касательные усилия N_{xy} . Сравнивая третьи из статических соотношений (6.49) и условия $\sigma_i^i = \bar{\sigma}_i$, получим

$$N_{xy} = H \tau_{xy} = \bar{\sigma}_1 \sum_{i=1}^n h_i \sin \varphi_i \cos \varphi_i.$$

Нетрудно видеть, что симметричная структура не воспринимает касательных напряжений, так как слою с толщиной $h_i/2$ и углом $+\varphi_i$ соответствует точно такой же слой с углом $-\varphi_i$. Однако положение меняется, если оставить только один из них: или $+\varphi_i$, или $-\varphi_i$. При этом равенства (6.64) и (6.65) сохраняются. В этом случае, не меняя массы панели, толщин слоев и значений углов армирования, структура может воспринимать дополнительные касательные усилия, определяемые равенством

$$N_{xy}^{\max} = \bar{\sigma}_1 \sum_{i=1}^n h_i \sin \varphi_i \cos \varphi_i. \quad (6.69)$$

Напомним, что в равенстве (6.69) углы принимают значения или только $+\varphi_i$, или только $-\varphi_i$. Если реально действующие усилия меньше максимальных, то часть слоев укладываются под углами $+\varphi_i$ (или $-\varphi_i$), а часть — под углами $\pm\varphi_i$.

Поясним вышесказанное примером. Рассмотрим баллон давления, показанный на рис. 6.32, но дополнительно нагрузим его крутящим моментом $M_{кр}$ (рис. 6.33). При этом касательные усилия имеют вид

$$N_{xy} = M_{кр} / 2\pi R^2 \quad (6.70)$$

Для структуры, состоящей из спирального и кольцевого слоев, из (6.70) найдем максимальное значение крутящего момента, определяемое формулой

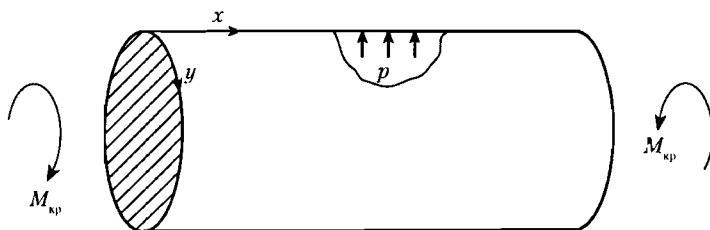


Рис. 6.33. Нагружение оптимального армированного баллона крутящими моментами.

$$M_{\varphi}^{\max} = 2\pi R^2 \bar{\sigma}_1 h_c \sin \varphi_c \cos \varphi_c. \quad (6.71)$$

Если реальное значение крутящего момента меньше предельно допустимого, то толщина спирального слоя

$$h_c = h'_c + h''_c,$$

где h'_c соответствует углам $\pm \varphi_c$, а h''_c — углу $+\varphi_c$ (или $-\varphi_c$).

Рассмотрим построение оптимальной формы образующей баллона давления с полюсными отверстиями, закрытыми жесткими силовыми крышками, и изготовленного методом непрерывной намотки из АП (рис. 6.34). Такой баллон может быть также днищем соответствующего цилиндрического баллона, рассмотренного выше. Основой для этого является уравнение, однозначно связывающее форму меридиана оболочки вращения $z(r)$ с законом укладки ленты на ее поверхности $\varphi(r)$, представляемое в виде

$$\frac{z''}{z' \left[1 + (z')^2 \right]} = \frac{2}{r} - \frac{1}{r} \operatorname{tg}^2 \varphi. \quad (6.72)$$

Таким образом, для любого выбранного закона армирования форма образующей должна строго соответствовать (6.72). Оптимальным законом армирования является намотка ленты по геодезическим линиям поверхности вращения, определяемым соотношением Клеро

$$r \sin \varphi = \text{const}. \quad (6.73)$$

Как следует из определения геодезической линии (кратчайшего расстояния между точками на поверхности), такая намотка дает минимум массы баллона. Кроме того, она обеспечивает равнопрочность АП, поэтому для оценки его массы можно использовать формулу (6.67). Наконец, такой закон армирования обладает важным технологическим преимуществом, так как обеспечивает несоскальзывание ленты

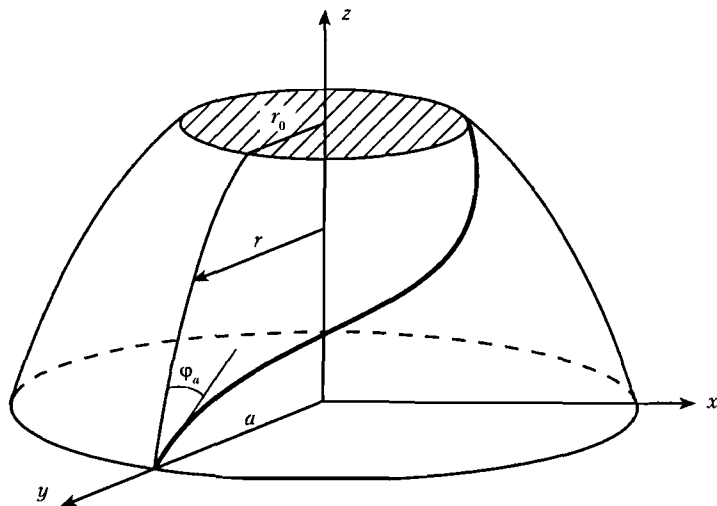


Рис. 6.34. Оболочка вращения, намотанная армированной лентой

с оправки во время намотки при любом коэффициенте трения. Из условия (6.73) также следует равенство

$$r \sin \varphi = a \sin \varphi_a = r_0,$$

где r_0 , a — радиусы полюсного отверстия и экватора соответственно (φ_a — угол намотки на экваторе).

Таким образом, угол намотки на экваторе, а следовательно, и форма меридиана однозначно определяются одной величиной — относительным радиусом полюсного отверстия. Другими словами, образующая баллона является автомодельной и не зависит от выбора материала, величины внутреннего давления и абсолютных габаритов и объема. Результат интегрирования уравнения (6.72) с учетом условия (6.73) может быть представлен в форме

$$\bar{z}(\bar{r}) = \int_1^{\bar{r}} \frac{\bar{r}^3 \sqrt{1 - \bar{r}_0^2}}{\sqrt{(\bar{r}^2 - \bar{r}_0^2) - \bar{r}^6 (1 - \bar{r}_0^2)}} d\bar{r}, \quad (6.74)$$

где

$$\bar{z} = \frac{z}{a}; \quad \bar{r} = \frac{r}{a}; \quad \bar{r}_0 = \frac{r_0}{a}.$$

Заметим, что интеграл (6.74) является несобственным, так как знаменатель подынтегрального выражения обращается в нуль при $r = 1$. Поэтому для его оценки в окрестности экватора при $r = 1 - \epsilon$ можно привести зависимость

$$\bar{z}(1 - \epsilon) = \sqrt{\frac{2(1 - \bar{r}_0^2)}{2 - 3\bar{r}_0^2}} \sqrt{\epsilon},$$

где ϵ — сколь угодно малое число.

На рис. 6.35 представлены формы меридиана баллона давления для различных значений относительного радиуса полюсного отверстия. Толщина баллона на экваторе h_a определяется формулой

$$h_a = \frac{pa}{2\bar{\sigma}_1 \cos^2 \varphi_a}. \quad (3.2.73)$$

Если ввести понятие «мощность армирования» (nf), где n — число нитей, проходящих через любое поперечное сечение оболочки (непрерывность намотки), а f — приведенная площадь сечения нити с учетом связующего, то формулу (6.75) можно привести к виду

$$h_a = \frac{nf}{2\pi a \cos \varphi_a} \quad (6.76)$$

$$\text{где } nf = \frac{\pi p a^2}{\bar{\sigma}_1 \cos \varphi_a}.$$

При этом толщина оболочки в любом сечении может быть оценена зависимостью

$$h(r) = \frac{nf}{2\pi r \cos \varphi(r)}. \quad (6.77)$$

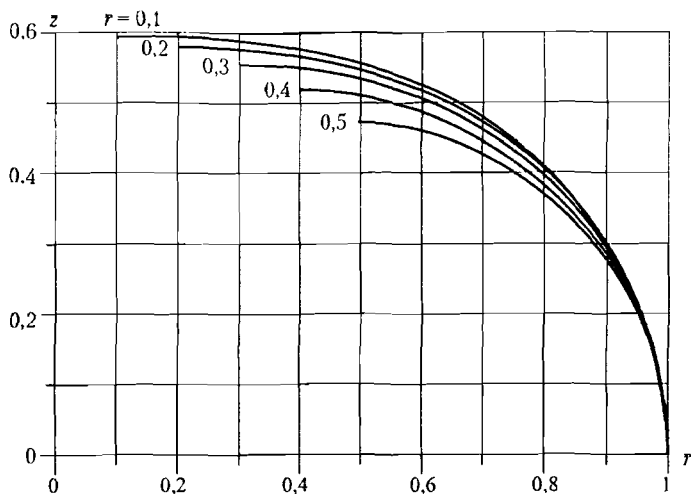


Рис. 6.35. Формы образующей оболочки при различных значениях относительного радиуса полюсного отверстия

Задача существенно усложняется для общей модели материала. В предыдущем случае условие равнопрочности определялось единственным равенством $\sigma'_1 = \bar{\sigma}_1$. Теперь то же условие представляется в форме

$$F_{11}\sigma_1^2 + F_{12}\sigma_1\sigma_2 + F_{22}\sigma_2^2 + F_{66}\tau_{12}^2 = 1, \quad (6.78)$$

т. е. определяет многочисленную совокупность точек, лежащих на поверхности прочности (рис. 6.28). Таким образом, основной проблемой является нахождение единственной из них, для которой напряженное состояние дает минимум массы структуры. В качестве дополнительного условия можно принять армирование по траекториям главных напряжений.

Напомним свойство главных напряжений, действующих на главных площадках: одно из нормальных напряжений является максимальным, перпендикулярное к нему — минимальным, а касательные усилия отсутствуют вообще. Выбор такого типа армирования может быть доказан строго. Однако его можно получить из достаточно простых инженерных соображений.

Действительно, максимальная прочность однонаправленного АП достигается именно в направлении армирования, в то время как прочность в поперечном направлении и при сдвиге дают существенно меньшие значения. Таким образом, оптимальная структура должна удовлетворять следующим условиям в каждом слое:

$$F_{11}(\sigma'_1)^2 + F_{12}\sigma'_1\sigma'_2 + F_{22}(\sigma'_2)^2 = 1, \quad (6.79)$$

$$\tau'_{12} = 0.$$

При этом поверхность прочности принимает вид, показанный на рис. 6.36. Но остался не разрешенным все тот же вопрос: в какой точке теперь уже плоской кривой должны находиться напряжения оптимальной структуры? Однако решение этой задачи нам уже не подвластно, так как каждый вид АП решает ее для себя сам.

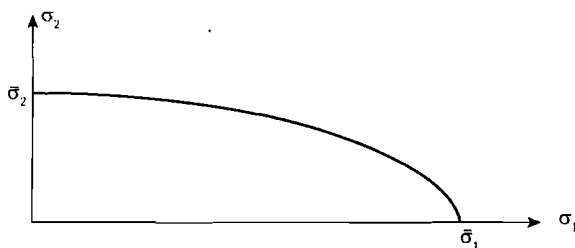


Рис. 6.36. Поверхность прочности для оптимальной структуры

Рассмотрим некоторые свойства структур, удовлетворяющих условиям (6.79). Из второго равенства следует, что $\gamma'_{12} = 0$. Однако сдвиговые деформации каждого слоя связаны с деформациями всего пакета в целом соотношением

$$\gamma'_{12} = (\epsilon_y - \epsilon_x) \sin 2\varphi_i. \quad (6.80)$$

Отсюда вытекают две возможности. Первая из них — продольно-поперечная укладка всех слоев ($\sin 2\varphi_i = 0$, $\varphi_i = 0^\circ$, $\varphi_i = 90^\circ$). Но можно допустить и более парадоксальный вариант: $\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon$, т. е. при различных усилиях N_x и N_y деформации в соответствующих направлениях будут одинаковыми. Но тогда

$$\begin{aligned} \epsilon_1^i &= \epsilon_x \cos^2 \varphi_i + \epsilon_y \sin^2 \varphi_i = \epsilon; \\ \epsilon_2^i &= \epsilon_x \sin^2 \varphi_i + \epsilon_y \cos^2 \varphi_i = \epsilon. \end{aligned} \quad (6.81)$$

То есть деформации в каждом слое будут теми же. Таким образом, для оптимального пакета при любых соотношениях N_x и N_y деформации в любых направлениях будут одними и теми же:

$$\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_1^i = \epsilon_2^i = \epsilon.$$

Но тогда непосредственно из равенств закона Гука для каждого слоя найдем

$$\begin{aligned} \sigma_1^i &= \bar{E}_1 (\epsilon_1^i + \mu_{12} \epsilon_2^i) = \bar{E}_1 (1 + \mu_{12}) \epsilon; \\ \sigma_2^i &= \bar{E}_2 (\epsilon_2^i + \mu_{21} \epsilon_1^i) = \bar{E}_2 (1 + \mu_{21}) \epsilon. \end{aligned}$$

Отсюда получается, что независимо от нагрузки и от схемы армирования отношение напряжений будет всегда постоянным и зависящим только от упругих характеристик соответствующего однонаправленного АП, т. е.

$$\frac{\sigma_2^i}{\sigma_1^i} = \frac{\bar{E}_2 (1 + \mu_{21})}{\bar{E}_1 (1 + \mu_{12})} = k. \quad (6.82)$$

Это условие было использовано при разработке критерия в форме (6.47).

Проанализируем полученный результат на первой теории прочности, поверхность которой представляется на плоскости в виде прямоугольника (рис. 6.37).

Введем еще один коэффициент

$$k_1 = \frac{\bar{\sigma}_2}{\bar{\sigma}_1}. \quad (6.83)$$

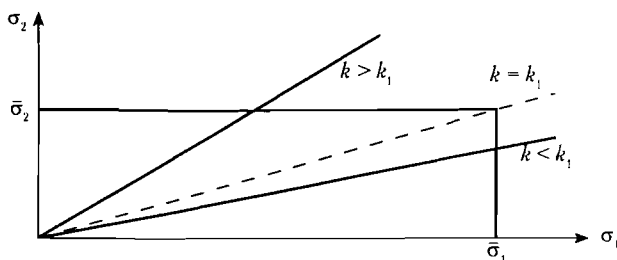


Рис. 6.37. Анализ видов разрушения оптимальных структур для различных типов материалов

Таким образом, разрушение структуры АП может происходить следующим образом. При $k > k_1$ нарушение сплошности связующего наступает значительно ранее разрушения волокон. Это существенно снижает эффективность применения АП для многоразовых конструкций, так как резко снижает их несущую способность. Отметим, что условие $k > k_1$ реализуется практически для всех типов существующих однонаправленных АП. Однако чем более высокомодульные армирующие элементы мы используем, тем отношение k/k_1 становится ближе к 1. Так, для материала типа стеклопластика $k/k_1 \sim 8$, т. е. растрескивание связующего наступает при нагрузке в восемь раз меньшей исчерпания несущей способности структуры. В то же время для высокомодульного углепластика это соотношение достигает величины порядка 1,2, т. е. эти нагрузки существенно сближаются.

Вариант $k < k_1$, когда разрушение армирующих элементов наступает раньше нарушения сплошности, встречается крайне редко. Такой случай был отмечен при нагружении углепластиковой структуры в условиях крайне низких температур. Поэтому возникает проблема управления механическими свойствами самого однонаправленного материала. Очевидно, что идеальным вариантом является случай, когда $k = k_1$. Из структуры коэффициентов следует, что уменьшение прочности $\bar{\sigma}_1$ просто нецелесообразно, значительное увеличение прочности $\bar{\sigma}_2$ для полимерных связующих в настоящее время едва ли возможно. Остается единственная возможность снижения модуля E_2 , точнее, увеличения деформативности в направлении поперек армирования. Простое введение пластификатора в связующее не дает нужного эффекта, так как одновременно существенно снижается одна из основных характеристик АП — прочность вдоль армирования.

Одним из способов, не уменьшающих прочность $\bar{\sigma}_1$, является создание двухматричного однонаправленного материала. На первом этапе стеклонить пропитывается жестким связующим и полностью отверждается. На втором этапе катушки с пропитанными и отвержденными волокнами используются для получения традиционными способами материала на основе эластичного связующего. В полученном таким способом двухматричном стеклопластике жесткое связующее обеспечивает совместную работу моноволокон (прочность такого волокна в среднем вдвое выше прочности исходной нити), а эластичное связующее обеспечивает необходимую трансверсальную деформативность однонаправленного материала.

Получим общее условие оптимальности пакета для общей модели материала. Используя равенства (6.52) и соотношения (6.81), найдем

$$\begin{aligned} N_y &= (B_{11} + B_{12})\epsilon; \\ N_x &= (B_{12} + B_{22})\epsilon. \end{aligned} \quad (6.84)$$

Исключая из равенств (6.84) деформацию ϵ , представим общее условие оптимальности в форме

$$\sum_{i=1}^n h_i \left[E_1(1+\mu_{12})(N_y \cos^2 \varphi_i - N_x \sin^2 \varphi_i) + E_2(1+\mu_{21})(N_y \sin^2 \varphi_i - N_x \cos^2 \varphi_i) \right] = 0. \quad (6.85)$$

Отметим два факта. Во-первых, здесь, как и раньше, $2n$ параметров (n толщин h_i и n углов φ_i) связаны одним условием. То есть структура может быть создана разнообразными способами и иметь одну и ту же массу. Во-вторых, если использовать нитяную модель материала, приняв $E_2 = \mu_{12} = \mu_{21} = 0$, то из условия оптимальности (6.85) непосредственно вытекает условие (6.65), которое было получено без каких-то дополнительных предположений.

Наконец, найдем массу оптимального пакета. Из равенств (6.84) выразим деформацию ϵ , которую после некоторых преобразований представим в форме

$$\epsilon = \frac{N_x + N_y}{[\bar{E}_1(1+\mu_{12}) + \bar{E}_2(1+\mu_{21})] \sum_{i=1}^n h_i} = 0, \quad (6.86)$$

где $H = \sum_{i=1}^n h_i$ — суммарная толщина пакета, т. е. его масса при заданных габаритах.

Отметим, что деформация не зависит ни от каких структурных параметров, если выполнено условие оптимальности (6.85). Подставляя найденное значение ϵ в закон Гука, найдем напряжения

$$\begin{aligned} \sigma'_1 &= \bar{E}_1(1+\mu_{12})\epsilon; \\ \sigma'_2 &= \bar{E}_2(1+\mu_{21})\epsilon. \end{aligned}$$

Используя условие прочности в форме (6.79), окончательно получим

$$H = \sum_{i=1}^n h_i = \frac{N_x + N_y}{\bar{E}_1(1+\mu_{12}) + \bar{E}_2(1+\mu_{21})} \sqrt{F_1 \bar{E}_1^2 (1+\mu_{12})^2 + F_{12} \bar{E}_1 \bar{E}_2 (1+\mu_{12})(1+\mu_{21}) + F_{22} \bar{E}_2^2 (1+\mu_{21})^2}. \quad (6.87)$$

Весьма интересный результат вытекает из (6.87) с применением критерия прочности в форме (6.47). После некоторых преобразований найдем

$$H = \sum_{i=1}^n h_i = \frac{N_x + N_y}{\bar{\sigma}_2} \frac{1}{1 + \frac{E_1(1+\mu_{12})}{E_2(1+\mu_{21})}}. \quad (6.88)$$

Сравнивая (6.88) и (6.64), можно оценить для заданной нагрузки, на сколько масса пакета, спроектированного по нитяной модели, будет отличаться от соответствующей массы пакета, спроектированного по общей модели материала

$$\frac{H_n}{H_o} = \frac{\bar{\sigma}_2}{\bar{\sigma}_1} \left[1 + \frac{E_1(1+\mu_{12})}{E_2(1+\mu_{21})} \right].$$

где H_n, H_0 — массы по нитяной и общей моделям. Нетрудно видеть, что это различие уменьшается для более высокомолекулярных материалов.

Большой интерес для приложений представляет общий случай плоского напряженного состояния, при котором отличны от нуля как нормальные, N_x и N_y , так и касательные усилия N_{xy} (рис. 6.29). Соотношения упругости, связывающие усилия со средними деформациями материала $\epsilon_x, \epsilon_y, \gamma_{xy}$, могут быть представлены в форме

$$\begin{aligned} N_x &= B_{11}\epsilon_x + B_{12}\epsilon_y + B_{13}\gamma_{xy}; \\ N_y &= B_{12}\epsilon_x + B_{22}\epsilon_y + B_{23}\gamma_{xy}; \\ N_{xy} &= B_{31}\epsilon_x + B_{32}\epsilon_y + B_{33}\gamma_{xy}. \end{aligned} \quad (6.89)$$

Отметим, что здесь представлена несимметричная схема армирования. При этом нормальные усилия N_x и N_y вызывают не только продольные деформации ϵ_x, ϵ_y , но и сдвиги γ_{xy} . Условие армирования по траекториям главных напряжений приводит к зависимости для каждого слоя:

$$(\epsilon_y - \epsilon_x) \sin 2\varphi_i + \gamma_{xy} \cos 2\varphi_i = 0. \quad (6.90)$$

Как и раньше, возможны два варианта. Первый определяется требованием

$$\epsilon_y = \epsilon_x = \epsilon; \quad \gamma_{xy} = 0.$$

Условие оптимальности определяется равенством (6.85), а максимально возможное касательное усилие — формулой

$$N_{xy} = \frac{(N_x + N_y)(E_1 - E_2) \sum_{i=1}^n h_i \sin \varphi_i \cos \varphi_i}{[E_1(1 + \mu_{12}) + E_2(1 + \mu_{21})] \sum_{i=1}^n h_i}.$$

Напомним, что здесь значения углов принимаются или только $+\varphi_i$, или только $-\varphi_i$. Гораздо более интересен второй вариант, вытекающий из (6.90), когда

$$\operatorname{tg} 2\varphi_i = \frac{\gamma_{xy}}{\epsilon_x - \epsilon_y}. \quad (6.91)$$

В сущности, из (6.91) невозможно определить значение угла φ_i , так как для АП выбором структуры при заданных усилиях деформации могут быть сделаны любыми. Однако один важный вывод следует из (6.91): структура определяется ортогональным армированием, когда слою с углом φ соответствует слой с углом $(\varphi + \pi/2)$. Можно показать, что при этом в физических соотношениях (6.89) выполняются равенства

$$B_{11} = B_{22}; \quad B_{23} = B_{32} = -B_{13} = -B_{31}.$$

При таких условиях соотношения (6.89) принимают вид

$$\begin{aligned} N_x &= H\bar{E}(\epsilon_x + \mu\epsilon_y); \\ N_y &= H\bar{E}(\epsilon_y + \mu\epsilon_x); \\ N_{xy} &= HG\gamma_{xy}. \end{aligned} \quad (6.92)$$

Здесь

$$E = \frac{1}{2(\bar{E}_1 + \bar{E}_2)} [\bar{E}_1(1 + \mu_{12}) + \bar{E}_2(1 + \mu_{21})] [\bar{E}_1(1 - \mu_{12}) + \bar{E}_2(1 - \mu_{21})];$$

$$\mu = \frac{E_1\mu_{12} + E_2\mu_{21}}{E_1 + E_2}; \quad G = \frac{E}{2(1 + \mu)}; \quad \bar{E} = \frac{E}{1 - \mu^2}.$$

Отметим, что выражения (6.92) по форме в точности соответствуют закону Гука для изотропного материала. При этом значение угла армирования (траектория главных напряжений) определяется формулой

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{2N_{xy}}{N_x - N_y}. \quad (6.93)$$

Суммарная толщина пакета, если выполнено условие равнопрочности, как и раньше, находится из зависимости (6.87).

Полученный квазиизотропный материал допускает простую схему замены, например, металлической панели на панель из АП. Теоретически или экспериментально определяются траектории главных напряжений, в направлении которых укладываются армирующие элементы. Толщина пакета находится из условия эквивалентной жесткости. Выигрыш в массе может быть достигнут за счет более высоких удельных характеристик.

Данный материал представляет собой систему двух нитей с углами φ и $(\varphi + \pi/2)$; при этом угол φ определяется соотношением (6.93). Однако известны и другие варианты квазиизотропных структур. Система трех нитей: $h_1 = h_2 = h_3$; $\varphi_1 = +30^\circ$, $\varphi_2 = -30^\circ$, $\varphi_3 = 90^\circ$, иногда называемая звездным армированием, а в зарубежной литературе — изогридами. Система четырех нитей: $h_1 = h_2 = h_3 = h_4$; $\varphi_1 = 0^\circ$, $\varphi_2 = 90^\circ$, $\varphi_3 = +45^\circ$, $\varphi_4 = -45^\circ$. Она также обладает свойством квазиизотропности.

6.2.3. Разработка АП функционального назначения

При выборе компонентов АП заданного функционального назначения также целесообразно начинать с расчетного определения характеристик необходимых свойств. При этом могут использоваться расчетные выражения либо частного вида, позволяющие находить конкретно заданные характеристики (электротехнические, теплофизические и т. д.), либо общего вида, позволяющие определять лишь принципиальные требования к составу АП, например, по проводимости или, наоборот, по изолирующим свойствам (тепло-, звуко-, электро-, магнито-, радиационно- и др. свойствам).

Расчетные выражения частного вида разработаны в достаточно большом количестве, в частности, для расчета составов АП диэлектрического назначения, например, стекло- и органопластиков. Наиболее часто применяемые формулы, предназначенные для определения диэлектрической проницаемости АП (ϵ) с учетом вида армирующих элементов и направления прохождения электромагнитных волн (ЭМВ), приведены в табл. 6.16.

Таблица 6.16. Уравнения для расчета диэлектрической проницаемости двухкомпонентных АП

Тип АП	Направление ЭВМ относительно оси армирования	Соответствующие расчетные формулы *
Слоистый АП, армированный тканью	Параллельно	$\varepsilon = \varepsilon_n V_n + \varepsilon_m V_m$ (6.44)
	Перпендикулярно	$1/\varepsilon = V_n/\varepsilon_n + V_m/\varepsilon_m$ (6.45)
Однонаправленный волокнит, армированный нитями, ровингом, жгутами	Параллельно	$\varepsilon = \varepsilon_n V_n + \varepsilon_m V_m$ (6.46)
	Перпендикулярно	$(\varepsilon - \varepsilon_m)/(\varepsilon + \varepsilon_m) = V_n (\varepsilon_n - \varepsilon_m)/(\varepsilon_n + \varepsilon_m)$ (6.47)

*Здесь $\varepsilon_n, \varepsilon_m$ — диэлектрическая проницаемость волокон и матриц соответственно (см. табл. 6.17 и 6.18); V_n, V_m — относительное объемное содержание волокон и матрицы.

Эти теоретически обоснованные формулы апробированы с учетом влияния на диэлектрическую проницаемость АП структуры армирования, формы и распределения армирующих элементов. Вместе с тем на практике для расчета ε различных АП нередко пользуются уравнением Лихтенеккера

$$\lg \varepsilon = V_n \lg \varepsilon_n + V_m \lg \varepsilon_m, \quad (6.94)$$

которое, несмотря на теоретическую необоснованность, дает результаты, близкие к экспериментальным для разных типов АП. При этом выбор их состава во всех случаях зависит от эксплуатационной температуры и природы компонентов.

Как следует из данных табл. 6.17, на диэлектрические характеристики эпоксидных матриц заметное влияние оказывает химический состав отвердителя. Наилучшие диэлектрические характеристики достигаются, чаще всего, при соотношении количеств олигомера и отвердителя, близком к стехиометрическому.

Для определения диэлектрической проницаемости полых волокон ($\varepsilon_{\text{пол}}$) их можно рассматривать как среду с воздушными капиллярами. Тогда расчет $\varepsilon_{\text{пол}}$ можно осуществлять по известному уравнению Лоренц–Лоренца:

$$\varepsilon_{\text{пол}} = \varepsilon_{\text{ст}} \left(1 - \frac{V_n}{\frac{2\varepsilon_{\text{ст}} + 1}{\varepsilon_{\text{ст}} - 1} + V_n} \right), \quad (6.95)$$

где $\varepsilon_{\text{ст}}$ — диэлектрическая проницаемость стеклонити с соответствующим составом; V_n — объемная доля воздушных включений в стекломассе.

Значения тангенса диэлектрических потерь АП ($\lg \delta$) рассчитывают также, чаще всего по формулам аддитивности

$$\lg \delta = V_n \lg \delta_n + V_m \lg \delta_m; \quad (6.96)$$

$$\lg \lg \delta = V_n \lg \lg \delta_n + V_m \lg \lg \delta_m, \quad (6.97)$$

где $\lg \delta_n$ и $\lg \delta_m$ — тангенсы угла диэлектрических потерь волокон и матриц соответственно.

Таблица 6.17. Диэлектрические характеристики отвержденных эпоксидных связующих при различных радиочастотах

Состав связующего	Частота радиоволны, Гц											
	10 ⁶		10 ⁸		10 ¹⁰		0,375·10 ¹¹		10 ¹¹		1,5·10 ¹¹	
	ε	tgδ·10 ²	ε	tgδ·10 ²	ε	tgδ·10 ²	ε	tgδ·10 ²	ε	tgδ·10 ²	ε	tgδ·10 ²
ЭД-20 + АБА	3,6	1,6	3,4	1,6	3,2	2,0	3,0	2,5	—	—	3,0	2,9
ЭД-20 + днамин 304	3,8	1,8	3,4	2,4	3,0	2,4	3,0	2,5	—	—	2,9	3,1
ЭД-20 + ТЭАТ	3,9	2,0	3,5	2,2	3,2	2,0	3,1	2,7	—	—	3,1	3,0
ЭД-20 + 4,4'ДАДФМ	3,9	2,7	3,5	2,7	3,2	2,1	3,1	2,5	—	—	3,1	3,1
УП-640 + изоМТГФА	3,3	1,0	3,1	1,2	3,1	1,4	2,9	2,1	—	—	2,9	2,8
УП-640 + аба + СИ-АБА	3,6	1,2	3,3	1,3	3,1	1,5	3,1	2,4	—	—	3,1	3,0
ЭДТ-10	4,0	—	—	—	3,0	2,2	—	—	3,0	1,8	—	—
СПЭ-14	3,0	1,9	—	—	2,8	2,5	—	—	3,0	2,0	—	—
СПЭ-15	3,3	2,0	—	—	3,2	2,7	—	—	3,0	2,0	—	—
СПЭ-17/4	3,3	1,6	—	—	2,7	1,9	—	—	2,8	1,4	—	—
СПЭ-24	3,8	1,8	3,3	2,7	3,1	2,1	3,0	2,2	2,9	2,2	3,0	2,6
СПЭ-25/3	3,4	1,1	—	—	3,0	1,5	—	—	2,8	1,7	—	—
ЭС-1	3,2	1,6	—	—	2,6	1,5	—	—	3,0	2,4	—	—
СПЭ-20/2	3,9	2,7	—	—	2,9	2,4	—	—	3,0	2,5	—	—
СПЭ-20/4	3,7	2,2	—	—	3,4	2,4	—	—	2,9	2,5	—	—
СПЭ-16	—	—	—	—	3,2	2,2	—	—	—	—	—	—
СПЭ-16/1	4,0	2,5	—	—	3,8	2,9	—	—	3,7	3,0	—	—
СПЭ-16/2	3,1	2,4	—	—	3,3	2,8	—	—	2,6	3,5	—	—
СПЭ-16/3	—	2,5	—	—	3,1	2,9	—	—	3,0	3,2	—	—
СПЭ-16/4	3,3	1,7	—	—	2,8	1,1	—	—	2,9	1,5	—	—
ЭД-22 + полиамин X	3,8	2,1	3,4	2,6	3,2	2,4	3,1	1,7	—	—	—	—
ЭД-22 + ТЭА	3,6	2,1	3,2	2,6	3,1	2,2	2,9	1,5	—	—	—	—
ЭД-22 + изо-МТГФА	3,2	1,3	2,9	1,5	2,8	1,1	2,7	1,4	—	—	—	—

Таблица 6.18. Диэлектрическая проницаемость стекол различного состава

Состав (марка) стекла	Значения ϵ при частоте (ГГц)						
	0,001	0,1	10	32	75	150	200
Бесщелочное	6,5	5,9	6,3	6,3	6,2	6,2	6,1
ВМП	5,8	5,6	6,2	5,8	5,9	5,9	5,8
ВМ-1	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
УП-76	5,6	4,7	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
С низкой диэлектрической проницаемостью типа Д-4,5	3,6	—	4,0	—	—	—	—
С высокой диэлектрической проницаемостью свинцово-силикатное Д-9	11,5	—	10,5	—	—	—	—
Кварцевое	3,8	3,8	3,9	3,7	3,8	3,8	3,8

При этом необходимо учитывать, что расчетные значения $\operatorname{tg} \delta$ согласуются с экспериментальными результатами значительно хуже, чем ϵ , поскольку точность измерения самих экспериментальных величин $\operatorname{tg} \delta$ как АП, так и исходных компонентов, существенно меньше (см. табл. 6.17 и 6.19).

Таблица 6.19. Значения тангенса угла диэлектрических потерь различных стекол

Состав (марка) стекла	Значения $\operatorname{tg} \delta \cdot 10^3$ при частоте (ГГц)						
	0,001	0,1	10	32	75	150	200
Бесщелочное	1,5	2,3	4,0	8,0	10,0	32,6	31,0
ВМП	1,0	1,7	2,4	11,3	12,4	25,4	26,5
ВМ	2,5–5,0	5,7	7,0	10,0	20,0	31,4	29,0
УП-76	1,5	3,0	5,5	8,4	5,5	2,7	2,0
С низкой диэлектрической проницаемостью Д-4,5	0,5–3,0	—	3–6	—	—	—	—
С высокой диэлектрической проницаемостью свинцово-силикатное Д-9	7,0	—	11,5	—	—	—	—
Кварцевое	0,10	0,10	0,10	0,26	0,5	0,13	0,10

По этой причине рекомендуется отдавать предпочтение наиболее простой формуле (6.49), результаты расчетов по которой отличаются от экспериментальных значений для стеклопластиков, армированных тканью из волокон бесщелочного состава, приблизительно до 10%, ВМП — до 21%, УП-76 — до 23%, кварцевых нитей — до 40%. В связи с этим необходима экспериментальная проверка расчетных данных. Примеры экспериментальных данных для основных видов АП диэлектрического назначения представлены в табл. 6.20 и 6.21.

В большинстве случаев ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ уменьшаются с повышением частоты электромагнитного поля. Наименьшие их значения наблюдаются у стеклопластиков, армиро-

Таблица 6.20. Диэлектрические характеристики органопластиков на основе эпоксидных связующих

Состав органопластика	ϵ	$\operatorname{tg} \delta$	Частота, Гц
Эпоксилавсанотекстолит	2,80	0,009	10^6
Эпоксиакрилонитрилотекстолит (нитрон)	3,00	0,012	10^6
Эпоксинамидотекстолит (капрон)	2,75	0,015	10^6
Эпоксипэтилентерефталотекстолит (лавсан)	2,75	0,007	10^6
Эпоксипропилентекстолит	2,28	0,015	10^6
СВМ + КДА + С1АБА + бензамАБА	3,62	0,026	10^9
Лавсан + КДА + С1АБА + бензамАБА	2,96	0,014	10^9
Лавсан + СПЭ-14	2,73	0,012	10^9
Лавсан + УП-612 + МТГФА	2,94	0,011	10^9
Арамид + КДА + С1АБА + бензам-АБА	3,09	0,015	10^9

ванных кварцевыми волокнами. Причем из-за близости диэлектрической проницаемости этих волокон и эпоксидных матриц ϵ соответствующих по составу АП мало зависит от объемных соотношений компонентов и, следовательно, изделия из них имеют высокую однородность диэлектрических свойств.

Правило аддитивности применимо и **при расчетах теплоемкости АП (С)** по формуле

$$C = C_v V_v + C_m V_m, \quad (6.98)$$

где C_v и C_m — показатели теплоемкости волокон и матрицы, определяемые по их паспортным или справочным данным.

В результате теплоемкость, например, стеклопластиков в большинстве случаев укладывается в диапазоне 1000–1500 Дж/(кг·град).

В отличие от вышеприведенных физических характеристик, **теплопроводность АП (λ)** зависит не только от соответствующих характеристик волокон (λ_v) и матриц (λ_m) с учетом их доли (V_v и V_m), но и от пространственной ориентации армирующей фазы по отношению к направлению теплового потока. На рис. 6.38 это показано на примере стеклопластиков, армированных сплошными и полыми волокнами. При нормальной температуре коэффициенты теплопроводности стеклопластиков находятся в пределах 0,2–0,4 Вт/(м·град).

При расположении армирующих волокон вдоль теплового потока коэффициенты теплопроводности АП можно рассчитывать по формуле

$$\lambda_{||} = \lambda_v V_v + \lambda_m (1 - V_v), \quad (6.99)$$

а в случае перпендикулярного расположения волокон — по соотношению

$$\lambda_{\perp} = \lambda_m + \frac{2,54 V_v \cdot \lambda_v}{1 - 1,27 V_v + \frac{2,54 \lambda_v}{\lambda_v - \lambda_m}}. \quad (6.100)$$

Таблица 6.21. Диэлектрические свойства стеклопластиков*

Тип и марка (состав) стеклотекстолитов	Диэлектрическая проницаемость при частоте (Гц)		Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте (Гц)	
	10 ⁶	10 ¹⁰	10 ⁶	10 ¹⁰
<i>Эпоксидные связующие</i>				
СТЭР-1-30	5,4	5,2	0,018	0,017
ЭФ-32-301	4,5	4,5-4,7	0,027	0,016
ЭДТ-10+Т-22-80	5,0	4,7-4,8	0,012	0,010
ЭДТ-10+Д-4П	3,9-4,0	3,8-3,9	0,009	0,010
ЭДТ-10+Д-9	—	6,8-6,9	—	0,014
СПЭ-14+Т-22-80	3,9-4,0	3,8-3,9	0,015	0,016
ЭХД+ТЭАТ+Т-10-80	5,4	5,1	0,018	0,019
<i>Фенолоформальдегидные связующие</i>				
КАСТ-В	5,3	5,0	0,018	0,017
СК-9Ф	4,7-5,3	—	0,008	—
СТФЭ-2	7,6	7,2	0,026	0,027
ФН	4,0-4,4	3,8-4,2	0,015	0,016
ВФТ	—	4,0-4,2	—	0,019
<i>Кремнийорганические связующие</i>				
СКМ-1	4,2-4,8	4,4-5,1	0,004-0,006	0,004-0,006
СКМФ-29	3,6-4,5	—	0,003	—
СКП-9	5,4	5,1	0,007	0,006
СКС-9	3,8	—	0,018	—
ЭМР-К	3,4	3,3	0,009	0,008
ЭМР	—	4,2	0,014	—
<i>Полиимидные связующие</i>				
СП-1	4,2-4,4	—	0,004	—
СП-3	4,3-4,5	—	0,005	—
СП-6	4,0-4,2	—	0,004	—
<i>Полиэфирные связующие</i>				
СТ-911-1	—	4,4	—	0,027
СТ-911-С	4,9-5,1	4,3-4,8	0,023	0,015
СТ-39	3,9-4,5	3,8-4,3	0,014	0,01

*Эпоксидные стеклопластики получены методом пропитки под давлением; а другие стеклопластики — методом прессования.

Величина температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) также зависит от направления армирующих волокон и структуры армирующих элементов. Для стеклопластиков с однонаправленной и ортогональной схемой армирования это показано на рис. 6.39.

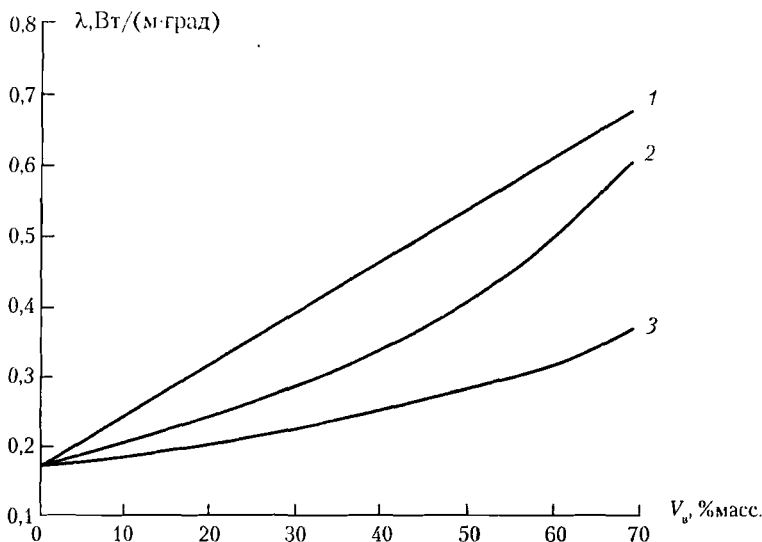


Рис. 6.38. Зависимость коэффициента теплопроводности однонаправленного стеклопластика от объемного содержания стекловолокон, ориентированных: 1 — в направлении теплового потока; 2 и 3 — перпендикулярно направлению теплового потока для сплошного ($\lambda_n = 0,90 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$) и пологого ($\lambda_n = 0,17 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$) стекловолокна, соответственно

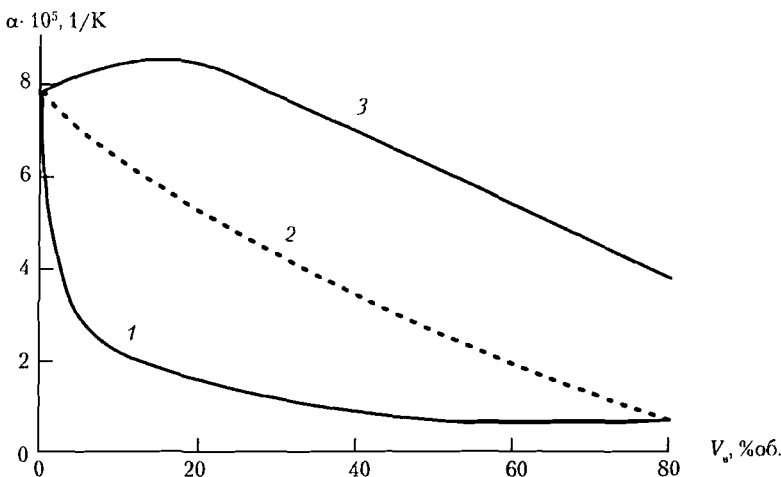


Рис. 6.39. Зависимость ТКЛР стеклопластика от объемного содержания волокон: 1 и 3 — в направлении и перпендикулярно плоскости армирования соответственно; 2 — вдоль одного из направлений армирования для АП с ортогональным армированием

При этом могут быть использованы три варианта расчетных формул. В частности, при расчете ТКЛР вдоль армирования однонаправленного АП может быть использована формула вида

$$\alpha_{\parallel} = \alpha + \left(\frac{\alpha_s - \alpha_m}{K_s^{-1} - K_m^{-1}} \right) \left[\frac{3(1 - 2\nu_{\parallel})}{E_{\parallel}} - K^{-1} \right], \quad (6.101)$$

где $\alpha_{\parallel}$ — ТКЛР АП вдоль армирования; α — величина ТКЛР АП, рассчитанная по правилу смесей, то есть по формуле (6.57); α_s, α_m — ТКЛР волокон и матрицы соответственно; K, K_s, K_m — объемные модули упругости АП и компонентов соответственно (величина K определяется по правилу смесей); $E_{\parallel}, \nu_{\parallel}$ — модуль упругости и коэффициент Пуассона АП вдоль волокон.

В ортогональном направлении формула для расчета ТКЛР однонаправленного АП имеет иной вид:

$$\alpha_{\perp} = \alpha + \left(\frac{\alpha_s - \alpha_m}{K_s^{-1} - K_m^{-1}} \right) \left[\frac{3}{2K_{\perp}} - \frac{3\nu_{\parallel}(1 - \nu_{\parallel})}{E_{\parallel}} \right] - K^{-1}, \quad (6.102)$$

где $K_{\perp}$ — объемный модуль упругости композиции в поперечном направлении.

Для АП на основе тканых армирующих элементов, где нити утка и основы изогнуты, теоретические формулы не обеспечивают достаточную расчетную точность. Поэтому в таких случаях рекомендуется руководствоваться экспериментальными данными.

Для расчета ТКЛР АП с изотропной структурой целесообразно пользоваться формулой для расчета смесей

$$\alpha = \alpha_m [1 - V_{\parallel}(1 - \alpha_s/\alpha_m)k], \quad (6.103)$$

где k — коэффициент, характеризующий форму волокон.

Варьирование коэффициента k , точнее длины и диаметра волокон, позволяет изменять ТКЛР в широких пределах. Например, с увеличением коэффициента k ТКЛР может снизиться на порядок, приближаясь к показателям, рассчитываемым по предыдущим формулам.

Обобщая сказанное о возможностях достижения заданных показателей теплофизических свойств АП подбором состава компонентов и структуры армирования, необходимо обратить внимание и на температурный диапазон эксплуатации создаваемого изделия, поскольку при этом фактически фиксируемые показатели свойств могут отличаться от расчетных в еще большей степени. Подтверждением могут служить экспериментально выверенные показатели теплофизических свойств, полученные в широком диапазоне температур и представленные в табл. 6.22.

Таблица 6.22. Физические характеристики стеклопластиков на основе поликапроамида (ПКА) и поливинилиденфторида (ПВФ) при различных температурах

Характеристики	Матрица	Температура, °C							
		-250	-200	-150	-50	0	50	100	150
$C \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг · °C)	ПКА	0,13	0,30	0,39	0,46	0,46	0,46	0,44	0,44
	ПВФ	0,10	0,17	0,20	0,23	0,24	0,24	0,24	0,23
λ , Вт/(м · °C)	ПКА	10,8	5,4	4,4	3,1	2,6	2,0	1,55	1,1
	ПВФ	9,1	3,2	2,5	1,7	1,4	1,2	0,95	0,75
$\alpha \cdot 10^7$, град ⁻¹	ПКА	0,08	0,36	0,58	0,98	1,2	1,51	2,3	1,85
	ПВФ	0,055	0,28	0,43	0,76	0,93	1,11	1,33	1,52

Колебания показателей C , λ и α данных стеклопластиков в основном обусловлены физическим состоянием термопластичных матриц.

Расчетные выражения общего вида, несмотря на универсальность, также весьма разнообразны. Например, одна и та же формула с достаточной степенью точности может обеспечивать расчетные показатели электро-, магнито- и теплопроводности вдоль волокон однонаправленных АП при подстановке на место параметра Q соответствующих характеристик:

$$Q = Q_m \frac{Q_m V_n + Q_n (1 - V_n)}{Q_m (1 + V_n) + Q_n (1 - V_n)}. \quad (6.104)$$

Для изотропных АП эффективны иные расчетные формулы. В частности, при определении тех же параметров, если показатели проводимости компонентов не различаются более чем в 4–5 раз, то наиболее удовлетворительные результаты дает формула вида

$$Q = Q_m \left[1 + \frac{V_n}{(1 - V_n)/3 + Q_m / (Q_n - Q_m)} \right]. \quad (6.105)$$

При большем различии свойств компонентов и повышенном объеме армирования для расчета рациональнее использовать формулу

$$(Q_n - Q)/(Q_n - Q_m) = V_n (Q/Q_m)^{1/3}. \quad (6.106)$$

Подставляя в выбранную формулу заданный для АП параметр Q и варьируя другие характеристики, можно выявить наиболее оптимальный состав композиционного пластика.

В специальной технической литературе можно встретить много других расчетных формул, цель которых всегда постоянна — выявить и сделать достоянием практического регулирования функциональные зависимости эксплуатационных параметров АП от параметров свойств компонентов, их структурного распределения и взаимодействия. В некоторых областях применения АП такие возможности обеспечены в большей мере, в других случаях достижения по расчетному обеспечению выбора компонентов АП пока незначительны и эксперимент остается единственным способом для достижения данной цели.

6.2.4. Технологическое обеспечение заданных свойств АП

Расчетное определение конструкции АП базируется на безусловном знании параметров его состава и структуры армирования. Однако лишь некоторые из них, например, объемное соотношение компонентов, геометрические характеристики армирующих элементов, характер анизотропии свойств и некоторые другие действительно можно считать задаваемыми с достаточной степенью точности. При этом другие параметры, наоборот, оказываются весьма переменными под действием как технологических, так и эксплуатационных факторов воздействия. К ним относятся практически все характеристики свойств компонентов и межфазного слоя.

Широко известны факты колебаний механических характеристик АП, в частности, в 1,5–2 и более раз при формировании заготовок изделий различными спосо-

бами, например, «мокрой» и «сухой» намоткой, при переработке этих заготовок в готовые изделия различными методами формования, например, вакуумным, автоклавным и прессовым (см. табл. 6.23), а также в результате различной подготовки выбранных волокон к переработке в составе АП (см. табл. 6.24) и отклонений от оптимальных режимов переработки АП.

Таблица 6.23. Основные свойства стеклотекстолита ВФТ, изготовленного при различном давлении

Давление формования, МПа (кгс/см ²)	Предел прочности при растяжении, МПа		Модуль упругости при растяжении, ГПа	Водопоглощение за 24 ч, % масс.	Плотность, кг/м ³
	При 20 °С	при 300 °С			
0,08 (0,8)	207	180	15,7	2,3	1240
0,3 (3)	282	228	16,5	1,8	1520
1,0 (10)	310	—	18,0	1,7	1650
5,0 (50)	340	242	18,5	1,6	1730

Таблица 6.24. Зависимость механических свойств стеклоармированного полипропилена от способа предварительной обработки волокон

Свойства стеклонеполненного полипропилена	Обработка стеклянных волокон		
	Отжиг замасливателя	Отжиг замасливателя и аппретирование	
		стеариновой кислотой	алкилсиланом
Разрушающее напряжение, МПа:			
при растяжении	35,6	86,9	56,8
при изгибе	54	112,8	87,9
Модуль упругости при изгибе, МПа	4300	4700	3600
Ударная вязкость при изгибе, кДж/м ²	16,3	34,5	31,3
То же с надрезом	6,2	9,8	10,0

Все приведенные данные — результат субъективных технологических отклонений от расчетно заданных показателей свойств АП. Их можно устранить отработкой технологического процесса переработки АП и организацией контроля качества объекта производства на каждом рабочем месте, используя при этом экспериментальные исследования влияния различных факторов на свойства АП, например, метода и давления формования, остаточных напряжений, угловой погрешности при укладке волокон и т. д.

Аналогичным образом могут быть учтены при проектировании АП и факторы эксплуатационного воздействия — влияние вакуума и влажности, климатического старения и температурных колебаний, изменения характера нагружения и др. На-

пример, вакуумирование АП может в 1,8–2 раза увеличить прочность стекловолокна, а влажность, наоборот, уменьшить ее в 1,5–1,8 раза.

Наиболее сложно учитывать объективные изменения свойств АП. В частности, при переходе от стандартных образцов для испытания свойств к реальным машиностроительным изделиям неизбежно возникает проблема «масштабного фактора», то есть отклонение от ожидаемых характеристик АП в связи с изменением его размеров. Насколько велико может быть такое несоответствие, показывает табл. 6.25, которая отражает типичную картину изменений прочности σ и относительного удлинения ϵ при разрыве образцов АП с различным поперечным сечением.

Таблица 6.25. Влияние масштабного фактора на деформационно-прочностные свойства АП на основе полипропилена МПП 15-04 при испытаниях по ГОСТу 11262-80 со скоростью растяжения 50 мм/мин при 20 °С

Показатель	Площадь поперечного сечения, мм ²			
	2,5	10	40	200
σ	40,2/5,1	25,9/2,9	17,7/0,9	11,9/2,9
ϵ	436,1/40	519,3/20,3	548,2/146,9	369,1/188,2

Примечание. Числитель — среднее значение показателей; знаменатель — среднеквадратичное отклонение этих показателей.

Как можно видеть, в крупномасштабных образцах происходят резкие изменения механических свойств, а относительный разброс их показателей может сделать АП мало надежными. Сложность прогнозирования масштабного фактора состоит в том, что он обусловлен комплексом физико-химических явлений, происходящих при изготовлении изделий и формировании АП. Типичны среди них ориентационные эффекты в тонких слоях и изотропия массивных образцов, случайные повреждения армирующих волокон и матрицы, неравномерность распределения компонентов АП, несовершенство межфазного взаимодействия. Поскольку ни одно из расчетных выражений не может в полной мере отразить влияние всех физико-химических факторов, нередко предлагается делать это в виде системы статистических поправочных коэффициентов. Примером расчетных выражений, включающих поправочные коэффициенты может служить формула для расчета прочности при растяжении однонаправленного АП вида:

$$\sigma_t = n [K_{||} \sigma_b V_b + \sigma_a (1 - V_b K_{||})], \quad (6.107)$$

где n — коэффициент, колеблющийся в диапазоне 0,7–0,9 в зависимости от крутки стандартных нитей; $K_{||}$ — коэффициент, учитывающий степень отклонения армирующих волокон от заданной оси анизотропии АП и принимающий значения от 1 (при полном совпадении) до 0 (при отклонении под прямым углом).

По причине влияния масштабного фактора образцами нередко становятся сами изделия еще на стадии экспериментально-технологической отработки их производства. Одновременно делаются попытки решить проблему, совершенствуя неразрушающие методы контроля качества изделий.

Однако наиболее частое объективное несоответствие свойств полученных АП их расчетным параметрам происходит из-за взаимного влияния компонентов. Например, влияние армирующих волокон на свойства матриц проявляется через воздействие на формирование их структуры. В реактопластичных АП это может выразиться в снижении степени отверждения матрицы из-за ингибирования процесса отверждения или в изменении состава матрицы в приволоконной зоне из-за сорбции синтетическими волокнами низкомолекулярных ингредиентов, в частности отвердителя. В итоге прочность межфазного взаимодействия может оказаться не соответствующей оптимальному условию $\tau/\sigma_{\text{в}} \geq 0,015-0,040$, которое минимально необходимо для реализации прочности армирующих волокон в составе АП. Технологические меры по предотвращению негативного влияния волокон на свойства отверждающихся матриц способны увеличить прочность АП на 25–50%.

В термопластичных АП структурные изменения матрицы проявляются, главным образом, в изменении характера и степени кристалличности. При этом наиболее высокого уровня свойств матрицы достигают в контакте с волокнами, близкими по химическому составу. Например, в АП на основе полиамида Фенилон и полиарамидных волокон Терлон непосредственно на поверхности волокон наблюдается образование фибриллярной матричной структуры с микротвердостью на 25% больше, чем в остальном объеме матрицы. Неслучайно поэтому механические свойства АП, в которых проявляется подобный эпитаксиальный эффект, могут на 10–20% превышать расчетные показатели.

Еще большей мере могут изменяться свойства армирующих волокон, причем не только под влиянием связующего, но и под воздействием других технологических сред. Примером могут служить высокопрочные углеродные волокна, которые при переработке на воздухе, то есть окисляясь при температуре до 316 °С, имеют потерю массы до 10% уже в первые часы выдержки. Они же могут терять до 20 % разрывной прочности в результате кислотной поверхностной обработки, предпринимаемой для повышения адгезии со связующими.

Аналогичным образом на подготовительном этапе технологического процесса изготовления АП, т. е. до контакта со связующим, могут существенно изменять свои механические свойства и стеклянные волокна. Например, после отжига замасливателя на воздухе разрывная прочность алюмоборосиликатных волокон снижается в среднем на 10–15%, а при последующем аппретировании, наоборот, происходит ее повышение на 25–30% с достижением максимума по истечении 40–50 мин обработки (рис. 6.40). Увеличение продолжительности выдержки при заданной температуре приводит к существенному падению прочности тем значительнее, чем выше температура. При этом на характер изменений механических свойств стекловолокон не влияет ни замена аппрета, например, АМГ-9 или Волан, ни использование стекловолокон иных составов. В частности, при обработке того же стекловолокна аппретом Волан прочность повышается лишь на 18–20%.

На рис. 6.41 показано изменение прочности тех же стекловолокон на различных этапах переработки АП эпоксидного связующего. Резкие колебания показателей прочности как результат изменения среды и химического состава поверхности стекловолокон установлены на примере АП на основе смолы ЭД-5 при различных температурах. В то же время обработка стекловолокон эпоксидной смолой при ком-

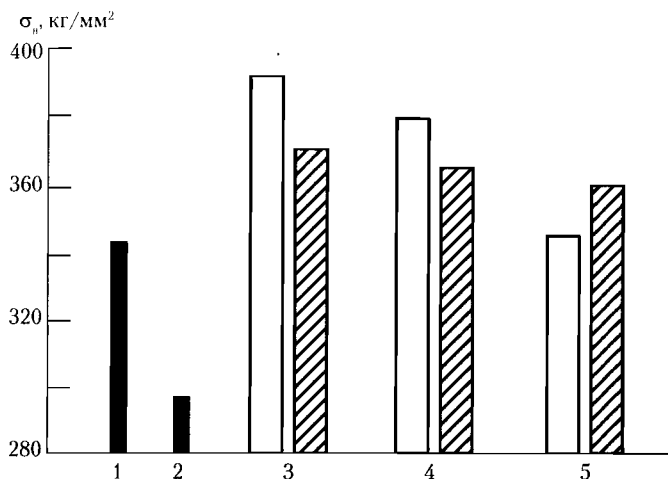


Рис. 6.40. Зависимость прочности при разрыве «бездефектных» стекловолокон с диаметром 10 мкм от термообработки и аппретирования (АМГ-3) при температурах 80 °С (заштриховано) и 150 °С (незаштриховано): 1 — исходная прочность стекловолокна; 2 — после термообработки на воздухе в течение 1 ч при 250 °С; 3 — после аппретирования в течение 45 мин; 4 — то же 90 мин; 5 — то же 180 мин

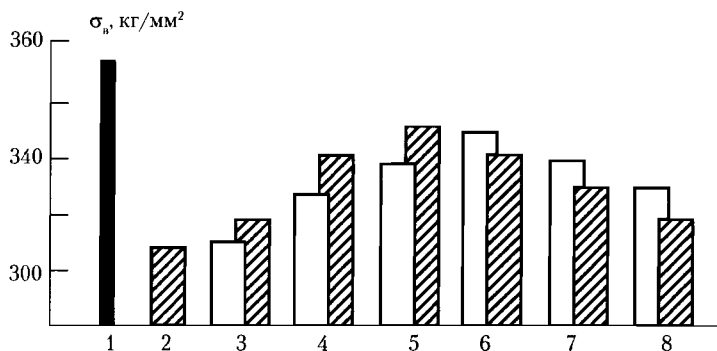


Рис. 6.41. Изменение прочности при разрыве стекловолокон (испытания при комнатной температуре) по мере выдержки в эпоксидной смоле ЭД-5 при 150 °С (незаштриховано) и при 200 °С (заштриховано): 1 — после аппретирования (АМГ-3) в течение 45 мин при 150 °С; со 2 по 8 — после выдержки в ЭД-5 в течение 5, 10, 30, 45, 90, 180, 300 мин соответственно

натной температуре не приводит к изменениям прочности ни исходных, ни аппретированных волокон. Следовательно, эти обстоятельства нельзя не учитывать при расчетном проектировании состава АП, сразу учитывая влияние выбираемого горячего или холодного способа формования.

В еще большей мере сказанное касается армирующих синтетических волокон (СВ). Существующая миграция в СВ связующих или их отдельных компонентов может стать причиной существенного ухудшения их механических свойств в результате ослабления межмолекулярного взаимодействия, разрыхления упорядоченной структуры, набухания и частичного растворения низкомолекулярных фракций

волоконнообразующих полимеров. Миграция объясняется неоднородностью структуры СВ, имеющих, наряду с кристаллическими, аморфные области, анизотропия которых растет по мере увеличения кратности вытягивания (ориентации СВ) в процессе их изготовления. Кроме того, миграции связующего способствует наличие на поверхности волокон различных вмятин, трещин и пор с размерами от 10 до 50 нм.

Подбор связующих для АП бывает настолько неудачным, что реализация исходных свойств СВ оказывается ничтожно малой. Например, волокна СВМ в контакте с эпоксидным связующим при 180 °С теряют до 20% прочности и до 43% уровня показателя модуля упругости, а в паре с полиимидным связующим при 230 °С прочность вообще стремится к нулю.

Таким образом, задача экспериментально-технологического этапа проектирования составов АП — внести необходимые коррективы в исходные расчетные параметры и окончательно выверить модельную конструкцию АП с задаваемыми свойствами, проводя экспериментальные исследования и базируясь на реальных данных о характеристиках компонентов.

Литература

1. Армированные пластики / В. А. Бунаков, Г. С. Головкин, Г. П. Машинская и др.; Под ред. Г. С. Головкина, В. И. Семснова. — М.: Изд-во МАИ, 1997. — 404 с.
2. Васильев В. В. Механика конструкций из композиционных материалов. — М.: Машиностроение, 1988. — 269 с.
3. Васильев В. В., Салов В. А. Разработка и исследование двухматричного стекловолоконистого композита с повышенной трансверсальной деформацией // Механика композитных материалов. — 1984. — № 4. С. 662–666.
4. Головкин Г. С. Конструирование композиционных пластиков // Пластики конструкционного назначения (реактопласты) / Под ред. Е. Б. Тростянской. — М.: Химия, 1974. — С. 11–45.
5. Головкин Г. С., Рыбин А. А. Способы расчета ударопрочных и жестких композиционных термoplastов // Термoplastы конструкционного назначения / Под ред. Е. Б. Тростянской. — М.: «Химия», 1975. — С. 217–234.
6. Композиционные материалы: Справочник / Под ред. В. В. Васильева и Ю. М. Тарнопольского. — М.: Машиностроение, 1990. — 510 с.
7. Научные основы производства изделий из термопластичных композиционных материалов / Г. С. Головкин, В. П. Дмитренко. — М.: РУСАКИ, 2005. — 472 с.
8. Образцов И. Ф., Васильев В. В., Бунаков В. А. Оптимальное армирование оболочек вращения из композиционных материалов. — М.: Машиностроение, 1977. — 144 с.
9. Симонов-Емельянов И. Д., Кулзнев В. Н. Основы создания композиционных материалов: Учебное пособие. — М.: Изд-во МИХМ, 1986. — 86 с.
10. Требования к матрицам конструкционных полимерных композиционных материалов: Учебное пособие / Ю. А. Михайлин, И. П. Мийченко, Ю. С. Первушин. — Уфа: Изд-во УГАТУ, 1996. — 70 с.
11. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. — М.: Химия, 1977. — 304 с.
12. Поверхности раздела в полимерных композитах. — М.: Мир, 1978. — Т. 6. — 294 с.
13. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ошмян В. Г., Екинолов Н. С. Принципы создания полимерных композиционных материалов. — М.: Химия, 1990. — 240 с.

7. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Симонов-Емельянов И. Д.

Дисперсно-наполненные пластические массы представляют собой полимерные композиционные материалы (ПКМ), гетерогенная, гетерофазная структура которых образуется путем введения в непрерывную полимерную фазу (матрицу) дискретных твердых, жидких или газообразных частиц. (В данной главе рассматриваются дисперсно-наполненные пластмассы, содержащие твердые дисперсные частицы и короткие волокна.)

Вещества, вводимые в полимерную матрицу, часто называют наполнителями, реже заполнителями, а образующиеся материалы — наполненными пластическими массами (НПМ). Полимерная матрица может содержать в своем составе много различных компонентов (стабилизаторы, пластификаторы, смазки и другие модифицирующие добавки). Техническое название такой многокомпонентной системы — полимерное связующее, которое связывает все элементы структуры дисперсно-наполненной пластической массы в единое целое, обеспечивая материалу монолитность и сплошность.

Дисперсно-наполненные пластические массы — наиболее распространенный класс полимерных материалов и по объему производства он занимает первое место. В промышленности выпускается несколько десятков тысяч марок дисперсно-наполненных термопластов и реактопластов.

Дисперсные наполнители вводят в полимеры для:

- создания полимерных материалов с комплексом новых (заданного сочетания) свойств;
- улучшения технологических свойств и перерабатываемости пластических масс;
- утилизации отходов и решения экологических задач;

- удешевления полимерных материалов;
- расширения сырьевой базы и ассортимента наполнителей;
- получения декоративных и других специальных эффектов.

Наполнителями пластмасс могут служить практически все существующие природные и созданные человеком материалы после придания им соответствующей структуры, формы и размеров. Количество, природа, размеры и форма частиц вводимого в полимерную матрицу дисперсного наполнителя определяются целью и задачами создания НПМ, размерами изделия (толщина стенки) и технологиями получения материала и изделия.

Размеры дисперсных наполнителей для пластмасс могут меняться в широких пределах — от 10^{-7} до 5×10^{-2} м. При создании полимерных нанокомпозитов используют частицы размером менее 10^{-7} м (1–100 нм), обладающие квантовыми свойствами.

Для создания пластических масс с заданными свойствами можно использовать как пористые, так и не пористые наполнители, что оказывает существенное влияние на технологию смешения, технологические и эксплуатационные свойства НПМ.

Содержание дисперсных наполнителей в пластических массах может составлять от тысячных долей до 95 %об.

Основной целью технологии получения дисперсно-наполненных пластических масс является соединение в единое целое исходных компонентов, распределение их в полимерной матрице, формирование границы раздела фаз и структуры с заданными параметрами с образованием монолитного полимерного материала с комплексом требуемых технологических и эксплуатационных свойств и изделия.

Технологический процесс получения дисперсно-наполненных ПКМ включает различные стадии, основными из которых являются: подготовка исходных компонентов, сушка, отжиг (удаление замасливателя), фракционирование, дозирование, смешение, дробление, гранулирование и т. д.

Основной технологической стадией процесса получения дисперсно-наполненных пластических масс является смешение исходных компонентов, находящихся в различных агрегатных состояниях (твердом, жидком, газообразном). В зависимости от исходного состояния полимерного связующего и наполнителя, содержания, физико-механических, физико-химических свойств компонентов используются разные технологические схемы процесса смешения и смесители различной конструкции.

Как правило, стремятся к наиболее равномерному распределению (идеальному смешению) твердых частиц наполнителя в объеме полимерного связующего, однако в некоторых случаях, как, например, при имитации ценных пород древесины или горных пород (мрамор, малахит, роданит и др.) неоднородное распределение компонентов определяется декоративным эффектом.

Многообразие дисперсных наполнителей и полимерных связующих, используемых при создании дисперсно-наполненных пластмасс, предопределяют при разработке технологии получения ПКМ введение стадии подготовки исходных компонентов (наполнителей и полимерных связующих).

Получение дисперсно-наполненных пластических масс всегда сопровождается формированием в технологическом процессе отличающейся по свойствам от исходных компонентов границы раздела фаз полимер–наполнитель, которая образуется

при обеспечении молекулярного контакта между полимерной фазой и фазой твердого наполнителя в процессе их совмещения (смешения). Смешение исходных компонентов, формирование границы раздела фаз и получение НПМ сопровождается следующими физико-химическими процессами: диспергированием, смачиванием, адсорбцией, диффузией, адгезией. Термодинамика и кинетика этих процессов определяет их завершенность, структуру и свойства НПМ.

Выбор технологии получения дисперсно-наполненных пластических масс, заключающейся в сочетании исходных компонентов, образовании границы раздела фаз и научное обоснование технологических параметров зависит от агрегатного состояния, размеров, параметров структуры дисперсных наполнителей, фазовой структуры материала и технологических свойств полимерного связующего.

Оптимальные технологические условия получения дисперсно-наполненных ПКМ при всем разнообразии исходных компонентов могут быть обеспечены путем применения различных технологических схем и аппаратурного оформления технологических процессов.

Технологические и эксплуатационные свойства дисперсно-наполненных пластических масс зависят от свойств исходных компонентов (полимерного связующего и наполнителя), границы раздела фаз, параметров дисперсной структуры материала и качества смешения, которые оптимизируются в технологическом процессе получения НПМ.

7.1. Стадия подготовки исходных компонентов наполнителей и полимерных связующих

Подготовка наполнителей заключается в придании им необходимой формы, размеров частиц, гранулометрического состава, структуры, а также в сушке и модификации поверхности (аппретирование, обработка поверхностно активными соединениями — ПАВ). В стадию подготовки наполнителей необходимо включать определение основных параметров дисперсных наполнителей, без которых невозможно создание научно обоснованной технологии получения дисперсно-наполненных НПМ с заданными параметрами структуры, уровнем технологических и эксплуатационных свойств.

Технология получения дисперсно-наполненных пластических масс с заданной структурой и свойствами предопределяет знание следующих основных параметров дисперсных наполнителей:

- форму частиц — коэффициент формы частиц k_f ;
- размер частиц — диаметр d (или диаметр эквивалентной сферы $d_{\text{эс}}$) и длину коротких волокон (L);
- распределение частиц по размерам (дифференциальная или интегральная кривые распределения частиц) — гранулометрический состав наполнителя;
- удельную поверхность наполнителя $S_{\text{уд}}$ (общая $S_{\text{об}}$, внутренняя $S_{\text{вн}}$ и геометрическая S_r);
- пористость частиц наполнителя (суммарный объем пор V_p , размер пор r);
- плотность: истинная $\rho_{\text{и}}$ и насыпная $\rho_{\text{нас}}$;

- упаковку частиц $\phi_{\max}$;
- температуры: плавления $T_{\text{пл}}$, деструкции $T_{\text{д}}$, сублимации $T_{\text{с}}$.
- рН поверхности;

7.1.1. Оценка основных характеристик дисперсных наполнителей

Традиционные дисперсные твердые наполнители пластмасс представляют собой горные породы, минералы, которые превращаются в порошкообразное состояние путем соответствующей обработки. Частицы твердых жестких наполнителей заданных размеров получают в основном путем дробления в дробилках, мельницах и валковых механизмах разного типа и резания в устройствах ножевого типа или с помощью гидроструи под высоким давлением, а также под действием взрыва. Этими методами удастся получать частицы наполнителей во всем диапазоне размеров — от 70 нм до 5×10^{-2} м.

Форма частиц

Наполнители пластмасс характеризуются правильной и неправильной геометрической формой частиц. Природные наполнители могут иметь правильную форму частиц, которая определяется упаковкой атомов в кристаллической решетке, строением, структурой материала и технологией измельчения. Например, дисперсные частицы полевого шпата, кальцитов, флюорита имеют кубическую форму частиц; каолин, тальк, графит, гидроксид алюминия, слюда — пластинчатую; асбест, волластонит, природные волокна (лен, шерсть и др.) — волокнистую; силикат кальция, древесная мука — игольчатую и т. д. Наполнители, полученные искусственным путем, также имеют частицы правильной формы: сферические частицы — порошки металлов, стеклосферы, керамические порошки; короткие и длинные волокна — стеклянные, углеродные, борные, базальтовые, металлические, керамические.

Большинство наполнителей в процессе их получения, дробления и измельчения приобретают неправильную форму частиц — мел, барит, диоксид титана, гипс, корунд, кварц и др. Для описания формы частиц используют параметр — коэффициент формы k_c . Значение k_c для наполнителей любой формы частиц определяется реологическим методом по известной методике с использованием уравнения Эйнштейна. Для шарообразных частиц значение k_c равно 2,5, для чешуек и пластин — 5,0; для частиц нерегулярной формы — 4,0; для эллипсоидальных частиц с увеличением соотношения полуосей эллипса от 2 до 10 — k_c меняется от 2,58 до 5,9.

От формы частиц и значения k_c зависят режимы смешения, коэффициент сухого трения, сыпучесть, упаковка и реологические свойства порошкообразных систем, а также реологические свойства наполненных расплавов, растворов и эксплуатационные свойства дисперсно-наполненных НПМ. С увеличением k_c возрастает коэффициент трения частиц, вязкость, концентрация напряжений в НПМ, уменьшается сыпучесть, насыпная плотность и коэффициент упаковки частиц наполнителя.

Форма сечения коротких волокон задается формирующей фильерой. Волокна выпускаются с круглым, квадратным, прямоугольным, треугольным и других видов сечения.

Размер частиц и распределение частиц по размеру

Выбор размеров частиц наполнителя определяется целью его введения, уровнем свойств ПКМ, технологией смешения, скоростью седиментации (оседание, расслаивание), склонностью к образованию агрегатов, а также толщиной стенки изделия, методом переработки и размерами технологической оснастки.

Скорость расслаивания дисперсно-наполненных полимерных композиций, согласно закону Стокса, снижается с уменьшением размера и плотности частиц, а также с повышением вязкости полимерного связующего. Слипание и образование прочных агрегатов из множества частиц в большей степени проявляется для частиц с высокой энергией поверхности и размером менее 10 мкм.

Для описания геометрических размеров частиц шарообразной формы используется их диаметр (d), а частиц других разнообразных форм — диаметр эквивалентной сферы ($d_{\text{э}}$), то есть диаметр такой сферы, объем которой равен объему частицы. В зависимости от размера частиц (от 10^{-7} до 10^{-2} м) применяются разные методы для определения их размеров: более 40 мкм — ситовой анализ, от 10 до 40 мкм — седиментационный анализ, от 1 до 10 мкм — оптическая микроскопия, менее 1 мкм — электронная микроскопия.

Реальные наполнители имеют в своем составе частицы разного размера (гранулометрический, фракционный состав), что можно охарактеризовать кривой распределения частиц по размерам. Кривые (или диаграммы) распределения частиц по размерам (дифференциальная или интегральная) строятся на основании экспериментальных данных, полученных тем или иным методом в координатах: содержание фракции данного диаметра (%) — диаметр. Наполнители могут иметь широкое или узкое, одномодальное, бимодальное или многомодальное распределение частиц по размерам. По кривой распределения находят средний диаметр эквивалентной сферы данного наполнителя. Частицы наполнителей размером менее 0,1 мкм на воздухе сильно пылят, что приводит к значительным трудностям при работе с ними, в частности, при смешении. Различия в гранулометрическом составе наполнителей влияют на упаковку частиц, максимально возможное их содержание в ПКМ, сыпучесть, коэффициент сухого трения, реологические, физико-механические и другие свойства наполнителя и наполненного материала, а также на технологию смешения.

Для подготовки наполнителя заданного гранулометрического состава осуществляется его рассев, выделение (отсев) фракций определенных размеров или смешение отдельных фракции в заданном соотношении.

Короткие волокна в зависимости от метода получения могут быть одной длины (резка, рубка длинных нитей) или характеризоваться кривой распределения по длине.

При создании дисперсно-наполненных ПКМ следует использовать короткие волокна длиной (L) не менее определенного размера (критическая длина) — $L \geq L_{\text{кр}}$.

Упрощенная формула для расчета $L_{\text{кр}}$ имеет вид:

$$L_{\text{кр}} = \frac{\sigma_f d_{\text{кр}}}{2\tau_m} \approx \frac{\sigma_f d_{\text{кр}} \sqrt{3}}{2\sigma_m^*} = 0,86(\sigma_f / \sigma_m^*) d_{\text{кр}},$$

где σ_m^* — предел текучести матрицы; τ_m — адгезионная прочность на границе волокно-полимер; $d_{\text{кр}}$ — средний диаметр волокна

На практике при создании ПКМ размер коротких волокон составляет более $10-100L_{кр}$.

Удельная поверхность наполнителей

Удельная поверхность является мерой площади поверхности 1 г порошкообразного наполнителя и имеет размерность m^2/g . Она определяет протяженность границы раздела фаз наполнитель-полимер в ПКМ при условии полной смачиваемости частиц наполнителя полимером. Для пластических масс используются наполнители с $S_{уд}$ от 0,001 до 2000 m^2/g . В обозначение различных марок наполнителей входит удельная поверхность (цифры — $S_{уд}$, m^2/g), например, аэросил марки А-175 или А-300, белая сажа — БС-50, технический углерод марки ПМЭ-100В или ПМЭ-80 В.

Удельная поверхность зависит от геометрических размеров частиц и их внутренней пористости. В общем случае общая удельная поверхность наполнителя ($S_{об}$) складывается из геометрической удельной поверхности (S_r) и внутренней удельной поверхности ($S_{ин}$) пор внутри частицы наполнителя:

$$S_{об} = S_r + S_{ин}.$$

Для непористых частиц наполнителя шарообразной формы $S_{ин}$ равна нулю, а геометрическая удельная поверхность рассчитывается по формуле

$$S_r = 6/(\rho_{ист} d),$$

для круглых волокон —

$$S_r = (d + 4L)/\rho_{ист} L d.$$

Для непористого наполнителя известного гранулометрического состава удельная поверхность определяется по формуле

$$S_r = (K/\rho_{ист}) \sum (d\omega/d_{эк}),$$

где K — коэффициент учитывающий форму частиц (для шара — 6, для призмы — 12, для пластины — 18 для тонких чешуек — 20–30); $\rho_{ист}$ — истинная плотность наполнителя; $d_{эк}$ — диаметр эквивалентной сферы для частиц соответствующей фракции; n — число фракций; $d\omega$ — массовая доля данной фракции наполнителя.

С уменьшением размера частиц геометрическая удельная поверхность наполнителя возрастает.

Внутренняя удельная поверхность наполнителя определяется разностным методом из данных по адсорбции, по которым находят значение общей поверхности ($S_{об}$) и расчетной геометрической поверхности: $S_{ин} = S_{об} - S_r$.

Внутренняя поверхность наполнителя может в 10–100 раз превышать геометрическую поверхность наполнителя. Наиболее распространенным способом определения общей удельной поверхности наполнителей является метод низкотемпературной сорбции азота, так называемый метод БЭТ. Используются также данные адсорбции других веществ, например, ПАВ, пластификаторов, жирных органических кислот и др.

* Брунауэр–Эммет–Тейлор — ученые исследователи адсорбции.

Размер частиц и распределение частиц по размеру

Выбор размеров частиц наполнителя определяется целью его введения, уровнем свойств ПКМ, технологией смешения, скоростью седиментации (оседание, расслаивание), склонностью к образованию агрегатов, а также толщиной стенки изделия, методом переработки и размерами технологической оснастки.

Скорость расслаивания дисперсно-наполненных полимерных композиций, согласно закону Стокса, снижается с уменьшением размера и плотности частиц, а также с повышением вязкости полимерного связующего. Слипание и образование прочных агрегатов из множества частиц в большей степени проявляется для частиц с высокой энергией поверхности и размером менее 10 мкм.

Для описания геометрических размеров частиц шарообразной формы используется их диаметр (d), а частиц других разнообразных форм — диаметр эквивалентной сферы ($d_{\text{эк}}$), то есть диаметр такой сферы, объем которой равен объему частицы. В зависимости от размера частиц (от 10^{-7} до 10^{-2} м) применяются разные методы для определения их размеров: более 40 мкм — ситовой анализ, от 10 до 40 мкм — седиментационный анализ, от 1 до 10 мкм — оптическая микроскопия, менее 1 мкм — электронная микроскопия.

Реальные наполнители имеют в своем составе частицы разного размера (гранулометрический, фракционный состав), что можно охарактеризовать кривой распределения частиц по размерам. Кривые (или диаграммы) распределения частиц по размерам (дифференциальная или интегральная) строятся на основании экспериментальных данных, полученных тем или иным методом в координатах: содержание фракции данного диаметра (%) — диаметр. Наполнители могут иметь широкое или узкое, одномодальное, бимодальное или многомодальное распределение частиц по размерам. По кривой распределения находят средний диаметр эквивалентной сферы данного наполнителя. Частицы наполнителей размером менее 0,1 мкм на воздухе сильно пылят, что приводит к значительным трудностям при работе с ними, в частности, при смешении. Различия в гранулометрическом составе наполнителей влияют на упаковку частиц, максимально возможное их содержание в ПКМ, сыпучесть, коэффициент сухого трения, реологические, физико-механические и другие свойства наполнителя и наполненного материала, а также на технологию смешения.

Для подготовки наполнителя заданного гранулометрического состава осуществляется его рассев, выделение (отсев) фракций определенных размеров или смешение отдельных фракции в заданном соотношении.

Короткие волокна в зависимости от метода получения могут быть одной длины (резка, рубка длинных нитей) или характеризоваться кривой распределения по длине.

При создании дисперсно-наполненных ПКМ следует использовать короткие волокна длиной (L) не менее определенного размера (критическая длина) — $L \geq L_{\text{кр}}$.

Упрощенная формула для расчета $L_{\text{кр}}$ имеет вид:

$$L_{\text{кр}} = \frac{\sigma_f d_{\text{ср}}}{2\tau_{\text{м}}} \approx \frac{\sigma_f d_{\text{ср}} \sqrt{3}}{2\sigma_{\text{м}}^{\tau}} = 0,86(\sigma_f / \sigma_{\text{м}}^{\tau}) d_{\text{ср}},$$

где $\sigma_{\text{м}}^{\tau}$ — предел текучести матрицы; $\tau_{\text{м}}$ — адгезионная прочность на границе волокно-полимер; $d_{\text{ср}}$ — средний диаметр волокна

На практике при создании ПКМ размер коротких волокон составляет более $10-100L_{кр}$.

Удельная поверхность наполнителей

Удельная поверхность является мерой площади поверхности 1 г порошкообразного наполнителя и имеет размерность $\text{м}^2/\text{г}$. Она определяет протяженность границы раздела фаз наполнитель-полимер в ПКМ при условии полной смачиваемости частиц наполнителя полимером. Для пластических масс используются наполнители с $S_{уд}$ от 0,001 до $2000 \text{ м}^2/\text{г}$. В обозначение различных марок наполнителей входит удельная поверхность (цифры — $S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$), например, аэросил марки А-175 или А-300, белая сажа — БС-50, технический углерод марки ПМЭ-100В или ПМЭ-80 В.

Удельная поверхность зависит от геометрических размеров частиц и их внутренней пористости. В общем случае общая удельная поверхность наполнителя ($S_{об}$) складывается из геометрической удельной поверхности (S_r) и внутренней удельной поверхности ($S_{ин}$) пор внутри частицы наполнителя:

$$S_{об} = S_r + S_{ин}.$$

Для непористых частиц наполнителя шарообразной формы $S_{ин}$ равна нулю, а геометрическая удельная поверхность рассчитывается по формуле

$$S_r = 6/(\rho_{ист} d),$$

для круглых волокон —

$$S_r = (d + 4L)/\rho_{ист} L d.$$

Для непористого наполнителя известного гранулометрического состава удельная поверхность определяется по формуле

$$S_r = (K/\rho_{ист}) \sum (d\omega/d_{эж}),$$

где K — коэффициент учитывающий форму частиц (для шара — 6, для призмы — 12, для пластины — 18 для тонких чешуек — 20–30); $\rho_{ист}$ — истинная плотность наполнителя; $d_{эж}$ — диаметр эквивалентной сферы для частиц соответствующей фракции; n — число фракций; $d\omega$ — массовая доля данной фракции наполнителя.

С уменьшением размера частиц геометрическая удельная поверхность наполнителя возрастает.

Внутренняя удельная поверхность наполнителя определяется разностным методом из данных по адсорбции, по которым находят значение общей поверхности ($S_{об}$) и расчетной геометрической поверхности: $S_{ин} = S_{об} - S_r$.

Внутренняя поверхность наполнителя может в 10–100 раз превышать геометрическую поверхность наполнителя. Наиболее распространенным способом определения общей удельной поверхности наполнителей является метод низкотемпературной сорбции азота, так называемый метод БЭТ.* Используются также данные адсорбции других веществ, например, ПАВ, пластификаторов, жирных органических кислот и др.

* Брунауэр–Эммет–Тейлор — ученые исследователи адсорбции.

Пористость наполнителя

Важное значение для технологии смешения пористых наполнителей с полимерами и получения НПМ с заданным уровнем свойств имеет строение, объем и размер внутренних пор. Условно по размерам поры делятся на три основных группы: микропоры с $r \leq 1,5$ нм, объем пор $V_c \leq 0,5$ см³/г и $S_{уд} \rightarrow \infty$; мезопоры с $r = 1,5-30$ нм, объем пор $V_c = 0,8$ см³/г и $S_{уд} = 700-900$ м²/г и макропоры с $r = 30-6500$ нм.

В процессе смешения открытые поры могут полностью, частично или практически не заполняться полимерным связующим. В зависимости от размера пор механизм их заполнения может быть разным: капиллярным или диффузионным, что существенно изменяет временные параметры смешения. В закрытые внутренние поры наполнителя полимерное связующее не проникает. Объем открытых пор и их размеры определяют по данным метода ртутной порометрии, а объем закрытых — из данных по истинной плотности.

В процессе смешения следует учитывать долю полимера заполняющего и находящегося в порах наполнителя. Связующее в порах не участвует в объемном деформировании (течении) дисперсно-наполненной системы и ее реологические свойства определяются только долей связующего, находящегося на геометрической поверхности частиц. Если пористость наполнителя большая и диаметр пор значителен, полимерное связующее может полностью уйти с поверхности частиц и заполнить объем внутренних пор, и такая композиция не будет обладать текучестью, что приведет к изменению технологии получения и метода переработки НПМ.

Плотность наполнителя

К основным параметрам наполнителя относят его истинную ($\rho_{ист}$), кажущуюся (ρ_k) и насыпную ($\rho_{нас}$) плотности. Истинная плотность определяется, как правило, для непористых наполнителей пикнометрическим методом, кажущаяся — для пористых наполнителей без заполнения пор пикнометрической жидкостью или для наполнителей с закрытой пористой структурой, насыпная — рассчитывается по данным массы заданного объема порошкообразного наполнителя. Для пористых и агрегирующих наполнителей насыпная плотность всегда ниже, чем для непористых частиц.

Значения плотности наполнителя необходимо для расчета состава материала, времени расслаивания композиции, объемного дозирования компонентов, определения максимальной доли наполнителя в НПМ, пористости материала и выбора метода и аппаратурного оформления процесса смешения. Порошкообразные компоненты, различающиеся по плотности более чем в 6 раз, при смешении склонны к расслаиванию. Легкие пористые наполнители могут всплывать в полимерном связующем при смешении, а тяжелые оседать, затрудняя получение качественной композиции.

Максимальная объемная доля наполнителя в НПМ ($\phi_{\max}$)

Параметр $\phi_{\max}$ определяет максимально возможное содержание дисперсного наполнителя в НПМ. При содержании наполнителя более $\phi_{\max}$ в НПМ формируется дефектная газосодержащая, пористая структура (трехфазная система).

Значение $\phi_{\text{макс}}$ можно рассчитать для частиц правильной формы или определить экспериментально для любых частиц размером более 40 мкм: $\phi_{\text{макс}} = \rho_{\text{нас}} / \rho_{\text{нст}}$. Для частиц меньшего размера, которые способны агрегировать, $\phi_{\text{макс}}$ определяют по данным пористости НПМ по методу трех концентраций. Для создания монолитного непористого НПМ минимальное содержание полимерного связующего ($\phi_{\text{св.мин}}$) рассчитать, зная значение насыпной ($\rho_{\text{нас}}$) и истинной ($\rho_{\text{нст}}$) плотности наполнителя:

$$\phi_{\text{св.мин}} = 1 - (\rho_{\text{нас}} / \rho_{\text{нст}}) = 1 - \phi_{\text{т}}$$

Применяя теорию решеток к построению дисперсно-наполненных систем, можно определить значение $\phi_{\text{макс}}$ (об. доля) для разных упаковок шарообразных непористых частиц одного диаметра: бесконечный кластер в двухмерном пространстве (наполненные тонкие пленки, отношение толщины пленки к диаметру частицы — не менее 6) — 0,17, в трехмерном пространстве (объеме) — 0,255; при тетраэдрической упаковке частиц с числом касаний, равным 5 — 0,43; при кубической хаотической — 0,52, кубической плотной — 0,637, кубической объемноцентрированной — 0,68; при гексагональной упаковке — 0,74.

Для большинства дисперсных наполнителей для пластмасс с размером частиц более 40 мкм значение $\phi_{\text{макс}}$ находится в пределах от 0,44 до 0,64. Для частиц размером менее 10 мкм, способных образовывать прочные агрегаты, значение $\phi_{\text{макс}}$ существенно зависит от качества диспергирования в процессе смешения. Так, для порошка аросила А-300 с размером исходных частиц 20 нм $\phi_{\text{макс}}$, рассчитанное по насыпной плотности, равно 0,1 об. д., однако в процессе смешения полиэтилена и аросила на вальцах в результате разрушения агрегатов при сдвиговых деформациях и диспергирования значение $\phi_{\text{макс}}$ в НПМ возрастает до 0,44 об. д. Таким образом, качество смешения существенно влияет на максимальную долю наполнителя, которую можно ввести в полимер.

В целях увеличения содержания наполнителя и $\phi_{\text{макс}}$, а следовательно, снижения дорогостоящего полимерного связующего в НПМ используют наполнители специального гранулометрического состава (плотный состав), подобранного по прерывистой и непрерывной гранулометрии. С помощью плотных составов удается существенно повысить максимальную долю наполнителя в НПМ: для двухфракционного состава наполнителя до 0,868, для трехфракционного — 0,907 и четырехфракционного — 0,95 об. д.

Содержание наполнителя в дисперсно-наполненных пластических массах может меняться от минимального ($\phi_{\text{мин}}$), необходимого для изменения заданной характеристики, на величину, превышающую ошибку эксперимента (от тысячных долей), до максимально возможного равного 0,95 об. д.

Температурные и теплофизические (теплоемкость, тепло- и температуропроводность) параметры наполнителя

Данные характеристики наполнителя необходимы для определения температурно-временных режимов смешения компонентов. Температуры стеклования и плавления (кристаллизации) наполнителей дают информацию об изменении их физического состояния, а температуры деструкции и сублимации являются верхним пределом их использования. Все это позволяет направленно выбирать технологию и аппаратное оформление процесса смешения.

Коэффициент внутреннего трения ($k_{тр}$)

Коэффициент внутреннего трения порошка наполнителя зависит от формы, размера, упаковки, степени агрегации частиц, а также влажности порошков. Он равен тангенсу угла естественного откоса (ϕ), который определяется по значению острого угла между образующей поверхностью свободно насыпанного порошка и горизонтальной плоскостью. Чем больше частица отличается от шарообразной формы, тем больше $k_{тр}$, меньше $\phi_{\max}$ и меньшей сыпучестью обладает порошкообразный наполнитель и его трудней дозировать и смешивать.

Сыпучесть порошков характеризуют массой порошка, истекающего из отверстия стандартной воронки определенного диаметра. Волокнистые наполнители длиной более 3–5 мм практически не обладают сыпучестью и дозируются специальными устройствами, например дозаторами червячного типа.

Химический состав

Химический состав, природу и энергетическое состояние поверхности наполнителя определить достаточно сложно. Для оценки влияния природы поверхности наполнителя при смешении его со связующим чаще всего используют показатель рН водной вытяжки из наполнителя и краевого угол смачивания. Установлено, что рН наполнителя влияет на кинетику и степень отверждения, смачивание, избирательную адсорбцию, агрегирование частиц, а также на комплекс технологических и эксплуатационных характеристик НПМ.

Химический состав, природу и энергетическое состояние поверхности наполнителей можно изменить, используя обработку поверхности ПАВ, аппретами и другими модификаторами. Смачивание твердого наполнителя связующим является одним из основных показателей для качественного смешения, диспергирования и технологии получения НПМ.

Обработка поверхности наполнителей является важной стадией их подготовки. Модифицирующие вещества специально выбирают исходя из поставленных целей. ПАВ применяют для разрушения агрегатов частиц, улучшения их смачивания, распределения в полимерной матрице; аппреты — для создания прочного, устойчивого к гидролизу переходного слоя между поверхностью наполнителя и полимером, снижения напряжений на границе раздела фаз, катализаторы — для проведения химических реакций, другие модификаторы преследуют разные цели. Модификаторы вводят как непосредственно на поверхность наполнителя при их смешении или осаждают из раствора, так и в состав полимерного связующего, из которого они затем избирательно сорбируются на поверхности. Количество модификаторов, аппретов и ПАВ (M_m , г) рассчитывается, как правило, из условия покрытия 0,5 всей геометрической поверхности наполнителя по формуле

$$M_m = (M_n \cdot S_{уд} \cdot 0,5 \cdot MM_{\text{мол}}) / (S_{\text{мол}} \cdot N_a),$$

где M_n — масса навески наполнителя, г; $S_{уд}$ — удельная поверхность наполнителя, $\text{м}^2/\text{г}$; $MM_{\text{мол}}$ — молекулярная масса модификатора, г/моль; $S_{\text{мол}}$ — посадочная площадь молекулы модификатора, м^2 ; N_a — число Авогадро, моль^{-1} , равное $6,02 \cdot 10^{23}$.

Модифицированный наполнитель практически не слеживается при хранении, обладает хорошей сыпучестью и хорошо смачивается, диспергируется в массе полимера при смешении, однако его стоимость возрастает.

Сушка наполнителей

Наполнители или полимерные порошки и грануляты, особенно гигроскопичные, обладающие высокой удельной поверхностью, сорбируют на своей поверхности или в объеме влагу из воздуха или благодаря химическому составу могут присоединять воду. Содержание влаги и летучих в наполнителях или полимерных порошках и гранулятах (X , %) определяют путем их сушки до постоянной массы при заданных условиях и рассчитывают по формуле

$$X = (m_i - m_2)100/(m_i - m),$$

где m , m_1 , m_2 — масса бьюкса, бьюкса с навеской до и после сушки, г.

Присутствие влаги приводит к слипанию частиц, ухудшению сыпучести, дозирования, смешения исходных компонентов и образованию пузырей, дефектов в материале и готовом изделии. Допустимая влажность полимерных порошков и гранулятов после сушки для получения НПМ и изделия не должна превышать 0,01–0,2% в зависимости от природы полимера.

Сушку порошкообразных наполнителей, полимерных порошков и гранулятов осуществляют нагретым воздухом в камерных сушилках полочного типа или в бункерах различной конструкции.

В камере сушилки расположены 8–12 полок для размещения материала, высота слоя которого не должна превышать 50–70 мм. Сушку осуществляют воздухом, нагретым газами или электронагревателями. Температура сушки, как правило, не превышает 80–120 °С, а время определяют экспериментально. Продолжительность сушки материалов в камерных сушилках достигает 6–24 ч.

Наиболее эффективная сушка порошкообразных материалов происходит в сушилках в режиме псевдоожиженного («кипящего») слоя, который создается путем подачи снизу нагретого воздуха с заданной скоростью.

Высушенный наполнитель или гранулят в процессе хранения на открытом воздухе (или в бункере литьевой машины, экструдера) может сорбировать влагу из воздуха, что следует учитывать при организации технологии получения НПМ и изделий. Для гигроскопичных материалов (например, для порошков и гранулятов полиамидов) используют бункер-сушилку, который обеспечивает подогрев (до 60 °С) или сушку материала непосредственно в технологическом процессе.

7.1.2. Подготовка полимерных связующих

Подготовка полимерных связующих в основном сводится к получению форполимеров, порошков, гранул, их сушке, рассеву, введению различных добавок (стабилизаторов, пластификаторов) и модификаторов, вакуумированию, нагреванию, а также определению комплекса технологических свойств, необходимых для организации процесса смешения.

Для всех полимеров необходимо иметь данные по температурам переходов (температура стеклования, плавления, кристаллизации, текучести и деструкции), которые позволяют целенаправленно выбрать технологию и аппаратное оформление процесса смешения.

Если полимеры в процессе смешения не переходят в пластическое и вязкотекучее состояние, они рассматриваются как жесткие твердые наполнители, и их подготовка осуществляется так же, как и обычных наполнителей (см. выше).

Описание технологического процесса смешения с участием жидкостей и полимеров в вязкотекучем состоянии базируется на их объемном деформировании и диффузии. При этом используются реологические и диффузионные уравнения, характеризующие их поведение при воздействии силовых и температурных полей.

Основной технологической характеристикой полимеров является вязкость — коэффициент пропорциональности между напряжением и скоростью сдвига при объемном деформировании системы, а также показатели текучести расплава (ПТР, г/10 мин).

Вязкость полимерных систем от мономеров, разбавленных растворов до полимеров при температуре, близкой к стеклованию, различается в 10^{15} раз. Скорость и напряжение сдвига также могут изменять вязкость расплава полимера в $\sim 10^4$ раз.

Вязкость полимера зависит от молекулярной массы, скорости сдвига и температуры. Ньютоновскую вязкость в зависимости от молекулярной массы (MM) полимера рассчитывают по уравнению: $\eta_{\text{н}} = K \cdot MM^\alpha$ (где K и α — константы).

Жидкие мономеры, олигомеры, низкомолекулярные полимеры и растворы полимеров являются ньютоновскими жидкостями, поведение которых описывается уравнением: $\tau = \eta \dot{\gamma}$ (где τ — напряжение сдвига, $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, η — вязкость).

Большинство расплавов полимеров являются неньютоновскими, псевдопластичными жидкостями, у которых эффективная вязкость снижается при увеличении скорости сдвига. Для описания поведения полимерных расплавов при смешении в рабочих органах машин при разных температурах (T) чаще всего используется степенное уравнение:

$$\tau = k \dot{\gamma}^n,$$

где k — коэффициент уонсистеренции (аналог вязкости); n — показатель течения).

Так как смешение можно осуществлять на различных перерабатывающих машинах и в широком интервале напряжений и скоростей сдвига, целесообразно для расплавов полимеров иметь кривые течения — зависимости, построенные в координатах $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$ при разных температурах.

При введении в полимеры твердых частиц наполнителя вязкость дисперсно-наполненной системы ($\eta_{\text{км}}$) возрастает, и ее поведение можно описать уравнением Муни, которое учитывает содержание, форму и упаковку частиц в расплаве:

$$\eta_{\text{км}} / \eta_{\text{н}} = \exp [k_c \phi / (1 - \phi / \phi_{\text{макс}})],$$

где $\eta_{\text{н}}$ — вязкость полимера.

При смешении следует учитывать, что вязкость исходного полимера будет возрастать в процессе смешения с твердым наполнителем.

7.2. Смешение — основной процесс получения дисперсно-наполненных пластических масс

Смешение — это сложные физико-механический и физико-химический процессы, связанные с воздействием силовых полей, перемещением исходных компонентов смеси в объеме смесительного аппарата по сложным траекториям, с образованием системы, характеризующейся статистически случайным распределением компонентов.

При получении пластических масс в полимеры вводят наполнители, стабилизаторы, пластификаторы, смазки, красители, пигменты и другие модификаторы и добавки. В состав смеси могут входить два и более исходных компонентов. Для многокомпонентных смесей процесс смешения можно рассматривать как смешение каждого последующего компонента с ранее полученной смесью.

Процесс смешения может быть *периодическим* или *непрерывным*.

Периодический процесс смешения заключается в загрузке всех компонентов одновременно или в определенной последовательности в смеситель и их перемешивании в течение заданного времени до получения требуемого качества материала, после чего он выгружается из смесителя. Этот процесс наиболее широко распространен в промышленности переработки пластмасс. По такому принципу работают смесители разных типов: барабанные, вихревые, роторные, валковые, смесители закрытого типа Бенбери, а также различные типы мешалок. Такие смесители удобны в работе, позволяют легко менять последовательность введения компонентов и регулировать температуру.

Непрерывный процесс смешения наиболее прогрессивный и заключается в осуществлении смешения исходных компонентов в объеме аппарата под воздействием рабочих органов, получении готового материала заданного качества смешения и непрерывной его выгрузке или получения непрерывного изделия.

Для непрерывного смешения чаще всего используют экструдеры различных типов: одно- и двухшнековые, осциллирующие и дисковые, модификаторы с различными типами смесительных насадок и др.

Значительный прогресс в технологии достигается при совмещении непрерывного процесса смешения с получением готового длинномерного изделия, например методом экструзии. Непрерывное смешение обеспечивает высокую производительность, хорошее качество смешения и увеличивает производительность труда.

Различают два основных механизма смешения: *простое* и *диспергирующее*.

Под *простым смешением* понимают процесс, в результате которого происходит статистически случайное распределение частиц исходных компонентов в объеме смеси без изменения их начальных размеров.

Диспергирующее смешение — это процесс смешения, который сопровождается изменением (уменьшением) начальных размеров частиц компонентов, связанный с их дроблением, разрушением агрегатов, деформированием и распадом дисперсной фазы и т. д.

Основная задача диспергирующего смешения разрушить агрегаты твердых частиц и распределить их в объеме жидкого полимера.

Элементарным актом разрушения агрегата является преодоление сил сцепления между твердыми частицами в результате воздействия неоднородного поля механи-

ческих напряжений при деформировании среды. Расчеты показывают, что необратимый распад агрегатов и их диспергирование в жидкой дисперсионной фазе наступает при соотношении

$$6\pi R\tau / F \geq 4,$$

где R — радиус частицы; τ — напряжение сдвига; F — сила сцепления частиц в агрегате.

Отсюда следует, что чем выше вязкость среды, тем эффективнее диспергирование. Снижение температуры, увеличение частоты вращения рабочих органов смесителя, уменьшение зазора, где идет течение дисперсной системы, способствуют диспергированию.

Уменьшение сил сцепления частиц (F) в агрегате также ведет к его разрушению и улучшению диспергирования. Введение ПАВ, низкомолекулярных жидкостей и других веществ, адсорбирующихся на поверхности и ослабляющих взаимодействие частиц, улучшает диспергирование.

При смешении высоковязких термодинамически несовместимых смесей полимеров может проявиться иной механизм диспергирования полимера в полимере, связанный с распадом жидкого цилиндра (вытянутые капли дисперсной фазы полимера), находящегося в расплаве полимерной матрицы. Неоднородное поле напряжений, наличие зон растяжения приводят к деформированию исходных капель расплава диспергируемого полимера в эллипсоиды и образованию при больших деформациях длинных цилиндров или нитей. В таких жидких длинных цилиндрах устойчивость определяется соотношением вязкостных сил и межфазного натяжения на границе раздела фаз. При нарушении равновесия между этими силами вдоль цилиндра возникает упругая волна, которая разрушает длинный цилиндр на несколько капель. Соотношение длины волны (λ) и размеров цилиндра определяют его устойчивость. При $\lambda > 2\pi R$ происходит разрушение цилиндра и диспергирование полимера, а при $\lambda < 2\pi R$ волновые колебания затухают и цилиндр сохраняется.

Вытянутые капли расплава полимера, как и при обычном смешении, могут разрушаться при перемене направления сдвига в процессе смешения.

7.2.1. Смешение и структурные параметры дисперсно-наполненных систем

Для организации процесса смешения необходимо иметь данные о структуре и параметрах получаемых дисперсно-наполненных систем, которые определяют их технологические и эксплуатационные свойства.

На рис. 7.1 представлена схема дисперсно-наполненной полимерной системы с кубической упаковкой частиц при $\varphi < \varphi_{\max}$ (а) и $\varphi = \varphi_{\max}$ (б).

Полимерная матрица и ее объемное содержание обеспечивает объемное деформирование наполненной системы и процессы смешения. В НПМ с учетом физико-химического взаимодействия на границе раздела фаз общую объемную долю полимерной матрицы (φ_n), можно представить в виде суммы трех элементов:

$$\varphi_n = \Theta + B + M,$$

где Θ — доля свободной полимерной части связующего, идущая на раздвижку частиц; B — доля недоступной полимерной части связующего, заключенная между

частицами при $\varphi = \varphi_{\max}$; M — доля полимерной части связующего, находящаяся в граничном слое толщиной δ .

Полимер, находящийся в граничном слое (M) имеет высокую вязкость и практически не принимает участие в процессе деформирования. Полимерная часть B , содержание которой достигает при $\varphi = \varphi_{\max}$ и кубической упаковке значения 0,36 об. д., не обеспечивает течения и объемного деформирования системы. Таким образом, за текучесть, объемное деформирование, перерабатываемость и смешение дисперсно-наполненной системы отвечает свободная полимерная часть (Θ). Чем больше Θ , тем лучше течет и перерабатывается наполненная система. При значении $\Theta > 0,25-0,34$ об. д. в материале формируется непрерывная в трех направлениях полимерная прослойка, разделяющая твердые частицы, что способствует хорошему смешению, течению и перерабатываемости наполненных систем.

Обобщенные параметры структуры ПКМ можно рассчитать по следующим формулам:

$$\Theta = (\varphi_{\max} - f^3\varphi) / \varphi_{\max};$$

$$B = ((1 - \varphi_{\max}) / \varphi_{\max}) f^3\varphi;$$

$$M = (f^3\varphi - 1)\varphi,$$

где f^3 — коэффициент, учитывающий соотношение толщины граничного слоя (δ) и диаметра частиц наполнителя (d).

Коэффициент f^3 рассчитывается по следующим формулам:

$$f^3 = (1 + 2\delta/d_{\text{ср}} \text{ или } f^3 = [1 + 2\delta/(6/S_{\text{уд}}\rho_{\text{нст}})]).$$

Все дисперсно-наполненные НПМ по структурному принципу можно разделить на 4 основные группы:

I группа — $\Theta > 0,7-0,74$, $\varphi < \varphi_{\max}$ — низконаполненные (НН);

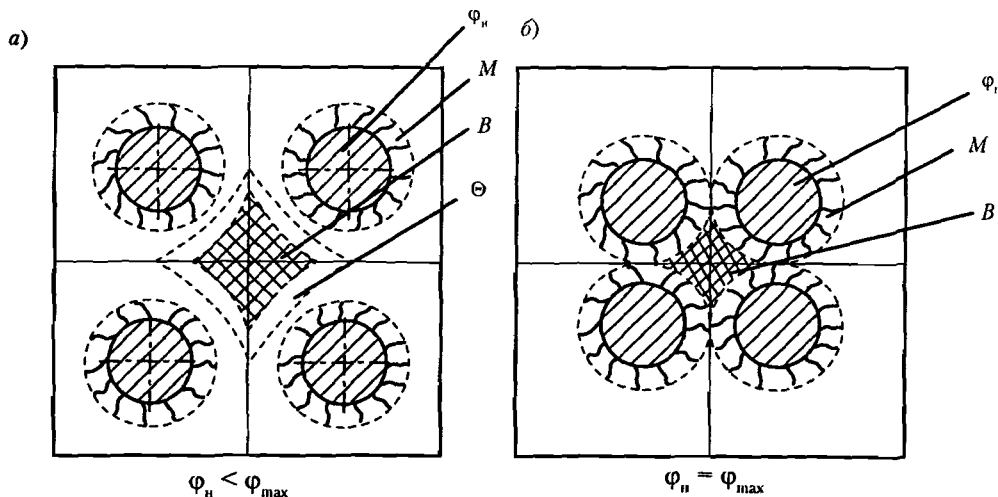


Рис. 7.1. Структура дисперсно-наполненных полимеров

II группа — $0,2 < \Theta < 0,7$, $\varphi < \varphi_{\max}$ — средненаполненные (СН);

III группа — $0 < \Theta < 0,2$, $\varphi \leq \varphi_{\max}$ — высоконаполненные (ВН);

IV группа — $\Theta < 0$, $\varphi > \varphi_{\max}$ — сверхвысоконаполненные (СВН).

Для каждой группы ПКМ характерны свои технологические и эксплуатационные свойства, которые определяются значениями обобщенных параметров. НПМ, относящиеся к разным группам материалов, различаются по вязкости и текучести, что предопределяет выбор метода, аппаратного оформления процесса смешения и переработки.

7.2.2. Критерии эффективности и оценка качества смешения

Многообразие исходных компонентов, их агрегатного состояния, конструкций аппаратов для смешения, назначение смеси при получении пластических масс позволяет сделать принципиальный вывод об относительности понятия качества смешения.

В большинстве случаев процесс смешения предполагает получение из исходной неоднородной смеси однородной, характеризующейся статистически случайным распределением компонентов в объеме.

На рис. 7.2 показана картина перехода от абсолютно несмешанной исходной системы (а) к статистически случайному распределению частиц диспергируемого компонента (черные точки) в объеме (б, в, г) дисперсионной среды (белое поле).

При идеальном статистическом смешении распределение $P(x)$ доли диспергируемого компонента (x) вещества в отбираемых пробах подчиняется биномиальному закону:

$$P(x) = \frac{N!}{b!(N-b)!} q^b (1-q)^{N-b},$$

где N — суммарное число частиц двух фаз в пробе; b — число частиц диспергируемой фазы в пробе; q — относительное содержание диспергируемой фазы.

Биномиальное распределение характеризуется определенным разбросом (среднеквадратичное отклонение содержания диспергируемого компонента в пробах) или генеральной дисперсией (σ^2).

Генеральная (теоретическая) дисперсия распределения определяется по формуле

$$\sigma^2 = q(1-q)/N.$$

Для реальных смесей за критерий качества смешения принимают значение дисперсии (s^2), которое рассчитывают по концентрации диспергируемого компонента (c_i) в отбираемых по ходу смешения пробах (не менее 10–25 проб):

$$s^2 = \frac{1}{M-1} \sum_{i=1}^M c_i^2 - \frac{1}{M(M-1)} \left\{ \sum_{i=1}^M c_i \right\}^2,$$

где M — число проб.

Размер пробы должен быть большим по сравнению с размером частиц, но не большим по отношению к объему смеси. Рекомендуют минимальный размер пробы определять как:

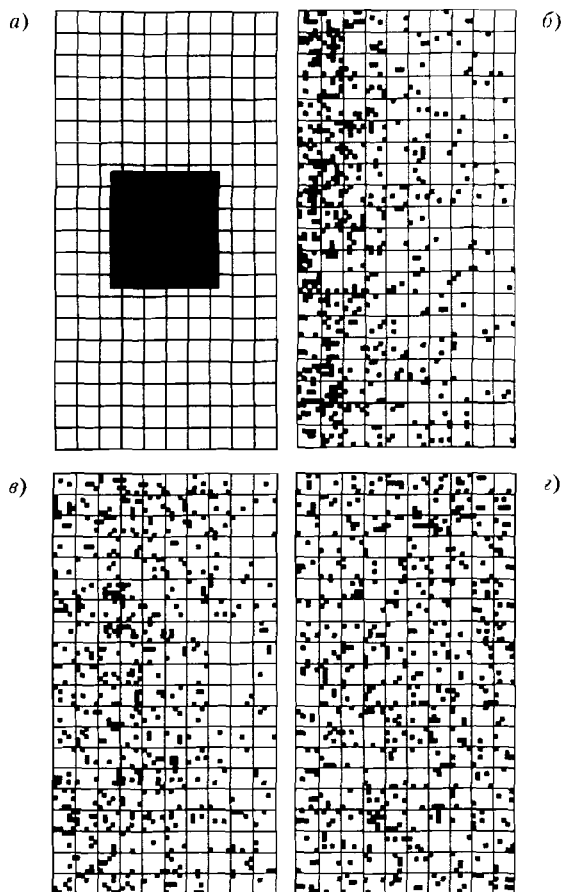


Рис. 7.2. Упорядоченное (а, б, в) и случайное (г) распределение частиц в смеси: черная клетка — размер диспергируемого вещества; белая клетка — размер пробы

$$N_{\text{мин}} = 9/q(1 - q).$$

Определение качества смешения сводится к сравнению s^2 и σ^2 с использованием критериев Фишера, Стьюдента, Пирсона.

На практике идеального смешения практически не достигается, поэтому широко используются оценка качества по индексам смешения (I_1 или I_2):

$$I_1 = \sigma^2/s^2 \quad \text{или} \quad I_2 = (\sigma_0^2 - s^2)/(\sigma_0^2 - \sigma^2),$$

где $\sigma_0^2 = q(1 - q)$.

Качество смешения улучшается при возрастании индекса смешения от 0 до 1.

Наибольшее распространение для оценки качества смешения получил коэффициент неоднородности (вариации) смеси — K_c , который определяется экспериментально и рассчитывается как:

$$K_c = \frac{100}{C_0} \sqrt{\frac{\sum (C_i - C_0) M_i}{M - 1}},$$

где C_0 — концентрация частиц компонента при идеальном (предельном) распределении в смеси (K_c в этом случае $\rightarrow 0$).

Значение выбранного критерия качества меняется в процессе смешения и достигает своего предела, что характеризует получение предельного уровня качества данной смеси на данном оборудовании при заданных технологических параметрах смешения.

Хорошее качество смешения, достигается при определенном минимальном значении деформации сдвига ($\gamma_{\text{мин}}$) при ламинарном смешении систем жидкость–твердый компонент, жидкость–жидкость, которое равно для промышленного смесительного оборудования 800–3000. Так при смешении в смесителе Бенбери $\gamma_{\text{мин}} = 800\text{--}1300$, в экструдерах — 1000–2100, на вальцах и каландрах — 2100–2600.

Смешение высоковязких жидкостей (расплавы полимеров) происходит в результате деформирования компонентов при воздействии сдвиговых деформаций в рабочих органах машин, которое сопровождается их перемещением в объеме, вытягиванием диспергируемого компонента в полосы уменьшающейся толщины, увеличением поверхности раздела фаз и статистически случайным распределением исходных компонентов в смеси.

Одним из удобных методов оценки качества смешения таких смесей является определение средней ширины полос.

Реальное смешение расплавов полимеров с плотностью $\sim 10^3$ кг/м³ и вязкостью $\sim 10^2\text{--}10^6$ Па·с происходит в ламинарном режиме течения при критерии Рейнольдса менее 2320.

Воздействие сдвига при перемешивании заключается в вытягивании диспергируемого компонента (жидкого или твердого) в полосы с уменьшающейся толщиной, определяемой как среднее расстояние между слоями одного и того же компонента в системе. Вытягивание и утонение полосы диспергируемого компонента удобнее рассматривать в зазоре между параллельными пластинами (рис. 7.3).

В этом случае деформация сдвига равна $\gamma = L/H$ или $\gamma = \text{ctg } \phi$. С деформацией сдвига средняя ширина полос (r) связана соотношением

$$r = (r_0/\gamma q)(\eta_1/\eta_2),$$

где r_0 — начальная ширина полос; q — объемное содержание диспергируемой фазы; η_1 и η_2 — вязкость дисперсионной и дисперсной среды.

С уменьшением толщины полосы улучшается качество смешения. Средняя толщина полос с увеличением времени смешения уменьшается и установлена ее связь с объемом смеси (V) и поверхностью раздела фаз (S):

$$r = 2V/S.$$

Задавая критерий смешения (I), можно рассчитать минимальное значение деформации сдвига ($\gamma_{\text{мин}}$) для его достижения в смеси с учетом вязкости исходных компонентов:

$$\gamma_{\text{мин}} = \frac{2,1\eta_2}{q\eta_1} \sqrt{I/q(1-q)}.$$

Из приведенной зависимости следует, что при введении малых количеств дисперсной фазы от доли до нескольких процентов, оптимальное значение деформации

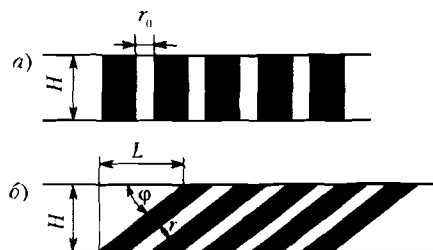


Рис. 7.3. Влияние деформации сдвига на ширину полос: а — исходное состояние; б — после деформирования

сдвига существенно возрастает. Достижение хорошего качества смешения требует большого времени, что экономически невыгодно.

Для равномерного распределения малых количеств компонента в смеси (например, пигмента) используют стадию предварительного получения концентрата, в котором содержится до 30 %об. дисперсной фазы с последующим его введением в основной компонент.

Деформация сдвига влияет на статистические критерии качества смешения и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов.

Время смешения, достижения минимального значения деформации сдвига определяется конструкцией смесителя, параметрами смешения, свойствами исходных компонентов и их взаимодействием на границе раздела фаз.

Технологический процесс смешения

Технология и аппаратурное оформление процесса смешения зависят от физического состояния, параметров, структуры, технологических свойств исходных компонентов и параметров структуры НПМ.

В технологии получения наполненных пластических масс исходные компоненты могут находиться в трех различных состояниях: твердом сыпучем, жидком и вязкопластическом, что определяет выбор смесительного оборудования и механизмы процесса смешения.

Процесс смешения можно осуществлять в системах: твердое сыпучее–твердое сыпучее; твердое сыпучее–жидкость и жидкость–жидкость.

В зависимости от физического состояния исходных компонентов различают смешение сыпучих сред (дисперсионная среда — газообразная) и смешение, в котором участвуют жидкости, образующие непрерывную в объеме фазу (матрицу).

Выбор вида смесителя определяется вязкостью жидкой дисперсионной среды и дисперсно-наполненной композиции (см. далее схему 7.1).

7.2.3. Смешение сыпучих материалов и аппаратурное оформление процесса

Смешением сыпучих материалов в технологии дисперсно-наполненных ПКМ получают пресс-порошки, формовочные массы, высоконаполненные сухие смеси для переработки методом спекания на основе высоковязких термопластов (фторопласт,

сверхвысокомолекулярный полиэтилен и др.) и реактопластов, а также жесткие композиции на основе поливинилхлорида и др.

Смешение сыпучих материалов начинается с перемещения групп частиц по объему смеси и их перераспределения путем внедрения, вмятия, скольжения слоев (конвективное смешение), затем наблюдается постепенный переход компонентов через образующуюся поверхность их раздела во времени (так называемое диффузионное смешение) с образованием смеси со статистическим распределением компонентов по объему. Под действием гравитационных и инерционных сил при длительном смешении может происходить разделение компонентов (процесс сегрегации).

Оптимальное качество смеси и время перемешивания определяется по достижению наименьшего значения коэффициента неоднородности, после этого процесс дальнейшего смешения теряет логический смысл.

Дисперсные и коротковолокнистые (длиной до 5 мм) наполнители смешивают с порошками или гранулами полимеров в смесителях с вращающимся корпусом (барабанные смесители), роторных смесителях, червячно-лопастного типа, планетарных смесителях. Для получения полимерных композиционных дисперсно-наполненных материалов – волокнитов используют длинные волокна (до 100 мм) и смесители ленточного типа (бегуны).

Барабанные смесители с вращающимся корпусом относятся к тихоходным машинам, периодического действия. Линейная скорость вращения барабана составляет 0,15–1 м/с. При больших скоростях перемещение частиц в смесителе прекращается в результате уравнивания сил тяжести центробежными силами. Частота вращения барабана зависит от типа смесителя, объема загрузки и свойств порошков. Предлагается эмпирическая формула для расчета оптимальной частоты вращения (ω) барабана: $\omega = (1500-2000) (d/R)^{0.5}$, где d – среднеарифметический диаметр частиц смешиваемых порошков, R – максимальный радиус вращения корпуса барабана. Следует отметить, что при смешении порошков в тихоходных барабанных смесителях практически не происходит разогрева смеси за счет трения частиц и их разрушения. Непрочные агрегаты частиц в процессе смешения разрушаются. Наибольшее распространение получил барабанный смеситель под названием «пьяная бочка».

Характер движения частиц при смешении зависит от степени заполнения барабана материалом. Степень заполнения барабанного смесителя составляет 20–70%. При 10%-ном заполнении наблюдается скольжение порошкообразного материала сплошным слоем по поверхности барабана и перемешивания практически не происходит. Наилучшее качество смеси при оптимальном времени смешения достигается при заполнении 30% объема смесителя порошком смеси.

Конструкции барабанных смесителей без перемешивающих устройств приведены на рис. 7.4.

Для интенсификации и улучшения процесса смешения внутри барабана могут монтироваться различные устройства: горизонтальные полочки, ребра и т. д., а также червячного и лопастного типа.

Наполнение фторопласта

Вследствие высокой вязкости фторопластов (марки Ф-4 и Ф-40) их смешение практически невозможно в жидком состоянии на промышленном оборудовании.

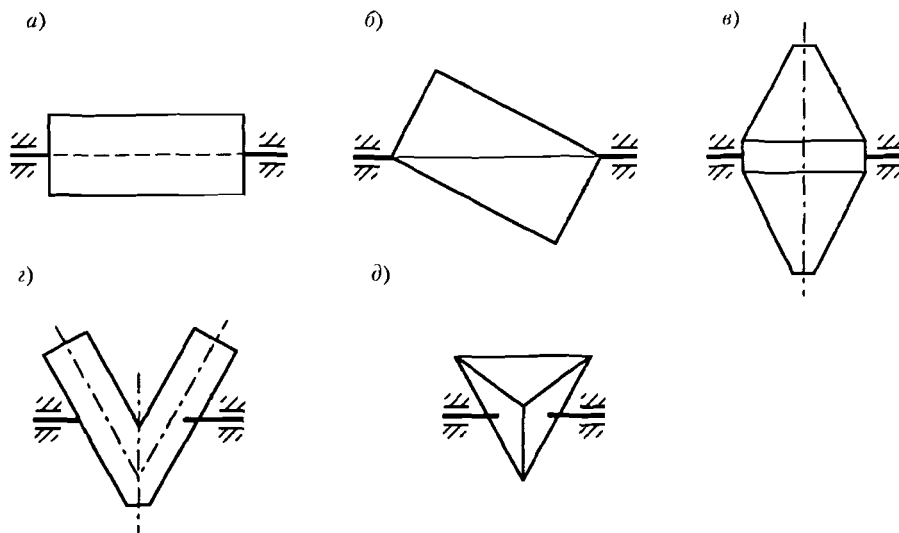


Рис. 7.4. Барабанные смесители: а — горизонтальный цилиндрический; б — цилиндрический с наклонной осью вращения («пьяная бочка»); в — биконический вертикальный; г — V-образный; д — тетраэдрический

Значительные трудности при получении дисперсно-наполненных смесей возникают при использовании полимерных порошков высоковязких полимеров, способных деформироваться в процессе смешения в нормальных условиях. К ним можно отнести порошки высоковязкого тетрафторэтилена (фторопласта-4), обладающие хладотекучестью и способные к волоконообразованию при небольших напряжениях сдвига и комнатных температурах. Порошки фторопласта Ф-4 представляют собой высокодисперсные частицы диаметром 0,2 мкм с плотностью 2200 кг/м³, образующие пористые агрегаты размером до 3 мм и внутренней пористостью до 40%. Порошки имеют насыпную массу 400–450 кг/м³ с общей пористостью до 80%.

Смешение порошков фторопласта Ф-4 с твердыми наполнителями можно осуществить без их деформирования только в тихоходных смесителях барабанного типа при установке барабана на вращающиеся с малой скоростью валки (не более 0,15–0,2 м/с). Желательно, чтобы размер частиц наполнителя не превышал 50 мкм, а плотность — 5000 кг/м³, так как крупные и тяжелые частицы наполнителя могут привести к деформированию пористых агрегатов частиц фторопласта. Загрузка смесителя по объему обычно составляет 30–40%. При смешении наполнитель располагается на поверхности агрегатов, занимает объем между агрегатами и практически не проникает во внутрь агрегата. Содержание наполнителя в наполненных композициях может достигать 30–60 %об. в зависимости от назначения материала. Время смешения и качество смеси зависит от свойств порошков дисперсных наполнителей. Полученная смесь обычно перерабатывается прессованием с последующим спеканием материала в сформованном изделии.

Если для переработки используется порошкообразный фторпласт 40 или предварительно спеченный при температуре 380–390 ° порошок фторопласта Ф-4 С, то

в этом случае последний обладает сыпучестью и прочностью, а наполненные композиции получают обычным смешением в барабанных смесителях с перемешивающими устройствами.

Барабанные смесители с перемешивающими устройствами

Для улучшения перемешивания и уменьшения времени смешения сыпучих смесей или смесей, содержащих дополнительно небольшое количество смачивающих жидкостей, барабанные смесители снабжают различными устройствами, способствующими турбулизации потоков сыпучих компонентов. Наиболее часто для этих целей используют пропеллерные и лопастные мешалки, а также турбинные с прямыми ровными лопастями.

Скоростные барабанные смесители с пропеллерными и лопастными перемешивающими устройствами используются для получения в псевдооживленном состоянии порошкообразных сыпучих смесей, состоящих из твердых частиц. На рис. 7.5 приведена схема такого смесителя.

При быстром вращении ротора (скорость — 5–8 м/с) сыпучий материал переходит в псевдооживленное состояние, что способствует быстрому перемешиванию порошков. Время смешения обычно не превышает 1–3 мин. Переход материала в псевдооживленное состояние зависит от скорости вращения и высоты слоя порошка над лопастями рабочего органа. Чем больше высота слоя, тем больше должна быть скорость вращения для его псевдооживления. Для любого порошкового материала имеется значение предельной высоты слоя, при которой смесь не переходит в псевдооживленное состояние и качество смешения резко ухудшается. Так, для легких порошков с малой насыпной массой высота слоя не должна превышать $10b$, а для более плотных порошков $6b$ (где b — ширина лопасти).

По такому принципу работают смесители периодического действия фирм «Хеншель», «Ангер», «Вернер Пфляйдерер» и аппараты отечественного производства.

Пропеллерные и турбинные мешалки используются также для получения сыпучих смесей, содержащих небольшие количества жидких компонентов. В этом случае жидкие компоненты могут полностью впитываться пористыми частицами или диф-

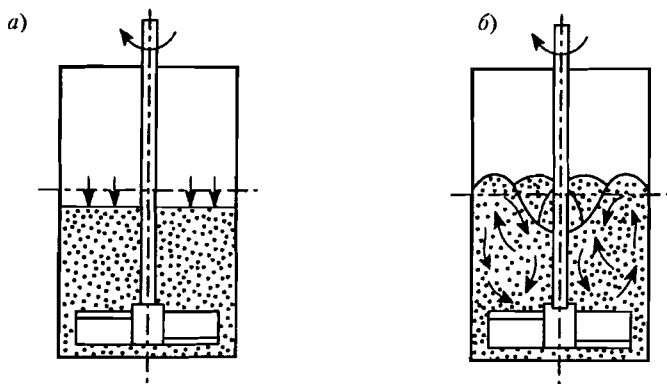


Рис. 7.5. Влияние скорости вращения лопасти на псевдооживление сыпучей композиции: а — скорость менее 5–8 м/с; б — псевдооживленное состояние смеси

фундировать в них, а также в капельножидком состоянии находиться на поверхности жестких частиц, однако сыпучесть системы сохраняется.

Получение жестких композиций на основе поливинилхлорида

При производстве оконного профиля, сайдинга, профилей, труб, листового винипласта (рис. 7.6), пленок из жестких композиций на основе наполненного поливинилхлорида (ПВХ) экструзией или фитингов литьем под давлением на первой стадии процесса получают порошкообразную смесь исходных компонентов, которая затем поступает в бункер экструзионной (литьевой) машины для производства изделий.

Смешение исходных порошкообразных компонентов (порошкообразный ПВХ марки С-70, стабилизаторы, наполнитель, смазки) и небольших количеств жидких (не более 5–10 % масс.) или твердых пластификаторов (фталаты, фосфаты и т. д.) вначале происходит в «горячем» скоростном смесителе (9), в который компоненты подаются в заданной последовательности. Жидкий пластификатор (модификатор) и жидкие компоненты с температурой плавления ниже температуры смешения заполняют внутренние поры частиц ПВХ (впитываются частицами ПВХ) и смесь остается порошкообразной и обладает сыпучестью. Скорость вращения мешалки составляет 600–1000 об/мин. Порошкообразная смесь в смесителе за счет сил трения разогревается. При достижении температуры 120 °С срабатывает автоматика и скорость вращения мешалки снижается до 40–60 оборотов. Перегрев композиции выше температуры стеклования может привести к слипанию частиц ПВХ и образованию кома, что приводит к нарушению технологического процесса.

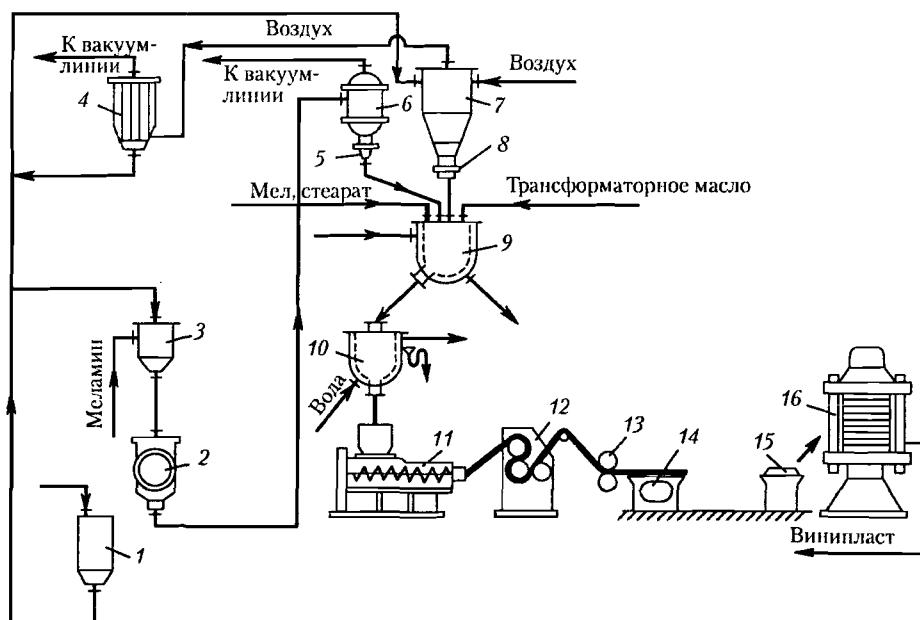


Рис. 7.6. Схема получения листового винипласта на основе жестких композиций ПВХ

При повышенных температурах и интенсивном перемешивании происходит диффузионное распределение пластификаторов, смазок, стабилизаторов, модификаторов в частицах ПВХ и достигается хорошее качество смешения композиции с наполнителем (например, мелом) с образованием однородной смеси. Время смешения в скоростном смесителе не превышает 10–15 мин, а объем готовой композиции за один цикл достигает 250–300 л.

После достижения заданной температуры смешения (не более 120 °С) горячая порошкообразная смесь перегружается в холодный смеситель (10), снабженный водяной рубашкой, в котором при перемешивании со скоростью 40–60 об/мин смесь охлаждается до температуры 40–60 °С.

Готовая охлажденная порошкообразная композиция на основе ПВХ поступает в бункер экструзионной (литьевой) машины для получения изделия. В экструдере (одношнековом или двухшнековом) порошкообразная ПВХ композиция дополнительно перемешивается, гомогенизируется, переходит в вязкопластическое и вязкотекучее состояние и из нее формируется изделие.

7.2.4. Смешение низковязких жидкостей с твердыми дисперсными наполнителями и аппаратурное оформление процесса

Для получения дисперсно-наполненных паст, заливочных компаундов, растворов, премиксов, эмульсий с использованием жидких низковязких мономеров, олигомеров, полимеров и их растворов используют смесители с различными перемешивающими устройствами (мешалки).

Выбор конструкции мешалок зависит от вязкости исходного жидкого компонента и наполненной композиции (схема 7.1).

В основу работы таких смесителей положены закономерности и особенности гидродинамики процесса смешения низковязких жидкостей и дисперсных наполнителей с учетом их конструкции. Анализ смешения низковязких полимеров с дисперсными частицами на количественном уровне связан с определением мощности, расходуемой на смешение, теплоотдачи и времени для получения однородной смеси. Траектории движения потоков жидкостей с твердыми наполнителями, их интенсивность и скорость перемещения (число Рейнольдса) в смесителе определяют качество и время смешения.

Зависимость времени смешения (t_m) от числа Рейнольдса (Re^*) с учетом геометрических параметров смесителя (φ), частоты вращения мешалки (n) и неньютоновского (ньютоновского) характера течения смеси представлено в обобщенном виде на рис. 7.7.

По этим обобщенным данным можно в первом приближении судить об эффективности выбираемого смесителя для процесса смешения.

Пропеллерные, турбинные, лопастные, якорные и рамные смесители периодического действия в основном используются для смешения низковязких жидкостей с дисперсными наполнителями при приготовлении различных паст, заливочных компаундов и других дисперсно-наполненных систем.

Смесители-мешалки делятся на быстроходные ($\omega = 10$ м/с) с отношением диаметра аппарата к диаметру мешалки > 3 и тихоходные ($\omega = 1$ м/с) с отношением > 2 . Быстроходные смесители используются при смешении низковязких жидкостей и компонентов, близких по вязкости и плотности, а тихоходные — для получения качественной смеси при содержании одного из компонентов не более 5%, и если вязкость и плотность компонентов различаются более чем в 3 раза. В быстроходных смесителях время смешения может ограничиваться 1 мин.

При смешении малых объемов низковязких растворов и суспензий используют пропеллерные и турбинные мешалки, для больших объемов — лопастные, рамные, шнековые, ленточные; для жидкостей с более высокой вязкостью — якорно-лопастные и роторные.

Качество смешения существенно зависит от конструкции смесителя, скорости вращения мешалки и времени смешения.

Основные виды смесителей			
		ВАЛКОВЫЕ	
		ДИСКОВЫЕ	
		РОТОРНЫЕ	
		ШНЕКОВЫЕ	
	ЯКОРНЫЕ	РАМНЫЕ	
	ЛОПАСТНЫЕ		
ТУРБИННЫЕ			
ПРОПЕЛЛЕРНЫЕ		ЛЕНТОЧНЫЕ	
Мономеры	Олигомеры	Низковязкие полимеры	Высоковязкие полимеры
Растворы полимеров			

10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 10^0 10^1 10^2 10^3 10^4

Вязкость, Па·с

Схема 7.1. Основные виды смесителей для получения дисперсно-наполненных композиций на основе жидких полимерных систем с различной вязкостью

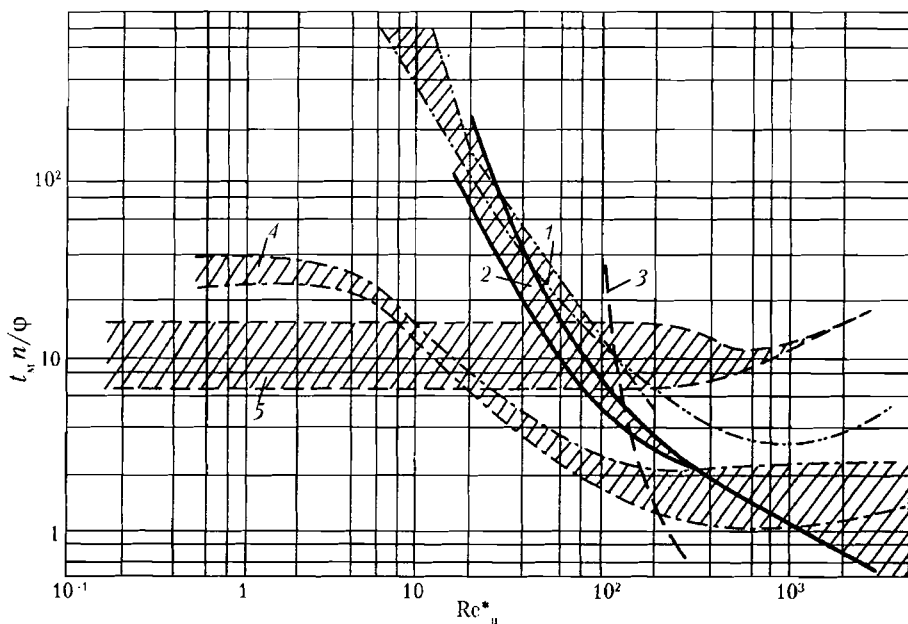


Рис. 7.7. Обобщенная диаграмма для определения времени смешения в мешалках различных типов: 1 — лопастные; 2 — турбинные; 3 — пропеллерные; 4 — шнековые; 5 — ленточные

В последние годы широкое применение нашли двухроторные смесители с различной конструкцией роторов. С использованием этих смесителей можно осуществлять: смешение низковязких жидкостей с твердыми порошками для получения однородных паст, мазей; получение полимерных клеев, мастик, замазок; окрашивание полимерных композиций и т. д. На рис. 7.8 приведена схема распространенного двухроторного смесителя с реверсивным червяком для интенсификации перемешивания и выгрузки смеси из смесителя.

Для приготовления низковязких полимерных паст и суспензий получили распространение высокоэффективные бипланетарные смесители (БС) со сложной траекторией движения рабочего органа мешалки. Она вращается вокруг своей оси и одновременно осуществляет движение по сложной заданной траектории внутри смесителя. Выпускают бипланетарные смесители двух классов — БСП и БСА.

Смесители класса БСП характеризуются принудительным режимом работы мешалок, законы движения которых заранее определены их конструкцией.

Мешалки БСА представляют собой самонастраивающиеся системы с изменяющимся режимом работы в процессе смешения. Они меняют траекторию и скорость движения в зависимости от вязкости и сопротивления перемешиваемой среды. Такие мешалки имеют обратную связь с изменяющимися свойствами системы в процессе смешения.

Мешалки БСП и БСА особенно эффективны для получения высоковязких паст и систем с высокими требованиями к качеству смешения (заливочные компаунды, взрывчатые вещества, различные виды топлив и т. д.). Время смешения в них достигает 3–5 мин.

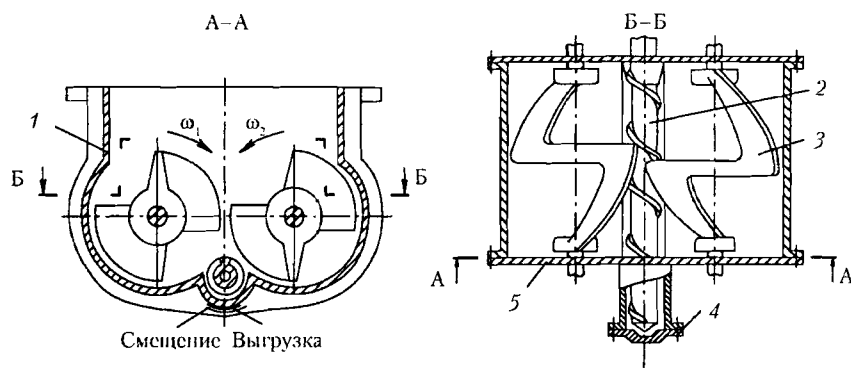


Рис. 7.8. Двухроторный смеситель

Многообразие конструкций смесительных устройств позволяют выбрать необходимый смеситель для получения качественной смеси в течение оптимального времени смешения из заданных исходных компонентов с использованием низковязких полимеров и жидкостей.

Смешение длинных волокон (30–100 мм) с жидкими полимерными связующими заключается в нанесении низковязкой жидкости на поверхность волокон путем ее распыления (напыления) и полива. Для этого используют пистолеты для распыления специальной конструкции, а также технологические схемы, включающие стадию полива (получения листового стеклополимера) или распыления в аппаратах типа "бегуна" (получение волокнитов)..

7.2.5. Смешение высоковязких полимеров и жидкостей с твердыми наполнителями

Это наиболее распространенные и эффективные процессы получения полимерных композиционных материалов дисперсно-наполненной структуры.

Согласно приведенной схеме 7.1 условно будем считать, что полимерные связующие и композиции с вязкостью выше 10^2 Па·с относятся к высоковязким системам. В основном это расплавы полимеров, в которые вводятся различные количества твердых наполнителей. Для их перемешивания требуются значительные усилия и высокие значения $\gamma_{\text{мин}}$. Следует учитывать, что исходная вязкость расплавов и жидких компонентов смесей может изменяться в процессе смешения в результате повышения температуры и напряжения сдвига.

Смешение таких систем в ламинарном режиме осуществляется на валковых, лопастных, шнековых и роторных смесителях закрытого типа.

Валковые смесители

Смешение на валках (вальцах) — наиболее старый способ и до сих пор широко распространенный для получения резин. В промышленности пластических масс вальцы используются для смешения полимеров с пигментами, пластификаторами, наполнителями, а также для получения композиций на основе ПВХ, пресс-порошков — фенопластов и высококонцентрированных паст.

Валковые смесители в основном действуют как смесители периодического действия, однако они могут работать и в непрерывном режиме. Процесс перемешивания осуществляется в зазоре (h_0) между двумя параллельными вращающимися навстречу друг другу с разной скоростью ($v_2 > v_1$) валками (рис. 7.9). К конструктивным параметрам валцов относятся диаметр валков, их длина и величина зазора.

Гидродинамика процесса вальцевания основана на совместном решении уравнений движения, непрерывности, реологического уравнения и теплообмена. Качество и время смешения определяются величиной зазора между валками, объемом загрузки материала, отношением скоростей вращения валков (фрикция), а также температурой валков и разогревом смеси. Выпускаются валцы с фрикцией от 1,07 до 1,45. Увеличение сдвиговых деформаций в зазоре всегда приводит к улучшению смешения. Основной вклад в смешение вносит наличие зон циркуляции, возникающих в результате выдавливания избытка материала, который не может полностью пройти через узкий зазор между валками. Экспериментально установлено, что хорошее качество смешения на вальцах достигается при $\gamma_{\text{мин}} = 2300\text{--}2600$.

На вальцах материал не перемещается вдоль валков, что не позволяет обеспечить однородность материала по всей длине валцов. Поэтому с одного конца валков материал подрезают и перемещают на другой конец, улучшая перемешивание всей массы материала.

Для интенсификации смесительного эффекта на вальцах в зону циркуляции дополнительно вводят клинообразное устройство, увеличивая воздействие на материал сдвиговых деформаций.

При больших сдвиговых напряжениях в зазоре валцов наблюдаются механохимические реакции и разогрев полимерной композиции при смешении. Эти процес-

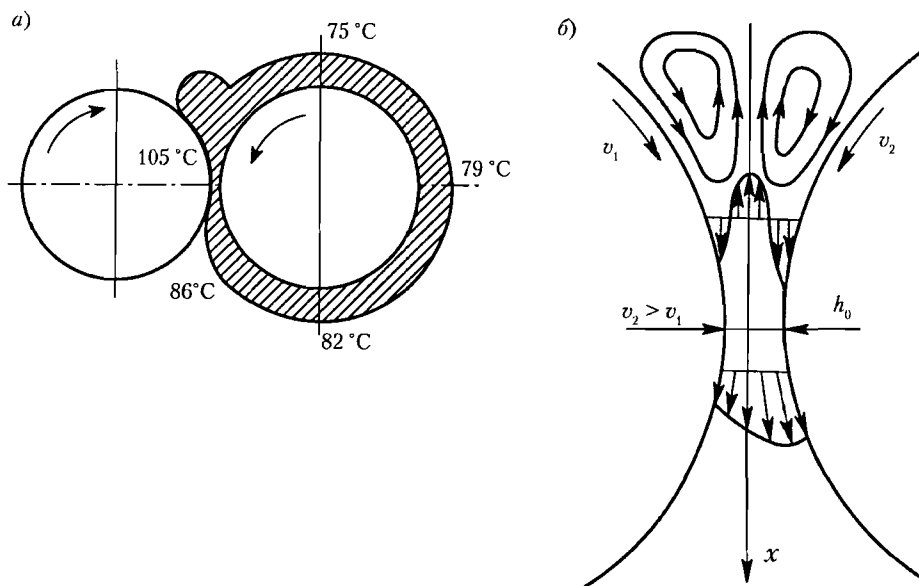


Рис. 7.9. Течение расплава полимера (а) и распределение напряжений (б) при смешении на вальцах

сы следует учитывать, регулировать и использовать для получения смесей с заданной структурой и свойствами.

Роторные смесители

Основными элементами роторных смесителей являются рабочая камера, в которой с разной скоростью навстречу друг другу вращаются два ротора, имеющие различную конфигурацию. Конструкция и форма роторов, объем камеры, скорости вращения позволяют создавать в объеме смеси разные траектории потоков, напряжения и деформации сдвига, обеспечивая смешение композиций с различной вязкостью.

Двухроторные смесители с Z-образными лопастями имеют универсальное применение и широко используются для смешения высоковязких пастообразных систем, высоковязких масс между собой или с жидкостями. Такие смесители были использованы для приготовления премиксов на основе жидких полиэфирных и эпоксидных смол, содержащих до 10–25 %об. стеклянных волокон длиной до 30–50 мм.

В промышленности выпускаются смесители с объемом смесительной камеры от 5 до 4000 л и разной мощностью привода: малой — до 25 кВт, средней — до 60 кВт и большой — до 150 кВт.

Роторные смесители, у которых роторы занимают около 60% объема смесительной камеры, называются смесителями закрытого типа.

На рис. 7.10 приведена схема наиболее распространенного смесителя закрытого типа Бенбери с овальной конструкцией роторов.

Исходные компоненты в виде гранул и порошка загружают в камеру смесителя в определенной последовательности. Роторы смесителя вращаются навстречу друг другу с разными скоростями, и каждый направляет смесь к центру камеры. Деформирование и перемешивание смеси осуществляется под действием наружных поверхностей роторов, внутренней поверхности камеры смесителя и поверхностей верхнего и нижнего затворов. Смесительный эффект создается в результате дефор-

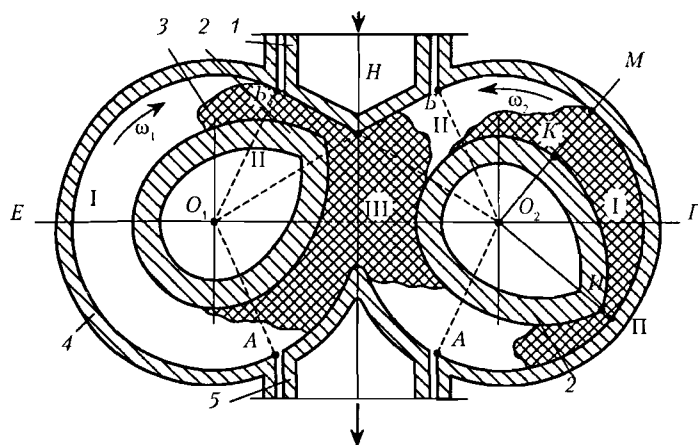


Рис. 7.10. Схема двухроторного смесителя закрытого типа: 1 и 5 — верхний и нижний затворы; 2 — роторы; 3 — композиция; 4 — камера смесителя; I, II, III — зоны перемешивания

мирования смеси в зазорах между роторами и стенками камеры, а также выталкивания избытка смеси из центральной зоны на периферию и создания противотока. По мере смешения композиция нагревается, уплотняется и уменьшается ее объем. Верхний затвор смесителя перемещается вниз, уменьшая объем смесительной камеры и тем самым компенсируя уменьшение объема массы композиции, обеспечивая высокие сдвиговые напряжения и улучшая смешение. Нижний затвор во время смешения неподвижен и открывает камеру только при выгрузке готового материала.

Температура смеси определяет вязкостные характеристики полимерной композиции, сдвиговые деформации, качество смешения и регулируется системой охлаждения (нагрева) камеры, роторов смесителя, а также скоростью вращения роторов.

7.2.6. Непрерывное смешение высоковязких полимеров с наполнителями

В современной технологии переработки пластмасс непрерывное смешение является главным методом получения композиционных материалов на основе термопластов. Ламинарное смешение высоковязких расплавов полимеров с дисперсными наполнителями осуществляется в непрерывном режиме на червячных, дисковых и роторно-червячных экструдерах в процессах получения ПКМ или изделий. Используя зависимости деформации сдвига от технологических параметров переработки и конструктивных характеристик оборудования, можно оптимизировать технологию смешения, получения дисперсно-наполненного материала и изделий.

Зависимости статистических критериев качества смешения от деформации сдвига описываются одной характерной кривой, что позволяет модели ламинарного смешения применять для организации процесса получения дисперсно-наполненных ПКМ по различным схемам и с использованием оборудования разной конструкции.

Схемы подачи исходных компонентов в экструзионные машины могут различаться в зависимости от их свойств и содержания наполнителя в композиции (рис. 7.11).

Чаше всего сыпучие компоненты подаются одновременно в загрузочную зону с помощью объемных, весовых или червячных дозаторов. В этом случае при прохождении материалом трех основных зон нагревательного цилиндра экструзионной машины (загрузки, пластикации и дозирования) вначале происходит смешение сыпучих компонентов (зона загрузки), а затем смешение твердых частиц с высоковязким расплавом полимера (зоны пластикации и дозирования). В зоне загрузки в результате сухого трения может происходить разрушение частиц жестких наполнителей с изменением их гранулометрического состава и длины коротких волокон. При подаче наполнителя в зону пластикации или дозирования расплав полимера непосредственно смешивается с наполнителем без его разрушения.

С дисперсным наполнителем захватывается воздух, который распределяется в расплаве композиции. Для удаления воздушных пузырьков из расплава на экструзионных машинах предусмотрены зоны дегазации (разряжения) или вакуумного отсоса.

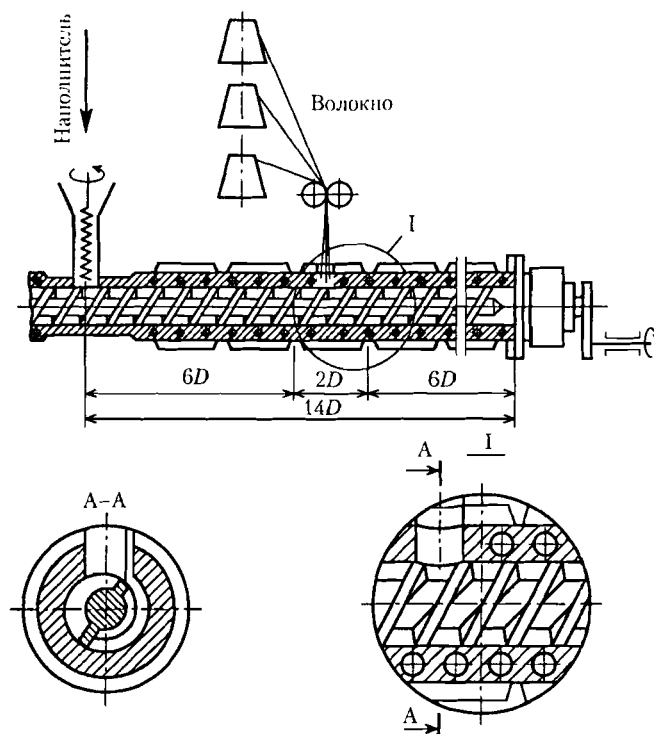


Рис. 7.11. Схема установки для получения НПМ с разным методом введения наполнителей

Одношнековые экструдеры

Смесительный эффект в одношнековом экструдере в основном обусловлен наличием циркуляционных потоков расплава материала в пространстве между витками шнека (рис. 7.12) под действием неоднородного поля сдвиговых напряжений. Качество смешения зависит от конструкции шнека, скорости вращения и времени нахождения композиции в зонах пластикации и дозирования, которое определяется производительностью и геометрическими размерами экструдера (отношение L/D). Выпускаются экструдеры с диаметром шнека от 20 до 200 мм. Для повышения смесительного эффекта увеличивают отношение L/D шнека с 18–25 до 30–44.

Наибольший результат достигается при создании специальных, так называемых, наборных шнеков. Конфигурация и порядок расположения отдельных элементов наборного шнека позволяют целенаправленно создавать обратные потоки, рассеивать и менять ориентацию потоков, сжимать и растягивать расплав наполненной композиции, улучшая тем самым циркуляцию и смешение.

В качестве элементов наборного шнека используются конструкции с обратной и переменной нарезкой, с канавками, проточками и выступами различной конфигурации, кулачки разной формы и т. д.

Температурные режимы по зонам нагревательного цилиндра экструдера должны обеспечить как процесс качественного смешения, так и переработку дисперсно-наполненного материала в изделие. Обычно по сравнению с переработкой термо-

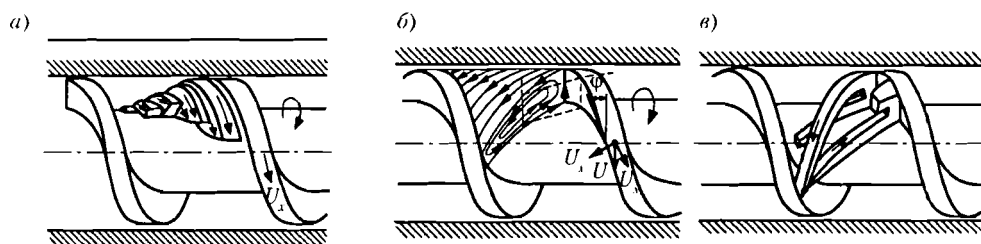


Рис. 7.12. Схема движения потоков расплава полимера в зоне дозирования: а — поступательный поток; б — циркуляционные потоки; в — суммарный поток

пластов температуру расплава при введении дисперсных наполнителей повышают на 10–20 °С.

Литьевые машины, имеющие шнек, также используются для получения дисперсно-наполненных и окрашенных пластмасс. Наполнитель и полимер дозируют и подают в загрузочную зону литьевой машины. Процесс смешения происходит аналогично одношнековой экструзии при вращении шнека во время набора дозы для впрыска.

Двухшнековые экструдеры

Смесительный эффект в экструдере обеспечивается двумя шнеками, расположенными параллельно в цилиндре и вращающимися навстречу друг другу или в одном направлении. Схема рабочей зоны такого экструдера и возможного расположения шнеков приведена на рис. 7.13.

При вращении шнеков навстречу друг другу в элементах зацепления они работают как валцы, при этом материал подается и вдоль шнеков. Сдвиг и перетирание материала происходит как между витками шнеков, так и в зазоре между шнеками и корпусом цилиндра. Величина обратного потока материала возрастает с увеличением расстояния между шнеками и повышает смесительный эффект.

При вращении шнеков в одном направлении и полном зацеплении достигаются большие сдвиговые деформации и могут смешиваться смеси с очень высокой вязкостью. Такие экструдеры используют для получения полимерных материалов с содержанием наполнителей более 15–25 %об.

В двухшнековых экструдерах реализуется сложная геометрия траекторий перемещения потоков, переориентация слоев смешиваемых компонентов и достигается высокое качество смешения. Их смесительная способность намного выше одношнековых экструдеров.

В промышленности выпускают двухшнековые экструдеры с диаметром шнеков от 45 до 160 мм и с отношением L/D — 12–16.

Дисковые экструдеры

Дисковые экструдеры используют для грануляции порошковых материалов, смешения и окрашивания.

Дисковый экструдер представляет собой бесчервячный аппарат. Он состоит из корпуса, внутри которого расположен вращающийся диск (рис. 7.14).

При сдвиговом деформировании в зазоре между вращающимся диском и неподвижным корпусом в расплаве полимера, стремящегося к упругому восстановлению,

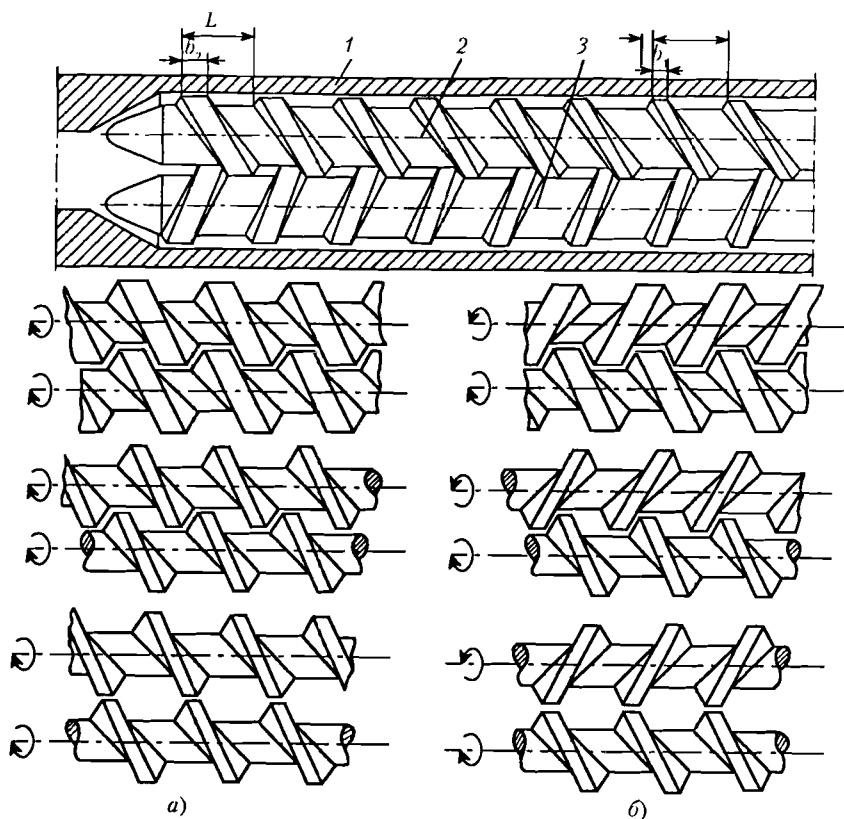


Рис. 7.13. Схема двухшнекового экструдера и расположение шнеков: а — однонаправленное вращение; б — противоположное вращение; 1 — полное зацепление; 2 — частичное зацепление; 3 — незацепляющиеся шнеки

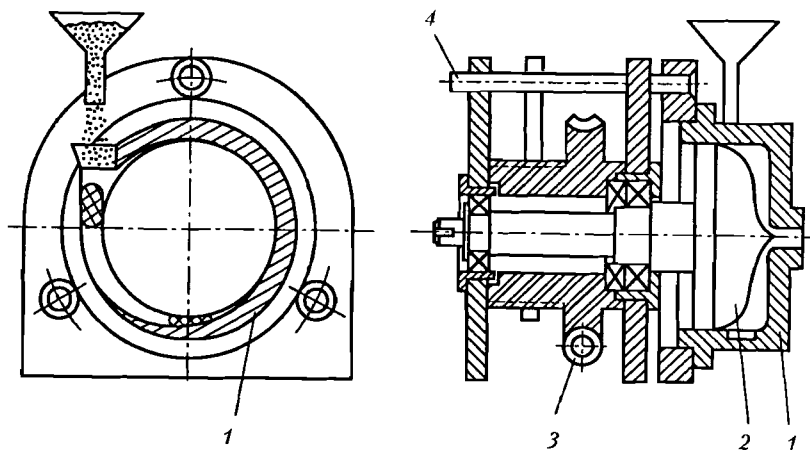


Рис. 7.14. Схема дискового экструдера: 1 — корпус; 2 — диск

возникают нормальные напряжения (эффект Вайссенберга). Эффект Вайссенберга проявляется в упруго-вязкой среде расплава полимера при возникновении больших обратимых деформаций сдвига. Движение расплава полимера через формующую головку осуществляется при высоких скоростях сдвига под действием нормальных напряжений и давления направленных к центру диска.

При деформировании расплава материала в узком зазоре происходит интенсивное перемешивание компонентов, что обеспечивает хорошее качество смешения. Величина $\gamma_{мин}$, обеспечивающая качественное смешение на дисковом экструдере, достигает значений 800–1500.

Достоинством таких смесителей является отсутствие застойных зон. Температурный режим смешения обеспечивается нагревателями и сдвиговыми деформациями материала.

К основным параметрам дисковых экструдеров можно отнести: диаметр диска, величину зазора и скорость вращения диска. Выпускаются базовые модели дисковых экструдеров с диаметром диска — 150 мм, регулируемым зазором от 0 до 10 мм, скоростью вращения диска от 200 до 300 об/мин и производительностью от 10 до 25 кг/ч.

7.3. Гранулирование пластмасс

Гранулирование — это стадия подготовки полимерного композиционного материала к переработке, заключающаяся в превращении полимерной композиции в сыпучий зернистый продукт, состоящий из однородных по размеру частиц (гранул).

Гранулы могут иметь различную форму — шара, цилиндра, куба, чечевицы и т. д., однако в пределах одной партии материала форма частиц должна быть одинаковой. Размер гранул наполненных термопластов составляет от 1,5 до 5 мм; для термопластов, содержащих короткие волокна, может достигать по длине 10–14 мм; для реактопластов — 0,5–2 мм; для каучуков и наполненных резиновых смесей — 10–25 мм. Для получения изделий методом спекания размер гранул не превышает 1 мм.

Гранулированные материалы имеют большую насыпную плотность, прочность, хорошую сыпучесть и стабильные характеристики в течение длительного времени хранения (не слеживаются). Они хорошо дозируются, хранятся, транспортируются, не пылят в производственных помещениях, уменьшают объем складских хранилищ и емкостей.

Гранулирование термопластов, в том числе и наполненных, осуществляют с использованием экструдеров — грануляторов разной конструкции. Расплав материала продавливается через отверстия формующей головки (решетки) в виде струй разного сечения и заданного диаметра в зависимости от конструкции решетки, охлаждается и режется на гранулы.

Для высоковязких, прочных расплавов полимеров (полиэтилен, полипропилен) и НПМ не требуется дополнительного охлаждения и сразу на выходе из головки материал срезается вращающимися с большой скоростью ножами. В зависимости от производительности экструдера и скорости вращения ножей можно получать гранулы разной длины и формы.

Низковязкие, с меньшей прочностью расплавы полимеров (полистирол, полиамиды, полиэтилентерефталат) требуют дополнительного охлаждения с помощью холодного воздуха, водно-воздушной смеси или водяной ванны. Снижение темпера-

туры приводит к повышению вязкости, прочности материалов и их также можно резать с помощью ножей на гранулы. Для некоторых марок низковязких термопластов (полиамидов, полиэтилентерефталата) гранулирование осуществляют после выхода расплава из полимеризатора или автоклава, снабженного плавильной головкой.

Производительность экструдеров-грануляторов может достигать нескольких тонн гранулята в час.

На заводах по переработке пластмасс широко применяется технологическая схема получения гранулятов с использованием для резки прутков, охлажденных в водной ванне. Материал продавливается экструдером через формующую решетку в виде прутков. Количество прутков, выдавливаемых из головки, как правило, не превышает 20–25 шт. Прутки захватываются тянущими валками, протягиваются через ванну с холодной водой, охлаждаются и попадают в режущее устройство роторного типа. Необходимый размер гранул регулируется подбором скоростей экструзии, тянущего и режущего устройств. Этот метод успешно используется для грануляции отходов и вторичных полимеров.

Наполненные термопласты, содержащие до 30 %об. дисперсных наполнителей, гранулируют по таким же технологиям; исключение составляют материалы на основе полиамидов, содержащие достаточно длинные жесткие волокна длиной 7–15 мм.

Гранулирование термопластов, наполненных волокнами длиной 7–15 мм. По обычным технологическим схемам, рассмотренным выше, не удастся получать грануляты с длинными волокнами. Жесткие волокна такой длины плохо дозируются, ломаются в экструдере, забивают на выходе отверстия формующей решетки, и процесс становится неустойчивым.

Литьевые гранулированные материалы на основе термопластов, содержащие волокна длиной 7–15 мм, получают по специальной технологии.

Сущность ее заключается в пропитке непрерывной нити волокна низковязким расплавом термопласта (полиамида) в камере Т-образной экструзионной головки с последующим охлаждением и резкой прутка материала диаметром 3–4 мм на гранулы длиной 7–15 мм.

Расплав термопласта непрерывно подается экструдером в Т-образную головку со стороны длиной образующей (расплав $\rightarrow$ —). Перпендикулярно течению расплава в камеру Т-образной головки с одной стороны вводится непрерывное волокно, которое протягивается через пропиточную камеру и выходит с другой стороны:

расплав $\rightarrow$ — $\uparrow$ волокно.

Непрерывное волокно протягивается через головку с помощью тянущих вращающихся гуммированных валков, скорость которых регулируется. Время пропитки нити и давление в камере регулируется производительностью экструдера и скоростью движения нити. Таким образом, достигается высокое качество пропитки волокна термопластом. Пропитанное волокно охлаждается на воздухе или в ванне и затем режется на гранулы заданного размера в устройствах роторного типа. Диаметр гранул регулируется количеством элементарных нитей, входящих в пропитываемую нить и диаметром фильеры на выходе из пропиточной камеры. Содержание волокна в гранулах может достигать до 30 об. %. Гранулы имеют одинаковый состав, характеризуются стабильными геометрическими размерами и свойствами.

Гранулирование реактопластов (фенопластов, аминопластов) получило развитие в связи с их переработкой методом литья под давлением. Применение нагрева при грануляции связано с опасностью преждевременного отверждения материала и потерей текучести при переработке. Ведущие зарубежные фирмы (фирма Бусс АГ, Базель, Швейцария) разработали высокопроизводительные экструдеры типа *DKG* с укороченными шнеками ($L/D = 7$) специальной конструкции и воздушным охлаждением для гранулирования фенопластов и аминопластов.

Гранулирование каучуков и резиновых смесей осуществляется с помощью экструдеров с отношением $L/D = 11$, формирующей решетки, водно-воздушного охлаждения и имеет свои особенности. Дисперсный наполнитель вводится в зону пластикации на расстоянии 5–6D от зоны загрузки. Температура выходящего материала варьируется от 60–70 °С для бутадиенстирольного каучука и до 120–160 °С — для натурального каучука. Для предотвращения слипания гранул на их поверхность наносят защитный слой сухим методом — опудривание или мокрым способом — обрызгивание. В качестве защитного слоя при сухом способе используют высокодисперсные порошки талька, каолина и мела, при мокром — водной 2%-ной суспензией талька или каолина, содержащей ПАВ.

Время хранения гранул зависит от качества обработки поверхности, высоты слоя гранул и температурных условий.

7.4. Основные технологические схемы получения дисперсно-наполненных пластических масс

Ниже приводятся три основные схемы получения дисперсно-наполненных пластических масс на основе термо- и реактопластов, которые нашли применение в промышленности. Отдельно рассматривается схема получения дисперсно-наполненных полимерных материалов с длинными волокнами — волокнитов.

Во всех этих схемах присутствует стадия смешения и ее различное аппаратное оформление.

Схема получения наполненных термопластов приведена на рис. 7.15. Исходные компоненты для получения дисперсно-наполненного полимерного материала по трубопроводу 1 поступают в смеситель 2 и через промежуточный бункер 3 и дозатор 4 в двухчервячный экструдер 5 со специальными наборными шнеками. Возможен вариант, когда компоненты подаются в промежуточный бункер 7 и через весовой дозатор 6 в экструдер 5. Смешение происходит в расплаве термопластического полимера в экструдере 5.

Стекловолокнистый наполнитель заданных размеров может быть получен в приспособлении для резки 9 и затем накапливаться в бункере 8, откуда с помощью весового дозатора 6 поступает в зону расплава экструдера 5 или в бункер загрузочной зоны экструдера.

Схема предусматривает также подачу непрерывной стеклоровницы 10 непосредственно в зону расплава экструдера. Разрушение стекловолокна происходит между витками специальных наборных шнеков.

В двухшнековом экструдере происходит смешение компонентов и наполненный материал продавливается через фильеру в виде прутков и охлаждается в водяной

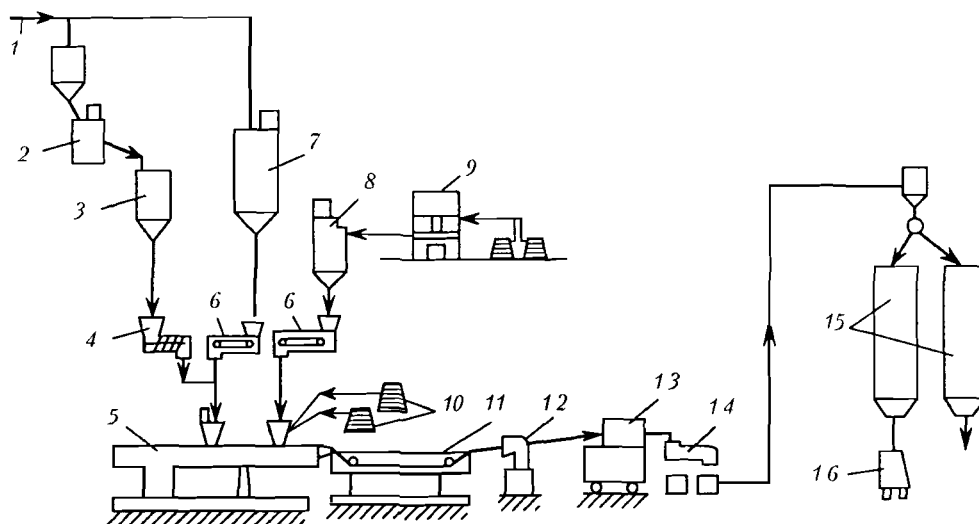


Рис. 7.15. Технологическая схема получения наполненного термопласта

ванне 11, прутки захватываются тянущим устройством 12 и их режут на гранулы заданного размера 13; на вибросите 14 гранулы отсеивают и направляют в бункеры-силосы 15, из которых происходит затаривание мешков 16.

Схема получения фенопластов

На рис. 7.16 приведена технологическая схема получения пресс-порошков фенопластов новолачного типа.

Основные исходные компоненты (порошок фенолоформальдегидной смолы, наполнитель) из бункеров 1 и 2 через дозатор-смеситель 6 попадают в смеситель 7 с Z-образными лопастями для перемешивания сыпучих смесей малыми количествами жидких компонентов. Различные добавки, модификаторы, отвердители, смазки из бункеров 4 после предварительного смешения в смесителе 5 попадают в бункер 3 и через дозатор-смеситель в смеситель 7. После смесителя 7 смесь попадает в смеситель-усреднитель 8 и через дозатор 6 направляется в бункер 9 двухчервячного экструдера 10. Основное смешение в расплаве смолы происходит в экструдере и рыхлая масса материала из экструдера поступает на уплотнительные вальцы 11, из которых куски материала по ленточному транспортеру 12 направляются в валковую дробилку 13. С помощью воздушудвки 14 порошок материала загружается в емкость 15, из которой поступает на тонкий помол в шаровую мельницу 16. Пресс-порошок поступает на вибросито 17, рассеивается и требуемая фракция направляется в бункер 18, после чего готовый материал затаривается в мешки 19.

Схема получения волокнитов на основе фенолоформальдегидной смолы

Волокниты содержат в своем составе длинные волокна (до 100 мм), которые не обладают сыпучестью, что существенно затрудняет их смешение с другими жидкими и порошкообразными компонентами смеси. Поэтому схема их получения отличается

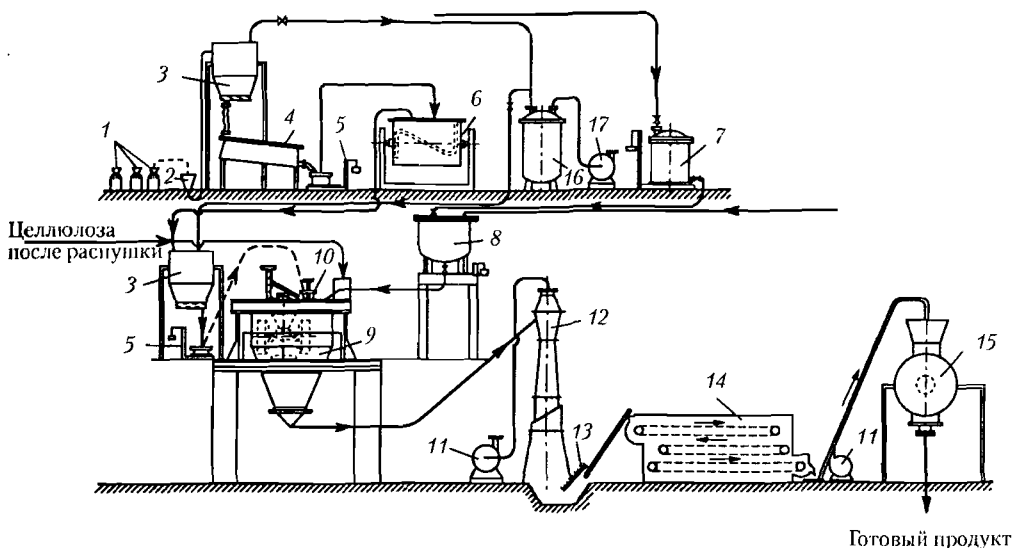


Рис. 7.17. Технологическая схема получения волокнитов

чают от 80 до 150 кг сырого волокнита. Сырую волокнистую смесь направляют в приемный бункер 12 и механизмом для раскладки 13 помещают на верхнюю ленту сушилки 14. Температура в верхней зоне сушилки составляет 90–95 °С, а в нижней 50–60 °С. Высушенный волокнит поступает в бункер-усреднитель 15 (смеситель), в котором усредняются разные партии материала и осуществляется стандартизация готового волокнита.

7.5. Полимеризационное и поликонденсационное наполнение полимеров

Эти виды наполнения и получения дисперсно-наполненных ПКМ имеют свои специфические особенности и отличаются от обычных традиционных методов наполнения. Основным их преимуществом является качественное смешение и распределение компонентов.

Синтез полимеров можно вести в различных условиях, например, в присутствии твердой поверхности наполнителя. Кинетика реакций полимеризации и поликонденсации в этом случае определяется как видом, составом применяемых катализаторов, условиями синтеза, так и адсорбционным взаимодействием с поверхности твердой фазы наполнителя. Катализаторы в небольших количествах наносят на поверхность твердых частиц наполнителя или в газовую (или жидкую) фазу мономера, из которой они избирательно сорбируются на твердой поверхности частиц. Наполнитель помещают в реактор, в который в виде газовой (жидкой) фазы подают исходный мономер, и процесс полимеризации идет на твердой поверхности частиц. Варьируя временем синтеза и расходом мономера, удастся создавать на поверхности частиц наполнителя плотную полимерную оболочку различной толщины. В за-

висимости от толщины оболочки меняется содержание полимера в наполненной системе. Молекулярную массу синтезируемого на поверхности частиц полимера регулируют с помощью введения специальных веществ, обрывающих полимеризационную цепь.

Полимеризационное наполнение получило применение при производстве нового материала, так называемого норпласта — полимеризационно-наполненного полиэтилена. Новая технология была разработана под руководством академика Н. С. Ениколопова. В качестве катализаторов были использованы комплексы Циглера–Натты, а также специальные каталитические системы нового поколения. Реакция полимеризации протекает на поверхности частиц разных наполнителей в псевдооживленном слое. В результате полимеризационного наполнения получают порошкообразные материалы — наполнители, покрытые полимерной оболочкой разной толщины. Качество смешения при полимеризационном наполнении зависит от толщины оболочки полимера на частицах наполнителя и определяется однородностью частиц по размерам. Если частицы сильно различаются по размерам друг от друга, то при заданной толщине оболочки доля полимера относительно каждой частицы резко различается.

Толщина оболочки полиэтилена на частицах наполнителей (каолин, тальк, мел, стеклянные микросферы, металлы и др.) может достигать от 1 до 100 мкм, а молекулярная масса — от 50 до 1500 тыс.

При таком наполнении полимерные молекулы могут интерколироваться (внедряться) в структуры твердого наполнителя, обеспечивая прочное сцепление полиэтилена с наполнителем и высокую адгезионную прочность соединения.

Молекулы полиэтилена, синтезируемого под действием адсорбционных сил твердой поверхности, обладают невысокой подвижностью, и полимеризационная оболочка имеет высокую вязкость даже при повышенных температурах переработки. В связи с этим перерабатывать норпласт в изделия традиционными методами для наполненного полиэтилена не удастся. Изделия получают методом порошковой металлургии с прессованием исходной заготовки и с последующим ее спеканием при высоких температурах. Однако были получены новые материалы на основе полиэтилена, в которые добавляли в качестве наполнителя заданное количество (до 30 %об.) дисперсного норпласта. Такие дисперсно-наполненные полиэтилены хорошо перерабатываются методами литья под давлением, экструзией и обладают высокими эксплуатационными характеристиками в результате хорошего взаимодействия на границе полимеризационная оболочка–полиэтилен.

Метод полимеризационного наполнения достаточно производителен и созданы установки для рентабельного производства и получения промышленных объемов норпласта.

Поликонденсационное наполнение, как правило, применяется при получении дисперсно-наполненных систем на основе полимеров сетчатой структуры — реактопластов.

Исходные компоненты для синтеза (мономеры, олигомеры, форполимеры) смешивают в заданном соотношении, добавляют катализатор и вводят дисперсный наполнитель. Реакция поликонденсации идет на поверхности твердых частиц и продукты реакции образуют оболочку определенной толщины.

В последние годы этот метод используется для получения наполненных феноло-формальдегидных смол.

Фенол и формальдегид в соотношении 1:1,4 в присутствии катализатора NaOH в виде водного раствора смешивается с дисперсным наполнителем в смесителе-мешалке. Синтез фенолоспиртов и полимера заданной молекулярной массы проводят при температуре 90 °С до степени конверсии 80–85 %. Для удаления растворителя, низкомолекулярных продуктов реакции, воды, остатков фенола и формальдегида наполнитель с полимерной оболочкой сушат при температуре 120 °С при постоянном перемешивании. На этой стадии процесса происходит предотверждение смолы, нанесенной на поверхность частицы. Компоненты могут внедряться в структуру наполнителя и образовывать химические связи с его поверхностью, обеспечивая хорошее взаимодействие на границе раздела фаз. Кинетика реакций зависит от количества реакционноспособных групп в компонентах, природы наполнителя, pH поверхности и адсорбции компонентов смеси на поверхности.

Толщина оболочки в основном определяется энергией, шероховатостью поверхности наполнителя и вязкостью полимера. Содержание наполнителя может достигать в таких системах до 60 %об. Регулировать толщину оболочки в процессе достаточно сложно. Качество смешения, однородность распределения полимера на поверхности наполнителя при поликонденсационном наполнении достигается хорошее.

Наполнитель с полимерной оболочкой представляет собой пресс-порошок фенопласта и перерабатывается в изделия традиционными методами для переработки реактопластов. Получаемые фенопласты характеризуются повышенной плотностью, прочностью и минимальной пористостью.

Литература

1. Основы технологии переработки пластмасс. Под ред. В. Н. Кузнецова и В. К. Гусева. — М.: Химия, 2004. — 596 с.
2. Богданов В. В., Торшер Р. В., Красовский В. Н., Перер Э. О. Смешение полимеров. — Л.: Химия, 1979. — 193 с.
3. Ким В. С., Скачков В. В. Диспергирование и смешение в процессах производства и переработки пластмасс. — М.: Химия, 1988. — 240 с.

8. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Кербер М. Л. (8.1), Виноградов В. М. (8.2)

8.1. Полуфабрикаты наполненных пластмасс

Полуфабрикаты представляют собой исходные продукты для получения изделий, наполненных волокнистыми наполнителями — главным образом с использованием методов прессования. В отличие от ряда различных видов армированных и наполненных изделий, свойства которых формируются непосредственно в процессе изготовления, полуфабрикаты готовятся заранее и могут храниться некоторое время (иногда до 3–4 мес.) без ухудшения технологических характеристик. В настоящее время к полуфабрикатам из пластмасс, наполненным волокнистыми наполнителями, следует отнести волокнисты на основе волокон большой длины, премиксы, дозирующиеся стекловолокнисты, препреги.

8.1.1. Получение премиксов

Широкое распространение получили термореактивные материалы, наполненные волокнами, а именно так называемые *премиксы*. В этих материалах в качестве связующих чаще всего используются низковязкие олигоэфирные (ненасыщенные полиэфирные смолы) или их растворы в мономерах (стирол, метилметакрилат); содержание волокнистого наполнителя в таких премиксах колеблется от 10 до 35%. Прочностные показатели возрастают с увеличением содержания стекловолокна и его длины, однако при увеличении длины свыше 25–30 мм заметно снижается текучесть и увеличивается разброс прочностных характеристик. Поэтому в рецептурах премиксов обычно содержится около 25% стеклянных волокон длиной 10–20 мм и около 50% минерального дисперсного наполнителя. Большое влияние как на технологические свойства материала, так и на свойства готовых изделий оказывает также отверждающая система на основе перекисей или гидроперекисей; она же опреде-

ляет важнейшую характеристику премикса — срок хранения, в течение которого он может быть переработан.

Порошкообразный наполнитель в виде частиц размером 0,5–50 мкм способствует повышению вязкости системы, снижению усадки, а также позволяет регулировать ряд эксплуатационных свойств, таких как поверхностная твердость, дугостойкость и т. д. Кроме указанных выше, в состав премиксов могут вводиться специальные загустители (окиси и гидроокиси металлов), красители или пигменты и смазки.

Для изготовления премиксов используют как правило z-образные низкоскоростные лопастные смесители, куда после загрузки связующего, отверждающей системы (инициатор + ускоритель) загружают дисперсный наполнитель. Во избежание преждевременного механического разрушения волокон после тщательного перемешивания туда же загружают волокнистый наполнитель.

Переработка премиксов осуществляется методами прессования, литьевого прессования и литья под давлением. Благодаря низкой вязкости давление при их переработке не превышает 20 МН/м², а их быстрое отверждение требует использования прессов с высокой скоростью смыкания и плунжерных литьевых машин, оснащенных устройством для принудительного заполнения инъекционного цилиндра.

Эксплуатационные свойства изделий из премиксов могут изменяться в широких пределах в зависимости от природы и содержания отдельных компонентов. С этой целью в состав премиксов могут вводиться не только стеклянные, но и другие виды волокон, а также порошкообразные полимеры (полиэтилен, поливинилхлорид и др.). В последние годы расширилось использование в качестве связующих при получении премиксов эпоксидных олигомеров.

8.1.2. Получение препрегов

Значительно большее распространение, чем премиксы, находит еще один вид полуфабрикатов — так называемые *препреги*, представляющие собой листовой волокнистый наполнитель, предварительно совмещенный со связующим или пропитанный им. Объясняется это видимо тем, что получение больших листов готового к переработке материала открывает возможности для разработки технологических процессов получения крупногабаритных изделий из ПКМ.

В зависимости от типа связующего препреги могут перерабатываться в изделия методами намотки и прессования (на термореактивных связующих) или методами намотки, штамповки и прессования (на термопластичных связующих). Наиболее распространенным видом препрегов остаются препреги на основе тканей, матов или холстов (с длиной волокон не более 50 мм), пропитанных связующим на основе ненасыщенных полиэфирных смол, аналогичным тому, которое используется при изготовлении премиксов. Содержание компонентов — 25–35% смолы, 25–40% порошкообразного минерального наполнителя, 25–50% волокнистого наполнителя.

Для получения препрегов используются также волокнистые жгуты, ленты, комплексные нити и другие волокнистые полуфабрикаты.

Пропитанный связующим стекловолокнистый наполнитель обкладывается с двух сторон полиэтиленовой пленкой и уплотняется между вальками. Свернутый в рулон, он может храниться перед переработкой до 3–4 мес. Такие препреги исполь-

зуют для изготовления крупногабаритных деталей простой конфигурации методом прессования по тем же режимам, что и премиксы (табл. 8.1).

Повышение прочностных характеристик полиэфирных препрегов может достигаться путем увеличения содержания стеклянных волокон, заменой части коротких волокон на непрерывное однонаправленное (5–10%), использованием в качестве наполнителя небольших количеств углеродного волокна, а также за счет использования в качестве наполнителя волокон повышенной прочности и жесткости из стекла марок *S* и *BM*.

По аналогичной технологической схеме могут быть изготовлены препреги на основе винилэфирных (эпоксикакриловых) смол, обладающие повышенными прочностными характеристиками.

Таблица 8.1. Свойства полиэфирных препрегов различного назначения

Характеристики	Назначение			
	Общего назначения	Автомобилестроение	Электротехника	Повышение прочности
Плотность, кг/м ³	1680–1850	1750–1900	1750–1800	—
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	63–100	76–112	60–84	180
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	150–200	150–220	110–200	370
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	170–250	150–220	120–210	270
Модуль упругости при растяжении, МПа × 10 ⁻⁴	900–1300	1110–2100	8400–10500	1750
Линейная усадка, %	0,1–0,2	0–0,03	0,1–0,2	0
Водопоглощение за сутки, %	0,15–0,25	0,1–0,5	0,15	—
Электрич. прочность, кВ/мм	14–20	26–27	14–18	—

Для изготовления препрегов находят применение и фенольно-формальдегидные связующие; использование их спирто-водных растворов связано с необходимостью решения проблем загущения, препятствующего протеканию связующего через стекломат в процессе сушки препрега.

В этой связи представляет интерес использование сухих порошкообразных фенолоформальдегидных связующих, которые могут содержать в своем составе и порошкообразные наполнители. Получение препрега в этом случае может осуществляться нанесением порошкообразного связующего (размер частиц 100–150 мкм) на каждый из нескольких слоев стекловолнистого наполнителя с последующим его оплавлением в туннельной печи.

Другой способ получения таких препрегов связан с использованием электростатического метода нанесения порошкообразного связующего на поверхность стекловолоконного наполнителя — также с последующим оплавлением.

Однако наибольший интерес в последнее время привлекает получение препрегов на основе эпоксидных связующих. Решение проблемы сочетания длительных сроков хранения с высокой скоростью отверждения при повышенных температурах удалось достигнуть путем использования латентных отвердителей, инертных при температурах ниже 80–90 °С. К их числу относятся дициандиамид (в сочетании с ускорителями, например, алифатическим тетраамином), аминные комплексы трехфтористого бора и диаминодифенилсульфон. Именно решение этой проблемы сделало возможным широкое использование эпоксидных связующих для получения препрегов на базе углеродных и арамидных наполнителей в виде лент, тканей и т. п. (см. раздел 8.2).

Наряду с термореактивными связующими в производстве препрегов находят применение и термопластичные полимеры. Это связано в первую очередь с их низкой стоимостью, практически неограниченным сроком хранения, а также возможностью получения крупногабаритных изделий без необходимости применения высоких давлений — например, методами горячей штамповки и вакуум-формования.

К числу таких препрегов в первую очередь следует отнести стеклонеполненные материалы на основе полиэтилена и полипропилена — наиболее доступные термопласты. В качестве наполнителя используют иглопробивные стекломаты, пропитанные и склеенные расплавом полипропилена; полипропилен используется в виде порошка, содержание стекловолокна ≈40%. Использование в качестве наполнителя стеклотрикотажных материалов позволяет перерабатывать такой листовой препрег методами вакуум-формования. В качестве матрицы используются также смеси и сополимеры на основе полиэтилена и полипропилена; одним из эффективных способов упрочнения матрицы является использование перекисей, которые вызывают отверждение (вулканизацию) матрицы в процессе термообработки готовых изделий.

В настоящее время ряд фирм выпускает листовые препреги на основе полифениленсульфида (*Ryton*), полиэфирэфиркетона, полиамида в сочетании со стеклянными, углеродными и арамидными волокнами (содержание — от 20 до 45% об.).

Получение листовых препрегов методами прессования экономически невыгодно из-за длительности цикла прессования. Поэтому разработаны технологические процессы, связанные с разнообразными приемами экструдирования листового материала, который совмещается с наполнителем с помощью валков, каландров и т. д. Наиболее распространенная технология предусматривает экструзию листа полимера между двумя слоями волокнистых матов, которые снаружи обкладываются термопластичной пленкой. При этом удастся получать препреги из нескольких слоев полимера с различным содержанием наполнителя — как волокнистого, так и дисперсного. Наиболее перспективным является использование в целях получения препрегов на основе термопластичных матриц ленточных прессов непрерывного действия.

Переработка таких препрегов может осуществляться методами намотки, термоформования, прессования, а также с помощью резиновых диафрагм в автоклавах.

Препреги на основе нитей, жгутов и лент получают также нанесением расплава термопластичного связующего с помощью экструзионной головки или пропуская наполнителя через ванночку с расплавом, раствором или дисперсией с последующим отжимом.

Возможно получение препрегов путем пропитки наполнителей низкоплавкими мономерами (капролактам, додеколактам) с последующей термической полимеризацией связующего при термообработке.

В качестве термопластичных связующих могут быть использованы поливинилхлорид, полиамиды, поликарбонат, полиметилметакрилат и другие полимеры. Содержание стекловолоконистого наполнителя меняется в пределах от 25 до 40%; минеральные наполнители вводятся в небольших количествах для улучшения качества поверхности (как правило, в многослойных препрегах) (см. табл. 8.2).

Таблица 8.2. Свойства листовых стеклонаполненных термопластов

Материал	Содержание СВ, %	Плотность, кг/м ³	Разрушающее напряжение, МПа		Модуль упругости при растяжении, МПа
			при растяжении	при изгибе	
«Аздель» на основе полипропилена	40	1270	80–120	140–175	4200–4900
ФР-ПВХ на основе немодифицир. ПВХ	20–30	1560–1630	135–137	184–191	6110–6310
Листовой на основе полиметилметакрилата	25	—	84	170	—
	40	—	162	180	—
СТ-ИКС на основе полиамида 6	—	1460–1500	113–141	170–177	7640–8440
Листовой на основе поликарбоната	40	—	88	190	12000
Полиэфирный препрег	30–40	1700–2100	60–130	130–210	11000–18000

8.1.3. Получение волоконитов

Волокниты — материалы на основе хаотически спутанных стеклянных волокон и связующих фенольно-формальдегидного типа. Их получают смешением срезов с бобины первичной стеклонити с раствором связующего в лопастных смесителях, с последующей сушкой и частичным отверждением связующего. При необходимости получения материалов с более высокими диэлектрическими характеристиками и

термостойкостью используют кремнеземное волокно в сочетании с кремнийорганическими связующими. Материалы П-5-В, АГ-4В представляют собой крупнокомковатую массу с содержанием около 50% стекловолокна длиной 50–70 мм. Они очень плохо дозируются; для облегчения дозировки их иногда таблеттируют при слабом нагреве.

Материал АГ-4С аналогичен по составу материалу АГ-4В, но представляет собой ленту на основе стеклянных нитей из алюмоборосиликатного стекла, которые пропитываются связующим и после сушки сматываются в рулон или на катушку. Этот материал предназначен для переработки методами прессования или намоткой с регулируемой анизотропией свойств.

Такие волокниты характеризуются низкой текучестью, неравномерностью распределения волокна и связующего, а также значительным разбросом свойств в готовых изделиях. Основной метод переработки волокнитов — прессование при достаточно высоких значениях удельного давления, что препятствует изготовлению на их основе крупногабаритных изделий.

К числу волокнитов следует отнести дозирующиеся стекловолокниты типа ДСВ или ГСП, представляющие собой короткие отрезки стеклонитей или стекложгутов (5–20 мм), пропитанные полимерным связующим. Такие материалы изготавливаются также с использованием кремнеземных, арамидных волокон, в качестве связующих могут выступать как термореактивные, так и термопластичные полимеры.

Наибольшее распространение получили дозирующиеся стекловолокниты на основе фенолоформальдегидных олигомеров. Они получают путем пропитки комплексных стеклянных нитей спиртовыми растворами олигомеров, их сушки и резки на гранулы необходимого размера. Содержание связующего колеблется в пределах 30–40%. Такие гранулы легко дозируются, обладают значительно лучшей текучестью, чем материалы типа АГ-4 и позволяют получать из них методами прессования и литья под давлением широкий ассортимент изделий.

Широкое применение находят аналогичные материалы на основе термопластичных связующих, в первую очередь на основе полиамидов и поликарбоната (табл. 8.3).

Существует ряд методов получения гранулированных стеклонаполненных термопластов, наиболее распространенным из которых является подача стекложгута в расплав полимера с использованием двухшнекового экструдера типа ZSK или смесителей типа Бенбери (см. раздел 7.2).

Такие агрегаты обладают большой производительностью и обеспечивают получение материала со стабильными однородными свойствами. Однако при этом стекловолокно измельчается до величины 0,2–1,2 мм (см. табл. 4.6), что не позволяет реализовать максимальный эффект повышения прочностных характеристик в стеклонаполненном материале.

Поэтому более часто пропитка пучка волокон (жгута) осуществляется с использованием экструдера с кабельной головкой, в которой расплав покрывает поверхность жгута в виде оболочки; выходящий из головки жгут режется на гранулы необходимой длины (обычно 10–15 мм). Из-за высокой вязкости расплава он плохо проникает между отдельными нитями пучка, что сказывается на равномерности распределения волокон в готовых литевых изделиях.

Таблица 8.3. Свойства полиамида ПА 610, наполненного волокнами разной природы

	Плотность, кг/м ³	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Усадка, %
Исходный ПА 610	1099	56	238	83	107	1,05
+20% стеклянного волокна	1230	90	22	162	50	0,34
+20% базальтового волокна	1170	59	15	103	24	0,38
+20% волокна фенилол	1100	91	24	120	95	0,82
+20% волокна оксалон	1070	54	22	105	22	0,50
+20% волокна СВМ	–	91,5	7,5	–	17,5	–
+7% волокна фенилол; +7% базальтового волокна	1190	77,1	30	131	45,4	0,6

В некоторых случаях при пропитке жгутов или нитей раствором полимера (например, поликарбоната) удастся добиться получения однородного жгута с высоким содержанием волокнистого наполнителя. Такой жгут после резки на гранулы смешивается перед переработкой в нужном соотношении с чистым полимером. Однако из-за высокой стоимости и токсичности растворителей этот метод не нашел широкого применения. В настоящее время в промышленном масштабе производятся стеклонаполненные материалы на базе практически всех термопластов, в первую очередь конструкционного назначения, что позволяет реализовать в готовых изделиях более высокие прочностные показатели, в первую очередь при ударных нагрузках.

Однако измельчение стеклянного волокна как на стадии приготовления материала, так и при его переработке снижает ожидаемый эффект упрочнения.

Более высоких прочностных характеристик удастся добиться при использовании для наполнителя термопластов синтетических (арамидных) волокон. Благодаря их хорошему смачиванию расплавами термопластов, а также существенно меньшему измельчению таких волокон в процессах переработки, благодаря их высокой гибкости в материалах типа «Ралит» удастся добиться значительно более высоких прочностных характеристик (табл. 8.4).

Таблица 8.4. Свойства КМ на основе ПА 12 и различных полимерных волокон

Показатели \ Композиты	ПА 12	ПА 12 + 20% стекловолокна	ПА 12+15% аримида	ПА 12+15% фенилона	ПА 12-15% СВМ
Ударная вязкость без надреза, кДж/м ²	70*	38	75	86	31
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	60,0	—	87,0	90,0	102,0
Модуль упругости при изгибе, МПа	1700	3200	—	—	3730
Усадка, %	0,94	0,23	0,33	0,335	0,20
Плотность, кг/м ³	1,040	1,240	1,060	1,080	1,060
Водопоглощение, %	0,33	0,26	0,13	0,21	0,18
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	53,0	88,0	70,0	78,0	1015
Относительное удлинение при разрыве, %	190	26	23	26,7	22

* Образец не разрушился.

Если средняя длина стеклянных волокон в изделиях из наполненного (30%) полиэтилена составляет 0,2–2,5 мм, то длина волокон в изделиях из наполненного СВМ (25%) ПА 12 составляла $\approx$ 4 мм (при исходной длине 5 и 10 мм соответственно, табл. 8.5).

Таблица 8.5. Влияние длины волокна «Ариamid» на свойства армированного ПА 12

Наименование показателей	ПА 12 исх	ПА 12+Ариamid с длиной волокна		
		3 мм	5 мм	10 мм
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	52,0	64,0	76,0	70,0
Относительное удлинение при разрыве, %	180	31	39	32
Ударная вязкость без надреза, кДж/м ²	99*	81,8	81,1	52
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	65,0	76,5	82,0	80,5
Усадка, %	1,53	0,75	0,85	0,47

* Образец не разрушился

К сожалению, значительные трудности, возникающие при измельчении арамидных волокон до заданных размеров, а также их высокая стоимость препятствуют более широкому их использованию для наполнения термопластов. Однако полученные результаты свидетельствуют о больших потенциальных возможностях таких материалов.

8.2. Технология получения полуфабрикатов армированных пластиков

8.2.1. Виды полуфабрикатов

Полуфабрикаты армированных пластиков (АП) представляют собой организованные определенным образом структуры из волокон (нити, жгуты, ленты, шпон, ткани, маты, бумага), совмещенные с заданным количеством связующего.

Из полуфабрикатов АП ручным или механизированным способом (выкладкой, намоткой) собирают (формируют) заготовки (пакеты) с заданной конструктором схемой ориентации волокнистого наполнителя, имеющие близкую к будущей детали конфигурацию, которые затем формуют в детали прессованием, вакуумным, пневматическим, автоклавным, термокомпрессионным методами, намоткой или пултрузией (см. раздел 9.3).

Применение полуфабрикатов АП, связанное с введением дополнительной операции и оборудования для ее осуществления, несколько увеличивает цикл и трудоемкость производства. Поэтому полуфабрикаты АП целесообразно использовать при необходимости повышения качества и снижения колебаний массовых характеристик деталей из АП.

Совмещение компонентов полуфабрикатов АП осуществляют по жидкофазному («мокрому») или твердофазному («сухому») способу. Полуфабрикаты, полученные жидкофазным способом, называют препрегами.

При *жидкофазном способе* получения полуфабрикатов АП связующее, имеющее консистенцию вязкой жидкости (мономер-олигомерные составы, растворы или расплавы твердых смол или полимеров), смачивает поверхность волокнистого наполнителя и заполняет межволоконное пространство.

Жидкофазный способ получения полуфабрикатов АП (пропитку) подразделяют на пропитку без давления и пропитку под давлением.

В *процессе пропитки без давления* связующее смачивает поверхность наполнителя и проникает в межволоконное пространство под действием сил поверхностного натяжения и силы тяжести, преодолевая силы вязкого трения, оказывающие сопротивление движению связующего. Пропитку без давления осуществляют окунанием, контактным способом или напылением.

При *пропитке под давлением* скорость движения связующего по межволоконным капиллярам увеличивают наложением дополнительных сил (атмосферное или избыточное давление, центробежные силы, волновое давление и т. п.). К способам пропитки под давлением относят вакуумную, пневматическую и вакуум-пневматическую пропитку, центробежную и экструзионную пропитку, пропитку с наложением вибрации и пропитку смешением.

Твердофазное совмещение компонентов предполагает равномерное распределение по объему волокнистой структуры наполнителя твердых частиц связующего.

Для твердофазного совмещения применяют связующие в виде порошка, пленок или волокон (соответственно порошковая, пленочная и волокнистая технологии совмещения). Порошкообразные связующие совмещают с волокнистыми наполнителями смешением или напылением, пленочные — путем послойного чередования

пленки связующего и листового волокнистого наполнителя (шпона, ткани, мата, бумаги) в процессе сборки пакета (заготовки) АП перед формованием изделия. Волокнистые связующие сочетают с волокнами наполнителя текстильными способами.

8.2.2. Технологический процесс получения полуфабрикатов АП жидкофазным совмещением компонентов

Приготовление связующих. В качестве связующих, используемых для изготовления препрегов АП, применяют композиции из полимерных, олигомерных и мономерных соединений или их смесей, которые включают различные добавки, определяющие технологические и эксплуатационные свойства материала (отвердители, инициаторы, катализаторы, ускорители отверждения, разбавители, эластификаторы и т. п.). Связующие при нормальной температуре могут находиться в одном из следующих физических состояний: твердом (частичнокристаллическом или аморфном), эластическом и вязкотекучем. В каком именно — это зависит от химического строения молекулярной цепи и ее молекулярной массы.

Для пропитки применяют связующие, находящиеся в вязкотекучем состоянии. Свойствами вязкой жидкости обладают низкомолекулярные смолы и олигомеры, например олигоэфирмалеинаты и олигоэфиракрилаты (ПН-1, ПН-4, ПН-11, ТГМ-3, МГФ-9, ТМГФ-11 и др.), эпоксидные олигомеры ЭД-20, ЭД-16 и др.

Вязкость олигоэфирмалеинатов резко снижается при введении в их состав мономеров или жидких олигомеров, например, стирола или менее токсичного олигоэфиракрилата ТГМ-3.

Вязкость эпоксидных олигомеров уменьшают введением низкомолекулярных разбавителей ДЭГ-1, ТЭГ-1 и других, сополимеризующихся с олигомерами в процессе отверждения.

Твердую фенолоформальдегидную смолу растворяют в фурфуроле (связующее ФН), который играет роль активного разбавителя и одновременно отвердителя. Роль активного разбавителя для фенолоформальдегидной смолы может играть и фуриловый спирт.

Вводимые в состав связующих активные разбавители существенно влияют на структуру и эксплуатационные свойства полимерных матриц. Так, с увеличением в составе эпоксидных связующих разбавителя ДЭГ-1, который встраивается в сетку полиэпоксида и увеличивает расстояние между поперечными связями, теплостойкость полимера резко уменьшается. Поэтому для придания требуемой вязкости в связующие дополнительно вводят пассивные растворители, в качестве которых обычно применяют ацетон и спиртоацетоновые смеси.

При подборе растворителей учитывают параметры растворимости γ компонентов раствора. Раствор образуется только в том случае, если величины γ растворителя и полимера близки.

Для улучшения экологии производства препрегов вместо растворов связующих на основе твердых смол (растворная технология) применяют расплавы (расплавная технология). Пропитка волокнистых наполнителей полимерными (т. е. высокомолекулярными) связующими осуществляется преимущественно по расплавной

технологии, так как уже 3–6 %-ные растворы полимеров находятся в гелеобразном состоянии.

Приготовление связующих осуществляется в якорных, пропеллерных и планерных пластинчатых мешалках. Вязкие компоненты связующего предварительно смешивают в лопастных смесителях. Емкости смесителей снабжают рубашкой. В зазоре между рубашкой и стенкой емкости циркулирует термостатирующая жидкость, обеспечивающая необходимый температурный режим смешивания компонентов связующего. Существует определенный порядок загрузки компонентов связующего в смеситель. В первую очередь загружают смолу или олигомер, затем разбавители, растворители, пластификаторы и другие компоненты. Перед загрузкой каждого последующего компонента связующего проводят тщательное диспергирование ранее введенных. Для предотвращения преждевременного гелеобразования отвердители и инициаторы вводят в связующее в последнюю очередь, одновременно снижают и температуру термостатирующей жидкости. Ускорители и катализаторы процессов отверждения добавляют в связующее непосредственно перед его использованием.

Порошки и гранулы полимеров вначале заливают половинным количеством растворителя, чтобы вызвать набухание полимера, а затем добавляют оставшуюся часть растворителя и перемешивают связующее до образования однородного раствора.

Качество связующего и пригодность его для производства препрегов оценивают по технологическим характеристикам. Некоторые из них используют также для расчета технологических параметров процессов получения препрегов и формования из них готовых изделий.

Основными технологическими характеристиками связующего является плотность, концентрация раствора связующего, вязкость раствора или расплава, количество летучих, время вязкотекучего состояния (гелеобразования), время отверждения, экзотермичность, упругость паров компонентов связующего, поверхностное натяжение и др.

По плотности связующего судят о его составе, и этот параметр связующего является паспортной характеристикой. По плотности связующего контролируют и концентрацию растворенных в нем компонентов. В производстве препрегов применяют связующие с возможно большей концентрацией (40–60%), так как в этом случае увеличивается нанос связующего на поверхности волокнистого наполнителя. Однако с ростом концентрации растет и вязкость связующего, что приводит к резкому уменьшению скорости проникновения его в межволоконное пространство наполнителя, ухудшается и качество пропитки.

Промышленные олигоэфирные связующие типа ПН, содержащие 28–45% стирола, имеют вязкость 0,5–2,5 Па·с. Вязкость связующих на основе различных эпоксидных композиций изменяется от 0,1 до $15 \cdot 10^3$ Па·с, а спиртовых растворов фенолоформальдегидных смол при содержании растворителя 35–55% — от 0,04 до 10 Па·с.

В лабораторных условиях вязкость связующего определяют на капиллярных, ротационных вискозиметрах и вискозиметрах с падающим шариком (вискозиметр Хепплера).

Для экспресс-анализа в производственных условиях обычно используют капиллярные вискозиметры с калиброванными отверстиями (вискозиметры ВЗ-1, ВЗ-4).

За показатель вязкости в этом случае принимают время истечения определенного объема связующего через калиброванное отверстие под действием силы тяжести. Имеются таблицы перерасчета этого показателя вязкости в Па·с.

Оптимальная вязкость связующих, применяемых для пропитки волокнистых наполнителей, составляет 0,1–1 Па·с. Вязкость $\eta_{св}$ связующего зависит от концентрации c и молекулярной массы M растворенного олигомера или полимера, вязкости η_p растворителя, температуры T .

Источниками летучих продуктов в связующих являются пассивные растворители и низкомолекулярные вещества, выделяющиеся при отверждении связующего. В процессе отверждения при повышенных температурах и вакуумировании из связующего могут дополнительно удаляться и реакционноспособные компоненты (мономеры, отвердители, активные разбавители), имеющие низкую упругость паров. В результате изменяется стехиометрический состав связующего и резко ухудшается свойство отвержденной композиции. Поэтому упругость паров, составляющих связующее компонентов, учитывают при назначении максимальной степени разрежения в процессе вакуумной пропитки волокнистого наполнителя и диафрагменных методов формования изделий из препрегов ПВКМ (вакуумное, пневматическое и автоклавное формование).

Вязкость термореактивных связующих (кроме имидных) даже при нормальной температуре постепенно возрастает вследствие идущих в нем химических реакций, приводящих к увеличению молекулярной массы олигомеров. При определенной степени превращения в полимерной части связующего образуется редкая сетка и оно теряет текучесть, переходит в гелеобразное состояние. С повышением температуры образование геля происходит за более короткое время. Время t_m гелеобразования (вязкотекучего состояния) для большинства термореактивных связующих связано с абсолютной температурой T экспоненциальной зависимостью типа

$$t_m = t_0 e^{\frac{Q}{RT}},$$

где t_0 — предэкспоненциальный множитель; Q — энергия активации процесса отверждения.

Так, например, для связующего ЭДТ-10П эта зависимость выглядит следующим образом:

Температура, °С	20	40	80	120	140
Время гелеобразования	6 сут	3 сут	2 ч	15 мин	8 мин

Таким образом, повышая температуру в целях снижения вязкости связующего, способствующего ускорению пропитки и повышению качества препрега, всегда необходимо учитывать резкое уменьшение жизнеспособности связующего, а следовательно, и времени пропитки.

Подготовка волокнистых наполнителей. Для изготовления препрегов применяют волокнистые структуры из непрерывных и штапельных волокон. К непрерывным структурам могут быть отнесены крученые и некрученые первичные нити, состоящие из 100–200 элементарных волокон, и жгуты, получаемые объединением определенного количества первичных нитей, а также однонаправленные ленты.

К этой группе относят ткани из непрерывных волокон с различными видами плетения, мягкие стеклохолсты прошивного типа и др. (см. разд. 6.2)

Из штапельных структур изготавливают жесткие холсты, объемные заготовки, получаемые напылением, насасыванием или осаждением волокон, а также ткани и бумагу.

В процессе формования элементарных волокон их поверхность покрывают замасливателями на основе минеральных масел, жирных кислот, поливинилового спирта для улучшения текстильных свойств волокон (перемотки, ткачества и т. п.). Однако замасливатели резко ухудшают адгезионные свойства волокон и их перед пропиткой удаляют отмывкой в растворителе или термической обработкой при температуре выше температуры деструкции вещества, из которого изготовлен замасливатель. О поверхностной обработке различных видов волокон и ее влиянии на адгезионные характеристики см. раздел 4. Для волокон из минеральных веществ предпочтение отдают термообработке. Так, содержание на поверхности стеклянных волокон 1,5–2% замасливателя отмывкой удается снизить до 0,3–0,6%, в то время как после термообработки при 300 °С на поверхности волокна остается только 0,05% замасливателя. Вследствие увеличения поверхностной энергии смачиваемость термообработанных волокон связующим резко возрастает. Однако в отформованном из такого препрега материале существенно увеличиваются остаточные напряжения, возникающие на границе раздела волокно-связующее вследствие большого различия их термоупругих свойств.

Для уменьшения этих напряжений и увеличения прочности сцепления компонентов ПВКМ волокна покрывают аппретами — многофункциональными соединениями, способными взаимодействовать с поверхностью волокна и связующим.

Для более эффективного снижения остаточных напряжений в качестве аппретов, вводимых в связующее, применяют высокомолекулярные блоксополимеры типа КЭП-2, которые образуют на поверхности волокнистого наполнителя мобильные пленки толщиной до 25 нм.

Целесообразно использовать и так называемые прямые замасливатели, в состав которых входят вещества (обычно это кремнийорганические соединения), способные увеличить прочность сцепления связующего с наполнителем.

Аппретированные и неаппретированные стеклянные волокна, которые долго хранились до приготовления препрегов, подвергают сушке при температуре 80–100 °С для удаления адсорбированной влаги.

Среди органических волокон для препрегов в отечественной промышленности применяют в основном волокна марок СВМ и РУСАР, изготавливаемые на основе ароматических полиамидов. Поверхность этих волокон обычно покрыта текстильной шлихтой, которую перед нанесением связующего отмыывают в растворителе. Полиамидные волокна чрезвычайно гигроскопичны, потому перед пропиткой их подвергают сушке при температуре ниже температуры стеклования волокнообразующего полимера.

Органические волокна структурно неоднородны. Многие из них состоят из ориентированного ствола с высокой степенью кристалличности и аморфной оболочки.

В процессе получения препрегов низкомолекулярные компоненты связующего диффундируют в аморфные оболочки волокон, заполняют микродефекты, взаимо-

действуют с функциональными группами волокнообразующего полимера. После отверждения связующего граница становится размытой, а прочность сцепления связующего с наполнителем становится выше трансверсальной прочности волокна. Набухание в компонентах связующего при повышенной температуре может привести к дезориентации волокон и снизить тем самым их прочность и упругие характеристики. Кроме того, в результате диффузии низкомолекулярных компонентов связующего в волокна изменяется состав смоляной фазы, в результате чего происходит недоотверждение полимерной матрицы, особенно в зоне, непосредственно прилегающей к волокну. Во избежание приведенных выше эффектов поверхность органических волокон покрывают барьерным слоем.

Технологические характеристики волокнистых наполнителей

1. Диаметр d элементарных волокон, мкм.
2. Линейная плотность длинномерных волокнистых структур (нити, жгуты) T_m в тексах; текс представляет собой массу (в граммах) нити или жгута длиной 1000 м.
3. Поверхностная плотность ρ_s , представляющая собой массу единицы площади листовых волокнистых структур (ткани, холсты, бумага), кг/м².
4. Относительная объемная пористость Π (коэффициент пористости) волокнистых структур в состоянии поставки, рассчитываемая по формуле

$$\Pi = 1 - \rho_{\text{стр}} / \rho_{\text{нап}},$$

где $\rho_{\text{стр}}$ — плотность волокнистой структуры, кг/м³; $\rho_{\text{нап}}$ — плотность материала, из которого изготовлено волокно, кг/м³.

Функциональную зависимость $\Pi = f(p)$ определяют экспериментально, уплотняя модельные пакеты различными давлениями p_i . В процессе уплотнения измеряют высоту пакета. По результатам эксперимента строят зависимость в координатах $h = f(\lg p)$ (кривую уплотнения), где h — относительная высота пакета, $h = H_{pi} / H_0$; здесь H_{pi} — высота пакета при давлении p_i ; H_0 — начальная высота пакета.

Кривую уплотнения рассчитывают по формуле

$$\Pi = 1 - \rho_{\text{стр}} / (\rho_{\text{нап}} H_{pi}),$$

и пересчитывают в зависимости $\Pi = f(p)$.

На рис. 8.1 представлены кривые уплотнения различных стекловолокнистых наполнителей, в которых можно выделить три зоны (I–III). Для зоны I характерны большие обратимые деформации упругого изгиба пучка волокон. В зоне II увеличивается число контактов между волокнами, возрастают контактные напряжения. В зоне III начинается разрушение волокнистого наполнителя, так как контактные напряжения достигают предела прочности волокна.

В пределах зоны I взаимосвязь между относительной толщиной пакета h и давлением уплотнения p хорошо описываются формулой

$$h = A - B \lg p,$$

где A и B — коэффициенты, значение которых приведены в табл. 8.6.

Из кривых уплотнения следует, что при увеличении давления выше границы зоны I уменьшение пористости пакета, а следовательно, и увеличение содержания волокнистого наполнителя значительно замедляется.

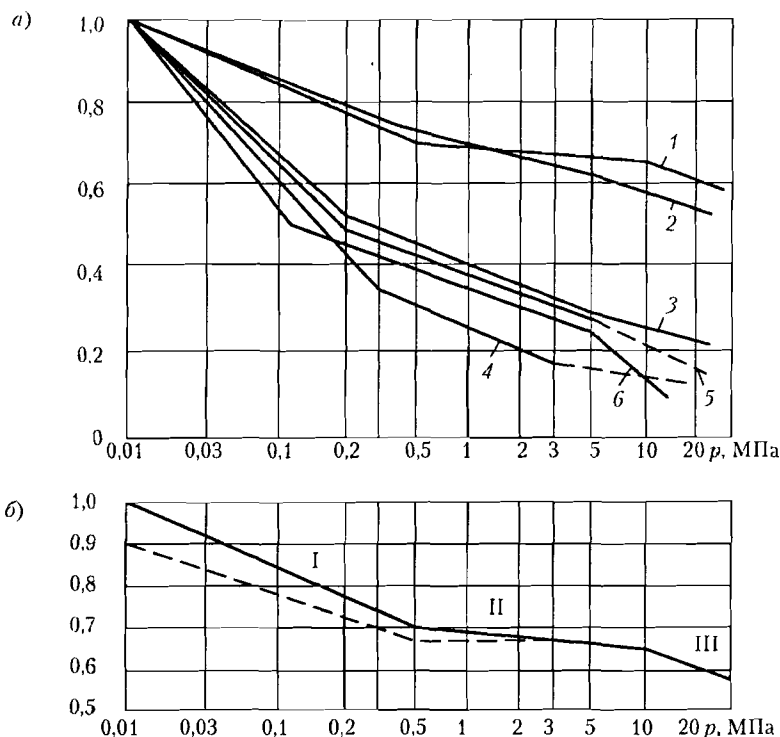


Рис. 8.1. Кривые уплотнения пакетов из различных стекловолнистых наполнителей: а (1 — жгутовая ткань; 2 — ткань полотняного плетения; 3 — холст из непрерывных нитей; 4 — холст жесткий из рубленых волокон; 5 — холст воздушного вытягивания; 6 — мягкий холст); б — кривые уплотнения (—) и разгрузки (---) пакета из жгутовой ткани

Таблица 8.6. Коэффициенты А и В различных видов стеклонаполнителей

Тип стекловолоконной структуры	Коэффициенты	
	А	В
Жгутовая ткань	0,812	0,188
Ткань полотняного переплетения	0,837	0,165
Холст жесткий из рубленых нитей	0,606	0,394
Холст жесткий из непрерывных нитей	0,626	0,374
Холст мягкий	0,523	0,477
Холст воздушного вытягивания	0,555	0,445

По кривым уплотнения с учетом массы единицы площади листовых волокнистых наполнителей ρ_s и коэффициента пористости Π относительное объемное содержание волокна в пакете ψ_u можно определить по формуле

$$\psi_u = 1 - \Pi = \rho_s (\rho_{\text{нат}} H_{\text{пл}}).$$

5. Деформационно-прочностные характеристики — модуль упругости волокна E и разрывную прочность волокнистой структуры (нитей, жгутов, тканей и т. д.) учитывают при назначении усилия протяжки наполнителя через тракт пропиточной машины и диаметров путевых роликов машины.
6. Поверхностная энергия волокнистого наполнителя позволяет судить о возможности совмещения его с конкретным видом связующего. Поверхностная энергия волокон, Дж/м², различной природы приведена ниже:

Волокно:

алюмоборсиликатное	0,425
кварцевое аморфное	0,260
борное	0,250
углеродное	0,050–0,070
СВМ	0,030
металлическое	1,300
нитевидные кристаллы	2,000

7. Для пары волокнистый наполнитель–связующее еще одной важной характеристикой является краевой угол смачивания θ .

Смачивание поверхности волокна и проникновение связующего в капилляры волокнистой структуры происходит только в том случае, когда $\theta < 90^\circ$. Некоторые технологические характеристики матов (холстов) и тканых наполнителей приведены в табл. 8.7.

Методы жидкофазного совмещения связующих с наполнителем

В процессе пропитки волокнистый наполнитель окунают в связующее (пропитка окунанием), приводят его в контакт с поверхностью связующего (контактная пропитка) или напыляют жидкое связующее на поверхность наполнителя (совмещение напылением).

Проникновение связующего в межволоконное пространство осуществляется под действием сил поверхностного натяжения, сил тяжести, атмосферного давления и внешних сил, специально прикладываемых к связующему (избыточное давление газа, центробежные силы и т. п.).

Соппротивление волокнистого наполнителя фильтрации связующего зависит от размера пор межволоконного пространства. Так как поры отличаются друг от друга размерами, то условия заполнения их связующими могут быть разными. Однако поскольку в реальных условиях скорости движения связующего по межволоконным капиллярам чрезвычайно малы, фильтрационные свойства пористой среды предложено оценивать интегральной характеристикой — коэффициентом проницаемости.

От коэффициента проницаемости K зависит интенсивность фильтрации связующего с вязкостью η сквозь пористую среду под давлением p_n . Его рассчитывают по формуле, в которую подставляют данные, полученные экспериментально на модельных установках и пакетах конкретных волокнистых наполнителей, пропитываемых конкретными связующими:

$$K = \eta Ql / Sp_n$$

Таблица 8.7. Технологические характеристики матов (холстов) и тканых наполнителей

Марка ткани, холста	Тип переплетения	Поверхностная плотность, кг/м ²	Толщина, мм	Относительная пористость
Стеклошное волокно				
T-10	Сатин 8/3	0,29	0,23	0,496
T-11	Сатин 8/3 или 5/3	0,39	0,30	0,480
T-12		0,37	0,30	0,510
T-13	Полотно	0,29	0,27	0,570
T-14		0,31	0,29	0,573
A-1		0,11	0,10	0,560
A-2		0,07	0,06	0,534
ТСУ8/Э-ВМ	Сатин 8/3	0,32	0,27	0,526
ТУ ПР	Полотно	0,29	0,26	0,554
ТС-5Н		0,30	0,47	0,545
МТТС-2,1	Объемное плетение	2,10	2,20	0,618
МТБС-2,5		2,90	2,50	0,536
МТБС-2,8		8,60	8,40	0,590
Жесткий холст	Рубленые склеенные нити длиной 30–60 мм	0,20–0,60	0,3–1,5	0,736–0,770
Мягкий холст	Рубленые нити, скрепленные прошивкой	0,6–2,5	0,9–3,0	0,734–0,50
ХЖ КН	Непрерывные склеенные нити, уложенные восьмеркой	0,3–0,5	0,5–2,0	0,760–0,90
Органическое волокно				
	Полотно	0,11	0,25–0,30	0,662–0,718
		0,075	0,15	0,615
	Рогожа 2/2	0,18	0,35	0,605
		0,11	0,20	0,577
	Сатин 8/3	0,16	0,40	0,692
	Однонаправленная лента	0,1	0,35	0,626

где η — коэффициент динамической вязкости, Па·с; Q — расход связующего, фильтрующегося сквозь пакет, см³/с; l и S — длина и поперечное сечение пакета, см; $p_{\perp}$ — перепад давления по длине пакета, МПа.

Коэффициент проницаемости зависит от структуры волокнистого наполнителя, его степени анизотропии в различных направлениях.

Приведенные в табл. 8.8 данные показывают, что коэффициенты проницаемости в тканях различного переплетения в направлении основы и утка мало отличаются друг от друга и резко уменьшаются в направлении, перпендикулярном к толщине листового наполнителя.

Таблица 8.8. Значения коэффициентов проницаемости волокнистых наполнителей

Структура стекловолоконного наполнителя	Коэффициент проницаемости K , м^2	
	по основе и утку	перпендикулярно к толщине наполнителя
Ткань полотняного переплетения	$(0,1-0,2) \cdot 10^{-7}$	$(0,002-0,004) \cdot 10^{-7}$
Ткань сатинового переплетения	$(0,15-0,25) \cdot 10^{-7}$	$(0,003-0,005) \cdot 10^{-7}$
Жгутовая ткань	$(0,25-0,35) \cdot 10^{-7}$	$(0,004-0,008) \cdot 10^{-7}$
Стекломат	$(0,7-1,0) \cdot 10^{-7}$	$(0,05-0,62) \cdot 10^{-7}$

Пропитка волокнистых наполнителей без давления. Пропитка окунанием

В процессе пропитки окунанием волокнистый наполнитель в виде нитей, жгутов или ткани сматывают со шпупелей, бобин или рулонов и по тракту установки для пропитки направляют в ванну со связующим (рис. 8.2). На выходе из пропиточной ванны отжимают избыток связующего, и препрег направляют в сушильную камеру, где происходит удаление растворителя или предотверждение связующего. Готовый препрег сматывают в рулон, прокладывая между слоями антиадгезионную пленку, если имеется опасность слипания полуфабриката.

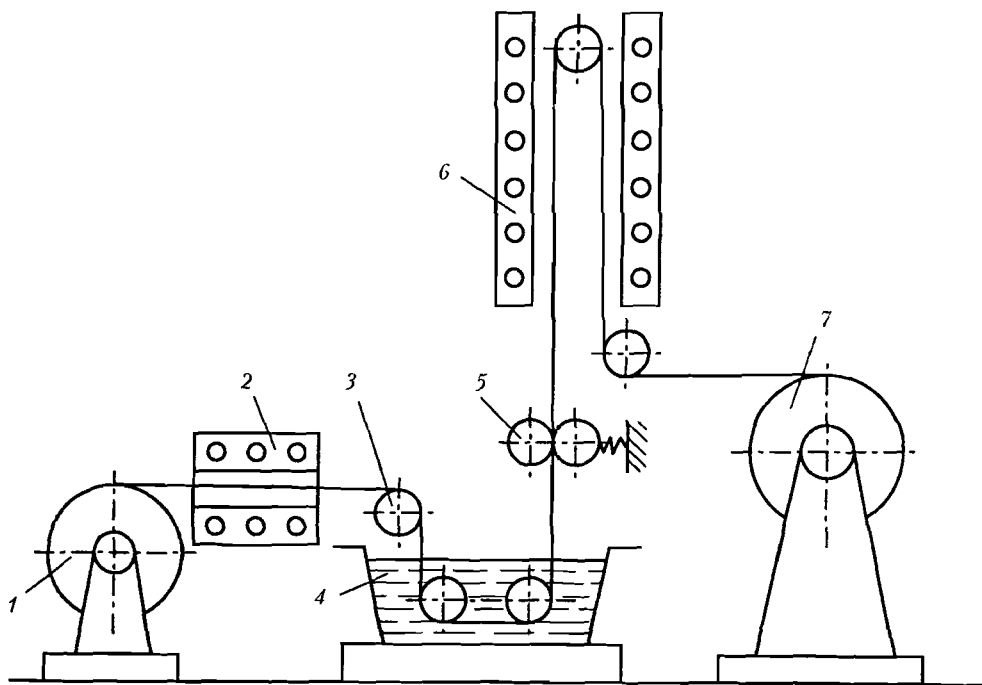


Рис. 8.2. Схема установки для пропитки волокнистых наполнителей окунанием: 1 — рулон наполнителя; 2 — камера сушки волокон; 3 — путьевые ролики; 4 — пропиточная ванна; 5 — отжимное устройство; 6 — камера сушки препрега; 7 — рулон препрега

Закономерности проникновения связующего в межволоконное пространство наполнителя представлены на рис. 8.3.

Жгут диаметром $2R$ находится в ванне со связующим на глубине H . Связующее проникает в межволоконное пространство жгута через боковую поверхность, сквозь щели шириной δ , образованные параллельно уложенными элементарными волокнами.

Давление $p_{\text{п}}$ пропитки складывается из капиллярного, гидростатического и атмосферного давления:

$$p_{\text{п}} = 2\sigma\cos\theta/\delta + \rho gH + p_{\text{атм}} - p_{\text{возд.}}$$

Воздух, находящийся в межволоконном пространстве, оказывает сопротивление движению связующего. Под действием удельной капиллярной силы $\Delta F_2 = \sigma\sin\theta$ происходит сближение элементарных волокон, а следовательно, уменьшение δ и снижение скорости пропитки.

Пропитку интенсифицируют вакуумированием межволоконного пространства наполнителя (вакуумная пропитка), увеличением давления над свободной поверхностью связующего (пневматическая пропитка), возбуждением в связующем акустического давления (пропитка с наложением механических колебаний), наложением на связующее центробежных сил (центробежная пропитка) и другими способами.

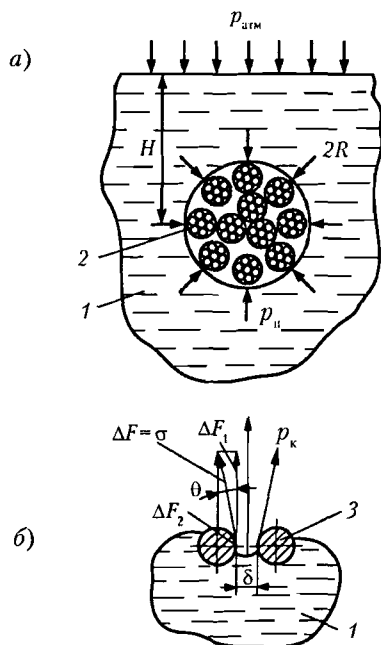


Рис. 8.3. Схема пропитки связующим волокнистого наполнителя: 1 — связующее; 2 — жгут; $p_{\text{атм}}$ и $p_{\text{п}}$ — атмосферное давление и давление пропитки; 3 — элементарные волокна

При выходе из пропиточной ванны помимо того связующего, которое проникает в межволоконное пространство, поверхность волокнистого наполнителя захватывает еще некоторое количество связующего.

Необходимое содержание связующего в препреге обеспечивается последующим отжимом, который осуществляется роликами, ножами или эластичными губками.

Процесс сушки препрегов совмещают с пропиткой волокнистого наполнителя. Поскольку связующие представляют собой растворы 40–60 %-ной концентрации, а скорости пропитки довольно высоки, приходится за небольшой промежуток времени из препрегов удалить значительное количество растворителя.

При высоте сушильных камер 2,5–4 м и 2–4 проходах препрегов через камеру со скоростью 1,0–10 м/мин время сушки составляет 0,5–15 мин. В таких условиях обычная конвективная сушка оказывается малоэффективной, так как удаление растворителя идет только с поверхности, а образовавшаяся пленка связующего препятствует выходу растворителя. Для интенсификации процесса применяют инфракрасную сушку препрегов с принудительным отсосом паров растворителя. При инфракрасной сушке происходит прогрев препрега по всему объему, причем наиболее интенсивно поглощает теплоту волокнистый наполнитель. Поэтому поток теплоты идет изнутри к наружной поверхности препрега, и твердая пленка на этой поверхности почти не образуется.

Энергия Q излучающих элементов сушильной камеры расходуется на нагрев препрега и испарение растворителя, нагрев стенок камеры, так как волокнистый наполнитель и металл, из которого сделаны стенки сушильной камеры, непрозрачны для инфракрасного излучения. Воздух практически прозрачен для инфракрасных лучей и поэтому нагревается конвективно только от стенок камеры.

Контактная пропитка волокнистых наполнителей

Этот вид пропитки применяют в том случае, когда волокно изготовлено из высокомодульного материала (например, бора), имеет большой диаметр и поэтому не может быть пропущено через пропиточный тракт обычных установок, так как он снабжен перевалочными валками сравнительно малого диаметра. При огибании таких валков происходит разрушение волокнистого наполнителя.

Схема пропиточной установки для контактной пропитки представлена на рис. 8.4. В процессе пропитки движущийся под действием силы N протягивания волокнистый наполнитель 1 приводится в контакт с поверхностью вращающегося ролика 2, покрытой слоем связующего 3. Непрерывный приток связующего в зону пропитки обеспечивается вращением ролика, погруженного в ванну 4 со связующим.

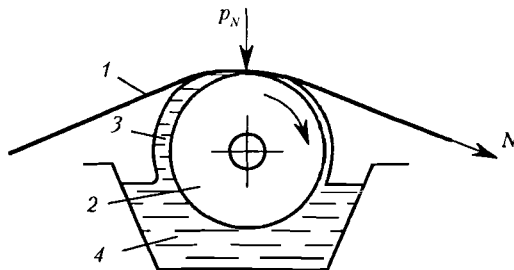


Рис. 8.4. Схема установки для контактной пропитки волокнистого наполнителя

Диаметр D контактного ролика подбирают таким образом, чтобы возникающие в волокнах напряжения не превышали допустимой величины $[\sigma]_q$:

$$D \geq E_b d_b / [\sigma]_q$$

где E_b и d_b — модуль упругости и диаметр элементарных волокон наполнителя.

Проникновение связующего в межволоконное пространство наполнителя осуществляется под действием капиллярных сил и давления:

$$p_N = 2N/D,$$

Давление p_N создается нагруженным волокнистым наполнителем силой N на покрытую связующим поверхность ролика.

Пропитка напылением применяется в том случае, когда в течение короткого времени необходимо совместить со связующим большие плоские заготовки волокнистого наполнителя. Такая проблема возникает при изготовлении крупногабаритных изделий из листовых волокнистых наполнителей (тканей, матов) больших размеров, пропитываемых связующими комнатного отверждения с ограниченным временем жизнеспособности.

Так же, как и в предыдущем случае, проникновение связующего в межволоконное пространство осуществляется под действием капиллярных сил и сил тяжести.

Пропитка волокнистых наполнителей под давлением

Наиболее широко применяемыми на практике методами пропитки волокнистых наполнителей связующими под давлением являются вакуумный, пневмовакuumный и центробежный.

Вакуумная пропитка. Одна из схем вакуумной пропитки представлена на рис. 8.5. Рулон тканого наполнителя 5 помещают в герметично закрывающуюся крышкой 2 камеру 1. В крышке камеры смонтирован вакуумметр 3. Трубопровод 4 соединяет внутреннюю полость камеры с вакуумной системой. Свободный конец

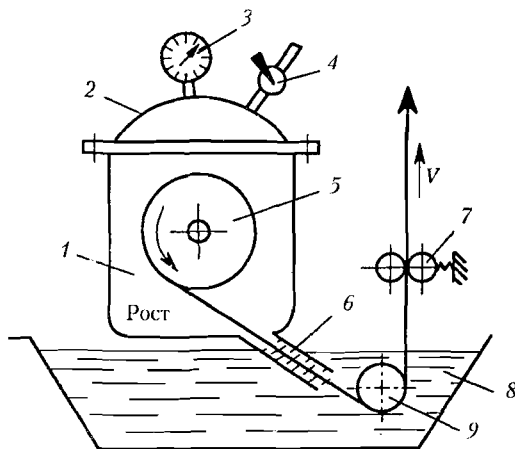


Рис. 8.5. Схема установки для вакуумной пропитки волокнистого наполнителя

ткани протягивают сквозь фильеру 6, передняя часть которой опущена в ванну со связующим 8, перевалочный ролик 9, отжимные ролики 7 и далее соединяют с тянущим механизмом пропиточной установки. Скорость проникновения связующего в межволоконное пространство наполнителя в щели фильеры возрастает по сравнению с капиллярной пропиткой под действием добавочного давления p_p , равного разности между атмосферным и остаточным давлением воздуха в вакуумируемой камере. Для того чтобы связующее не попало в камеру 1, скорость протяжки тканого наполнителя через пропиточную ватину должна быть равна скорости движения связующего в межволоконном пространстве.

Пневмовакuumная пропитка. Для осуществления пневмовакuumной пропитки обычные пропиточные установки снабжают специальной камерой, через вакуумируемую внутреннюю полость которой протягивают волокнистый наполнитель. Связующее в межволоконное пространство наполнителя, находящегося в камере, нагнетают под давлением. Под давлением пропитывают пакеты, собранные из волокнистых наполнителей и уплотненные в жестких формах. Рассмотрим задачу о получении пластины из стеклопластика с размерами L, B, H . Относительное объемное содержание $\varphi_{св}$ связующего и волокнистого наполнителя φ_n в пластине равно $\varphi_{св} + \varphi_n = 1$. Для изготовления пластины применяем стеклянную ткань с массой единицы площади, равной ρ_n и толщиной δ . Для модельных пакетов, собранных из стеклоткани, экспериментально получена деформационная кривая $h = f(p)$, по которой расчетным путем найдена зависимость $\Pi = f(p)$ (рис. 8.6).

Пакет из стеклоткани 1 (рис. 8.7) собирают в матрице 2 и уплотняют пуансоном 5, создавая давление p_y . Через отверстие-источник 4 в матрицу под давлением $p_{пр}$ нагнетают связующее, которое сначала заполняет коллектор 3, а затем фильтруется сквозь поры пакета и вытекает из матрицы через отверстие-сток 6.

Необходимо определить давление p_y уплотнения, давление $p_{пр}$ пропитки и время t пропитки пакета. Величина Π уплотненного пакета должна быть такой, чтобы после заполнения пор относительное объемное содержание связующего было равно заданной величине $\varphi_{св}$. Отложим $\varphi_{св}$ на оси Π зависимости $\Pi = f(p)$ (см. рис. 8.6, б), че-

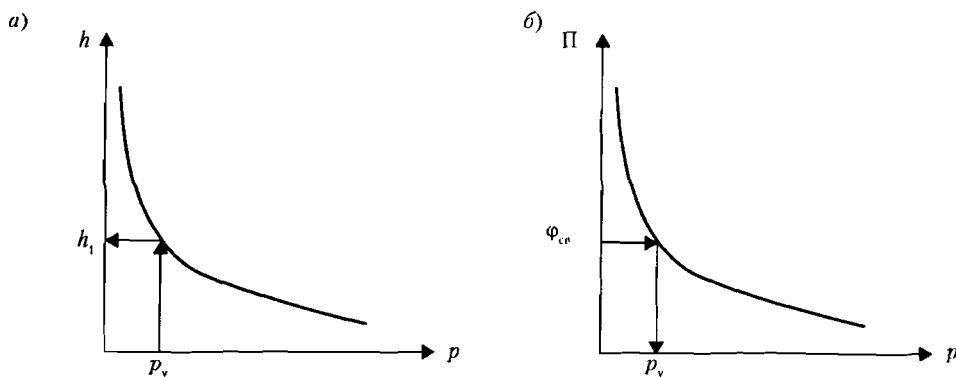


Рис. 8.6. Изменение относительной высоты уплотняемого пакета (а) и относительного объемного содержания в нем пор (б) в зависимости от давления уплотнения

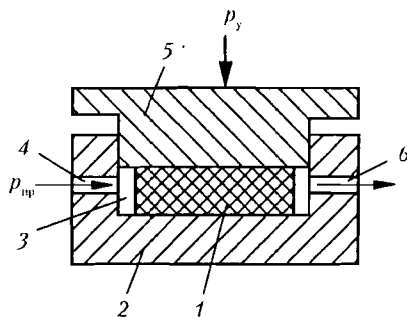


Рис. 8.7. Оснастка для пропитки волокнистого наполнителя под давлением

рез полученную точку проводим линию, параллельную оси p до пересечения с кривой. Из точки пересечения отпускаем перпендикуляр на ось p , определяем давление p_y уплотнения. Затем значение p_y откладываем на оси p зависимости $h = f(p)$ (см. рис. 8.6, а), из полученной точки восстанавливаем перпендикуляр до пересечения с кривой. Через точку пересечения проводим линию, параллельную оси p , находим относительную толщину h_r , а по ней и H_0 — начальную толщину пакета, которая при давлении p_y уменьшается до толщины H_d детали с пористостью Π , обеспечивающей заданное содержание матричной фазы в готовой детали после пропитки и отверждения связующего.

Максимально допустимый градиент давления пропитки, не вызывающий смятия и перемещения пакета, определяют по формуле

$$\frac{dp_{np}}{dl} \leq \frac{2p_y f}{H},$$

где f — коэффициент трения покоя системы волокнистый наполнитель—материал формы, значение которого для пары стекловолокно—сталь находится в пределах 0,14–0,20.

Время линейной пропитки плоского пакета может быть определено по формуле

$$t_{np} = \frac{L^2 \eta \Pi}{2p_{np} K},$$

где K — коэффициент проницаемости.

Центробежную пропитку волокнистых наполнителей осуществляют во вращающихся осесимметричных формах (рис. 8.8). Пакет наполнителя 3 собирают на формообразующей поверхности оснастки 2. Торцы оснастки закрывают крышками 1 и приводят ее во вращение с частотой n_ω . На поверхность пакета напыляют слой связующего 4, объем которого рассчитывают по формуле

$$V_r = \pi(R_0^2 - R_{\Pi}^2)L\Pi,$$

где R_0 и R_{Π} — радиусы внутренней поверхности соответственно оснастки и пакета; L и Π — длина и пористость пакета.

Для того чтобы связующее было распределено по поверхности пакета равномерным слоем, форма должна вращаться с частотой

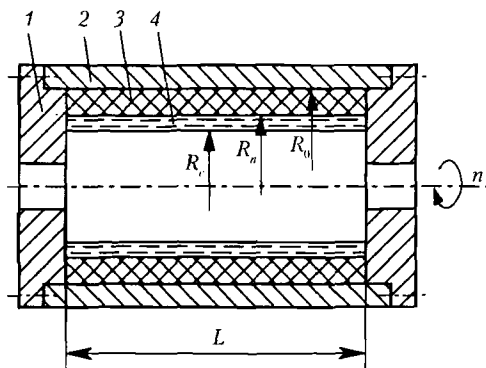


Рис. 8.8. Форма с горизонтальной осью вращения для центробежной пропитки волокнистых наполнителей

$$n_{\omega} \geq 9,55 \sqrt{\frac{g}{R_c}},$$

где R_c — внутренний радиус связующего.

Время пропитки может быть определено из следующего соотношения:

$$t_{\text{пр}} = \Pi \frac{\eta \left[R_0^2 \left(2 \ln \frac{R_0}{R_{\text{п}}} - 1 \right) + R_0^2 \right]}{2,2 K \rho_{\text{св}} (R_{\text{п}}^2 - R_c^2) n_{\omega}^2 10^{-5}}.$$

Контроль качества препрегов. В готовой продукции контролируют содержание связующего и степень его растворимости, содержание летучих веществ, липкость и гибкость препрега, размеры его поперечного сечения. В ряде случаев проверяют механические характеристики препрега на плоских или кольцевых образцах

Жизнеспособность препрегов во время хранения в холодильнике или при нормальной температуре должна быть достаточно большой (от 7–10 сут до 3–6 мес.). Препрег, намотанный на приемные катушки, должен сматываться с них без повреждения волокнистого наполнителя в течение всего гарантийного срока хранения.

В табл. 8.9 приведены некоторые характеристики отечественных препрегов.

Таблица 8.9. Характеристики отечественных препрегов*

Наполнители в препреге	Максимальная ширина, мм	Массовая доля смолы, %	Толщина, мм
Стеклолента однонаправленная	50	20 ± 2	$0,1 \pm 0,02$
Ткань стеклянная	1000	30 ± 2	$0,3 \pm 0,02$
Лента углеродная ЛУ	250	40 ± 5	$0,12 \pm 0,02$
Лента углеродная из волокна ВМН-4	50	37 ± 3	$0,3 \pm 0,03$
Лента углеродная из волокна ВМН-РК	50	37 ± 3	$0,2 \pm 0,03$
Ткань кремнеземная КТ-11	800	40 ± 5	$0,5 \pm 0,05$

* Эпоксидные связующие.

8.2.3 Технология изготовления полуфабрикатов АП твердофазным совмещением компонентов

У всех вариантов жидкофазного совмещения компонентов АП есть один общий недостаток — необходимость повторного механического воздействия на армирующий наполнитель (трение, перегибы, сжатие и т. п.) и теплового воздействия — на связующее, которые сначала проявляются при изготовлении препрега, а потом при формировании изделия. Это особенно опасно при изготовлении препрегов АП на основе термопластичных связующих, имеющих повышенные температуры плавления при ограниченном периоде термостабильности при температурах расплава, обычно не превышающем 15 мин.

Недостатки технологических способов изготовления препрегов жидкофазным совмещением компонентов, особенно очевидные для термопластичных АП, обусловили необходимость разработки способов с твердофазным совмещением, для которых не требовалось бы применять высокие давления и повторное плавление связующего. Примером реализации такой возможности может служить известный способ изготовления препрегов протягиванием сухого армирующего жгута через ванну с сухим порошком термопласта (диаметр частиц в среднем составляет 100 мкм), который при помощи струи воздуха, подаваемой снизу ванны, вступает в контакт с волокнами жгута. Этот метод, известный как «обработка материалов в псевдооживленном слое», достаточно широко используется в химической технологии. При ударах частиц порошка о волокна возникает взаимная электризация и заряды статического электричества обеспечивают сцепление совмещаемых компонентов АП. Например, обработка жгутов из графитированных волокон на одной из американских фирм осуществляется описанным способом со скоростью до 18 м/мин, то есть во много раз быстрее, чем это удастся делать при обычной жидкофазной пропитке.

Однако, строго говоря, при твердофазном совмещении компонентов АП правильнее говорить не о препрегах, характеризующихся непрерывностью матричной фазы, а о полуфабрикатах АП, в которых армирующие волокна чередуются с дискретными матричными элементами в виде не только термопластичных (реже отверждающихся) порошков, но также пленок или волокон. Методы изготовления таких полуфабрикатов АП специфичны, во многом оригинальны, поэтому должны быть рассмотрены самостоятельно.

Сущность твердофазного совмещения компонентов заключается в предварительном приближении к поверхности наполнителя элементов термопластичного связующего (исходных матричных элементов) таким образом, чтобы при последующем плавлении в процессе формирования изделия протяженность течения расплава была минимальной, а пропитка наполнителя достигалась при минимально допустимой пористости и энергетически наиболее выгодно, сокращая температурно-механическое воздействие. Эффективность этих условий обеспечивается в широком диапазоне возможностей, будучи обусловленной составами и технологичностью современных способов изготовления полуфабрикатов АП (рис. 8.9).

Способы изготовления полуфабрикатов АП с применением матричных полимерных порошков основано на их диспергировании в волокнистом наполнителе. При этом достигнуть удовлетворительной равномерности распределения порошка

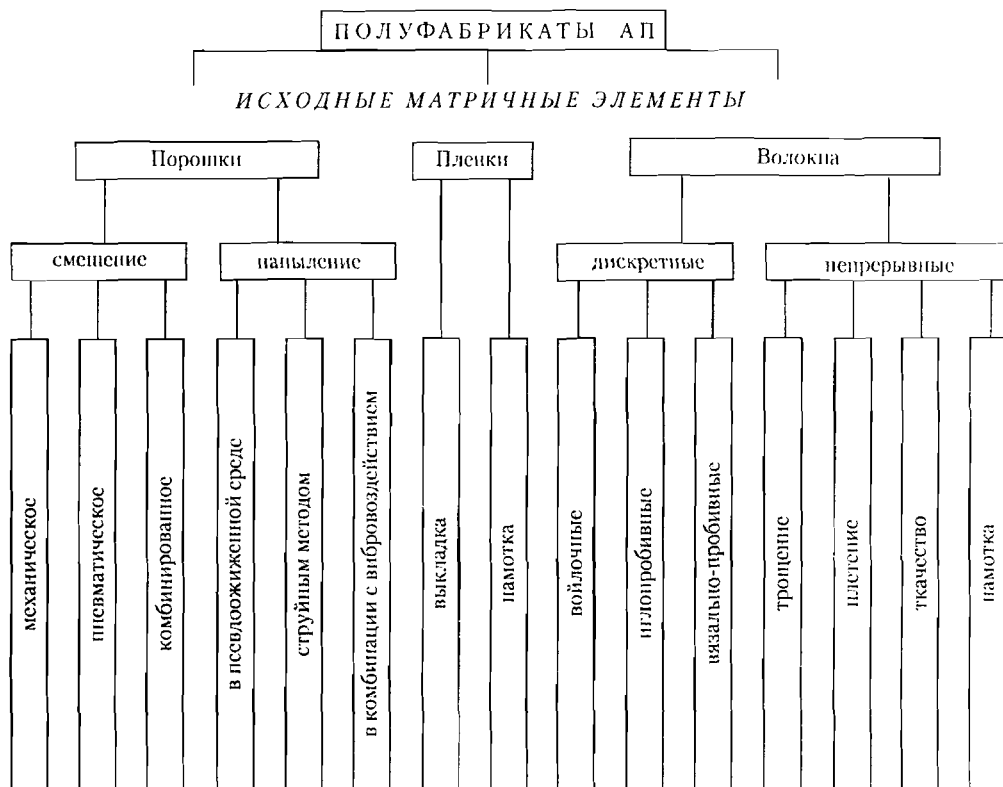


Рис. 8.9. Современные способы изготовления полуфабрикатов АП

одинаково сложно независимо от вида матричного полимера, например, полиолефинов, полиамидов, полиэфиров, полисульфонов и других, включая сополимеры. Поэтому используется широкий спектр физических методов воздействия – ультразвукового и вибрационного, приложения центробежных, гравитационных и электростатических сил, а также воздушного барботирования и водноо суспензирования.

На рис. 8.10 изображена схема процесса совмещения непрерывного волокнистого наполнителя (мата, ткани) с матричным порошком в электростатическом поле. Для этого порошок насыпается на поверхность волокнистого наполнителя (слева) и вместе с наполнителем перемещается между электродами, изолированными диэлектриком. Высоковольтное напряжение (10–50 кВт), прилагаемое к этим электродам, ионизирует воздушное пространство между ними. Ионы, сталкиваясь с частицами порошка, электрически их заряжают, обеспечивая движение внутрь волокнистой системы наполнителя.

В промышленно действующих установках обеспечивается скорость выхода готового полуфабриката (справа) в зависимости от толщины и плотности волокнистого наполнителя от 3 до 40 м/мин и более. При этом важное значение имеет и гранулометрия порошков. Наилучшие результаты получены при размерах частиц от 50 до 300 мкм.

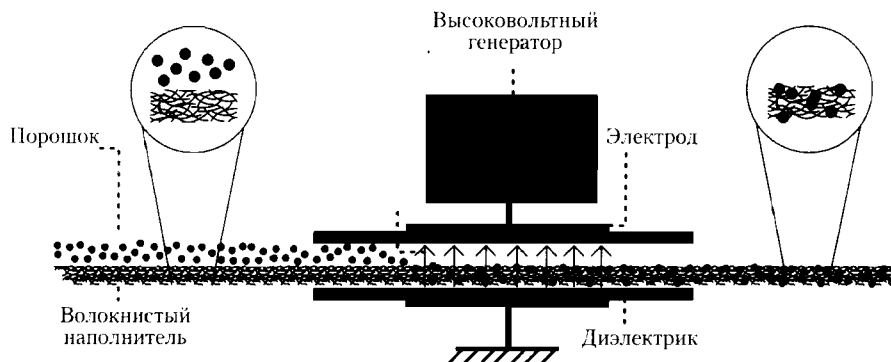


Рис. 8.10. Процесс совмещения непрерывного волокнистого наполнителя (мата, ткани) с матричным порошком в электростатическом поле

Однако неустойчивость протекания процессов совмещения компонентов, различное влияние поляризуемости и размеров полимерных частиц, нестабильности состава полуфабрикатов при дальнейшей переработке не всегда позволяют порошковым технологическим способам твердофазного совмещения компонентов АП иметь превосходство над расплавленным совмещением. Так, даже при удовлетворительном качестве распределения термопластичных частиц в армирующих жгутах, достигаемом, например, с помощью электростатического поля, обеспечивающего «распушивание» углеродных волокон и «псевдокипение» полисульфонового порошка, пористость изделия из полуфабриката АП может колебаться в очень широком диапазоне (10–25%) даже при небольшом объеме армирования (30%). Одним из объяснений этому факту может стать специфика смачивания армирующих волокон расплавами порошкообразных термопластов, содержащих большое количество воздушных пузырей.

Способы изготовления полуфабрикатов АП с применением матричных термопластичных пленок (обычно с толщинами от 50 до 100 мкм) имеют преимущество, главным образом при использовании ровингов, хотя пригодны и для тканей. Давления, необходимые для переработки таких полуфабрикатов в изделия, различаются в десятки раз и в последнем случае достигают 10 МПа.

Основное достоинство пленочных полуфабрикатов АП — в точном обеспечении задаваемого соотношения компонентов, но сравнимое с жидкофазным совмещением качество пропитки (пористость менее 10%) достигается лишь в тонкослойных наполнителях. Однако обработка армирующих волокон, улучшающая смачиваемость расплавами пленок, может значительно сократить остаточную пористость. Например, после окисления поверхности углеродной ленты она более равномерно покрывается расплавом полисульфоновой пленки, и пористость изделия снижается до 8%, а при дополнительном аппретировании составом марки ДИ-2 пористость составляет всего 2%.

Наибольшее применение в отечественной промышленности нашли пленочные полуфабрикаты различных термопластичных углепластиков, поскольку в наибольшей мере позволяют сохранять целостность и, следовательно, конструктивно необходимые физико-механические свойства хрупких углеродных волокон в процессе

переработки. О том, насколько это возможно в конкретных составах полуфабрикатов данного вида, можно судить по данным табл. 8.10, где представлены физико-механические характеристики трех видов поликапроамидных (ПА 6) углепластиков в сравнении с характеристиками известного отвержденного углепластика марки КМУ-Зл, изготавливаемого из расплавного препрега. Полуфабрикаты ТКМ были изготовлены послойным чередованием различных углеродных лент с пленками из ПА-6, толщина которых подбиралась таким образом, чтобы обеспечить заданный объем армирования соответствующего углепластика в готовом изделии. Формование осуществлялось прессованием при температуре, на 30–40 °С превышающей температуру плавления ПА 6, при давлении $1,2 \pm 0,2$ МПа в течение 10 мин.

Таблица 8.10. Физико-механические характеристики однонаправленных поликапроамидных углепластиков при 20 °С

Показатели свойств	Марка углеродной ленты			Отвержденный углепластик КМУ-Зл
	ЭЛУР-0,1П ТУ 6-06-31-212-78	ЛУ-0,2П ТУ 6-06-31-481-80	«Кулон» ТУ 6-06-31-485-84	
Объем армирования, %	60	61	59	55
Плотность, кг/м ³	1400 (0,7)	1420 (0,7)	1510(1,3)	1400
Сопrotивление срезу, МПа:				
поперек волокон	75	78,8 (10)	80	–
вдоль волокон	40	–	30	–
В осевом направлении				
Разрушающее напряжение, МПа:				
при растяжении	685 (1,5)	588 (3,6)	587 (2,7)	650
при сжатии	340	210(19,5)	–	400
при изгибе	1320 (13,2)	1070 (4,2)	859 (2,4)	1000
при сдвиге	31	28	–	29
Модуль упругости, ГПа:				
при растяжении	128,5(1,1)	135,1 (2,1)	151,1 (5,2)	120
при изгибе	100(1,5)	97,5 (8,2)	89,7 (7,4)	100
В трансверсальном направлении				
Разрушающее напряжение, МПа:				
при растяжении	38	44	49	14
при сжатии	130	133 (7,1)	–	

Примечание. В скобках указаны коэффициенты вариации показателей свойств в %.

Пленочный способ изготовления полуфабрикатов АП имеет также и другое преимущество, позволяя заранее формировать любую заданную схему армирования конкретного изделия. Возможности этого представлены в табл. 8.11 на примере пленочных полуфабрикатов углепластика с матрицей из поликапроамидной пленки

марки ПК-4 (ТУ 6-05-1775-76). Аналогичным образом изготавливаются и перерабатываются полуфабрикаты АП, в которых используются пленки из полиамидов ПА 6,6 и ПА 12, полиолефинов, поливинилхлорида и других термопластов с оптимальной вязкостью расплава при режимах переработки, как и для порошковых полуфабрикатов, приблизительно равной 150 Па·с.

Таблица 8.11. Влияние схемы армирования полуфабрикатов на прочность и жесткость углепластиков на основе ПА 6

Марка углеродной ленты	Направления армирующих волокон	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Разрушающее напряжение, МПа
ЛУ-0,2П	0°	135,1 (2,1)	588 (3,6)
	90°	5,8	44
	±45°	39,2	100
	0°, 90°, ±45°	51,68	159
	0°, ±60°	61,3	143
«Кулон»	0°	151,1 (5,1)	587 (2,7)
	90°	9,8 (3,2)	49 (1,6)
	±45°	45,1 (12,2)	153 (5,7)
	0°, 90°, ±45°	82,2 (6,0)	209 (4,5)
	0°, ±60°	60,6 (3,6)	188 (2,1)

Примечание. В скобках — коэффициенты вариации в %.

К недостаткам пленочного способа изготовления твердофазно сочетаемых полуфабрикатов относится весьма ограниченная возможность сокращения пути течения расплава матричных пленок при пропитке волокнистых наполнителей. Этот технологический параметр переработки АП, обуславливающий степень достигаемой монолитности изделия, зависит в данном случае только от толщины ровницы, жгута, ткани или мата, которые контактируют с матричными пленками. Для эффективного заполнения межволоконного пространства увеличивают толщину этих пленок, что повышает жесткость полуфабрикатов АП, затрудняя их выкладку по криволинейным поверхностям, и требует более высоких давлений при формовании изделий. Стремление избавиться от этих недостатков привело к применению твердофазных матричных элементов в виде термопластичных волокон.

Технологические способы изготовления полуфабрикатов АП с применением матричных волокон разработаны с учетом теоретической зависимости протяженности течения расплава связующего от степени сближения и равномерности чередования матричных и армирующих волокон. Этот принцип наглядно проявляется при анализе моделей «волоконной технологии», изображенных на рис. 8.11 и воспроизводящих равнообъемные элементарные ячейки полуфабрикатов АП разного типа. В модели (а), отображающей механизм пропитки армирующего наполнителя (белое поле) при жидкофазном совмещении компонентов или после плавления матричной пленки, связующее поступает с поверхности наполнителя и проходит

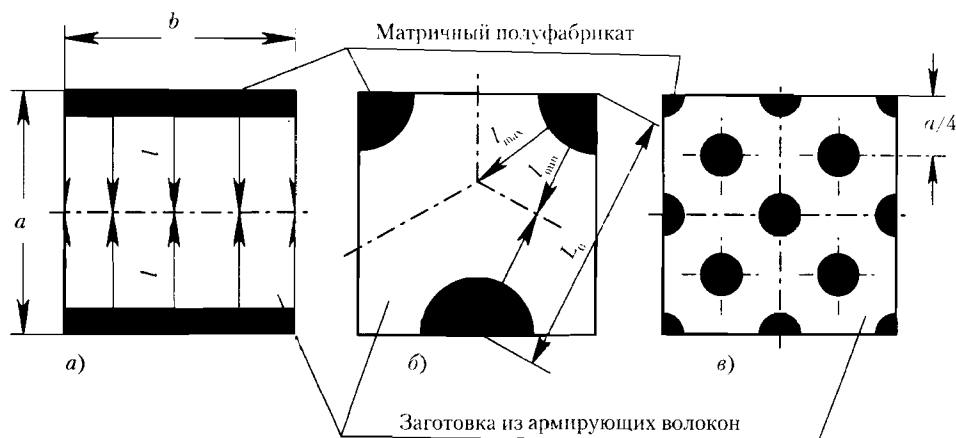


Рис. 8.11. Модели перемещения расплава связующего в волокнистый наполнитель при изготовлении АП с одинаковым соотношением фаз: a – от поверхности наполнителя; b – от места плавления поверхностно расположенных матричных полуфабрикатов; c – от регулярно и равномерно размещенных матричных волокон

максимально возможный путь l . В модели (б) этот параметр заметно сокращается, но минимума протяженность пути течения связующего достигает только в модели (в), где использованы матричные волокна наименьших диаметров, что позволяет распределять их по сечению полуфабриката с наибольшей периодичностью.

Технологические способы, приближающие структуру полуфабриката к последней модели, в наибольшей мере способны (при прочих равных условиях) предопределить практически беспористые готовые изделия. Расчеты показывают, что в полуфабрикатах с объемом армирования до 70% величина l может быть сокращена более чем на 80%. Это означает, что при одинаковом времени пропитки (выдержки при формовании) необходимое давление можно снизить до 25 раз. На практике сокращение параметра l оценивается прежде всего величиной снижения пористости АП с обычных 10–14 до 0,25–2,0% с соответствующим повышением физико-механических свойств готового изделия.

Среди различных технологических способов изготовления полуфабрикатов АП в наибольшей мере способных удовлетворять теоретическому условию максимального сокращения l , практическое применение нашли намоточный и ткацкий способы.

Намоточный способ, осуществляемый намоткой на оправку одновременно матричных и армирующих волокон (нитей), обеспечивает наиболее плотную взаимную укладку, необходимое чередование и возможность подбора волокон с оптимальным соотношением диаметров. А возможность обеспечить любой натяг волокон предотвращает их извитость и отклонение от заданного вектора анизотропии структуры полуфабриката АП. Все это – залог достижения максимальных коэффициентов реализации физико-механических свойств армирующей фазы (табл. 8.12).

Как следует из приведенных данных, реализация свойств армирующих волокон тем выше, чем прочнее адгезионное взаимодействие компонентов АП, ответственное за качество перераспределения напряжения от внешней нагрузки через матрицу

Таблица 8.12. Реализация прочности и модуля упругости однонаправленных АП, изготовленных из намоточных полуфабрикатов, сочетающих матричные нити капрона (линейная плотность — 80 текс) с армирующими полларамидными нитями (СВМ и фенилон), натянутыми с усилием $0,3 \sigma^*$, и стеклонитями с натяжением $0,1 \sigma^*$

Состав полуфабриката		Плотность, кг/м ³	Прочность, σ^* , МПа	Коэффициент реализации волокна σ^*	Модуль упругости E^* , ГПа	Коэффициент реализации волокна E^*
Армирующее волокно	V_a					
Фенилон 29,5 текс	0,6	1270	490	1,2	7,7	1,03
СВМ 29 текс	0,55	1270	1100	0,96	50	1,04
Стеклозное с диаметром 20 мкм	0,5	1750	1000	0,82	35	0,83

на армирующие волокна. В данном случае такими АП являются композиции типа поликапроамид–полиарамид (ПА 6-фенилон и ПА 6-СВМ) с высоким химическим сродством матрицы и волокнообразующих полимеров. При этом данные волокна были натянуты сильнее, а усадка, проявившаяся в горячем расплаве матричных волокон, способствует взаимному смещению волокон в комплексных армирующих нитях и тем самым облегчает проникновение расплава связующего в межволоконное пространство, обеспечивая наиболее полную пропитку АП.

Недостатком намоточного способа совмещения волоконных компонентов в полуфабрикатах АП являются ограниченность применения в основном изделиями, близкими по конфигурациям к телам вращения.

Тканые полуфабрикаты АП лишены названных недостатков, поэтому они получили наибольшее применение. Этому способствует и то обстоятельство, что их производство может осуществляться всеми современными машинными способами ткачества, вязания и плетения на стандартном оборудовании с высокой степенью автоматизации. Следовательно, обеспечивается возможность вынесения операции изготовления тканых полуфабрикатов за пределы основного технологического цикла производства изделий из АП и она может осуществляться на специализированных предприятиях текстильной промышленности, что по данным специалистов позволяет повышать производительность труда в 2–5 раз, сокращать энерго-, трудо- и фондозатраты до 60–80%, высвобождая до 25% производственных площадей и до 10% операторов.

Разработанный расчетный аппарат позволяет проектировать необходимый состав и структуру тканых полуфабрикатов АП, исходя из задаваемых эксплуатационных свойств изделия и технологических режимов его формования. Взаимосвязь этих параметров показана в виде номограммы на рис. 8.12, где тканый полуфабрикат (ТП) характеризуется такими структурными показателями ткацкого производства, как соотношение числа армирующих и матричных нитей n_a/n_m в основе ТП, соотношение их диаметров d_{m0}/d_a , плотность укладки нитей по основе n_p , количество n_{my} и диаметр d_{my} матричных нитей по утку, а также заданными свойствами пластика (объемом

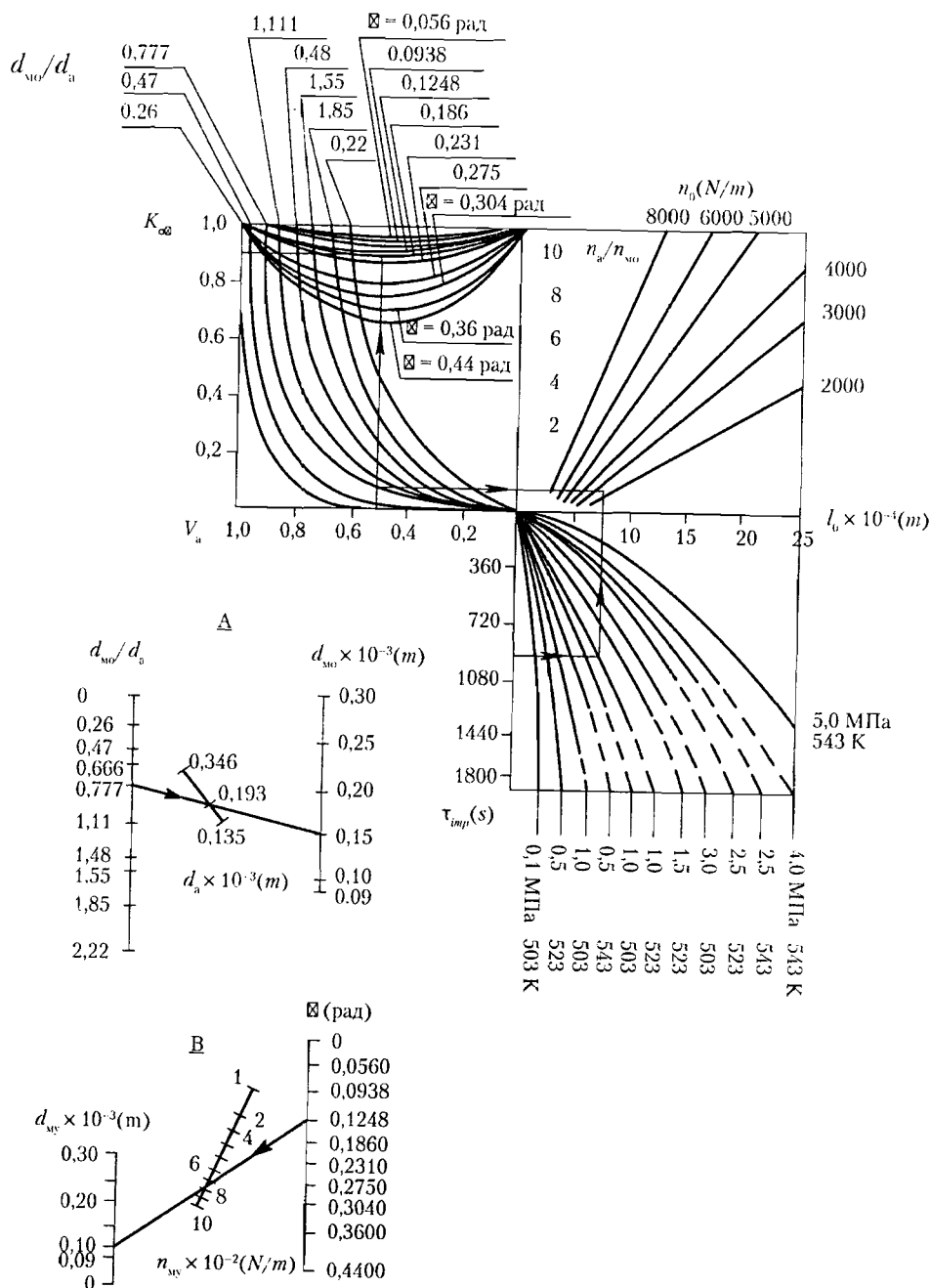


Рис. 8.12. Номограмма для определения конструктивных параметров тканых полуфабрикатов АП по заданным эксплуатационным свойствам и технологическим параметрам формования изделий

армирования V_a , коэффициентом реализации прочности K , толщиной монослоя ТП после плавления матричных волокон δ и технологическими параметрами переработки ТП в изделия (T, P, τ). Номограмма состоит из основного поля с левой (конструкторской) и правой (технологической) частью и 2-х дополнительных шкал. Шкала А предназначена для определения диаметра d_{mo} матричных нитей по основе ТП, а шкала В — для определения количества матричных уточных нитей n_{my} .

Задаваясь объемом армирования V_a АП и коэффициентом реализации прочности $K_{ср}$ армирующих волокон, определяют угловой параметр ϕ , характеризующий допустимую искривленность армирующих нитей основы нитями утка в полуфабрикате ТКМ. Затем по шкале В, предварительно выбрав минимальный диаметр d_{my} из числа серийно выпускаемых термопластичных нитей, находят их необходимое количество n_{my} .

По технологическим параметрам переработки (T, P, τ) ТП в изделие определяют протяженность l течения расплава матричного полимера при пропитке армирующих нитей. Исходя из ориентировочного значения кажущейся толщины d монослоя ТП после плавления матричных волокон, по каталогам выпускаемых нитей задается диаметр армирующей нити d_a . Соблюдая условие $d_a > d_{mo} > d_{my}$, по каталогам выбирается диаметр матричной основной нити d_{mo} . По шкале А номограммы устанавливается соотношение диаметров матричной основной и армирующей нитей d_{mo}/d_a . Его значение и заданная степень армирования V_a позволяют установить соотношение n_a/n_{mo} (верхнее поле номограммы). По протяженности l течения расплава матричных волокон и соотношению n_a/n_{mo} определяется плотность укладки нитей по основе (верхнее правое поле). В результате удается установить проектные параметры ТП — это $< d_{my}, n_{my}, d_{mo}, n_{mo}, d_a$ и n_a .

На основе типовой методики проектирования ТП разработано, изготовлено и апробировано в производстве свыше 40 разновидностей тканых полуфабрикатов различного состава, в частности ТОПАФ, ТОСВМ, ТОПАТ (ткани ориентированные, полиамидные, армированные волокнами фенилон, СВМ, терлон соответственно) с объемами армирования в диапазоне 30–70% на основе связующего с вязкостью расплава 10^3 Па·с. Варианты ТП имеют 2 типа размещения армирующих нитей — основной и уточный. Причем последний более технологичен, поскольку позволяет упростить процесс набора основы, снизить трудоемкость этой ручной операции, заменив ее механизированной операцией прокладывания утка. Установлено, что разрывная прочность ТП в 1,2 раза выше в случае размещения армирующих нитей по основе, чем по утку. Это объясняется различным технологическим натяжением нитей при ткачестве. Конструктивные особенности и свойства оптимизированных тканых полуфабрикатов типа ТОПАФ и ТОПАСВМ представлены в табл. 8.13.

На основе этих ТП изготовлены пластики ПАП-Ф и ПАП-СВМ (пластики армированные полиамидные, фенилоновые и СВМ соответственно). Образцы пластиков получены прессованием при $T = 250 \pm 5$ °С, $P = 1-2$ МПа, $\tau = 5-10$ мин/мм толщины. Как можно видеть из табл. 8.14, прочность при растяжении образцов пластика ПАП-Ф, полученных из различных вариантов полуфабриката ТОПАФ, колеблется от 126 до 296 МПа, значения модуля упругости — от 5449 до 7999 МПа. Соответственно у образцов ПАП-СВМ $\sigma^* = 720-806$ МПа и $E^* = 40\,700-45\,000$ МПа, а рост коэффициентов реализации составил 1,2–1,5 раза. Эти данные подтверждают высо-

кую эффективность технологических способов изготовления тканых полуфабрикатов АП различного состава.

Действительно, расчетный метод позволяет определять проектную структуру ТП не только для изготовления органопластиков, но и для получения таких АП, как стекло- и углепластики. Все они характеризуются высокой технологичностью — имеют неограниченный срок хранения, легко раскраиваются на заготовки, пригодны как для выкладки, так и для намотки. Однако в последнем случае эффективность, по сравнению с намоточными ТП, несколько ниже.

Таблица 8.13. Конструктивные особенности и свойства оптимизированных ТП ТОПАФ и ТОПАСВМ

Марка ТП	Нити		Плотность укладки по утку, нит./см	Соотношение нитей в утке, η_a/η_m	Содержание армирующих нитей, %об.	Масса 1 м ² , г	Разрывная нагрузка полоски ткани (50 мм), Н	
	основа	уток					основа	уток
ТОПАФ-9	к — 0,2 мм (58 текс)	ф — 29 текс, к — 0,2 мм (58 текс)	ф — 24, к — 16	1,5	32,7	140	354	2660
ТОПАФ-12	к — 0,2 мм (50 текс)	ф — 29 текс, к — 0,09 мм (11 текс)	ф — 30, к — 30	1,0	57,1	155	231	218
ТОПАФ-13	к — 0,2 мм (50 текс)	ф — 29 текс, к — 0,2 мм (50 текс)	ф — 30, к — 30	1,0	29,4	265	189	4400
ТОПАФ-14	к — 0,13 мм (40 текс)	ф — 29 текс, к — 0,2 мм (50 текс)	ф — 30, к — 10	3,0	54,2	175	152	2214
ТОПАФ-17	к — 0,13 мм (36 текс)	ф — 29 текс, к — 0,09 мм (7 текс)	ф — 32,5, к — 32,5	1,0	67,3	137	296	2148
ТОПАСВМ-7	к — 0,12 мм (11 текс)	СВМ — 29,4 текс, к — 0,12 мм	СВМ — 26, к — 26	1,0	51,4	180	176	8350
ТОПАСВМ-8	к — 0,12 мм (34 текс)	СВМ — 29,4 текс, к — 0,09 мм	СВМ — 31,5, к — 31,5	1,0	67,1	143	220	9200
ТОПАСВМ-9	к — 0,12 мм (34 текс)	СВМ — 29,4 текс, к — 0,12 мм (34 текс)	СВМ — 32, к — 32	1,0	62,3	165	300	7610

Примечания. 1. Буквенные сокращения: ф — нить фенилоновая, к — монопить капроновая, СВМ — нить СВМ. 2. Плотность укладки по основе во всех вариантах одинакова и составляет 4 нит./см.

Таблица 8.14. Коэффициенты реализации прочности и модуля упругости армирующих волокон в органопластиках ПАП-Ф и ПАП-СВМ на основе оптимизированных ТП

Марка ТП, характеристика армирующих нитей, МПа	Характеристики						Коэффициенты реализации механических свойств армирующих волокон			
	ТП			ПКМ						
	$\varphi_1, \varphi_2,$ рад	$\varphi_3,$ рад	$d_{\text{мо}} \cdot 10^3,$ м	$\sigma^+_{\text{экср}},$ МПа	$E^+_{\text{экср}},$ МПа	$V_{\text{п}},$ %	K_{σ}	K_{ε}	$K_{\sigma_{\text{экср}}}/K_{\sigma p}$	$K_{E_{\text{экср}}}/K_{E p}$
ТОПАФ-9 $\sigma^+ = 550$ $E^+ = 14000$	0,0628	0,188	0,303	154,8	5589,0	2,2	0,865	0,9	0,994	1,18
ТОПАФ-12 $\sigma^+ = 530$ $E^+ = 12000$	0,0476	0,1746	0,281	250,3	7126,0	3,13	0,85	0,915	0,973	1,07
ТОПАФ-13 $\sigma^+ = 530$ $E^+ = 12000$	0,0663	0,1746	0,281	126,0	5449,0	1,32	0,907	0,927	0,891	1,39
ТОПАФ-14 $\sigma^+ = 530$ $E^+ = 12000$	0,0448	0,1563	0,251	254,0	6635,0	3,07	0,865	0,929	1,02	1,026
ТОПАФ-17 $\sigma^+ = 530$ $E^+ = 12000$	0,0212	0,1489	0,239	296,0	7900,0	2,8	0,863	0,944	0,961	0,995
ТОПАСВМ-7 $\sigma^+ = 2100$ $E^+ = 105000$	0,035	0,0845	0,135	733,6	45000,0	2,0	0,762	0,838	0,964	0,986
ТОПАСВМ-8 $\sigma^+ = 2100$ $v = 105000$	0,0304	0,1446	0,232	806,0	45800,0	3,1	0,587	0,671	0,975	0,964
ТОПАСВМ-9 $\sigma^+ = 2100$ $E^+ = 105000$	0,0315	0,1446	0,232	720,0	40700,0	2,4	0,591	0,657	0,931	0,94

Примечание. Крутка армирующих нитей во всех вариантах равна 100 кр/м.

Литература

1. Технология производства препрегов для полимерных композиционных материалов: Учебное пособие / В. М. Виноградов, Г. С. Головкин, А. И. Горохович, В. А. Гречишкин, Ю. С. Первунин. — Уфа: Изд. УГАТУ, 1995. — 92 с.
2. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. — М.: Химия, 1979. — 287.
3. Практикум по технологии переработки пластических масс / Под ред. В. М. Виноградова и Г. С. Головкина. — М.: Химия, 1980. — 242 с.
4. Головкин Г. С., Дмитренко В. П. Научные основы производства изделий из термопластичных композиционных изделий. — М.: РУСАКИ, 2005. — 472 с.
5. Бунаков В. А., Головкин Г. С., Машинская Г. П. и др. Армированные пластики. — М.: Изд-во МАИ, 1997. — 404 с.
6. Головкин Г. С., Гончаренко В. А., Дмитренко В. П. и др. Волоконная технология переработки термопластичных композиционных материалов. — М.: Изд-во МАИ, 1993. — 232 с.

9. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПКМ

Крыжановский В. К. (9.1), Халиулин В. И. (9.2 и 9.3)

9.1. Формование изделий из наполненных пластмасс

Разработка ПКМ ставит конечной целью получение из них конкретных изделий. Следует иметь в виду, что при переработке наполненных полимерных материалов характеристики материала в готовых изделиях сравнительно мало зависят от метода переработки и как правило соответствуют справочным величинам. Вместе с тем при формовании изделий из армированных пластиков роль метода переработки более значительна. При этом предварительная оценка прочности в изделиях из армированных пластиков в ряде случаев существенно затруднена, так как материала как такового нет — он формируется непосредственно в процессе оформления изделия. Поэтому выбор оптимального технологического процесса приобретает особое значение.

Получение изделий из наполненных термопластов и реактопластов сопровождается рядом различных физических и химических процессов. Если получение качественных изделий из термопластов определяется в первую очередь степенью завершенности процессов физического характера (нагревание, охлаждение, ориентация, кристаллизация, релаксация), то при получении изделий из реактопластов решающая роль принадлежит химическим процессам, определяющим скорость формирования пространственной сетки и ее густоту (степень конверсии).

Переработка пластмасс в вязкотекучем, пластицированном состоянии (литье под давлением, экструзия, прессование, каландрование и др.) основана на способности расплава полимеров к значительным и необратимым пластическим деформациям (течению) при одновременном действии нагрева и давления.

Формование полимеров из заготовок, находящихся в размягченном (высокоэластическом) состоянии (вакуум-формование, пневмоформование, раздувное формование, горячая штамповка и др.) — базируется на способности нагретых полимерных материалов к значительным обратимым деформациям.

Таблица 8.14. Коэффициенты реализации прочности и модуля упругости армирующих волокон в органопластиках ПАП-Ф и ПАП-СВМ на основе оптимизированных ТП

Марка ТП, характеристика армирующих нитей, МПа	Характеристики						Коэффициенты реализации механических свойств армирующих волокон			
	ТП			ПКМ						
	φ_1, φ_2 , рад	φ_3 , рад	$d_{\text{мд}} \cdot 10^3$, м	$\sigma^+_{\text{эксп}}$, МПа	$E^+_{\text{эксп}}$, МПа	$V_{\text{п}}$, %	K_{σ}	K_{ϵ}	$K_{\sigma_{\text{эксп}}/K_{\sigma p}}$	$K_{E_{\text{эксп}}/K_{E p}}$
ТОПАФ-9 $\sigma^+ = 550$ $E^+ = 14000$	0,0628	0,188	0,303	154,8	5589,0	2,2	0,865	0,9	0,994	1,18
ТОПАФ-12 $\sigma^+ = 530$ $E^+ = 12000$	0,0476	0,1746	0,281	250,3	7126,0	3,13	0,85	0,915	0,973	1,07
ТОПАФ-13 $\sigma^+ = 530$ $E^+ = 12000$	0,0663	0,1746	0,281	126,0	5449,0	1,32	0,907	0,927	0,891	1,39
ТОПАФ-14 $\sigma^+ = 530$ $E^+ = 12000$	0,0448	0,1563	0,251	254,0	6635,0	3,07	0,865	0,929	1,02	1,026
ТОПАФ-17 $\sigma^+ = 530$ $E^+ = 12000$	0,0212	0,1489	0,239	296,0	7900,0	2,8	0,863	0,944	0,961	0,995
ТОПАСВМ-7 $\sigma^+ = 2100$ $E^+ = 105000$	0,035	0,0845	0,135	733,6	45000,0	2,0	0,762	0,838	0,964	0,986
ТОПАСВМ-8 $\sigma^+ = 2100$ $v = 105000$	0,0304	0,1446	0,232	806,0	45800,0	3,1	0,587	0,671	0,975	0,964
ТОПАСВМ-9 $\sigma^+ = 2100$ $E^+ = 105000$	0,0315	0,1446	0,232	720,0	40700,0	2,4	0,591	0,657	0,931	0,94

Примечание. Крутка армирующих нитей во всех вариантах равна 100 кр/м.

Литература

1. Технология производства препрегов для полимерных композиционных материалов: Учебное пособие / В. М. Виноградов, Г. С. Головкин, А. И. Горохович, В. А. Гречинский, Ю. С. Первушин. — Уфа: Изд. УГАТУ, 1995. — 92 с.
2. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. — М.: Химия, 1979. — 287.
3. Практикум по технологии переработки пластических масс / Под ред. В. М. Виноградова и Г. С. Головкина. — М.: Химия, 1980. — 242 с.
4. Головкин Г. С., Дмитренко В. П. Научные основы производства изделий из термопластичных композиционных изделий. — М.: РУСАКИ, 2005. — 472 с.
5. Бунаков В. А., Головкин Г. С., Машинская Г. П. и др. Армированные пластики. — М.: Изд-во МАИ, 1997. — 404 с.
6. Головкин Г. С., Гончаренко В. А., Дмитренко В. П. и др. Волоконная технология переработки термопластичных композиционных материалов. — М.: Изд-во МАИ, 1993. — 232 с.

9. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПКМ

Крыжаповский В. К. (9.1), Халиулин В. И. (9.2 и 9.3)

9.1. Формование изделий из наполненных пластмасс

Разработка ПКМ ставит конечной целью получение из них конкретных изделий. Следует иметь в виду, что при переработке наполненных полимерных материалов характеристики материала в готовых изделиях сравнительно мало зависят от метода переработки и как правило соответствуют справочным величинам. Вместе с тем при формовании изделий из армированных пластиков роль метода переработки более значительна. При этом предварительная оценка прочности в изделиях из армированных пластиков в ряде случаев существенно затруднена, так как материала как такового нет — он формируется непосредственно в процессе оформления изделия. Поэтому выбор оптимального технологического процесса приобретает особое значение.

Получение изделий из наполненных термопластов и реактопластов сопровождается рядом различных физических и химических процессов. Если получение качественных изделий из термопластов определяется в первую очередь степенью завершенности процессов физического характера (нагревание, охлаждение, ориентация, кристаллизация, релаксация), то при получении изделий из реактопластов решающая роль принадлежит химическим процессам, определяющим скорость формирования пространственной сетки и ее густоту (степень конверсии).

Переработка пластмасс в вязкотекучем, пластицированном состоянии (литье под давлением, экструзия, прессование, каландрование и др.) основана на способности расплава полимеров к значительным и необратимым пластическим деформациям (течению) при одновременном действии нагрева и давления.

Формование полимеров из заготовок, находящихся в размягченном (высокоэластическом) состоянии (вакуум-формование, пневмоформование, раздувное формование, горячая штамповка и др.) — базируется на способности нагретых полимерных материалов к значительным обратимым деформациям.

Производство изделий из пластмасс, находящихся в твердом (стеклообразном или кристаллическом) состоянии (штамповка, прокатка, протяжка и др.) основано на способности полимеров проявлять вынужденную эластичность.

Наибольшее распространение в формировании изделий из наполненных пластмасс получили прессование и литьевое прессование, литье под давлением, экструзия, напыление волокна и связующего и штамповка. Особое место занимает технология производства изделий спеканием, широко используемая для фторопластов.

Переработка наполненных пластмасс особенно высоконаполненных (50–60% и более) связана с существенно более высокими значениями вязкости их расплавов, что требует более высоких мощностей приводов и повышенных показателей технологических параметров (температура, давление и т. д.).

9.1.1. Прессование и литьевое прессование

Прессование — важнейший метод формирования изделий из термореактивных материалов. Иногда он применяется и для изготовления изделий из термопластов.

Сущность метода прессования состоит в переводе твердого в исходных условиях дисперснонаполненного материала в вязкотекучее состояние и дальнейшем формировании изделия из расплава под действием тепла и давления. При этом в результате химической реакции отверждения реактопласта, протекающей при повышенной температуре, происходит образование изделия, которое, как правило, обладает устойчивостью формы при температуре прессования и не требует охлаждения перед извлечением из формы.

Под прессованием обычно подразумевается прямое (или компрессионное) прессование, когда загрузка материала, его формирование в изделие и отверждение осуществляется непосредственно в формообразующей полости пресс-формы (рис. 9.1, а). Кроме того, широко применяется литьевое (или трансферное) прессование (рис. 9.1, б). В этом случае пресс-материал загружается в загрузочную камеру пресс-формы, где расплавляется, а затем расплав движением пуансона подается через литниковую систему в формообразующую полость.

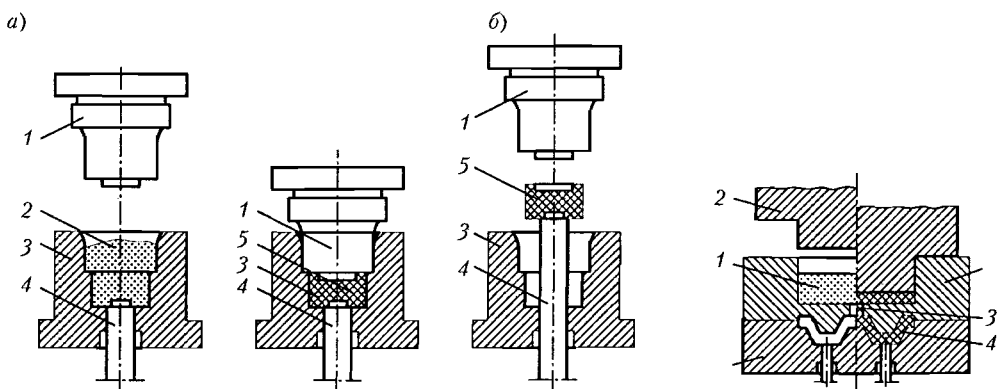


Рис. 9.1. Схемы: а — прямого (компрессионного) и б — литьевого прессования: 1 — пуансон; 2 — матрица; 3 — пресс-материал; 4 — изделие; 5 — загрузочная камера; 6 — литниковая система

Процесс прессования осуществляется на специальных прессах — главным образом гидравлических или реже пневматических — в обогреваемых пресс-формах.

Технологический процесс прессования складывается из следующих основных операций: подготовка и дозировка пресс-материала; предварительный подогрев; загрузка в форму и прессование; извлечение готового изделия и его механическая обработка.

Основной морфологической разновидностью сырья являются пресс-материалы, которые в зависимости от метода приготовления могут поставляться как в виде порошков различной зернистости, так и в гранулированном виде с размером гранул 3–5 мм. Порошки обладают хорошей сыпучестью, легко поддаются холодному таблетированию.

Кроме перечисленных материалов, широко применяются волокниты, в которых в качестве наполнителя используются различные рубленые волокна как органического (хлопчатобумажные, рами, сизаль, синтетические и др.), так и минерального (стеклянное, базальтовое, асбестовое и т. п.) происхождения. Волокниты выпускаются в виде крупнокомковатой, с трудом поддающейся размельчению массы (АГ-4В), склонной к слеживанию, перед переработкой их жгутируют.

Широкий ассортимент связующих и наполнителей привел к созданию большого числа пресс-материалов, из которых можно получать изделия с самыми различными свойствами.

Подготовка пресс-материала к переработке состоит в определении его технологических характеристик и доведении их при необходимости до требуемых значений путем сушки, измельчения и других операций.

Во избежание снижения текучести сушку пресс-порошков, необходимую для удаления избыточной влаги и летучих, целесообразно проводить при умеренных температурах под вакуумом, используя для этого полочные или барабанные вакуум-сушилки.

Дозировка. Существует несколько способов дозирования пресс-порошков: объемный, весовой и штучный. В первом случае необходимое для запрессовки количество материала отбирается с помощью сосуда или бункера известного объема, во втором случае навеска материала взвешивается, в третьем — берется определенное число таблеток известного веса. Наиболее точным является второй метод, наиболее простым и удобным — третий. Первый метод сохраняет свое значение лишь при использовании многогнездовых форм, где его применение в некоторых случаях более удобно.

Существенный недостаток объемной дозировки — низкая точность, связанная с различием объемной плотности различных партий материала. Это вызывает необходимость корректировки мерного объема, что на практике очень сложно.

Недостатком весовой дозировки является ее трудоемкость и длительность, однако разработка простых и надежных электронных весовых дозаторов позволяет в значительной степени преодолеть эти недостатки. С другой стороны, весовая дозировка позволяет свести к минимуму потери пресс-материала, а в ряде случаев, особенно при использовании пресс-форм закрытого типа, точная дозировка является важнейшим условием получения качественных изделий.

Штучная дозировка очень проста и удобна, она значительно улучшает условия работы (резко снижает запыленность), повышает производительность, позволяет

уменьшить объем загрузочной камеры, а следовательно, и размеры пресс-форм и существенно ускорить разогрев уплотненного пресс-материала в форме. Важнейшим преимуществом штучной дозировки является возможность использования высокочастотного подогрева пресс-материала.

Пожалуй, единственным, но весьма существенным недостатком ее является необходимость включения в процесс производства таблетмашин, и связанное с этим увеличение капитальных затрат.

В некоторых конструкциях прессов предусмотрено таблетирование материала при обратном ходе верхнего пуансона, однако такие конструкции еще недостаточно совершенны.

Таблетирование. В переработке пластмасс под таблетированием понимается процесс холодного уплотнения пресс-материала перед его последующим горячим прессованием. Желательно, чтобы таблетка была по форме и массе близка получаемому изделию, что существенно повышает его качество. Поэтому форма таблетки может быть практически любой. Например, в производстве тормозных колодок волокнит предварительно таблетируют, получая таблетки сложной геометрической формы в виде кольцевого сектора прямоугольного сечения с установленными в нем армирующими вставками. Такой прием используют при прессовании деталей ответственного назначения.

В обычной практике получают таблетки цилиндрической формы диаметром от 10 до 200 мм. В настоящее время существует несколько типов таблеточных машин — гидравлические и механические роторные. Производительность таблетмашин составляет от 60 до 700 кг/ч, усилие таблетирования — от 65 до 500 кН. Роторные машины применяют главным образом для прессования мелких таблеток (до 50 г), тогда как на гидравлических машинах можно приготавливать и таблетки крупных размеров (табл. 9.1).

Таблетирование является процессом холодного прессования, при котором пресс-материал (пресс-порошок) загружается в матрицу и сдавливается пуансонами, один из которых может быть неподвижным (рис. 9.2, а).

Возможность регулировки хода пуансона позволяет изменять при необходимости массу таблеток и степень уплотнения пресс-порошка. На практике особенно удобны таблетки одного диаметра с различной высотой.

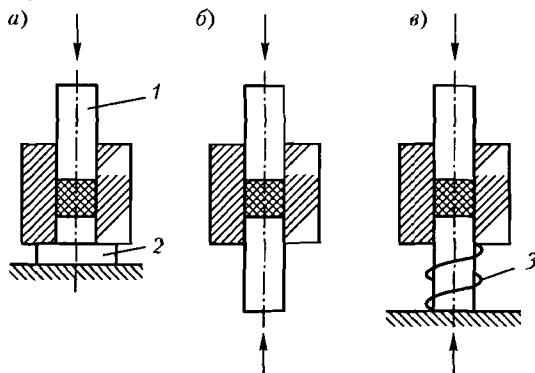


Рис. 9.2. Схемы таблетирования: а — одностороннее; б — двустороннее; в — с «плавающей» матрицей; 1 — верхний пуансон; 2 — нижний пуансон; 3 — пружина

В процессе уплотнения в результате внутреннего трения в пресс-порошке происходит существенное уменьшение давления по высоте таблетки и, как следствие, степень уплотнения таблетки по высоте оказывается различной. Это является причиной неравноплотности таблетки, затрудняет ее высокочастотный прогрев и ухудшает растекание пресс-материала в форме. Лучшими свойствами обладают таблетки, полученные на ротационных таблетмашинах, где в прессовании участвуют два пуансона — верхний и нижний (рис. 9.2, б).

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

Трудно таблетировуются материалы с волокнистыми наполнителями, иногда с этой целью применяют гидравлические прессы, на которых материал уплотняется жгутированием, однако такой прием малопроизводителен.

Для таблетирования применяются роторные машины серии МТ и гидравлические горизонтальные машины серии 2700 (табл. 9.1).

Таблица 9.1. Технические характеристики отечественных роторных и гидравлических таблеточных машин

Показатели	Роторные машины			Гидравлические машины			
	МТ-3А	МТР-10	МТР-6,5А	2705*	2709	2711	2713
Диаметр таблеток, мм	30	25	16 и 20	75	75	110	170
Усилие таблетирования, кН	90	100	65	320	320	630	1600
Производительность, тыс. шт./ч	5,1–10	3,84–15	45	1,21	1,3	0,75	0,6
Потребляемая мощность, кВт	7,0	8,5	3,25	–	–	–	–
Габаритные размеры, мм:							
длина	1883	1418	1055	1300	1580	1660	2870
ширина	1450	1218	1000	1100	900	900	1250
высота	1810	1845	1780	1800	1530	1590	6260
Масса, кг	3675	3000	1780	2800	2200	2530	–

* Масса в многопуансонном исполнении.

Считается, что гидравлические таблетмашины перспективнее ротационных, поскольку позволяют перерабатывать практически любые пресс-материалы. В них используются только возвратно-поступательные движения небольшого числа подвижных деталей, что способствует долговечности машин, а давление таблетирования может достигать 100 МПа, то есть примерно вдвое выше, чем у таблетмашин механического действия.

Предварительный подогрев позволяет сократить время нахождения материала в пресс-форме и соответственно сокращает длительность цикла прессования.

Предварительный подогрев должен осуществляться достаточно быстро, чтобы процесс отверждения не успевал пройти за это время слишком глубоко. С другой стороны, из тех же соображений материал необходимо прогреть во всем объеме по возможности равномерно, не перегревая его поверхностных слоев. Для предварительного подогрева используют термостаты, нагревательные шкафы с циркуляцией влажного воздуха, инфракрасные нагреватели, высокочастотные нагревательные установки.

Из известных способов этим требованиям наиболее полно удовлетворяет высокочастотный подогрев, который основан на превращении энергии электрического поля высокой частоты в тепловую в результате диссипации энергии при колебательном движении полярных групп. Материал помещается в объем между пластинами, например, высокочастотного генератора (ГТВЧ), где и происходит его равномерный по объему таблеток разогрев.

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

$$\tau_{\text{ин}} = \tau_{\text{ин}}^* \cdot \frac{\text{tg}\delta^* (\epsilon')}{\text{tg}\delta \cdot \epsilon'} \quad (9.1)$$

где значком * показаны значения параметров для известного материала, длительность предварительного нагрева которого ($\tau_{\text{ин}}^*$) установлена. Символы, не имеющие этого значка — параметры оцениваемого пресс-материала.

Целый ряд материалов, особенно на основе кремнийорганических связующих, отличающихся высокими диэлектрическими свойствами, а также полиолефины, фторопласты и другие не удастся нагревать токами высокой частоты.

Из пресс-материалов наиболее эффективен нагрев новолачных пресс-материалов и аминопластов, менее эффективен нагрев резольных материалов.

Практически для нагрева материалов на предприятиях применяются генераторы типа ВЧ, работающие на частотах 40–80 кГц и мощностью ТВЧ 3,7–12 кВт.

Температура предварительного подогрева, которая определяется временем выдержки таблеток, зависит от размеров и конструкции изделия, температуры формы, текучести материала и других факторов (табл. 9.2).

Таблица 9.2. Режим подогрева таблетированных реактопластов в генераторах ТВЧ

Марка пресс-материала	Масса навески, г	Число слоев таблеток	Зазор между верхним электродом и таблетками, мм	Продолжительность нагрева, мин	Температура, °С
03-010-02 (К-18-2)	50–200	–	8–12	1,00–1,50	–
Вх1-090-34(К-18-36)	100	–	6–12	0,50–2,25	–
У1-301-07(волокнит)	10–40	1	20–25	0,50–1,50	60–80
Сп-1-342-02(К-214-2)	2–50	1–2	9–15	0,50–1,00	100–120
Аминопласт	15–80	1	7–15	0,65–1,00	80–90

Как отмечалось выше, наиболее рационально перед загрузкой предварительно подогревать пресс-материал до температуры 90–110 °С. Изделия технического назначения, как правило, изготавливаются с металлической арматурой. Арматура служит для местного упрочнения изделий, упрощения их сборки, для более надежного скрепления изделий из пластмасс, а также является проводником электриче-

ского тока. Арматура удерживается в изделии за счет значительной усадки пресс-материала, а также путем придания ей определенной конфигурации и снабжения арматуры кольцевыми выточками, сверлениями и т. д.

Как правило, арматура устанавливается в пресс-форме до загрузки пресс-материала, и лишь в редких случаях выпрессовывается в уже оформленное изделие сразу после прессования или в частично отвержденное изделие.

Для фиксации арматуры в пресс-форме могут быть предусмотрены оформляющие знаки, специальные отверстия с фиксаторами или резьбовые шпильки. Арматура крупных размеров перед установкой на форму подогревается.

С момента окончания загрузки материала в форму начинается цикл прессования.

Прессование — это процесс, в котором материал, находящийся под давлением в нагретой форме, расплавляется, заполняет все формующее пространство и выдерживается до полного отверждения.

Выдержка начинается с момента создания давления прессования в сомкнутой форме и заканчивается в момент подъема пуансона и размыкания формы для удаления полученного изделия.

Выдержка зависит от скорости отверждения пресс-материала, температуры формы и температуры предварительного подогрева материала, а также от вида изделия и его толщины.

Поскольку различные свойства материала достигают своих максимальных значений при различных величинах времени отверждения, то выбор времени отверждения в известной степени определяется назначением прессуемых изделий. С другой стороны, увеличение продолжительности выдержки не всегда ведет к дальнейшему улучшению свойств, а иногда дает и противоположный результат. Выдержка является наиболее продолжительной операцией цикла прессования, и потому снижение выдержки при прессовании имеет большое значение для повышения производительности процесса прессования.

При прессовании изделий, которые необходимо охлаждать под давлением (такие как изделия из слоистых пластиков), выдержка при охлаждении учитывается отдельно; ее время может быть очень значительным из-за низкой теплопроводности и быстро возрастает с ростом толщины прессуемых изделий.

Режимы прессования изделий из пресс-материалов приведены в табл. 9.3.

Подпрессовки. Формообразование изделий из пресс-материалов является в результате реакции поликонденсации, происходящей в связующем и сопровождающейся выделением поликонденсационной воды. При температуре прессования (160–180 °С) такая влага находится в газообразном состоянии. Одновременно из связующего могут выделяться и остатки непрореагировавших мономеров (фенол, формальдегид, резол). Если толщина стенки изделия более 1–2 мм, а масса изделия существенна, то образовавшиеся в этом случае летучие значительны по количеству и их необходимо удалять, поскольку в противном случае они, образуя в изделии микропустоты, будут ухудшать его свойства. Для удаления летучих при прессовании выполняют так называемые подпрессовки, то есть периодическое кратковременное размыкание–смыкание пресс-формы. Подпрессовки могут быть высокими и низкими, ранними или поздними в зависимости от массы изделия, химических особенностей процесса отверждения, количества летучих и пр.

Таблица 9.3. Режимы прессования изделий из пресс-материалов

Марка пресс- материала	Прямое прессование			Литьевое прессование		Выдержка под давлением на 1 мм толщины изделия, мин		Термообработка изделий	
	температура, °С		удельное давление, МПа	температура, °С	удельное давление, МПа	при предварительном подогреве	без предварительного подогрева	температура, °С	выдержка, ч
	при предварительном подогреве	без предварительного подогрева							
Фенопласты									
03-010-02	160–190	150–180	24–34	160–190	49–78	0,25–0,5	0,3–0,7	120–150	2–4
04-010-12	170–190	–	24–34	–	–	0,7–0,8	–	120–140	4
СП1-342-02	160–190	150–180	29–39	160–190	49–88	0,5–0,8	0,7–1,0	120–150	2–4
СП3-342-02	160–190	150–180	29–39	160–190	49–88	0,5–0,8	0,7–1,0	120–150	2–4
Э1-340-02	160–190	150–180	29–39	160–190	49–88	0,5–0,8	0,7–1,0	120–150	2–4
Э2-330-02	160–190	150–180	24–39	160–190	49–78	0,5–0,8	0,7–1,0	120–150	2–4
Э3-340-65	170–200	170–190	39–59	170–200	59–98	0,7–1,2	1,0–1,5	120–150	2–4
Э6-014-30	170–200	170–190	39–59	170–200	59–98	0,7–1,2	1,0–1,5	180–250	4
Э10-342-63	170–190	–	24–44	150–170	49–78	0,5–0,8	–	–	–
Вх1-090-34	160–180	150–170	29–49	160–180	49–78	0,3–0,7	0,5–0,8	–	–
Вх4-080-34	170–180	150–170	39–59	160–180	59–98	1,0–1,5	1,0–1,5	–	–
Вх5-010-73	160–170	150–170	24–34	–	–	1,0–2,5	–	–	–
У1-301-07	160–180	150–180	24–84	–	–	1,0–1,5	–	–	–
К-114-35	160–170	150–160	30–40	160–170	60–80	0,8–1,0	1,0–1,5	–	–

К-81-39С	–	–	–	140–160	50–100	–	1,5–2,5	150	3
КФ-3	175–185	165–175	40–50	175–185	75–100	0,8–1,0	1,0–1,5	–	–
АГ-4В	160–180	150–180	29–59	160–180	69–118	0,5–0,8	0,7–1,0	140–150	2–3
АГ-4С	150–180	140–170	29–59	150–180	69–118	0,5–0,8	0,7–1,0	140–150	2–3
ДСВ-2-Р-2М, ДСВ-4-Р-2М	150–180	140–170	29–59	150–180	69–118	0,5–0,8	0,7–1,0	150	2–3
ВПМ	180–190	170–180	40–50	180–190	75–80	1,5–2,0	2,0–2,5	–	–
ВЭП-1	–	195–205	39	–	–	–	1,0–5,0	195–205	4
КФ-9	–	140–160	30	170–180	50–70	–	1,0–1,5	195–205	5
КФ-10	160–175	–	30	175–185	49–69	2,0–4,5	–	195–205	12
27-63С	175	–	10–15	–	–	1,5–3,0	–	160	6
П-3-1	125	–	25–35	–	–	1,5–3,0	–	125	10
СНК-2-27	–	140–150	39–39	140–150	69–147	–	1,0–3,0	–	–
ГСП-16, ГСП-24, ГСП-32	–	150–160	29–49 (300–500)	150–160	59–98 (600–1000)	–	1,0–2,0	145–155	3
Аминопласты									
Группа А1	140–150	135–145	24–39	130–145	49–98	0,8–1,0	1,0–1,5	70–80	10–12
Группа А2	135–160	130–155	29–39	135–160	49–98	0,5–0,8	0,7–1,0	70–80	10–12
Группа В1	150–180	140–170	29–39	160–170	49–98	0,7–1,0	0,8–1,2	–	–
Группа Е1	160–170	–	24–34	160–170	49–78	0,4–0,6	–	–	–
Арилоксы									
100, 100К	280–290	–	15–20	–	–	–	–	160–170	3

При извлечении готовых изделий из пресс-формы они обычно имеют высокую температуру (160–200 °С). Охлаждение изделий происходит вне формы на воздухе. Для предотвращения коробления крупных изделий под влиянием остаточных напряжений их охлаждают в специальных зажимных приспособлениях или на оправках. Крупногабаритные изделия с большой разнотолщи́нностью иногда подвергают после прессования дополнительной термообработке или нормализации в термостатах при температурах 120–150 °С в течение 2–4 ч. Такая термообработка способствует более полному и равномерному завершению химической реакции отверждения, что способствует повышению физико-механических свойств, твердости, а также однородности материала.

Нормализация состоит в плавном медленном охлаждении изделий после непродолжительной выдержки при повышенной температуре и способствует более полной релаксации напряжений в материале, вызванных неравномерностью нагрева и неодинаковой скоростью отверждения пресс-материала.

Механическая обработка изделий состоит в придании им свойств, предусмотренных их конструкцией и потребительскими требованиями. Эта обработка состоит в раскрытии непропрессованных отверстий, удалении острых кромок, зазубрин, грат, зачистки литниковых выступов, шлифовании и полировании поверхностей. Все перечисленные действия осуществляются механическим способом с помощью галтовочных барабанов, сверлильных и шлифовальных станков, резьбонарезных приспособлений. Большинство операций выполняется вручную или с применением простейших механизмов. Поэтому операции механической обработки весьма популярны у трудящихся и вследствие этого неоправданно дорогостоящи.

Для механической обработки изделий массовых тиражей типа деталей электрических патронов используют автоматические линии, каждая из которых специализирована на одну разновидность изделий.

9.1.1.1. Основные параметры прессования и литьевого прессования

Процесс прессования характеризуется тремя основными показателями — давлением, температурой и временем выдержки. Изменение этих показателей сказывается не только на длительности технологического цикла прессования, но и на качестве готовых изделий.

Температура прессования. Как правило, повышение температуры прессования позволяет снизить продолжительность цикла прессования и способствует повышению физико-механических и электрических свойств изделий. Однако повышение температуры выше определенного предела ведет к преждевременному отверждению, деструкции материала (полимера и др. ингредиентов композиции), повышенному выделению газообразных продуктов. Поэтому выбор температуры прессования изделия (в пределах рекомендованного для каждого типа пресс-материала диапазона температур переработки) зависит от скорости отверждения материала, содержания влаги и летучих, текучести, а также от конфигурации изделия, конструктивных особенностей пресс-формы и выбранной технологии прессования.

Материалы с высокой скоростью отверждения и низкой текучестью прессуют при пониженных температурах; аналогично, температуру прессования необходимо снижать, если процесс формования изделия длится долго. При пониженной темпе-

ратуре проводят прессование нетаблетированных порошков, так как перегрев поверхности формы может привести к преждевременному отверждению наружного слоя материала, а также окрашенных пресс-материалов, особенно светлых тонов.

Применение предварительного подогрева, подпрессовки, а также использование таблеток позволяет поднять температуру прессования, особенно если конфигурация прессуемых изделий несложна. Кроме того, с ростом температуры прессования уменьшается время выдержки изделия в прессе и снижается удельное давление прессования. Однако повышение температуры прессования ведет к быстрому падению текучести пресс-материала, что налагает известные ограничения на повышение температуры, особенно при изготовлении тонкостенных изделий до известных пределов. Прессование при повышенной температуре способствует улучшению внешнего вида пресс-изделий — поверхность делается блестящей и глянцевой. Однако дальнейшее повышение температуры будет приводить к ухудшению внешнего вида — на поверхности будут возникать вздутия, трещины.

Другим неприятным следствием повышения температуры прессования является рост усадки. В интервале от 120 до 160 °С усадка аминопластов увеличивается приблизительно на 25%; аналогично ведут себя и фенопласты. Следует также иметь в виду, что процесс отверждения, протекающий как экзотермическая реакция, сопровождается выделением довольно значительного количества тепла. Его влияние становится особенно заметным с ростом габаритов изделия (в первую очередь толщины) и увеличением содержания связующего. Выделение этого тепла способствует повышению температуры в материале, которая при достаточной толщине может заметно превысить температуру формы. Этот момент также необходимо учитывать при выборе температуры прессования.

Давление. С момента соприкосновения опускающегося плунжера с поверхностью материала в форме возникает давление, которое заставляет вязко-пластичный материал растекаться, заполняя полость формы, и достигает наибольшего значения в момент окончательной посадки пуансона после смыкания формы.

Усилие, развиваемое прессом, расходуется на трение материала при течении в форме, на преодоление внутреннего давления газообразных продуктов отверждения и летучих. Обычно для характеристики режима прессования используют удельное давление прессования, то есть усилие, приходящееся на единицу площади прессования. Под площадью прессования понимают площадь проекции изделия на плоскость разъема пресс-формы.

Большое влияние на величину удельного давления имеет текучесть пресс-материала. Волокнистые и слоистые пресс-материалы, отличающиеся особенно низкой текучестью, требуют наибольшего удельного давления при прессовании, с ростом текучести удельное давление снижается.

Повышенное удельное давление необходимо также при прессовании материалов с высокой скоростью отверждения, так как в этом случае вязкость нарастает в процессе формования очень быстро, и изделие может не успеть оформиться полностью.

Повышение температуры, применение предварительного подогрева позволяет значительно снизить удельное давление прессования (до 40–70%).

Важнейшее значение при выборе давления прессования имеет форма изделия, его размеры и конструкция.

С ростом высоты изделия удельное давление растет, особенно если изделие имеет тонкие стенки, перегородки и т. д. При этом наличие конусности облегчает прессование: при увеличении высоты цилиндрического стакана из аминопласта в 3 раза давление необходимо было увеличить в 6 раз, а конического стакана — только в 3 раза. Удельное давление возрастает при увеличении габаритов изделия и уменьшении толщины стенок.

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

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

Как отмечалось выше, принципиальное отличие литьевого прессования от прямого (компрессионного) состоит в том, что стадии расплавления материала и формования изделий разделены. Соответственно, здесь материал загружается не в формирующую полость пресс-формы, а в загрузочную камеру, в которой он переводится в вязко-текучее состояние, а затем через литниковые каналы впрыскивается в формообразующую полость литьевой формы. При этом изделие оформляется всомкнутой форме, а необходимое давление создается в загрузочной камере и передается через материал, поэтому давление в полости зависит от вязкости расплава и практически исчезает после его затвердевания.

Литьевым прессованием удается получать изделия, отличающиеся сложным профилем (мелкомодульные зубчатые колеса), с большой разнотолщинностью в различных сечениях, изделия с тонкой арматурой, сложными тонкими вставками, резьбовыми знаками и т. п. Кроме того, изготовленные этим методом изделия отличаются повышенной точностью размеров с малыми допусками и с минимальным количеством облоя, что в ряде случаев может иметь решающее значение.

При течении через узкие литниковые каналы расплавленный пресс-материал интенсивно перемешивается и дополнительно нагревается за счет трения — приращение температуры может при этом достигать 50–80 °С. Благодаря этому отверждение материала происходит глубже и равномернее независимо от толщины стенки. Достигается высокая равномерность свойств, в первую очередь прочностных и электрических, а также улучшается равномерность окраски при переработке окрашенных композиций.

Для литьевого прессования наиболее целесообразно использование пресса с двумя рабочими цилиндрами или специальных угловых прессов, однако благодаря разработке пресс-форм соответствующей конструкции широкое применение находят при переработке этим методом и обычные гидравлические прессы.

Формы для литьевого прессования отличаются рядом конструктивных особенностей. Площадь загрузочной камеры должна быть больше площади формообразующей полости, чтобы предотвратить размыкание формы при заполнении ее материалом. Размеры и количество литниковых каналов зависят от свойств перерабатываемого материала, его текучести, вида наполнителя и т. д., а их расположение определяется размером и формой изделия.

Как правило, для уменьшения сопротивления каналы делают минимальной длины и цилиндрического сечения, однако иногда, исходя из удобства последующей механической обработки, им придают форму плоских щелей небольшой высоты.

Узкие каналы сокращают время отверждения, так как материал в них разогревается более интенсивно, однако при этом заметно возрастает необходимое давление. В отличие от обычных пресс-форм, литьевые формы должны иметь вентиляционные каналы для удаления воздуха при впрыске материала — так называемые воздушники. Такие каналы располагаются в самых отдаленных от мест впрыска частях формы и имеют вид цилиндрических проточек или плоских щелей.

Усилие запираания при литьевом прессовании должно быть выше усилия формования, так как в противном случае форма может раскрыться или материал может затечь в зазоры. Поэтому при прессовании на литьевых прессах с двумя плунжерами верхний (главный цилиндр) является запирающим, а нижний — выполняет роль формирующего. При этом усилие главного плунжера должно в 1,5–2 раза превышать усилие прессования, развиваемое вспомогательным плунжером.

В соответствии с этим при прессовании на литьевом прессе загрузочная камера располагается обычно снизу, а при литьевом прессовании на обычном гидравлическом прессе — сверху. В некоторых случаях при формовании крупных изделий используется формование двумя пуансонами.

Пресс-материал, предназначенный для переработки методом литьевого прессования, должен иметь высокую текучесть и быстро отверждаться при температуре прессования.

9.1.1.2. Основное оборудование и оснастка

Основные процессы производства штучных изделий осуществляются с помощью прессов и технологической оснастки, а именно — пресс-форм. Основные классификационные признаки и соответствующие разновидности прессов приведены ниже.

Признак	Разновидность
Направление прилагаемого усилия	Вертикальные, горизонтальные, угловые
Число рабочих цилиндров	Один, два, более двух
Положение рабочих цилиндров (вертикальных прессов)	Верхнее, нижнее, цилиндры обратного действия
Тип привода	Индивидуальный, групповой
Способ управления	Ручной, полуавтоматический, автоматический
Форма станины	Колонный, рамный
Способ обогрева пресс-форм	Электрический, индукционный, паровой
Мощность рабочего усилия, т·с (по ГОСТу 8200)	25, 40, 63, 100, 160, 250, 400, 630, 1000, 2000
Особенности конструкции	Универсальный, специальный (этажный, карусельный, вулканизационный)

Наибольшее распространение получили прессы гидравлические с верхним давлением, простым и дифференциальным плунжером, вертикальные, рамные и колонные.

Параметры отечественных прессов определены ГОСТом 8200. Главным параметром является усилие прессования. Марка пресса расшифровывается следующим образом. Д — пресс гидравлический для неметаллических материалов; Б и В — обо-

значение поколения машин; две первые цифры — серия; две последующих цифры — условное обозначение основного параметра, т. е. усилия прессования в тонно-силах, например, число 25 означает значение усилия 25 т-с, число 26 — 40 т-с, число 28 — 63 т-с, число 30 — 100 т-с.

Технические характеристики отечественных гидропрессов с дифференциальным плунжером приведены в табл. 9.4.

Пресс-формы, как основной рабочий инструмент технологического процесса прессования, изготавливаются для каждого вида изделий, в связи с чем их конструкции, устройства, особенности использования чрезвычайно разнообразны.

На рис. 9.3 представлены три основных разновидности пресс-форм для прямого прессования. В пресс-форме открытого типа при смыкании пресс-формы матрица и пуансон не соприкасаются. Они разделены зазором, заполненным расплавом, благодаря чему на него, расплав, и передается усилие прессования. Такие пресс-формы просты по устройству, благодаря отсутствию сопряжений матрицы с пуансоном они долговечны, обеспечивают точное соблюдение размеров изделия по высоте (избыток расплавленного пресс-материала вытекает в зазор). Указанные свойства являются причиной широкого распространения пресс-форм этого типа. Недостатков у них два. Первый — при прессовании обязательно образуется облой, который необходимо удалять механической обработкой и второй — технология прессования требует тщательного соблюдения условия точного согласования момента создания давления прессования в форме с процессом гелеобразования расплава термореактивного связующего. При раннем создании давления прессования, когда расплав еще легкотекуч, зазор может оказаться слишком тонким или будет отсутствовать вовсе и пуансон просто «сядет» на матрицу, в результате чего усилие прессования не будет передаваться на расплав.

Закрытые поршневые пресс-формы (рис. 9.3, б) требуют точной дозировки пресс-материала. Кроме того, наличие сопряжения пуансон-матрица, возможность заполнения его зазора отверждающимся связующим вызывает ускоренный износ этой оснастки.

Пресс-формы полузакрытого типа с перетеканием (рис. 9.3, в) характеризуются лучшими свойствами типов пресс-форм, описанных выше. Избыток расплава перетекает в кольцевой рант, который легко отделяется от изделий. Это позволяет не

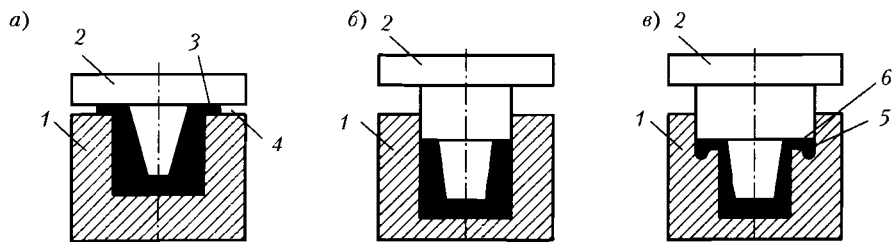


Рис. 9.3. Типы пресс-форм для прямого (компрессионного) прессования: а — открытая; б — закрытая; в — с перетеканием; 1 — матрица; 2 — пуансон; 3 — облой; 4 — зазор; 5 — отжимной рант; 6 — канал перетекания

Таблица 9.4. Технические характеристики отечественных полуавтоматических гидрокпрессов

Параметры	Тип пресса									
	ДБ2424	ДБ2426	ДБ2428	ДБ2430	ДБ2432	ДБ2434	ДБ2436	ДБ2428		
Усилие, кН:										
номинальное	250	400	630	1000	1600	2500	4000		6300	
возврата	67	105	170	250	350	640	960		--	
выталкивателя	52	60	89	125	200	315	500		800	
Ход подвижной плиты, м	0,25	0,32	0,32	0,40	0,50	0,50	0,63		0,63	
Скорость подвижной плиты, мм/с:										
при холостом ходе ползуна	105	83	115	70	70	62	60		50	
при рабочем ходе ползуна	2,5	2	2,5	2	2,7	2,2	2		2	
при подъеме ползуна (размыкание)	118	77	115	70	70	55	58		40	
Ход выталкивателя, м	0,125	0,160	0,160	0,200	0,250	0,250	0,320		0,320	
Скорость выталкивателя, мм/с:										
при подъеме	14	13	35	23	20	19	22		75	
при опускании	22	21	45	46	65	106	65		130	
Максимальное расстояние между плитами, м	0,500	0,500	0,800	0,800	0,800	0,900	0,125		0,126	
Размеры стола, м	0,4×0,4	0,5×0,5	0,5×0,5	0,63×0,63	0,8×0,8	1,0×1,0	1,25×1,25		1,4×1,4	
Высота стола над уровнем пола, м	0,730	0,730	0,785	0,800	0,850	0,850	0,850		0,850	
Мощность электродвигателя, кВт	2,8	2,8	2,8	2,8	4,5	4,5	10		20	
Габаритные размеры пресса, м	1,5×0,4×2	1,7×0,4×2,2	1×1,1×2,3	1,8×0,7×2,6	1,2×1,9×3	2,3×1×3,3	2,7×1,3×3,9		2,7×2,3×5,3	
Масса пресса, кг	680	1200	1600	1500	3700	6300	10300		30000	

только соблюдать их точность по высоте, но и использовать многогнездные формы. Определенный недостаток полузакрытых пресс-форм состоит в некотором увеличении площади прессования, что в свою очередь требует возрастания усилия прессования, создаваемого прессом.

При литьевом прессовании пуансон не участвует в формообразовании изделия. Поэтому в галетной форме, представленной на рис. 9.4, технологическими деталями являются матрица 5, литевая шайба 3 и вставки 4, а конструктивными — плунжер 1, загрузочная камера 2 и основание 6.

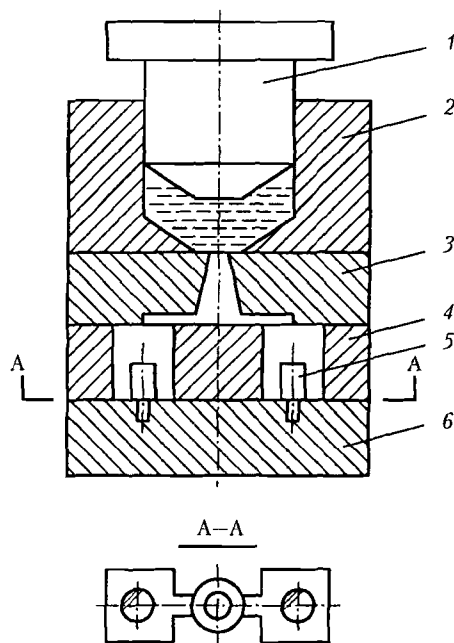


Рис. 9.4. Схема галетной формы для литьевого прессования

Коническая форма плунжера и ответного участка загрузочной камеры обеспечивает появление осевой составляющей усилия, возникающего от давления в камере, приложенного к камере и обеспечивающего нераскрытие деталей формы (поз. 2, 3, 4, 6) в период действия в ней давления впрыска расплава и прессования изделия.

Пресс-формы — весьма сложный и ответственный технологический инструмент. Формообразующие детали испытывают комплексное воздействие: нагрева до 180–200 °С, химических веществ, выделяющихся в процессе отверждения; механического напряжения от усилия прессования; истирающего воздействия на поверхность от перемещения пресс-материала. В связи с этим для изготовления деталей формующего инструмента применяются легированные стали, используется термохимическая обработка (закалка, азотирование, отпуск и др.). Оформляющие поверхности форм тщательно обрабатываются (шлифовка, полировка), хромируются или покрываются химическим никелем с последующей полировкой.

9.1.1.3. Технологические расчеты

Выбор пресса выполняется по величине усилия прессования ($T_{\text{п}}$) по уравнению

$$T_{\text{п}} = p_{\text{уд}} \cdot s \cdot z, \quad (9.2)$$

где $p_{\text{уд}}$ — удельное давление прессования, выбираемое из таблиц по виду перерабатываемого материала (табл. 9.5); s — площадь прессования изделия, м^2 ; z — число гнезд в пресс-форме.

В соответствии с ГОСТом 8200 серийно выпускаемые гидропрессы имеют номинальное усилие ($T_{\text{ном}}$) 100, 160, 250, 400, 630, 1000, 1600, 2500, 4000 и 6300 кН. По величине $T_{\text{п}}$ выбирают пресс с ближайшим значением $T_{\text{ном}}$.

Производительность пресса рассчитывается при выпуске того или иного изделия по следующим уравнениям.

Штучная производительность (шт./ч)

$$G_{\text{шт}} = 3600z/\tau_{\text{ц}}, \quad (9.3)$$

где z — гнездность формы; $\tau_{\text{ц}}$ — длительность цикла прессования, с.

Массовую производительность пресса $G_{\text{м}}$ (кг/ч) определяют по уравнению

$$G_{\text{шт}} = 3,6zM_{\text{изд}}/\tau_{\text{ц}}, \quad (9.4)$$

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

Длительность цикла прессования рассчитывается по уравнению

$$\tau_{\text{ц}} = \tau_{\text{загр}} + \tau_{\text{зам}} + \tau_{\text{пр}} + \tau_{\text{разм}} + \tau_{\text{разгр}}, \quad (9.5)$$

где $\tau_{\text{загр}}$ и $\tau_{\text{разгр}}$ — время загрузки и разгрузки пресс-форм, с; $\tau_{\text{зам}}$ и $\tau_{\text{разм}}$ — время смыкания и размыкания пресс-форм, с; $\tau_{\text{пр}}$ — время выдержки пресс-материала под давлением, с; $\tau_{\text{доп}}$ — время на дополнительные операции (подпрессовки), с.

Время смыкания пресс-формы $\tau_{\text{зам}}$ рассчитывается по формуле

$$\tau_{\text{зам}} = s_{\text{хол}}/v_{\text{хол}} + s_{\text{раб}}/v_{\text{раб}}, \quad (9.6)$$

где $s_{\text{хол}}$ — холостой ход смыкания (опускание подвижной плиты до соприкосновения пуансонов с пресс-материалом), м; $s_{\text{раб}}$ — рабочий ход смыкания (прессование), м; $v_{\text{хол}}$ и $v_{\text{раб}}$ — скорости холостого и рабочего хода подвижной плиты (ползуна), м/с.

Время размыкания пресс-формы рассчитывается из уравнения

$$\tau_{\text{разм}} = (s_{\text{хол}} + s_{\text{раб}})/v_{\text{возвр}}, \quad (9.7)$$

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

Время прессования $\tau_{\text{п}}$ определяется по наибольшей толщине стенки изделия (δ) из элементарного уравнения

$$\tau_{\text{п}} = \delta [\tau_{\text{выд}}]. \quad (9.8)$$

Продолжительность выдержки $[\tau_{\text{выд}}]$ определяется в основном скоростью отверждения связующего при температуре прессования; на нее влияют содержание влаги, форма и толщина изделия, конструкция пресс-формы, а также применение предварительного подогрева и подпрессовок. Новолачные пресс-материалы обладают максимальной скоростью отверждения при температуре прессования. Для них мини-

Таблица 9.5. Технологические свойства реактопластов

Типы пресс-материалов	Усадка, %	Удельное давление прессования, МПа		Способность к таблетированию и шнековой пластфикации	Температура прессования, °С	Выдержка при прессовании и пресс-литье, мин/мм	
		прямого	литьевого			без предвари-тельного подогрева	с предвари-тельным подогревом
Фенопласты							
Общего назначения	0,4–0,8	15–40	15–80	Очень хорошая	160–210	0,2–0,7	0,06–0,4
Электронизоляционные	0,3–0,8	14,5–40	40–90	Хорошая	160–210	0,3–0,9	0,1–0,5
Влагохимстойкие	0,3–0,9	24–40	60–100	Средняя	160–190	0,7–1,5	0,4–1,0
Ударопрочные	0,2–0,8	25–50	–	Средняя	150–180	0,6–1,0	0,3–0,7
Жаростойкие	0,2–0,7	25–35	40–90	Хорошая	150–190	0,4–2,1	0,2–1,0
Аминопласты							
КФА	0,5–1,2	25–35	45–70	Хорошая	135–145	0,3–0,7	0,2–0,4
МФБ	0,5–1,3	25–40	40–80	Средняя	155–160	0,5–0,9	0,3–0,7
МФВ	0,4–0,6	25–40	40–70	Средняя	155–170	0,8–1,2	0,4–0,8
МФД	0,8–0,2	25–40	–	Плохая	150–170	0,9–1,2	0,6–0,8
МФЕ	1,0–1,2	25–40	–	Плохая	140–170	0,9–1,3	0,6–0,8
Стеклопластики							
АГ-4С	0,3	25–35	60–80	Плохая	145–165	1,5–2,5	0,8–1,2
АГ-4В	0,4	25–35	60–80	Плохая	145–170	1,5–2,5	0,8–1,2
ДСВ	0,2	25–35	60–130	Средняя	135–180	1,0–2,5	0,6–1,0
ГСП	0,2	30–40	40–90	Средняя	140–180	1,0–2,0	0,8–1,3
СГ	0,3	20–35	40–70	Средняя	155–165	0,3–0,5	–
СНК-2-27	0,4	20–35	70–120	Плохая	140–160	1,0–2,0	0,8–1,2

малая продолжительность выдержки при условии применения предварительного обогрева и подпрессовок снижается до 5–20 с на 1 мм толщины стенки изделия. Продолжительность выдержки обычно определяется экспериментальной запрессовкой с испытанием полученного образца на растворимость в ацетоне. Увеличение выдержки не повышает механической прочности изделия, а диэлектрические свойства могут ухудшиться; кроме того снижается производительность пресса. Поэтому нецелесообразно применять выдержку выше минимально необходимой.

9.1.2. Литье под давлением

Литьем под давлением производят штучные изделия. Этот способ является наиболее распространенным при переработке большинства промышленных термопластов. Его, но несравненно реже, используют также для изготовления деталей из некоторых разновидностей реактопластов. К основным достоинствам литья под давлением относятся: универсальность по видам перерабатываемых пластиков, высокая производительность в режиме автоматизированного процесса; высокая точность получаемых изделий, возможность изготовления деталей весьма сложной геометрической формы, недостижимой при использовании любых других технологий. Кроме того, литьем под давлением производят изделия армированные, гибридные, полые, многоцветные, из вспенивающихся пластиков и др. Метод позволяет формовать изделия массой от долей грамма до десятков килограммов. Известны примеры производства литьем под давлением деталей механизмов ручных часов (масса 0,006 г), оконных блоков и даже фрагментов ванных комнат с установленной арматурой (масса до 150 кг).

Органической особенностью метода является его цикличность, что, в общем, сдерживает производительность этого процесса по сравнению с непрерывными технологиями.

Принципиально суть технологии литья под давлением состоит в следующем (рис. 9.5). Расплав полимера подготовлен и накоплен ($l = \text{nom}$) в материальном цилиндре литьевой машины (в данном случае шнекового типа) к дальнейшей подаче в сомкнутую форму (позиция *a*). Далее, материальный цилиндр смыкается с узлом формы, а пластикатор (в данном случае невращающийся шнек) осевым движением со скоростью $v_{\text{ос}}$ направляет расплав в форму (позиция *b*). В результате осевого движения шнека форма заполняется расплавом полимерного материала, а пластикатор смещается в крайнее левое (на рисунке) положение (позиция *b*, $l = 0$). Далее расплав в форме застывает (или отверждается в случае реактопластов) с образованием твердого изделия (позиция *г*). Материальный цилиндр продолжает оставаться в сомкнутом с системой формы положении. В этой ситуации шнек начинает вращаться с $\omega_{\text{в}} = \text{nom}$, подготавливает и транспортирует расплав в переднюю зону материального цилиндра и при этом отодвигается назад. После накопления требуемого объема расплава (расстояние $l = \text{nom}$) вращение шнека прекращается ($\omega_{\text{в}} = 0$) и он занимает исходное к дальнейшим действиям положение. После завершения процесса затвердевания (отверждения) пластмассы форма размыкается и изделие удаляется из нее (позиция *д*). Для облегчения съема изделия материальный цилиндр может к этому моменту отодвигаться от узла формы. Далее цикл литья под давлением повторяется.

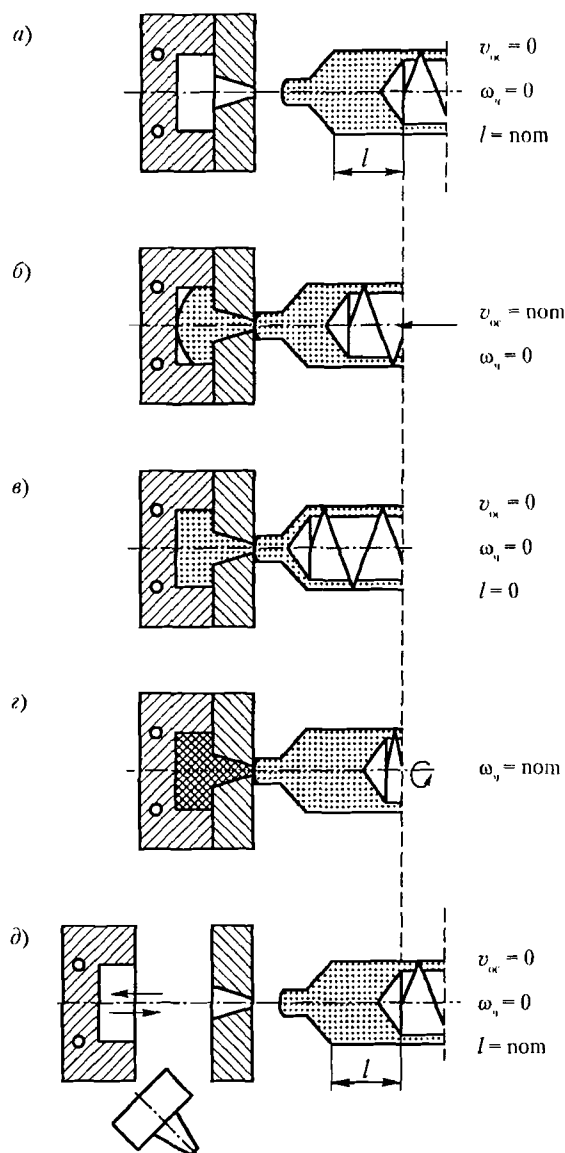


Рис. 9.5. Принципиальная схема процесса литья под давлением

9.1.2.1. Основное оборудование

Современные литьевые машины (ЛМ) представляют собой сложные технические устройства, оснащенные разнообразными средствами автоматизированного управления параметрами технологического процесса. Нередко их называют термопластавтоматами (ТПА) или реактопластавтоматами (РПА) в зависимости от вида основного перерабатываемого материала.

Конструкции литьевых машин весьма разнообразны. Основными классификационными признаками ЛМ являются усилие запираания формы (кН), то есть смыкания формы, создаваемое прессовым блоком, и объем впрыска или мощность, выражаемая числом кубических сантиметров расплава, которые могут быть подготовлены машиной для однократной подачи в литьевую форму. Выпускаемые промышленностью серийные литьевые машины, как правило, объединены в типоразмерные ряды по двум указанным выше параметрам.

Кроме того ЛМ подразделяются по технологическим и конструктивным признакам:

по способу пластикации	— на одно-, двухшнековые, поршневые и шнеково-поршневые;
по особенностям пластикации	— на ЛМ с совмещенной и раздельной пластикацией (предпластикацией);
по количеству пластикаторов	— с одним, двумя и более пластикационными узлами;
по числу узлов запираания формы (узлов смыкания)	— одно-, двух- и многопозиционные (ротационные, карусельные);
по конструкции привода	— электромеханические, гидромеханические и гидравлические;
по расположению оси цилиндра узла пластикации и плоскости разъема литьевой формы	— горизонтальные, вертикальные, угловые, рис. 9.6

Угловые ЛМ используются для литья крупных изделий с затрудненным извлечением из формы. Возможны два типа таких машин:

- 1) с горизонтальным пластикатором и вертикальным разъемом формы;
- 2) с горизонтальным разъемом формы и вертикальным узлом впрыска.

Вертикальные ЛМ наиболее удобны при производстве некрупных, в том числе армированных деталей (обычно до 0,5 кг) в съемных формах.

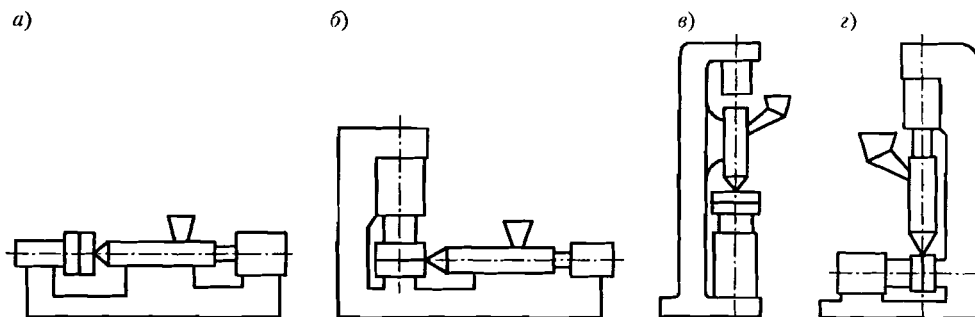


Рис. 9.6. Типы литьевых машин: а — горизонтальные; б — угловые с вертикальной прессовой частью; в — вертикальные; г — угловые с горизонтальной прессовой частью

Наибольшее распространение получили горизонтальные одношнековые с со-
вмещенной пластикацией ТПА. Они обеспечивают объемы впрыска от 4 см³
до 70 000 см³ при усилии запирания формы от 25 до 60 000 кН.

Узел пластикации служит для приготовления необходимого объема (или массы)
расплава полимерного материала и его последующего направления (инжектирова-
ния, интродуцированной) в форму (рис. 9.7).

Основными технологическими частями узла являются материальный цилиндр
(поз. 2), шнек (поз. 1) и мундштук (поз. 3). Материальный цилиндр выполняется в
виде толстостенной оболочки в ряде случаев с гильзой из высококачественной кор-
розионностойкой стали. На цилиндре устанавливаются кольцевые зонные электро-
нагреватели. В стенке цилиндра высверлены глухие отверстия для термодпар. Вбли-
зи загрузочного отверстия в цилиндре предусмотрены каналы для охлаждения этой
зоны.

Устройство шнека ЛМ (рис. 9.8) отражает особенности его эксплуатации, заклю-
чающиеся в следующем: 1) периодичность вращения; 2) возвратно-поступательный
характер движения вдоль оси цилиндра с высоким давлением на расплав в момент
инжекции и 3) объем расплава, подготавливаемого к перемещению в форму, должен
сохранять гомогенность, достигнутую при пластикации полимерного материала.

Периодичность вращения вызывает необходимость ускорения процесса пласти-
кации пластмассы, для чего частота вращения шнека может достигать 40 с⁻¹. Неста-
ционарность режима пластикации ограничивает степень сжатия шнеков, которая,
как правило, не превышает значений $h_1/h_2 \leq 2-2,5$ (рис. 9.8). Кроме того, конст-
рукция и размеры шнеков существенно зависят от физико-химических свойств перера-
батываемых полимерных материалов и реологических особенностей их расплавов.
В связи с этим выделяют три группы шнеков. Первая — предназначена для перера-
ботки кристаллизующихся и аморфных термопластов (ПЭ, ПС, ПММА и др.), вто-
рая — для термопластов кристаллических с повышенной температурой коротким

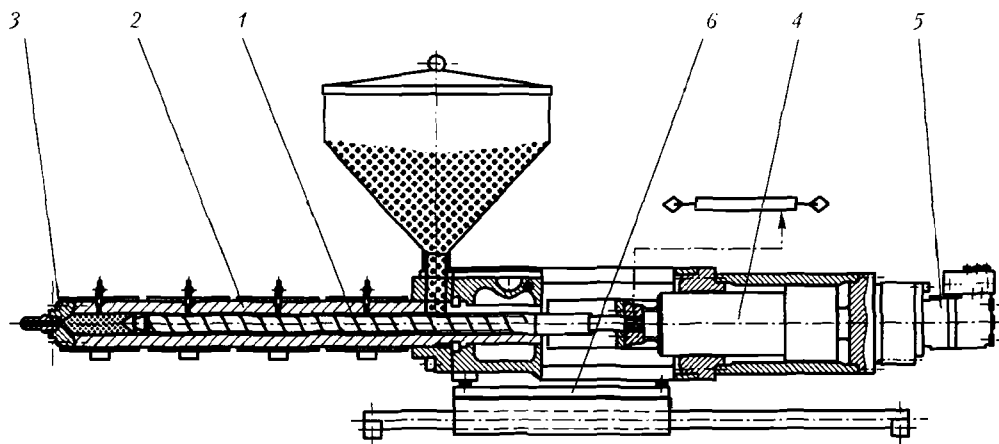


Рис. 9.7. Схема узла пластикации: 1 — шнек; 2 — материальный цилиндр; 3 — сопло; 4 — гидропривод впрыска и «подпора»; 5 — привод вращения шнека; 6 — привод перемещения узла пластикации

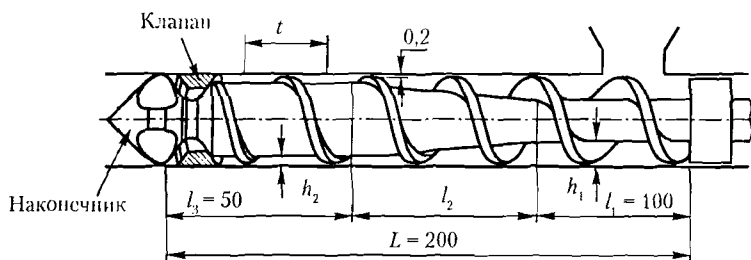


Рис. 9.8. Устройство шнека

периодом плавления (ПА, ПФ и др.) и третья группа — для материалов с низкой термостабильностью и склонностью к деформации.

Шнеки первой и второй группы 3-зонные, шнеки третьей группы, как правило, 2-зонные.

Полная длина шнеков современных ЛМ составляет, как правило, 20 диаметров ($L = 20D$).

Первая группа: $l_1 = 0,35L$; $l_2 = 0,30L$ и $l_3 = 0,35L$.

Вторая группа: $l_1 = 0,55L$; $l_2 = 0,15L$ и $l_3 = 0,30L$.

Третья группа: $l_1 = 0$; $l_2 = (0,6-0,8)L$ и $l_3 = (0,2-0,4)L$.

Конструкцией шнека предусматривается значение его осевого хода до $4D$.

Для предотвращения передачи давления вырывается и давления подпитки на полимер, находящийся в винтовом канале шнека, на его головной части устанавливается наконечник с обратным клапаном (рис. 9.8). Это, во-первых, позволяет при впрыске сохранить неизменным подготовленный объем расплава и, во-вторых, исключить полностью или в значительной степени образование встречного, обратного потока расплава, снижающего пластификационную способность шнека.

Форма и действие наконечника с клапаном должны быть такими, чтобы расплав также не застаивался в зоне накопления. Для этой цели используют так называемые самоочищающиеся наконечники (рис. 9.9, а). Для низковязких расплавов могут использоваться наконечники с шариковым клапаном (рис. 9.9, б), а для низко-термостабильных ПВХ наконечники с гребневидной нарезкой конической части (рис. 9.9, в).

Для полимерных материалов типа непластифицированного поливинилхлорида на шнеках устанавливают длинноконусные наконечники без клапанов (рис. 9.10).

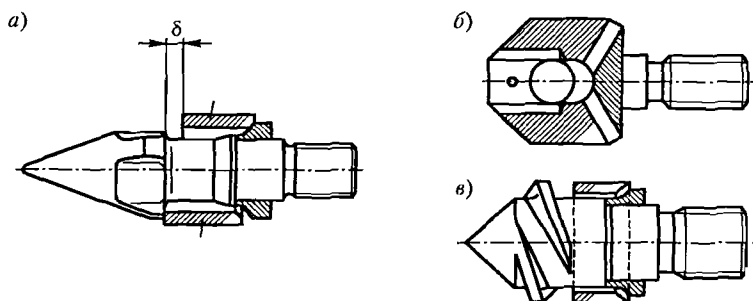


Рис. 9.9. Конструкция наконечников с обратными каналами

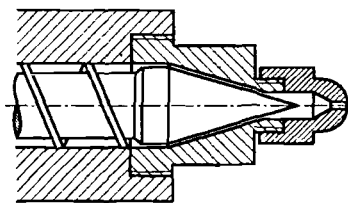


Рис. 9.10. Длинноконусный наконечник шнека для переработки жесткого ПВХ

Такая конструкция головки шнека исключает образование застойных зон, а благодаря высокой вязкости расплава его обратное течение по узкому коническому зазору между конусом шнека и корпусом сопла, к тому же с возрастающим диаметром, практически исключаются.

Сопла* устанавливаются на инжекционных цилиндрах и являются устройством, соединяющим узел впрыска (пластикация) с узлом сомкнутой формы при заполнении ее расплавом полимера.

Кроме того, сопла должны предотвращать вытекание из материального цилиндра расплава, подготовленного к впрыску. Применяют сопла, нередко называемые мундштуками, что на наш взгляд в смысловом плане правильнее, открытого типа (свободного истечения), представленные на рис. 9.11, и запирающиеся (рис. 9.12). В открытых соплах канал хорошо очищается, причем потери при впрыске минимальные. Их применяют при переработке ПК, отдельных марок ПЭ, непластифицированных ПВХ, а также литевых марок реактопластов (рис. 9.12, а). Для уменьшения вероятности вытекания расплава через отверстие в сопле, ему, отверстию, придают не цилиндрическую форму, а форму обратной конусности. В таком коническом отверстии образуется пробка из застывшего термопласта, уменьшающая вытекание расплава. Подобные сопла используют для переработки полиамидов.

Запирающиеся сопла расширяют технологические возможности пользователя. Их действие не связано с вязкостью расплавов, исключает технологические потери полимерного материала, позволяет в ряде случаев точно фиксировать по времени цикла момент впрыска расплава в форму, обеспечивает создание в дозирующей зоне материального цилиндра давление пластикация (подпора) улучшающее гомофазность расплава. Простейшим запирающим соплом является конструкция, представленная на рис. 9.12, а.

Клапан в виде сердечника 2 грибовидной формы с отверстиями может перемещаться внутри держателя на размер Δ . Под действием давления пластикация клапан вдвинут в держатель, и его отверстия перекрыты.

При смыкании узла инжекции с системой формы клапан упирается в литевую втулку формы, вдвигается на размер Δ и открывает канал для инжектируемого расплава (см. рис. 9.12). Использование поворотного клапана (рис. 9.12, б) позволяет открывать и закрывать сопло независимо от положения узла инжекции, в том

*Считающееся устаревшим название этого устройства — мундштук. По смыслу оно является более правильным, поскольку сопло (немецкое — *düsen*) — это всего лишь канал для ускорения движения жидкости или газа [БСЭ, т. 24. I. с. 185]. Таким образом, сопло является отверстием в мундштуке.

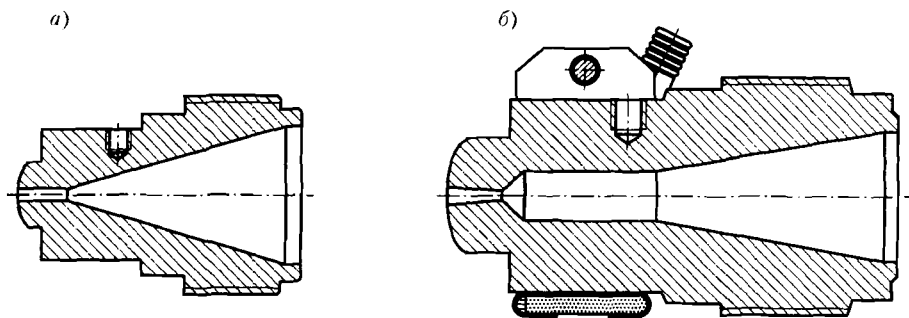


Рис. 9.11. Сопла (мундштуки) свободного истечения: *а* — для расплавов средней вязкости с цилиндрическим каналом истечения; *б* — с каналом истечения с обратной конусностью

числе при его постоянном смыкании с системой формы (горячеканальное литье). Конструкция с игольчатым клапаном (рис. 9.12, *в*) позволяет не только автономно управлять действием сопла, но и при соответствующей доработке создавать на ее базе устройства для многоцветного литья, сэндвич-литья и других перспективных методов литья под давлением.

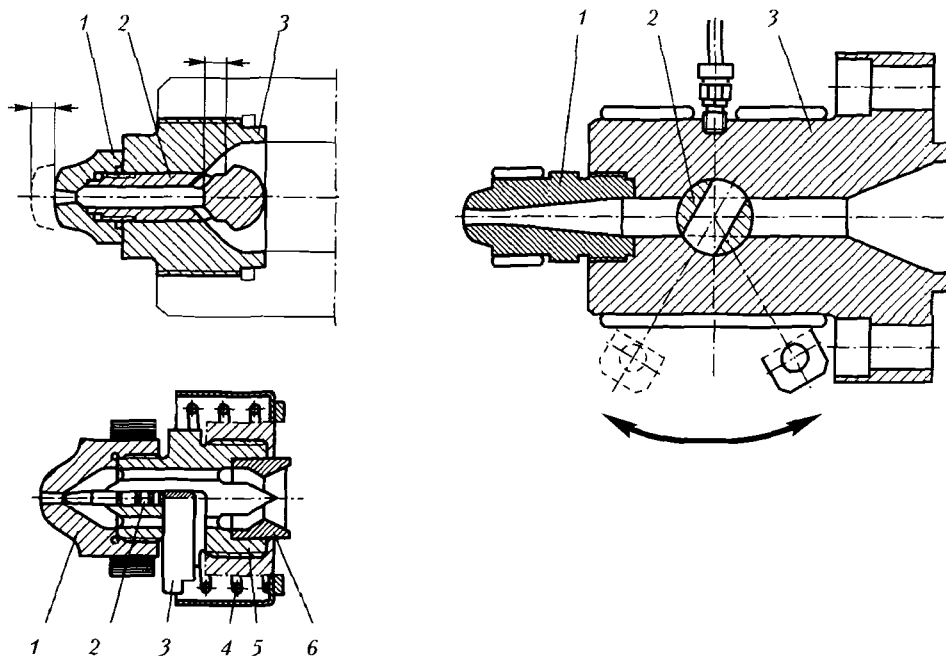


Рис. 9.12. Сопла (мундштуки) запирающиеся: *а* — самозапирающийся нажимного действия; *б* — с управляемым поворотным клапаном; *в* — с управляемым игольчатым клапаном; 1 — сопло; 2 — клапан; 3 — держатель клапана; 4 — пружина; 5 — держатель; 6 — адаптер

У современных литьевых машин сопла выполняются в виде устройств с автономным микропроцессорным управлением, позволяющим регулировать не только температуру, но и скорость течения расплава и давление в нем.

Механизмы запирания форм (узлы смыкания, прессовые механизмы) являются важнейшей частью ЛМ. Прежде всего они предназначены для создания усилия, обеспечивающего надежное нераскрытие формы, вызываемое давлением расплава внутри нее. Кроме того, механизм смыкания осуществляет возвратно-поступательное движение одного из фрагментов формы (пуансона) при ее закрывании и открывании. К характеру этого движения предъявляются на первый взгляд взаимоисключающие требования: первое — минимальное время срабатывания и, следовательно, высокая скорость движения; второе — плавность остановки, исключая ударные нагрузки на сопрягаемых поверхностях матрицы и пуансона формы. Кроме того, движение ползуна и, соответственно, пуансона по всей длине перемещения должно быть плавным, без рывков и частных замедлений. Перечисленные требования являются причиной широкого разнообразия используемых конструкций.

В целом традиционный узел смыкания представляет собой горизонтальный четырехколонный пресс, в котором ползун перемещается возвратно-поступательно по колоннам, закрепленным в неподвижных стойках.

На ползуне и передней стойке имеются т-образные пазы и отверстия для крепления элементов литьевой формы. Матрица устанавливается на передней стойке, а пуансон — на ползуне. Операции снятия формы и установки новой довольно трудоемкие и продолжаются иногда часами. Для сокращения затрат времени к ползуну и передней стойке жестко прикрепляют пластинчатые электромагниты с отверстиями для штифтования формы. В этом случае длительность операции съема-установки формы сокращается до 10–20 мин.

Механизмы перемещения ползуна с прикрепленной к нему матрицей формы могут быть гидромеханические, гидравлические, электромеханические рычажные и электромеханические винтовые. Наиболее распространены механизмы с гидроприводом, при этом в ЛМ малой и средней мощности применяются гидромеханические рычажные системы запирания. Их основные преимущества — высокие скорости перемещения формы; значительные усилия запирания; компактность и сравнительно небольшая металлоемкость.

Гидравлические системы запирания позволяют развивать максимальные усилия, плавно, бесступенчато регулировать скорость движения ползуна; они не нуждаются в специальных устройствах для регулирования расстояния между плитами при смене формующего инструмента. Двухступенчатые заблокированные системы позволяют осуществлять холостой ход на высоких скоростях. Вместе с тем гидросистемы все-таки тихоходны, металлоемки и опасны из-за возможной утечки энергоносителя — минерального масла.

Электромеханические системы запирания требуют применения габаритных и массивных механических редукторов. Правда, появилось сообщение о том, что фирма *Demag* начала производство ЛМ марки *EL-EXJS* с полностью электрическим безредукторным приводом узла смыкания и для привода шнека, в котором используются электродвигатели с широким диапазоном скоростей вращения при сохранении, по-видимому, значительных величин крутящих моментов. Применение безре-

дукторного электропривода позволяет увеличить точность движения инструмента, что особенно важно при выемке деталей манипуляторами и роботами.

9.1.2.2. Литьевые формы

Литьевые формы предназначены для непосредственного получения изделий из расплава, подготовленного в узле пластикации ЛМ. Поэтому их функция состоит в приеме расплава, его распределении по формообразующим полостям, в формовании изделий и затем в их выталкивании. Конструкции литевых форм весьма разнообразны, что вызвано двумя главными причинами: широчайшим ассортиментом получаемых изделий и разнообразием перерабатываемых полимерных материалов. Кроме того, на конструкцию литевых форм влияет вид материала (термо- или реактопласт), тип оборудования, характер производства, особые требования к изделиям и др.

С точки зрения состояния полимерного материала в течение цикла производства изделия литевые формы для термопластов подразделяются на холодноканальные и горячеканальные. В холодноканальных формах в течение цикла формования затвердевает весь объем поступившего в форму материала. В горячеканальных — определенная зона формы, горячая, постоянно заполнена расплавом, часть которого периодически поступает в формирующие полости, расположенные в охлаждающей зоне.

Формы для реактопластов принципиально сходны с холодноканальными с тем отличием, что вместо охлаждающей системы они имеют нагревательные устройства, поддерживающие в формирующей камере температуру, требуемую условиями отверждения полимера (160–200 °С).

По числу формообразующих полостей (гнезд) литевые формы могут быть одно- и многогнездными (до 720), что в свою очередь определяет особенности литниковых систем.

Холодноканальные формы наиболее распространены в литье под давлением. Достоинствами таких литевых форм являются: сравнительно невысокая стоимость, простота изготовления и обслуживания, сравнительно невысокая стоимость ремонтно-восстановительных операций и универсальность по виду перерабатываемых полимеров.

Принципиальное устройство холодноканальной формы показано на рис. 9.13.

Формообразующими деталями являются матрица 1, пуансон 2 и литниковая втулка 6, толкатели 9 и 10. Все эти детали в той или иной мере соприкасаются с расплавленным полимером, участвуют в оформлении отливки и являются технологическими, то есть непосредственно участвующими в технологии процесса.

Конструктивными деталями, то есть такими, которые обеспечивают взаимодействие элементов литевой формы, ее прикрепление к ползуну и стойке узла смыкания, терморегулирование формы и др. являются центрующая шайба 5, плиты 3 и 4, пластина 7 и направляющие колонки 8 с втулками. В матрице и пуансоне выполнены цилиндрические каналы 11 для охлаждающей жидкости.

При работе плита 3 прикрепляется болтами к передней стойке ЛМ и штифтуется, а плита 4 таким же способом прикрепляется к ползуну. Поэтому матричная часть формы неподвижна, а пуансонная (2, 4, 7, 9, 10) перемещается, возвратно-

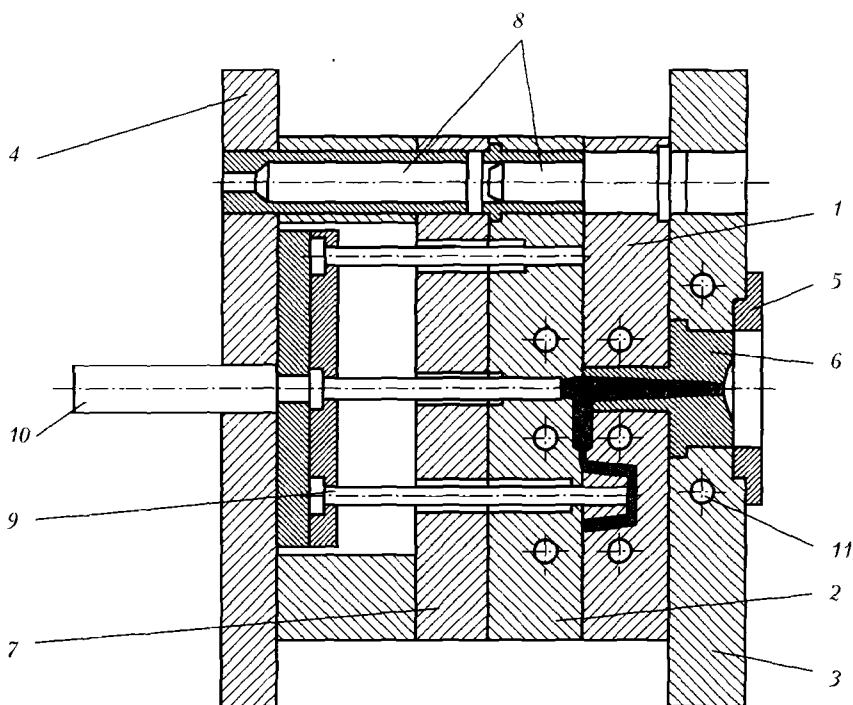


Рис. 9.13. Схема устройства холодноканальной литейной формы

поступательно открывая (размыкая) и запирая (смыкая) форму. При отходе пуансона влево шток 10 упирается в неподвижную заднюю стойку ЛМ (рис. 9.13), вследствие чего узел выталкивателя смещается относительно пуансона 2, его штоки 9 упираются в изделие и литник и выбрасывают их из формы.

Литниковая система представляет собой совокупность каналов, по которым расплав полимера доставляется от узла пластикации к оформляющим гнездам литейной формы. Полимер, заполняющий каналы литниковой системы, образует технологические отходы производства, усложняющие и удорожающие его, поэтому объем литников должен быть минимальным. Кроме того, конструкция литниковой системы должна обеспечивать одновременность заполнения формирующих гнезд, легкое отделение формируемого изделия от литника и не должна быть причиной образования в изделии стыков, спаек и дефектов поверхности.

Литниковая система с затвердевающим в ней расплавом состоит из трех основных элементов (рис. 9.14): центрального 1, распределительных (разводящих) 2, 3 и впускного 4 литниковых каналов. Центральный литник располагается в литниковой втулке (рис. 9.13, поз. 6), разводящие и впускные литниковые каналы могут быть выполнены как в матрице, так и в пуансоне формы.

По оси центрального канала в пуансоне выполняется углубление, так называемый копильник 5, в котором скапливаются непроплавленные частицы расплава, присутствующие, как правило, на фронте потока расплава (пробка из конусной части канала сопла и пр.).

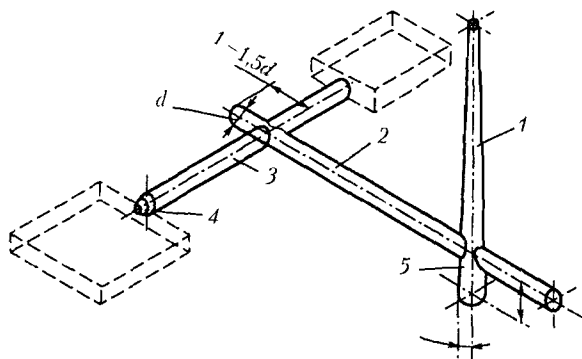


Рис. 9.14. Схема холодноканальной литниковой системы

Разводящие литниковые каналы могут иметь круговое, трапециевидное, полукруговое и комбинированное сечения. Размеры сечений зависят от объема и времени протекания по ним расплава. Понятно, что сечение распределительных литников всегда существенно меньше по сравнению с сечением центрального литника.

Сечение впускных литников должно быть по возможности минимальным для облегчения отделения твердых изделий от застывшей литниковой системы. С этой целью используются различные варианты впускных каналов.

Одно из требований к устройству многогнездной литниковой системы — одновременность заполнения гнезд расплавом. Это достигается соблюдением равенства длин распределительных каналов с одинаковым сечением или использованием разводящей системы с изменением сечения каналов. Подобный прием существенно усложняет изготовление форм.

Различают линейное расположение разводящих каналов и радиальное.

В одногнездных литьевых формах вся литниковая система может состоять из одного центрального литникового канала. После затвердевания центральный литник образует с таким изделием одно целое и удаляется из формы вместе с отливкой. Естественно, что становится необходимым отделять его механическим способом с последующей зачисткой поверхности изделия.

Применение точечных отрывных литников позволяет исключить этот недостаток и отделять изделие при раскрытии формы, конструкция которой предусматривает эту операцию (форма с отрыванием литника). Точечный литник может использоваться как в одно- так и в многогнездной форме.

Туннельный впускной канал может использоваться практически для всех термопластов и позволяет не только автоматически отрывать изделие от литника, но и разделить их сброс во времени.

Горячеканальные формы являются перспективным направлением совершенствования технологии литья под давлением. В горячеканальных формах перерабатывают от 10 до 30% термопластов и их применение расширяется. Суть этой технологии довольно проста. Форма состоит из двух частей: холодной, матрицы, в которой происходит формообразование изделий (рис. 9.15, поз. 10, и значительно более сложной

горячей части (рис. 9.15, поз. 2). Обогреваемые горячие каналы формы постоянно заполнены расплавленным полимерным материалом. Горячеканальная часть формы оснащена усовершенствованными предкамерными узлами впрыска (рис. 9.15, поз. 7, 8, 11) с точечным впуском.

Усовершенствование состоит в частности в использовании автономно управляемых игольчатых клапанов (рис. 9.15, поз. 4) с индивидуальным пневматическим (рис. 9.15, поз. 5) или иным приводом. В заданный момент игольчатый клапан перекрывает впускное отверстие, что не только прекращает течение расплава, но и позволяет практически исключить образование на поверхности изделия неровностей от литников. При работе инжекционный узел ЛМ постоянно сомкнут с формой, действие ее игольчатых клапанов согласовано с движением пластикатора.

Достоинства горячеканальной технологии:

- полное отсутствие литниковых отходов;
- исключена операция отрыва литника от изделия;
- расплав полимера предельно приближен к формообразующей камере, что способствует повышению качества изделий;
- это же обстоятельство позволяет получать крупные по размеру изделия (пластмассовая мебель) с минимальной толщиной стенки и, следовательно, более эффективно использовать дорогостоящий полимерный материал.

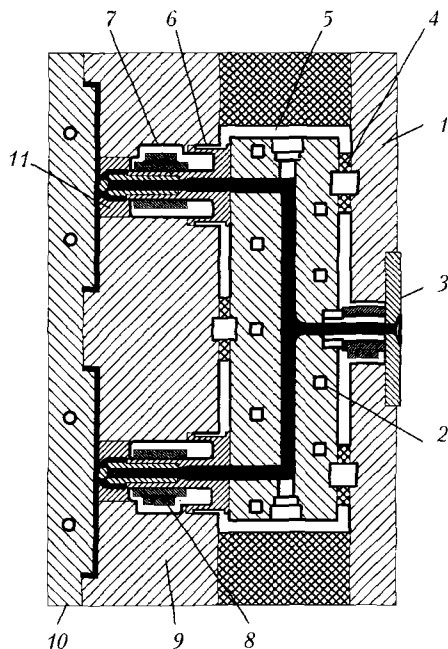


Рис. 9.15. Устройство горячеканальной формы: 1 — плита; 2 — горячеканальная камера; 3 — литниковая шайба; 4 — теплоизоляторы; 5 — воздушный зазор; 6 — втулка установочная; 7 — сопло; 8 — нагреватель сопла; 9 — матрица; 10 — пуансон; 11 — предкамера

Недостатки:

- ассортимент перерабатываемых полимеров ограничен требованиями термостабильности;
- расплав полимера должен быть маловязким ($\text{ПТР} > 8 \text{ г/10}$);
- инжектирование расплава требует увеличения усилия впрыска в пластикаторе;
- горячий блок формы оснащен высокоточными устройствами терморегулирования и управления;
- конструкция, устройство и обслуживание формы существенно сложнее по сравнению с холодноканальными. Все это является причиной высокой стоимости горячеканальных форм, применение которых требует тщательного технико-экономического обоснования (тираж изделий, их рыночная стоимость, продолжительность спроса и др.).

В настоящее время действует ряд фирм, в том числе и в России, способных успешно решать задачи по расчету (в том числе с использованием современного пакета программ для ЭВМ), изготовлению и техническому сопровождению высокопроизводительных горячеканальных форм.

Подробные сведения, необходимые для конструирования литьевых форм (устройства вентиляции, охлаждения, центровки и пр.), читатель при необходимости может найти в литературе, приведенной ниже. Там же приводятся элементы конструкции форм для литья под давлением реактопластов.

9.1.2.3. Основы технологии литья под давлением

Исключительное разнообразие штучных изделий из полимерных материалов, широкий комплекс предъявляемых к ним требований (потребительские, эксплуатационные, технологические, экономические, технические) диктует необходимость применения и совершенствования разнообразных методов литья под давлением, каждый из которых позволяет наиболее полно решать поставленные задачи.

Инжекционный метод — требуемый объем расплава (доза) накапливается в материальном цилиндре ЛМ и затем под высоким давлением (100–200 МПа) впрыскивается в форму за короткий интервал времени, измеряемый секундами. Это наиболее распространенный метод. Он позволяет получать изделия сложной конфигурации, с различной толщиной стенок как из термопластов, так и из терморезистивных пластиков, допускает использование многонесовместимых форм с различной литниковой системой. Особенность метода — объем изделий с литниками не превышает паспортного объема впрыска используемой ЛМ. Подробно процесс литья инъекционным методом уже изложен выше.

Интрузионный метод — применяется при шнековом способе пластикации для получения толстостенных изделий. Его суть — вращением шнека расплав в режиме экструзии подается в пресс-форму и заполняет ее, после этого шнек останавливается и осевым движением подпихивает форму, компенсируя естественную усадку остывающего расплава. Особенность метода — объем изделия может превышать паспортный объем впрыска ЛМ, но развиваемое в литьевой форме давление невелико, вследствие чего геометрия изделия не должна быть сложной, гнездность формы ограничена, получение тонкостенных изделий затруднено, необходимо учитывать термостабильность полимера.

Инжекционно-прессовый метод используется для получения изделий значительных по площади прессования, когда заполнение формы сопровождается существенным падением давления расплава в ее периферийных частях, что вызывает эффект разнородности изделия. Сущность метода состоит в том, что давление на расплав в форме создается не только усилием инъекции, но и за счет прессового механизма узла смыкания. С этой целью используется литьевые формы, конструкция которых допускает перемещение пуансона и после смыкания формы.

Литье с газом (Gas-Injection Molding) относится к новым методам переработки термопластов. Технологически процесс литья с газом заключается в следующем.

Расплав полимера инжектируется в форму, частично заполняя ее на 80–95%. Затем в форму через специальное сопло или через ниппель в форме подается под давлением газовая смесь, которая «раздувает» расплав, увеличивая тем самым толщину слоя полимера, образовавшегося при его соприкосновении с холодной стенкой формы и способствуя заполнению конструктивных углублений. После образования изделия газовая смесь удаляется из формы в приемник, в пластикатор впрыскивается остаток расплава, «запечатывающий» форму.

Газовая смесь (азот, углекислый газ) может подводиться от компрессора или от баллона. Важно чтобы ее давление было около 80 МПа. Количество вводов газа в форму может быть единичным или многократным, ступенчатым по величине давления.

Технология литья с газом позволяет экономить до 40–50% дорогостоящего полимерного материала за счет уменьшения толщины стенки изделия, сократить цикл изготовления на 25–35%, уменьшить вероятность брака за счет исключения таких видов дефектов, как утяжены, коробления, развитый облой. Кроме того, как показывает практика, инжекционно-газовая технология позволяет упростить конструкцию и понизить стоимость формирующей оснастки.

Существенная сложность литья с газом состоит в необходимости высокоточного управления литьевой машиной, усложняется конструкция сопла, повышаются требования к расчету и качеству изготовления литниковой системы и сопряжений литьевых форм.

Многослойное литье относится к так называемым специальным видам, иногда называемым соинжекционными. Последнее название отражает общую особенность этих методов — обязательное участие в процессе двух, а в некоторых случаях и трех инжекционных узлов, в каждом из которых пластицируется полимерный материал с индивидуальными свойствами. Таким образом, появляется возможность получать многоцветные изделия, изделия, состоящие из различных видов пластмасс (поверхность из ПЭВП, а основной объем из вспененного полистирола), использовать вторичное полимерное сырье для внутренних, неотчетливых частей деталей, получать изделия гибридной конструкции и пр. Многослойное литье осуществляется несколькими методами.

Сэндвич-литье заключается в попеременной подаче в литьевую форму полимерных расплавов из двух пластикаторов. При использовании шнековых пластикаторов процесс может выглядеть так, как показано на рис. 9.16. Два инжекционных узла присоединяются к соплу, в конструкции которого предусмотрено переключающее устройство. Как правило, это управляемый игольчатый клапан. Клапан попеременно или одновременно соединяет с литьевой системой формы пластика-

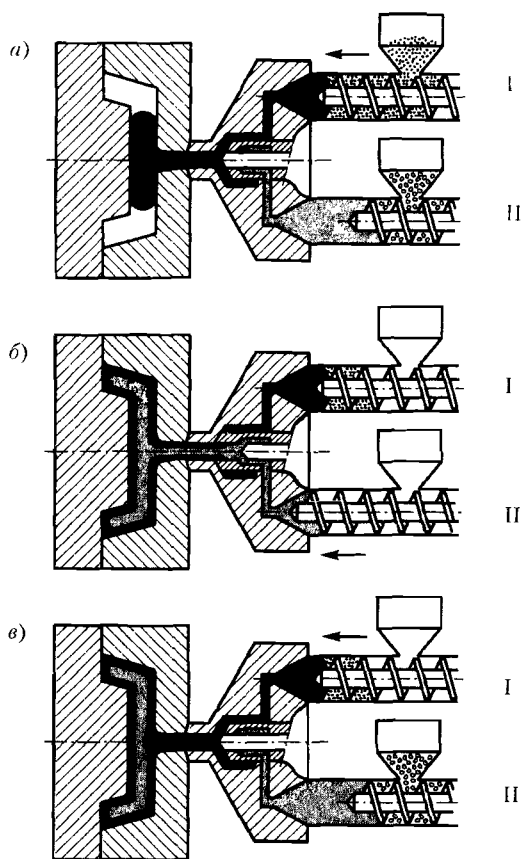


Рис. 9.16. Схема сандвич-литья двухслойного изделия

ционные узлы. По схеме (рис. 9.16) материал из узла I под высоким давлением и с высокой скоростью инжектируется в форму, образуя наружное покрытие изделия (рис. 9.16, а). Затем внутренний объем изделия заполняется материалом из узла II (рис. 9.16, б), после чего повторно в работу включается узел I, добавляющий остатки расплава в форму и «запечатывающий» изделие (рис. 9.16, в).

9.1.2.4. Технология производства

Производство изделий литьем под давлением состоит из следующих основных технологических действий:

- прием, хранение и входной контроль сырья;
- подготовка сырья;
- литье под давлением;
- механические операции и отбраковка изделий;
- переработка отходов производства.

Перечисленные действия выполняются независимо от объемов производства и поэтому непременно присутствуют при любом варианте организации литья под давлением, отличаясь, естественно, масштабом.

Литье под давлением. При литье под давлением с помощью ЛМ все операции выполняются в определенном порядке, который можно представить следующим образом. Цикл начинается со смыкания формы, которая затем заполняется расплавом (операции подвода и отвода инжекционного узла исключены). Для улучшения процесса формования заполненная форма продолжает подпитываться расплавом, что компенсирует его естественную усадку при охлаждении (отверждении). С момента заполнения формы начинается затвердевание расплава охлаждением (термопласты) или отверждения (реактопласты). Параллельно с этим процессом, то есть будучи совмещенным с ним, в инжекционном узле ЛМ пластицируется и накапливается следующая доза расплава. Процесс подготовки последующей дозы обычно завершается в пределах длительности охлаждения изделия. Последнее — весьма короткое действие цикла, то есть раскрытие формы и удаление изделия.

Из описания видно, что длительность цикла литья под давлением определяется главным образом временем формообразования изделия при остывании расплава (термопласты) или при отверждении расплава (реактопласты). Заманчиво ускорить формообразование. Для термопластов — снижением, а для реактопластов — повышением температуры. Нередко такое «улучшение» являлось объектом рационализаторских предложений. Однако это, на первый взгляд, простое решение может резко изменить характер релаксационных процессов в изделии и привести к появлению в нем значительных внутренних напряжений, к снижению прочности, короблению, растрескиванию и в конечном счете к браку или преждевременному выходу его из строя.

При пластикации основными технологическими параметрами являются температура расплава по длине цилиндрической части материального цилиндра, температура мундштука, скорость вращения шнека и величина противодавления при отходе пластикатора в процессе приготовления нового объема впрыска (давление пластикации).

Разброс температур плавления полимерных материалов составляет от 100 до 300 °С, что свидетельствует о необходимости разработки для каждого пластика своей последовательности и интенсивности нагрева в материальном цилиндре пластикатора. Кроме того, необходимо учитывать конкретные особенности, отражающие физико-химические свойства материала.

Термопласты в материальном цилиндре и в зоне сопла нагреваются до температуры переработки (160–300 °С), а затем в зоне литьевой формы охлаждаются до 50–120 °С. Реактопласты в цилиндре ЛМ нагреваются до температуры плавления олигомера (90–120 °С), а в зоне сопла и формы нагреваются дополнительно до температуры отверждения, составляющей 160–200 °С.

Допустимая длительность нахождения термопласта в состоянии расплава определяется его термостабильностью. Установлено, что в изотермическом режиме вязкость термопласта со временем понижается и может довольно долго сохраняться. У реактопластов характер изотермического поведения расплава совершенно иной. Сначала при нагреве термореактивного олигомера его вязкость резко снижается, но после конкретного для каждой марки отрезка времени интенсивно увеличивается и завершается переходом в твердое состояние, вызванное химической реакцией отверждения. Эта особенность является основной причиной всех сложностей литья

под давлением реактопластов, временной интервал нахождения в вязкотекучем состоянии которых измеряется в лучшем случае минутами, а преждевременное отверждение, как правило, приводит к выводу из строя оборудования и оснастки.

Температура материального цилиндра влияет, прежде всего, на вязкость расплава. Теоретически зависимость вязкости от температуры (η) описывается степенным уравнением

$$\eta_t = A_0 e^{\frac{U}{RT}}, \quad (9.9)$$

где A_0 — реологическая константа; U — энергия активации вязкого течения; R — газовая постоянная; T — термодинамическая температура, К.

Практически вследствие сложного характера движения расплава по винтовому каналу шнекового пластикатора (влияние скорости и напряжения сдвига) характер зависимости имеет более сложный вид.

Уменьшение вязкости расплава в частности может способствовать возрастанию пластикационной производительности шнекового пластикатора. Так, увеличение температуры цилиндра от 210 до 280 °С вызывает рост пластикационной способности ЛМ по полиолефинам примерно на 20%. В то же время для блочного ПС наблюдается обратное явление.

С точки зрения технологии важно, что при нагревании полимерный расплав увеличивается в объеме. При охлаждении расплава в форме и его затвердевании плотность полимера возрастает, что приводит к значительной усадке изделия. Эту особенность расплавов необходимо учитывать при назначении технологического режима.

Принципиально, чем выше температура, тем ниже плотность и больше значение удельного объема, величина которого определяется физическим и химическим строением полимера.

При нагревании полимеров возрастает частота колебательных движений фрагментов макромолекул и увеличивается свободный кинетический объем. Это приводит к заметной сжимаемости расплава под давлением. Количественно сжимаемость полимера вполне соизмерима с возрастанием удельного объема и, следовательно, согласуя температуру и давление, можно уменьшить значение усадки изделия.

Доставка расплава в форму (инжекция, интрузия) является одним из критерийных разделов цикла литья под давлением. Наиболее распространен, как уже указывалось выше, инжекционный метод литья.

Формование изделия происходит в сомкнутой литьевой форме.

Элементами опосредованного технологического воздействия на процесс формования изделия являются температура расплава, скорость заполнения формы, длительность подпитки формы (выдержка под давлением), температура формы и продолжительность охлаждения.

Влияние температуры расплава на величину литьевой усадки проявляется у полимерных материалов весьма неоднозначно. С определенной долей приближения можно считать, что кристаллизующиеся термопласты с увеличением температуры расплава склоны к некоторому возрастанию усадки (ПФА, ПА 6, ПА 66), в то время как у аморфных термопластов усадка в функции возрастающей температуры расплава несколько понижается.

Возможно, что наблюдаемый эффект — следствие структурных изменений в полимере, происходящих при изменении длительности его пребывания в расплаве.

Существенное влияние на усадку изделия оказывает значение и длительность давления подпитки пресс-формы расплавом. Причем если влияние величины давления подпитки на усадку имеет практически линейный характер, то длительность подпитки, или как ее еще называют «время выдержки под давлением», оказывает более сложное воздействие. Однако и здесь аморфные термопласты демонстрируют меньшую зависимость от рассматриваемого параметра.

Согласованное изменение величины и длительности подпитки позволяет в ряде случаев достаточно уверенно корректировать процесс формообразования изделия.

Температура формы ($T_{\text{ф}}$) — это один из наиболее важных параметров, определяющих не только качество и долговечность изделия, но и длительность цикла его получения и, следовательно, производительность оборудования и экономическую эффективность производства. Значение $T_{\text{ф}}$ должно быть таким, чтобы обеспечивался требуемый темп охлаждения изделия до его конечной температуры ($T_{\text{изд}}$), изделие должно затвердевать постепенно, чтобы после раскрытия формы и выталкивания не изменялись его геометрические соизмерения.

Критической температурой, выше которой пластмасса начинает размягчаться, является температура размягчения ($T_{\text{р}}$). Значение $T_{\text{р}}$ практически соответствует стандартной величине «теплостойкость по Мартенсу» ($T_{\text{м}}$). Практика показала, что температурный интервал ряда $T_{\text{ф}} \rightarrow T_{\text{изд}} \rightarrow T_{\text{р}}$ ($T_{\text{м}}$) составляет 20–30 градусов.

Следовательно, например, для ПС, у которого $T_{\text{м}} = 80^\circ\text{C}$, температура изделия $T_{\text{изд}} = T_{\text{м}} - 30 = 50^\circ\text{C}$, $T_{\text{ф}} = T_{\text{изд}} - 20 = 30^\circ\text{C}$.

Значения теплостойкости по Мартенсу приводятся в индивидуальных характеристиках полимерных материалов. Для аморфных термопластов $T_{\text{м}}$ может совпадать или быть близкой температуре стеклования.

На продолжительность охлаждения оказывает влияние не только значение температуры формы, изделия и расплава, но и такие физические свойства пластмасс, как коэффициент температуропроводности и конструктивная характеристика — наибольшая толщина стенки изделия. Параметрически эти величины объединены уравнением

$$\tau_{\text{охл}} = \frac{\delta^2}{\pi^2 \alpha} \ln \left(\frac{4}{\pi} \cdot \frac{T_{\text{пл}} - T_{\text{ф}}}{T_{\text{изд}} - T_{\text{ф}}} \right), \quad (9.10)$$

где δ — толщина изделия, м; α — коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; $T_{\text{пл}}$, $T_{\text{р}}$ и $T_{\text{ф}}$ — соответственно температура расплава, формы и изделия.

Однако естественный процесс охлаждения изделия существенно отличается от расчетного и, прежде всего, своей нестационарностью: непостоянна температура формы, изменяются условия теплопередачи внутри затвердевающего изделия и текущие значения коэффициента теплопроводности материала в функции температуры. Поэтому длительность охлаждения нередко определяют эмпирически, то есть методом проб и ошибок. При этом расходуется сырье, энергия, время.

Увеличение длительности охлаждения способствует завершенности релаксационных процессов, происходящих в затвердевающей пластмассе, уменьшению внутренних напряжений и объективно приводит к улучшению физико-механических

и эксплуатационных свойств изделия. Чем больше вязкость расплава полимерного материала, тем длительнее должно быть охлаждение изделия.

Противодавление при пластикации дается отдельным подразделом в целях подробного пояснения его действия, причин и эффективности. Этот технологический прием состоит в том, что дроссель на линии слива масла из плунжерной зоны гидроцилиндра осевого перемещения шнека регулируется таким образом, чтобы затруднить движение плунжера в период накопления расплава в зоне дозирования, следовательно, замедлить отход шнека. Изменяя положение регулирующего элемента дросселя, можно изменять и величину противодавления подпора, и адекватного ему давления на расплав перед шнеком в зоне дозирования. При этом считается, что литьевая машина оснащена запирающимся соплом, исключающим утечку расплава. Описываемый прием сравнительно нов и пока повсеместно не встречается в отечественной практике переработки пластмасс. Среди параметров, указываемых в технологических картах литья под давлением изделий, противодавление регламентируется редко. Справедливости ради отметим, что термопластавтоматы, которыми оснащено большинство участков и цехов литья под давлением, позволяют в лучшем случае регистрировать противодавление с помощью манометра, то есть визуально, но никак не автоматизировать этот замер и тем более не управлять этим действием.

Между тем ЛМ последних поколений снабжены микропроцессорными устройствами, что позволяет активно использовать противодавление в качестве эффективного технологического действия. Что же оно позволяет решить?

Абсолютное большинство современных ТПА со шнековой пластикацией оснащаются так называемыми универсальными шнеками. Вместе с тем полимерные материалы отличаются и порой весьма существенно по своим физико-химическим особенностям. Достаточно сравнить такие крупнотоннажные пластики, как полиэтилен и полиамид, чтобы убедиться в том, что перерабатывать их одинаково эффективно с помощью геометрически сходных шнековых пластикаторов весьма непросто. Действительно, переработка полиолефинов (ПЭВП, ПЭНП, ПП) эффективна с использованием шнеков с короткой зоной загрузки, а для переработки ПА требуется шнек с так называемой продолжительной зоной загрузки, достигающей 55% всей длины шнека. Таким образом, необходимо либо специализировать оборудование по виду перерабатываемых термопластов, либо перестраивать его при варьировании видов сырья. Разборка же инжекционного узла, извлечение шнека и замена его новым — дело весьма хлопотное и трудоемкое. Такая операция сопровождается многочасовым простоем дорогостоящей высокопроизводительной техники.

Подобные производственные потери особенно ощутимы в мелкосерийном производстве изделий из пластмасс разнообразного ассортимента, тем более в условиях, когда исполнитель располагает оборудованием ограниченной номенклатуры.

Качественная картина действия давления пластикации (подпора) представляется следующим образом. Давление подпора замедляет отход шнека в процессе пластикации расплава, при этом скорость вращения шнека не изменяется. Соответственно скорость прямого потока расплава в винтовом канале шнека уменьшается, а интенсивность обратного потока увеличивается, причем характер встречного движения расплава турбулентный. В конечном счете это способствует перемешиванию расплава в зоне дозирования и улучшению его гомогенизации.

Значение противодействия зависит от вязкости расплава. Чем больше вязкость, тем выше рекомендуется противодействие. Для полимерных материалов низковязких ПЭНП, ПЭВП, ПП, ПС, ПА — значение противодействия составляет 5–10 МПа, для АБС — 10–15 МПа, для ПК и полиацетатов целлюлозы — 15–20 МПа, для ПММА — 25–30 МПа.

При переработке пластмасс с низкой термостабильностью противодействие должно быть минимальным. Так, для ПВХ оно не превышает 5 МПа.

Частоту вращения шнека выбирают исходя из допустимого значения окружной скорости, рекомендуемый интервал которой составляет от 0,05 до 0,3 м/с.

Поскольку современные ЛМ имеют высокие значения пластикационной способности и длительность процесса пластикации существенно меньше времени охлаждения расплава в холодноканальной форме, то применение приема с увеличением давления пластикации (подпора) не влияет на общую длительность цикла литья под давлением и на производительность термопластавтомата.

Механические операции и контроль качества изделий. В ряде случаев в зависимости от способа получения и конструкции пресс-формы готовые изделия могут требовать доработки в целях окончательного придания им потребительских свойств.

Операция доработки включает удаление механическим способом (обрезка, откусывание) литников, излишков материала по контуру изделия, образующихся вследствие затекания расплава в неплотности сопряжений элементов пресс-формы (облой), каплевидных наплывов на поверхности деталей (грат). Кроме того, к доработке относится раскрытие недооформленных отверстий, накатка резьбы и другие.

К механическим операциям относятся также отделка поверхности деталей, нанесение на ней рельефного рисунка, наклеивание аппликаций, то есть все действия, улучшающие товарные качества изделия.

При обработке изделий из «мягких» термопластов (ПЭВД, ПЭНД, ПВХ) операции удаления литника, облой, грата выполняются на рабочем месте литьевщика с помощью приспособлений (кусачки, резак) незамедлительно после получения детали пока она не остыла. Изделия из «жестких» термопластов (ПММА, ПС, АБС, ПК, ПФА, ПА) подвергаются механической обработке на специальных участках, оборудованных универсальными устройствами, состоящими из настольных сверлильных, шлифовальных и режущих приспособлений.

Сравнительно новым способом удаления облой является дробеструйная обработка изделий, причем в качестве дробы используются гранулы диаметром до 0,2 мм из стеклонеполненного полиамида.

Заметим, что необходимость дополнительной обработки изделия свидетельствует о дефектах в технологии процесса и в оснастке. С позиции современных требований производство изделий должно технологически исключать любые виды дополнительных операций. Изделия с литьевой машины должны поступать на сборку и упаковку.

Контроль качества может осуществляться в два этапа. Первый — на рабочем месте; он заключается в визуальном контроле правильности и полноты геометрической формы изделия, проверке состояния поверхности детали, равномерности ее окраски, отсутствии вздутий, коробления.

Более точный контроль изделий осуществляется на специальном участке, оборудованном соответствующим измерительным и контрольным инструментом.

9.1.3. Экструзия и соэкструзия

Под экструзионным производством понимают способ переработки полимерных материалов *непрерывным* продавливанием их расплава через формующую головку, геометрическая форма выходного канала которой определяет профиль получаемого изделия или полуфабриката.

Около половины производимых в мире термопластов перерабатываются в изделия этим способом. Экструзией получают пленки, листы, трубы, шланги, капилляры, прутки, различные по сложности профили, наносят полимерную изоляцию на провода, производят многослойные разнообразные по конструкции и сочетанию применяемых пластмасс гибридные погонажные изделия. Переработка вторичного полимерного сырья и гранулирование также выполняются с применением экструзии.

Основным оборудованием экструзионного процесса является шнековый пресс или экструдер, оснащенный формующей головкой. В экструдере полимерный материал расплавляется, пластицируется и затем нагнетается в головку. В абсолютном большинстве применений используются различные модификации одно- и двухшнековых экструдеров, называемых также шнековыми прессами. В отдельных случаях применяют дисковые и поршневые пластикаторы.

9.1.3.1. Одношнековые экструдеры

Принципиальное устройство одношнекового экструдера показано на рис. 9.17. Он действует следующим образом. Полимерный материал из бункера 3 поступает в материальный цилиндр 2, захватывается вращающимся шнеком 1 и транспортируется к формующей головке, фрагмент которой показан позицией 7. При этом полимер в первой (питающей) зоне шнека (l_1) размягчается и уплотняется в пробку, в зоне

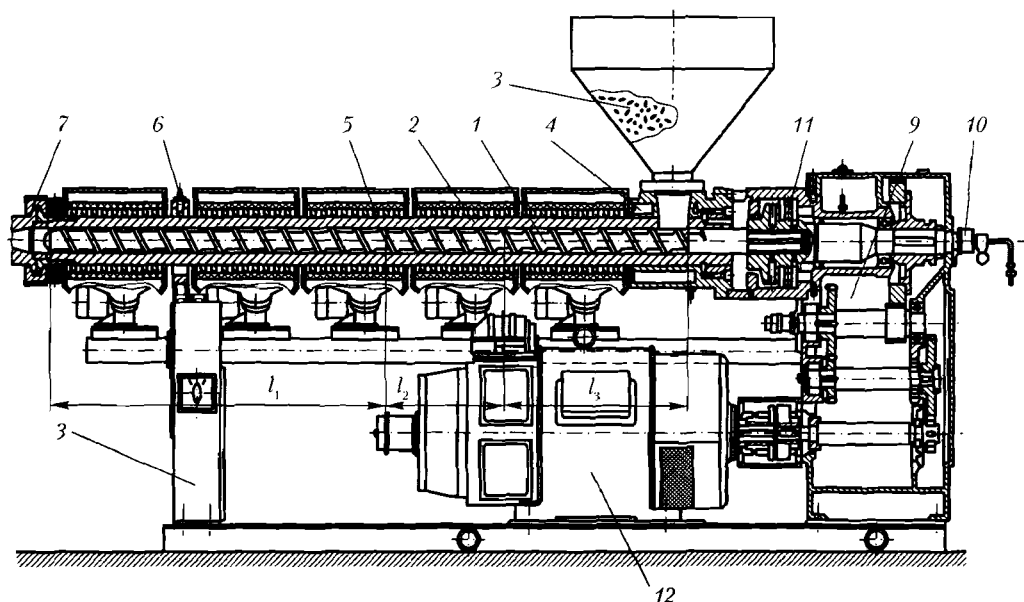


Рис. 9.17. Принципиальное устройство одношнекового экструдера

сжатия (l_2) он расплавляется, а в зоне дозирования гомогенизируется и подготавливается к подаче в формующую головку. Для обеспечения требуемого теплового режима и условия транспортирования на материальном цилиндре установлены зонные кольцевые нагреватели 5 с индивидуальными вентиляционными устройствами; участок цилиндра вблизи загрузочного отверстия охлаждается водой по каналам 4, а для контроля температуры служат термодпары 6. Конструкция шнека, как правило, предусматривает его внутреннее охлаждение водой, подаваемой и отводимой через устройство 10. Шнек получает вращение от электромеханического привода, состоящего из электродвигателя 12 постоянного или переменного тока, и редуцирующей механической передачи 9. Осевое усилие, действующее на шнек в направлении, противоположном транспортированию расплава, воспринимается подшипниковым узлом 11.

Все рабочие узлы экструдера смонтированы в массивном и сложном по конструкции корпусе 8. Следует отметить, что в современных экструдерах материальный цилиндр и электромеханический привод нередко располагаются в горизонтальной, плоскости, что позволяет существенно уменьшить вертикальный габаритный размер машины.

Шнеки. Основными геометрическими параметрами шнеков являются диаметр, длина, зонность, глубина канала по зонам, шаг и направление винтовой линии, а также коэффициент сжатия, являющийся отношением объема одного витка винтового канала в зоне загрузки к объему одного витка в зоне дозирования (рис. 9.18).

Для переработки термопластов применяются главным образом цилиндрические шнеки с постоянным шагом и переменной глубиной винтового канала. Они сравнительно просты в изготовлении и обеспечивают высокую производительность. Диаметр шнеков отечественных экструдеров регламентирован (ГОСТ 14773) и составляет размерный ряд — 20; 32; 45; 63; 90; 125; 160; 200; 250; 320; 450; 630 мм. Чем больше диаметр шнека, тем выше производительность экструдера. Длина шнеков L характеризуется ее отношением к диаметру D . Это соотношение может изменяться в интервале 8–35. В наименовании типоразмера отечественного экструдера указывается D и L/D . Например, ЧП 90 × 25 означает следующее: ЧП — червячный пресс со шнеком диаметром $D = 90$ мм и длиной $25D$. Зонирование шнеков, то есть изменение глубины канала по длине на отрезки, зоны, а также коэффициент сжатия позволяют согласовать конструкцию шнека не только с физико-химическими свойствами пластицируемых термопластов (табл. 9.6), но и с особенностями получаемых изделий (табл. 9.7).

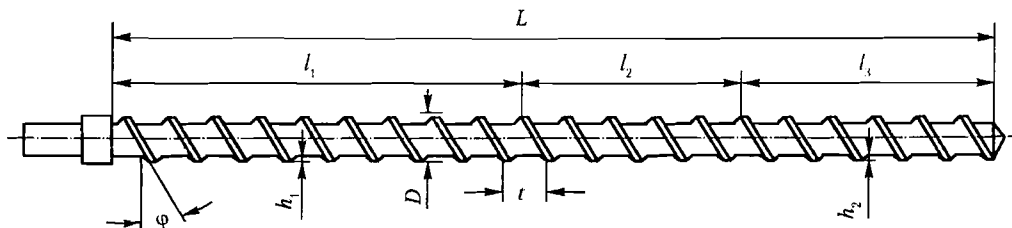


Рис. 9.18. Схема зонной конструкции шнека

Таблица 9.6. Зонность шнеков, учитывающая свойства полимерных материалов

Свойства	l_1	l_2	l_3
Пластмассы с высокой термостабильностью (ПЭНП, ПЭВП, ПП, ПС, СМП, АВС)	0,25L	0,35L	0,4L
Пластмассы с низкой термостабильностью, склонные к термомеханической деструкции (ПФА, ПВХ жесткий)	–	0,6L	0,4L
Пластмассы, отличающиеся резким уменьшением вязкости при плавлении (ПА, ПК, ПЭТФ)	0,3L	0,1L	0,6L

Таблица 9.7. Конструктивные параметры шнеков, рекомендуемые для некоторых полимерных материалов

Полимерный материал	Вид изделия	Число витков в зоне дозирования	Коэффициент сжатия
ПЭВП	Трубы	8	3,7–4,35
	Листы	9	3,7–4,35
ПЭНП	Покрытия	9	4,0–4,75
	Трубы	8	3,7–4,35
	Пленки	9	3,7–4,35
ПП	Любой	9	3,5–4,35
ПВХ жесткий	То же	5	2,7–3,1
ПВХ пластифицированный	–//–	7	3,35–4,0
ПА 6.6	–//–	9	4,0–4,35
ПС	–//–	9	4,0–4,35
УПС	–//–	9	4,0–4,35
ПММА	–//–	9	3,35–3,7

Геометрические особенности продукции проявляются в конструкции шнека в нижеприведенном. Установлено, что чем меньше толщина стенки изделия, тем больше должна быть длина зоны дозирования табл. 9.7.

Вместе с тем в том же источнике в отношении коэффициента сжатия содержатся и другие рекомендации:

гранулированный ПЭНП	1,5–3,0
порошкообразный ПЭНП	3,0–5,0
гранулированный ПЭВП	2,0–2,5
пластифицированный ПВХ	2,5–3,0
непластифицированный ПВХ	1,5–2,2

Для улучшения гомогенизации расплавов и ускорения плавления полимерных материалов используют двухзаходные шнеки с барьерной конструкцией зоны сжатия.

Профиль резьбы шнека может быть прямоугольным или трапецидальным, симметричным или асимметричным с различным углом наклона стенок. Чаще используется профиль трапецидальный симметричный с углом наклона стенок 15–20 град.

Для переработки полимерных материалов, склонных к деструкции (ПВХ, ПФ, ацетилцеллюлозные этролы и др.), успешно применяются так называемые двухста-

дийные экструдеры. У шнеков таких экструдеров (рис. 9.19) вслед за зонами загрузки 1 и сжатия 2 следует зона декомпрессии 3, глубина нарезки которой существенно увеличена. Вследствие этого расплав на данном участке заполняет винтовой канал шнека не полностью. За счет образующегося разрежения из расплава удаляются летучие, которые отводятся через штуцер 4. За зоной декомпрессии расплав повторно сжимается и гомогенизируется в зонах 5 и 6. Длина двухстадийных шнеков составляет $(25-35)D$.

Особенности конструкции двухстадийных шнеков следующие. Глубина канала во второй дозирующей зоне должна быть в 1,6–1,7 раза больше глубины канала в первой дозирующей зоне. Объем канала на одном витке в зоне декомпрессии должен быть в 3–5 раз больше объема канала на одном витке в первой дозирующей зоне. Для предотвращения переполнения зоны декомпрессии (дегазации) расплавом перед ней на шнеке предусматривают небольшую локальную зону с обратной резьбой, создающую сопротивление прямому потоку.

В сердечниках шнеков диаметром более 32 мм могут выполняться отверстия для охлаждения зоны питания. Соответственно глубина такого отверстия регламентируется длиной зоны питания, а его диаметр должен обеспечивать размещение в нем трубки для подачи холодной воды и ее вытекание по затрубному пространству.

Цилиндр, иногда называемый корпусом, как и шнек является весьма ответственной частью экструдера. Цилиндр подвергается следующим воздействиям: неравномерному по длине нагреву; переменному давлению расплава полимерного материала, значение которого может изменяться от долей мегапаскаля, до 60–80 МПа; резким температурным колебаниям вследствие цикличности нагрева-охлаждения при терморегулировании. На рабочую поверхность цилиндра оказывают воздей-

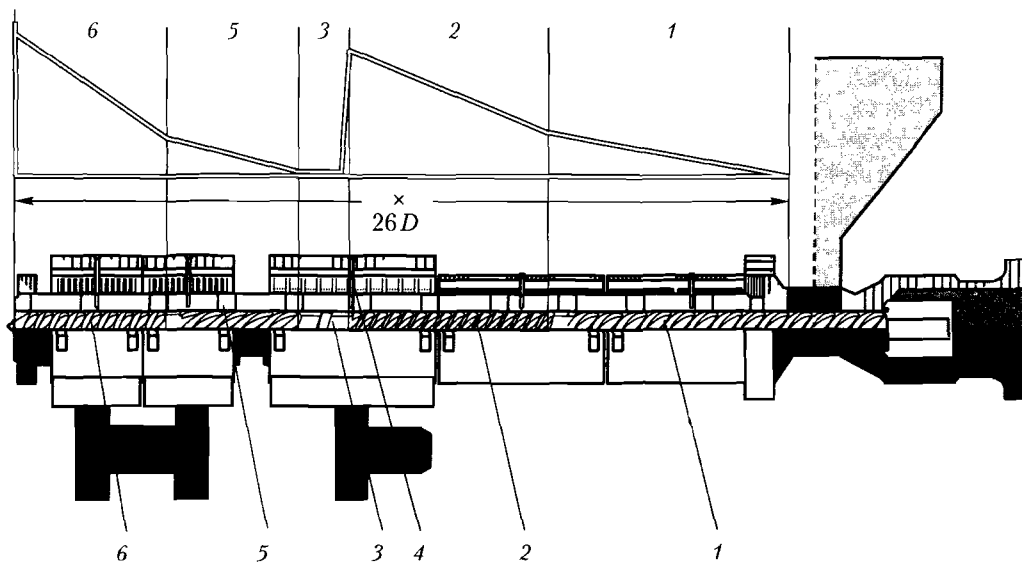


Рис. 9.19. Схема экструдера с двухстадийным шнеком

ствие термохимические процессы, сопровождающие пластикацию полимера; его истирают абразивные частицы, входящие в состав перерабатываемого материала. Все это заставляет применять как монолитные, неразъемные цилиндры, так и секционные конструкции, состоящие из отдельных частей, объединяемых фланцевыми соединениями. Кроме того, нередко в цилиндрах применяют запрессованные гильзы. Это позволяет удешевить цилиндр за счет использования недорогих черных металлов, образующих корпус (сталь Ст. 3, Ст. 40, чугуны). Тонкостенную гильзу изготавливают из высоколегированных хром- и никельсодержащих сталей.

Загрузочная часть секционного цилиндра имеет каналы или рубашку для охлаждения, к ней с одной стороны присоединяется подшипниковый узел, в состав которого могут входить упорные и радиально-упорные подшипники, а с другой — собственно рабочий цилиндр.

Для изготовления шнеков и цилиндров используют качественные и высококачественные стали.

Питатели служат для равномерной подачи полимерного материала в цилиндр экструдера, что способствует равномерности выдавливания расплава из формирующей головки. Пульсирующая подача может быть причиной колебаний давления стенки и ухудшающих качество получаемого изделия или приводящего к его полной отбраковке. Известно, что многие полимерные материалы, особенно порошкообразные, обладают способностью к слипанию и образованию сводов над загрузочным отверстием цилиндра. Сводообразование — одна из причин пульсации. Для предотвращения сводообразования используют простейшие ворошители, устанавливаемые непосредственно в бункере. Использование шнекового питателя позволяет создавать определенное давление на перерабатываемый материал и в той или иной мере дозировать его подачу. Использование шнековых питателей в современных высокопроизводительных экструдерах позволяет резко повысить качество получаемых сложнопрофильных тонкостенных погонажных изделий.

Привод экструдера должен обеспечивать плавное регулирование частоты вращения шнека и стабильность сохранения выбранного скоростного режима. Чаще других применяют электромеханические приводы, состоящие из электродвигателя и механической редуцирующей передачи. Для регулирования скорости вращения используют электродвигатели постоянного или переменного тока. В первом случае варьирование достигается изменением напряжения, во втором — применением коллекторных двигателей с перемещающимися щетками.

Приводы с электродвигателями постоянного тока обеспечивают широкий диапазон регулирования, более высокий коэффициент полезного действия, но требуют дополнительного электрооборудования в виде выпрямительных систем. И тем не менее на экструзионных установках большой производительности в ряде случаев применяют систему «электродвигатель переменного тока—генератор постоянного тока—электродвигатель постоянного тока—шнек» и получают высокий технико-экономический эффект.

В настоящее время для регулирования частоты вращения шнека наиболее широко применяют систему «тиристорный преобразователь—электродвигатель постоянного тока с питанием якорной цепи при неизменном токе возбуждения». Диапазон регулирования таких систем составляет до 1:50.

Поскольку экструдеры эксплуатируются в режиме установившегося движения, то гидромеханические приводы, хорошо зарекомендовавшие себя в условиях переменных скоростей вращения, применяются редко.

Электромеханические приводы с асинхронными электродвигателями и механическими вариаторами скоростей в настоящее время используются главным образом на машинах с небольшими, до 5 кВт, значениями установочной мощности.

9.1.3.2. Двухшнековые экструдеры

Все более широкое распространение двухшнековых экструдеров и их применение в процессах не только приготовления полимерных материалов, но и в производстве погонажных, в том числе сложнопрофильных и армированных изделий, вызвано рядом достоинств этих машин по сравнению с одношнековыми.

Поскольку транспортирование материала в таком экструдере происходит не за счет сил трения, а принудительным его продавливанием действием сопряженно вращающихся шнеков, то морфология и агрегатное состояние полимерного материала не влияют на производительность машины. Поэтому двухшнековые экструдеры могут перерабатывать порошковые и гранулированные материалы, композиции с дисперсным и коротковолокнистым наполнителем, расплавы или пасты, прилипающие к шнеку, могут создавать значительные давления на пластмассы в зоне выхода из материального цилиндра.

Кинематически двухшнековый экструдер (рис. 9.20) состоит из материального цилиндра 1, двух шнеков 2, как правило, с параллельными осями вращения, механической передачи 3 и электродвигателя 4.

Шнеки могут быть зацепляющимися и незацепляющимися, вращаться в совпадающем или встречном направлении, иметь правую или левую нарезку. Зацепление шнеков может быть плотным или неплотным. Зазоры в зацеплении шнеков и между шнеками и цилиндром способствуют как обеспечению их геометрической совместности, так и перетоку перерабатываемого материала между витковыми секциями. Производительность зоны питания двухшнековых экструдеров зависит от свободного объема между сопрягаемыми витками и от равномерности подачи материалов.

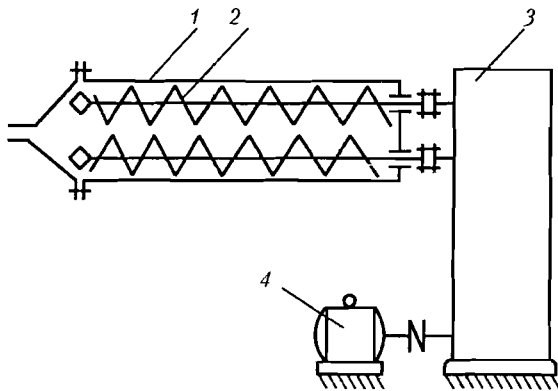


Рис. 9.20. Схема двухшнекового экструдера

В современных двухшнековых экструдерах широко используются так называемые сегментальные шнеки, состоящие из шлицевого сердечника, на который надеваются втулки-сегменты.

9.1.3.3. Дисковые и поршневые экструдеры

Вынесенные в заголовок названия перерабатывающие машины объединяет лишь одна их общая особенность — малая распространенность.

Дисковые, или эластодинамические, экструдеры, устроены и действуют следующим образом (рис. 9.21). Основной рабочий элемент — диск 2 вращается в массивном корпусе 1, в котором имеется загрузочное отверстие, расположенное тангенциально к окружности диска. Полимерный материал 3 захватывается вращающимся с частотой до 45 с^{-1} диском и увлекается в кольцевой конический зазор. Под действием силы трения материала у поверхности диска и корпуса происходит его быстрый нагрев и расплавление. Расплав испытывает как пластическую, так и вязкоэластическую деформации. Последняя вызвана распрямлением макромолекулярных цепей и поэтому является обратимой. Вектор результирующих микроусилий в распрямленных макромолекулах действует по радиусу к центру вращения диска (эффект Вейсенберга). В результате расплав испытывает давление, смещающее его к центру вращения и выдавливающее его через формующее отверстие. На выходном узле дискового экструдера устанавливают кольцевой электронагреватель 4.

Достоинством дисковых экструдеров является высокий коэффициент полезного действия, а недостатки состоят в малом значении давления на расплав (до 1 МПа), в чувствительности к гранулометрической неоднородности перерабатываемого полимерного материала и наличию в его составе наполнителей.

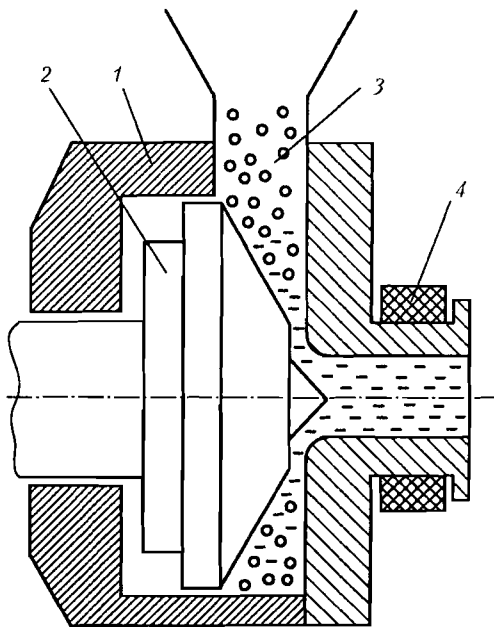


Рис. 9.21. Схема устройства дискового экструдера

Поршневые экструдеры используются для переработки определенных марок фенопластов и фторопластов. При производстве трубок и капилляров из фторопласта Ф-4 применяют машину, схема которой представлена на рис. 9.22. Ее основными элементами являются материальный цилиндр 4 (в данном случае не обогреваемый), плунжер 3, совершающий возвратно-поступательное движение и дорн с дорнодержателем 5. Порошковый полимер из бункера 1 самотеком через загрузочное отверстие поступает в цилиндр. Поскольку рабочий зазор между дорном и цилиндром невелик, то при движении плунжера, во-первых, открывается загрузочное отверстие, создается значительное давление на полимер, под действием которого он уплотняется и перемещается по кольцевому зазору к выходу из цилиндра, а во-вторых, перекрывается загрузочное отверстие. При возвратном движении плунжера загрузочное отверстие открывается, и новая порция порошкового полимера поступает в рабочий цилиндр. При необходимости (отверждение реактопластов, спекание изделий из фторопластов) экструдер комплектуется необходимым количеством нагревателей, а дорн существенно удлиняется.

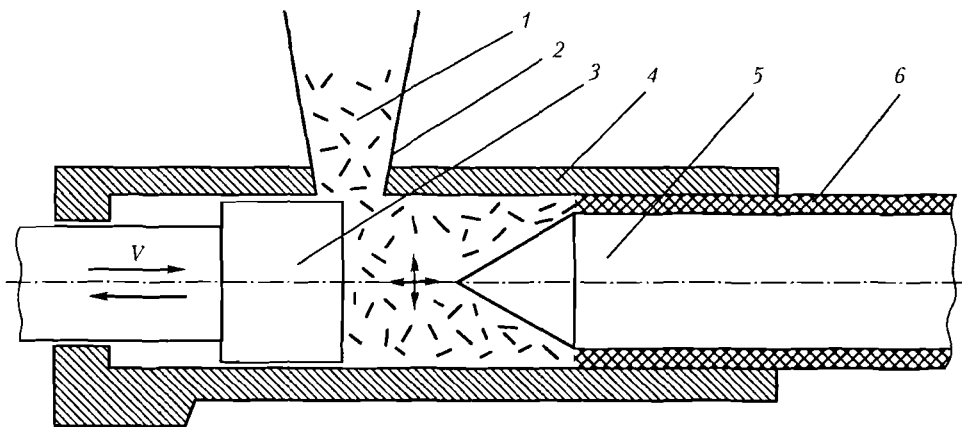


Рис. 9.22. Схема поршневого экструдера

9.1.3.4. Принципиальное устройство экструзионных головок

Головка экструдера — это съемный технологический инструмент, предназначенный для оформления экструдированного расплава в погонажное изделие, конфигурация которого определяется геометрией формующего канала (фильеры). К головке предъявляются определенные требования, основные из которых: обеспечение равномерности подачи расплава к формующему каналу; отсутствие зон «застоя» в каналах; жесткость и размерная стабильность профилирующих элементов; возможность регулирования теплового и реологического режимов перерабатываемых расплавов, простота и надежность присоединения пластикаторов.

Конструкции формующих головок характеризуются значительным разнообразием.

По направлению потока расплава головки могут быть прямоточными и угловыми. В последних происходит поворот расплава, и изделие выходит из головки под определенным углом к оси выходного потока.

По конфигурации формирующей щели различают головки плоскощелевые, кольцевые (трубные, рукавные), профильные.

По форме профиля — для изделий открытого типа (листы, плоские пленки, стержни, уголки, швеллера и др.), закрытого типа (рукава, трубы, шланги, трубчатые уплотнители), смешанного типа и специальные головки (сложные профили, армированные, комбинированные, гибридные изделия).

По величине давления различают головки низкого (до 4 МПа), среднего (до 10 МПа) и высокого (более 10 МПа) давления.

При всем разнообразии конструкционного оформления в большинстве формирующих головок можно выделить наличие общих элементов (рис. 9.23). К ним относятся корпус 1 с элементом присоединения к цилиндру экструдера. Это может быть фланцевое, байонетное или резьбовое соединения, адаптер 2; фильтр-решетка 3; кольцевые зонные электронагреватели 7; регулировочное кольцо (губка в плоскощелевых головках) 8. В головках закрытого типа обязательно присутствует дорн 4 с дорнодержателем 6 и нередко система 5 для подачи воздуха внутрь изделия (труба, пленочный рукав, закрытый профиль).

Основной геометрической характеристикой формирующей головки является ее общая константа сопротивления K , определяемая как сумма коэффициентов сопротивления отдельных простых по геометрии участков — $k_1, k_2, \dots, k_i$, для чего используют уравнение:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \dots + \frac{1}{k_i}}, \quad (9.11)$$

где $k_1, k_2, \dots, k_i$ — частные коэффициенты сопротивления участков канала с простой геометрической формой, определяемые по формулам, приведенным в табл. 9.8.

При расчете K головку условно разбивают на участки, отличающиеся конфигурацией, и для каждого участка определяют частный коэффициент сопротивления.

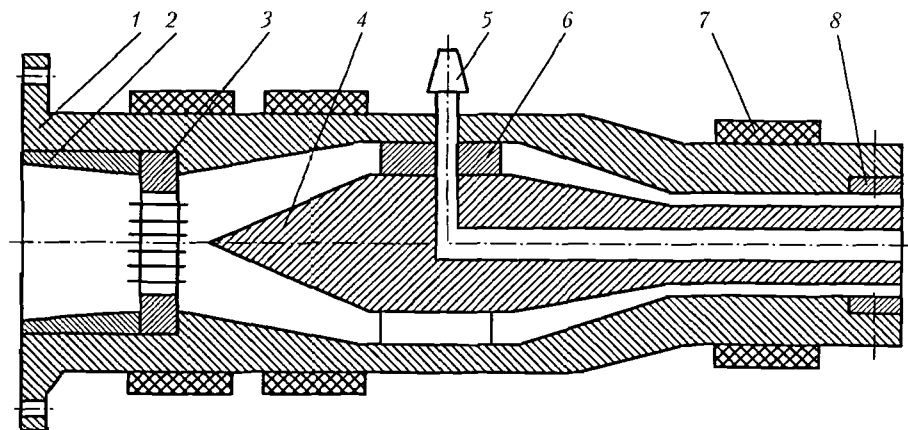


Рис. 9.23. Схема устройства экструзионной головки

Таблица 9.8. Формулы для расчета значений частных коэффициентов сопротивления k и скорости сдвига $\dot{\gamma}$ каналов различной конфигурации

Тип канала	$k, \text{см}^3$	$\dot{\gamma}, \text{с}^{-1}$
Цилиндрический	$\pi d^4/128L$, где d — диаметр канала	$32Q/\pi d^3$
Конический с уменьшением диаметра на выходе	$\frac{3\pi d_o^3 d_1^3}{128L(d_o^2 + d_o d_1 + d_1^2)}$, где d_o, d_1 — диаметр конуса на входе и выходе	$\frac{256Q}{\pi(d_o + d_1)^3}$
Кольцевой цилиндрический	$\frac{\pi}{8L} \left[R_n^4 - R_b^4 - \frac{(R_n^2 - R_b^2)^2}{\ln \frac{R_n}{R_b}} \right]$, где R_n, R_b — наружный и внутренний радиусы	$\frac{6Q}{\pi(R_n + R_b)(R_n - R_b)^2}$
Конический кольцевой с уменьшающейся толщиной щели	$\frac{\pi(R_1 \delta_2 - R_2 \delta_1)}{6Lm}$, где R_1, R_2 — радиус конуса на входе и выходе; m — коэффициент, определяемый по формуле	$\frac{22,3Q}{4\pi(R_1 + R_2)(\delta_1 + \delta_2)^2}$, где δ_1, δ_2 — толщина щели на входе и выходе
Плоский щелевой	$bh^3/12L$, где b — ширина канала; h — толщина канала	$6Q/bh^2$
Клиновидный щелевой	$\frac{bh_1^2 h_2^2}{6L(h_1 + h_2)}$, где h_1, h_2 — толщина щели на входе и выходе	$\frac{11,2Q}{b(h_1 + h_2)^2}$
Произвольное поперечное сечение	$F^3/2L\Pi^3$, где F — площадь поперечного сечения; Π — периметр поперечного сечения	$2Q\Pi/F$

L — длина канала, см; Q — производительность, см³/с;

$$m = \frac{2,3(R_1 - R_2)^2}{(R_1 \delta_2 - R_2 \delta_1)^2} \lg \frac{R_1 \delta_2}{R_2 \delta_1} - \frac{(R_1 - R_2)(\delta_1 - \delta_2)}{(R_1 \delta_2 - R_2 \delta_1) \delta_1 \delta_2} - \frac{\delta_1^2 - \delta_2^2}{2\delta_1^2 \delta_2^2}.$$

Производительность формующей головки (Q_f) определяется по эмпирическому уравнению:

$$Q_f = \frac{\Delta p}{\eta_{\text{эф}}} K, \quad (9.12)$$

где K — геометрическая общая константа сопротивления головки; Δp — давление в головке; $\eta_{\text{эф}}$ — эффективная вязкость.

Понятно, что чем больше давление внутри головки и чем меньше вязкость расплава, тем при постоянной геометрической форме оснастки будет выше значение ее производительности. По этой причине стремятся как к увеличению давления

в головке, что достигается конструкцией ее канала, так и к ведению процесса при предельно допустимой температуре, обеспечивающей минимальную вязкость расплава. Значение эффективной вязкости в первом приближении определяют по стандартным кривым течения, представляющим геометрические зависимости $\eta_{sp} = f(\dot{\gamma})$. В связи с этим в табл. 9.8 приведены формулы для расчета скорости сдвига.

Уменьшение значения геометрической константы K существенно влияет на производительность головки в функции давления (рис. 9.24).

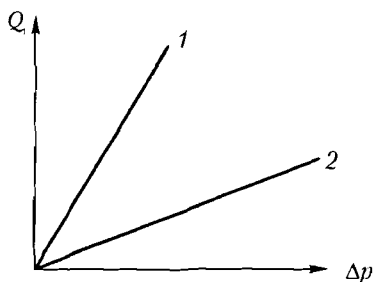


Рис. 9.24. Зависимость производительности головки Q от давления Δp ; $K_1 > K_2$

9.1.3.5. Теоретическая производительность одношнекового экструдера и экструзионного агрегата

Под экструзионным агрегатом понимается собственно одношнековый экструдер укомплектованный формующей головкой.

В одношнековом пластикаторе, как отмечалось ранее, термопласт проходит через три состояния: твердое, размягченное и расплавленное, реализуемые в трех зонах шнека, последней из которых является зона дозирования. Производительности всех зон одинаковы, поэтому принято определять производительность экструдера по дозирующей зоне шнека.

Принято считать, что в дозирующей зоне возникают три потока расплава: прямой, обратный и поток утечек, через радиальные зазоры между цилиндром и гребнем винтовой нарезки шнека.

Прямой поток иногда называют вынужденным. Он возникает в результате вращения шнека, действующего подобно гидравлическому винтовому насосу. Производительность прямого потока ($Q_{пр}$) определяется скоростью вращения шнека (ω_s) и геометрическими характеристиками (α) винтового канала (глубина, ширина, шаг и угол наклона нарезки, диаметр шнека, профиль канавки):

$$Q_{пр} = \alpha \omega_s \quad (9.13)$$

При отсутствии сопротивления движению расплава в цилиндре будет действовать лишь один прямой поток, пропорциональный частоте вращения. Интересно, что прямой поток не зависит от реологических свойств перерабатываемого материала. Такой режим работы одношнекового экструдера называют также насосным.

Обратный (минимый) поток ($Q_{об}$) обусловлен сопротивлением движению расплава, определяемым давлением в головке (Δp), и зависит от эффективной вязкости (η):

$$Q_{об} = \beta \Delta p / \eta, \quad (9.14)$$

где β — геометрическая константа обратного потока.

Величина константы β зависит от глубины винтового канала, диаметра шнека, длины зоны дозирования.

Вектор обратного потока направлен навстречу вектору прямого потока и поэтому уменьшает его производительность.

Поток утечек ($Q_{ут}$) также создается давлением в головке (Δp), направленным навстречу движению расплава. Он зависит от геометрической константы (γ) и вязкости расплава (η). Следует отметить, что его производительность в десятки раз меньше, чем $Q_{пр}$.

Окончательно, производительность шнека одношнекового экструдера ($Q_ш$) оценивается уравнением

$$Q_ш = Q_{пр} - Q_{об} - Q_{ут}. \quad (9.15)$$

После подстановки в (9.17) значений $Q_{пр}$, $Q_{об}$ и $Q_{ут}$ получаем:

$$Q_ш = \alpha \omega_ш - \frac{\Delta p}{\eta} (\beta + \gamma). \quad (9.16)$$

Константы α , β и γ рассчитываются по формулам

$$\alpha = 0,5\pi z D h \left(\frac{t}{z} - e \right) \cos^2 \varphi; \quad (9.17)$$

$$\beta = z h^3 \left(\frac{t}{z} - e \right) \frac{\cos^2 \varphi}{12 l_{г.}}; \quad (9.18)$$

$$\gamma = \pi^2 D^2 \delta^2 \frac{t g \varphi}{10 e l_{г.}}. \quad (9.19)$$

где D — наружный диаметр шнека; $l_{г.}$ — длина зоны дозирования шнека; z — число заходов винтовой нарезки; h — глубина канала; t — шаг винтовой нарезки; e — ширина гребня нарезки; δ — радиальный зазор между шнеком и цилиндром; φ — угол подъема винтовой линии; $\varphi = \arctg \frac{t}{\pi(D-h)}$. Все линейные размеры в см.

Следует заметить, что хотя значения коэффициентов α , β и γ получены решением полного реологического уравнения

$$\frac{dp}{dz} = \eta \left(\frac{d^2 V_z}{dx^2} + \frac{d^2 V_z}{dy^2} \right) + \frac{dV_z}{dx} \cdot \frac{d\eta}{dx} + \frac{dV_z}{dy} \cdot \frac{d\eta}{dy}, \quad (9.20)$$

однако принятые при этом допущения (ламинарность потока, стабильность градиента скорости сдвига, неполнота учета физико-химических свойств перерабатываемых полимеров и др.) снижают точность расчета, который правильнее использовать в качестве приближенного с последующими эмпирическими уточнениями.

Вместе с тем уравнения (9.17–9.19) позволяют оценить степень влияния конкретных геометрических величин на конечный результат. Например, влияние изменения длины дозирующей зоны шнека на производительность.

Уравнение (9.16) является характеристикой шнека. При $\Delta p = 0$ производительность шнека максимальна. Производительность шнека с короткой и глубокой зо-

нами дозирования в насосном режиме очень велика (она пропорциональна глубине канала h), но резко снижается с увеличением давления в головке, поскольку производительность потока сопротивления возрастает в h_3 . По этой причине шнеки с мелкой нарезкой менее чувствительны к возрастающему давлению, причем с увеличением длины шнеков это влияние становится менее выраженным.

Поскольку производительность шнека (Q_1) и головки (Q_2) равны и составляют производительность экструзионного агрегата ($Q_{\text{эк}}$), то решая совместно уравнения (9.12) и (9.16), получаем

$$Q_{\text{эк}} = \frac{\alpha K}{K + \beta + \gamma} \omega_1. \quad (9.21)$$

9.1.3.6. Сведения о соэкструзионной технологии

Соэкструзионную технологию применяют для расширения эксплуатационных возможностей погонажных изделий путем совмещения в них полимерных материалов с различными индивидуальными свойствами.

Большинство таких изделий имеет слоистую конструкцию, в которой материал каждого слоя формирует определенное эксплуатационное или технологическое качество. Так, например, для успешной конкуренции с традиционными материалами пищевой упаковки (фольга, стекло, целлофан и др.) современная пленка должна иметь высокую жесткость и ударную вязкость, обеспечивать длительность хранения продуктов, быть газонепроницаема и при всем этом должна допускать высокоскоростные процессы переработки. Применение пластмасс, ранее не используемых совместно, например, ПЭВП и ПА; ПВХ и ПП; ПА, ПК, ПП и ПВДХ позволили получать тару емкостью в сотни литров для хранения промышленных и сельскохозяйственных химикатов, горючесмазочных материалов и пр. Многослойные, с числом слоев от 2 до 9, соэкструдированные листы широко применяются в автомобильной и строительной промышленности для последующего термоформования изделий с литейным сроком использования (по уверениям фирм изготовителей — до 20 лет). Особый интерес представляет соэкструзионная технология производства многослойных труб, шлангов, трубок, капилляров, в том числе медикобиологического назначения. Соэкструзией ПП и стеклонаполненного ПА получают напорные трубы и шланги для транспортирования газа, а также трубы, применяемые в устройствах горячего и холодного водоснабжения. В ряде случаев в многослойных конструкциях допускается использование вторичного полимерного сырья. Некоторые разновидности устройства многослойных соэкструзионных изделий приведены на рис. 9.25.

По данным специалистов НПО «Пластполимер» (Санкт-Петербург), многослойность позволяет получать пленки с весьма тонкими отдельными слоями (2–5 мкм), что недостижимо при использовании других методов (ламинирование или каширование). В сочетании с подложками из прочных полимеров (ПП, ПА, ПК, ПЭТ) можно формовать слои из малопрочных полимеров такой малой толщины (5–15 мкм), которая совершенно невозможна при получении из тех же пластмасс однослойных пленок. Например, минимальная толщина однослойной пленки из СЭВА составляет 20 мкм, а в виде компонентов многослойных изделий она может быть уменьшена до 7 мкм. Таким образом, оказывается возможным использование в конструкциях

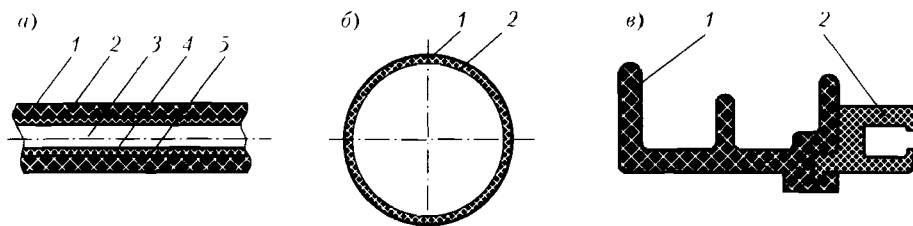


Рис. 9.25. Схемы соэкструзионных изделий: а — трехслойная труба: 1 — ПЭВП; 2 — СЭВА; 3 — П12ВС; б — двухслойная труба: 1 — ПП; 2 — ПЭВП; в — сложнопрофильный погонаж; 1 — ПЭВП; 2 — АБС

тонких слоев из дорогостоящих, но эксплуатационно важных полимеров в сочетании с менее дорогими пластиками, составляющими основную часть конструкции.

Немалое значение имеет экономичность метода, при котором многослойная или гибридная конструкция изделия достигается одностадийным технологическим процессом, исключающим операции укладки отдельных слоев или элементов, грунтовок и склеивания.

В принципе соэкструзия осуществляется раздельной пластикацией полимерных компонентов в одношнековых экструдерах с последующим соединением потоков расплавов различных полимеров в формующей головке. Таким образом, определяющей частью технологии соэкструзии являются процессы, происходящие в формующей головке. Все действия с экструдатом после его выхода из формующей головки (раздув, ориентация и др.) осуществляются по конкретным и достаточно традиционным технологиям.

Естественно, что поскольку используемые в соэкструзии материалы имеют различные температуры плавления, отличаются по реологическим и теплофизическим характеристикам, то они, материалы, пластицируются в своих оптимальных режимах, и подаются в головку, температура которой устанавливается из расчета на материал с наиболее высокой температурой переработки. При этом, во-первых, сохранение расплавом в формующей головке требуемой слоистой организации будет определяться разной послойной вязкостью расплавов и, во-вторых, все используемые полимеры должны быть термостабильными при выбранной температуре переработки. Некоторые свойства наиболее часто используемых в соэкструзии пластмасс приведены в табл. 9.9.

В зависимости от устройства соэкструзионные головки могут быть рукавными, плоскими листовыми и трубными. Количество слоев в изделии может достигать 9, минимальная толщина слоев 2 мкм, максимальная — 3000 мкм.

К соэкструзионным головкам предъявляются весьма жесткие требования. Главное из них — обеспечение безупречной слоистой структуры изделия. Подразумевают сохранение равномерности слоев в продольном и поперечном (радиальном) направлениях при монолитности соэкструдированного изделия. Кроме того, головки должны быть (это соответствует логике их действия) универсальными по виду перерабатываемых материалов, конструкция каналов головок должна обеспечивать минимальное сопротивление текущим расплавам. При этом подвижные сопряжения деталей головки выполняются по высокому классу точности, а конструкция в целом должна допускать технологическую сборку-разборку. Применяемые в го-

Таблица 9.9. Основные свойства соэкструдруемых пластмасс

Материал	Температура плавления, °С	Температура переработки, °С	Максимальная температура эксплуатации, °С	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости, МПа
Поливинилхлорид (ПВХ)	–	190	60	55	3000
Соподимер этилена и винилацетата (СЭВА)	175	200–230	80–120	55	3700
Полиамид 6 (ПА 6)	220	240–250	80–120	45	1400
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	255	260–270	60–70	45	3100
Полнэтилен высокой плотности (ПЭВП)	135	200–220	65	20	1500
Полнэтилен низкой плотности (ПЭНП)	108	180–200	60	16	1100
Полипропилен (ПП)	165	220	80–100	35	1600
Полистирол (ПС)	–	200	60–70	40	3300
Поликарбонат (ПК)	–	260–290	100	65	2200
Полиакрилонитрил (ПАК)	–	190	60	65	3800

ловках конструкционные материалы предполагают эксплуатацию в условиях повышенных температур, давлений, термохимических процессов. При всем при этом стоимость соэкструзионных головок должна быть экономически целесообразной, то есть минимальной.

Сочетание изложенных требований и условий делает задачи конструирования и изготовления соэкструзионных головок весьма и весьма непростой.

В настоящее время трехслойные соэкструзионные головки являются наиболее отработанной конструкцией. Так, одной из фирм разработана рукавная трехслойная головка с диаметром 2540 мм, считающаяся самой большой в мире из систем подобного класса.

Головки четырех- и пятислойные позволяют получать изделия из нескольких разновидностей полимеров резко расширяет возможности производимых материалов. Например, 5-слойная пленка толщиной 40–140 мкм и шириной 1000 мм содержит два барьерных слоя из СЭВА и ПВДХ и может использоваться для пищевой и медицинской упаковки.

Следует отметить, что многослойные соэкструзионные головки комплектуются системами микропроцессорного управления. Особое значение имеет поддержание постоянного теплового режима в головках, что достигается контролем температуры внутренних и наружных слоев и применением в конструкции головок теплоизоляции между отдельными каналами.

Контроль толщины слоев осуществляется инфракрасными датчиками, отдельные конструкции которых позволяют измерять толщины слоев до 1,3 мкм с точностью $\pm 0,01$ мкм.

Соекструзионные головки, рукавная и трубная, относятся, как правило, к многоканальным, в которых потоки расплавов соединяются вблизи оформляющей коль-

цевой щели, образованной дорном и сменной кольцевой губкой. Основной особенностью устройства таких головок является конструкция распределителя расплава.

В спиральном распределителе, входящем в конструкцию дорна, потоки расплавов проходят через дорнодержатель с ребрами и соединяются в многослойный рукав. К достоинствам системы относятся: короткий путь течения расплава, непродолжительность его пребывания в головке; почти одинаковая длина пути расплавов в разных слоях.

Спиральный распределитель обеспечивает однородное распределение расплава в поперечном и продольном направлениях, его конструкция компактна и технологична, в связи с чем он и получил преимущественное распространение в соэкструзионном производстве рукавных пленок.

В угловой системе подача расплава происходит не по центру, а сбоку. Потоки расплава обтекают дорн, образуя рукав. Недостатки: возможность появления линий стыковки расплава, разрыв струи расплава и немонолитность потока на выходе из головки, весьма узкие размерные допуски существенно усложняют и удорожают изготовление.

В головках с диаметром формующего канала 1200–1800 мм предусматривается вращение наружной кольцевой губки на угол до 2π рад. С этой целью в конструкциях таких головок имеется подшипниковый узел из упорных и иногда радиальных подшипников качения, защищенных от попадания расплава специальными уплотнительными кольцами.

Технология соэкструзии выдвигает специфические требования к устройству пластикаторов. В обобщенном виде они сводятся к следующему. В качестве пластикаторов могут использоваться главным образом одношнековые экструдеры с гибкой и стабильной, как правило, микропроцессорной регулировкой скорости вращения приводного электродвигателя. Диаметры шнеков находятся в интервале преимущественно 32–65 мм, хотя известны примеры и до 110 мм, длина шнеков составляет 24–34 диаметров. Лучшие результаты дают шнеки с барьерной нарезкой и двойным шагом.

Особые требования предъявляются к материальным цилиндрам. Так, соэкструзионная переработка полимеров требует рифления загрузочной зоны цилиндра. В то же время при переработке ПВДХ необходима гладкая поверхность зоны питания.

В соэкструзионной технологии большое значение приобретают подготовка полимерного материала к переработке и его дозированная подача в материальный цилиндр. С этой целью экструдеры комплектуются бункерами-сушилками и шнековыми питателями-дозаторами.

9.1.3.7. Технология производства экструзионных изделий

Для производства погонажных изделий любого типа в том числе из композитов, содержащих рубленое волокно, применяются экструзионные линии или, как их еще называют, агрегаты. Несмотря на существенные конструкционные различия, определяемые видом выпускаемой продукции, экструзионные линии имеют ряд сходных по назначению блоков. К ним относятся: экструдер с загрузочным устройством, формующая головка, устройства охлаждения изделий, устройства для отвода изделий, приемные устройства. Современные агрегаты нередко комплектуются спе-

циальными блоками окончательной обработки (сварка пакетов, нанесение рисунков и текстов на поверхность изделия и др.).

Экструзионные линии классифицируются по виду получаемых изделий. Различают: 1) линии для производства гладких труб и шлангов, гофрированных и перфорированных шлангов и труб, оболочковых труб, а также труб сложного профиля (овальные, квадратные, прямоугольные); 2) пленочные агрегаты для производства пленки рукавной, плоской, одно- и многослойной, термоусадочной и способной к растягиванию (стрейч); 3) листовальные агрегаты; 4) агрегаты для экструзии профилей; 5) кабельные линии; 6) линии гранулирования пластмасс; 7) линии переработки вторичного полимерного сырья.

Трубы и шланги. Под трубами понимают изделия кольцевого сечения закрытого профиля, цилиндрические или гофрированные диаметром от 5 до 1500 мм. Тонкостенные изделия подобного типа с толщиной стенки 1–1,5 мм при диаметре до 25 мм принято называть шлангами. Трубки диаметром менее 5 мм со стенками толщиной менее 0,5 мм называют капиллярами. Название «труба» является обобщающим. Трубы разного диаметра и различной толщины стенки (0,1–50 мм) производятся по принципиально сходным технологиям, отличающимся лишь устройством и размером отдельных блоков.

Для производства труб применяют ПЭНП, ПЭВП, ППВС, П12ВС, П68ВС, ПКС, жесткий и пластифицированный ПВХ, АБС-пластик, ПП, УПС и некоторые другие термопласты.

В зависимости от свойств используемых полимеров пластмассовые трубы могут обладать не только низкой плотностью, водо-, щелоче-, кислотостойкостью, но и термостойкостью до 120–150 °С, высокими электроизоляционными свойствами, бензо- и маслостойкостью. Кроме того, пропускная способность пластиковых труб больше, чем металлических вследствие незначительности потерь на преодоление трения жидкости о полимерную поверхность. Еще одно немаловажное достоинство пластмассовых труб — технологичность соединения в трубопроводные системы.

Все стадии технологического процесса производства гладких труб неразрывны и выполняются на одной линии непрерывного действия (рис. 9.26).

Гранулированный полимерный материал пневмозагрузчиком 1 подается в бункер 2 экструдера 3, где нагревается, пластифицируется и в виде расплава под давлением подается в прямоточную головку 4, из которой отформованная труба поступает в калибратор 5 и далее в охлаждающую ванну 6. Для отвода трубы служит тянущее устройство 7, захватывающие элементы которого соответствуют профилю изделия. Толщина стенки трубы и правильность ее геометрической формы контролируются

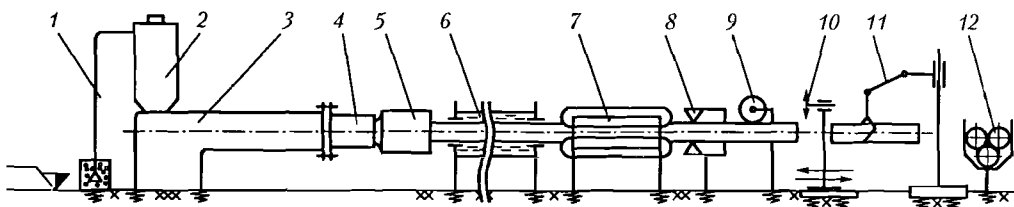


Рис. 9.26. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема производства труб

бесконтактным измерительным устройством 8. Для нанесения надписей тиснением или печатью служит приспособление 9. Трубы диаметром более 50 мм нарезаются на отрезки по 6, 9, 12 м дисковой пилой 9, перемещающейся вдоль трубы со скоростью ее отвода, и укладываются манипулятором 11 в штабеля 12. Трубы диаметром менее 50 мм наматываются в бухты тянуще-намоточным устройством. В этом случае устройство 7 в агрегат, естественно, не включается.

Экструдеры. Используются главным образом одношнековые прессы с длиной шнека (25–30) D . Применение длинных шнеков способствует уменьшению пульсации расплава и повышению качества изделий. При производстве тонкостенных изделий используют экструдеры с осевым перемещением шнеков, позволяющим регулировать зазор между концом шнека и головкой. В современных агрегатах, служащих для производства труб диаметром более 1000 мм с толщиной стенки более 25 мм, используют высокопроизводительные двухшнековые экструдеры.

Формующие головки. Чаще всего используют прямоточные кольцевые (трубные) головки (рис. 9.27) и реже угловые и Z-образные схемы.

Конструктивное оформление трубных головок весьма разнообразно. Оно зависит от соотношения диаметра шнека экструдера и полимерной трубы, от толщины ее стенки, вида и свойств перерабатываемого термопласта. Общим для формующих головок такого типа является следующее (рис. 9.27). Корпус 1 головки, который фланцевым, байонетным или резьбовым соединениями прикрепляется к кольцевой части материального цилиндра экструдера. Адаптер 2 служит для геометрического согласования входного отверстия головки с экструдером. Фильтр-решетка 3 необходима для устранения из потока непроплавленных частиц. Конструкция фильтра зависит от производительности агрегата. Применяют фильтры кассетные, шибберные, с самоперемещающейся сеткой. Формование трубы происходит в кольцевом зазоре между корпусом и дорном 4, удерживаемом дорнодержателем 6. Последний может иметь форму перфорированного кольца или крестовины, через которую в канал внутри дорна из штуцера 5 подается сжатый воздух для разогрева трубы. Коническая форма кольцевого канала делается для увеличения давления на расплав и для его турбулизации в целях сращивания струй, образовавшихся при рассечении потока дорнодержателем. Во избежание образования застойных зон в головке все

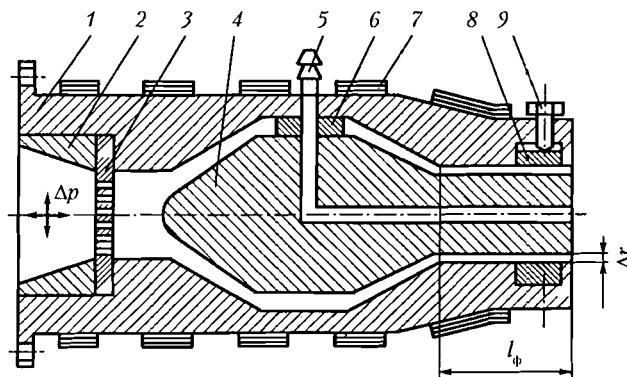
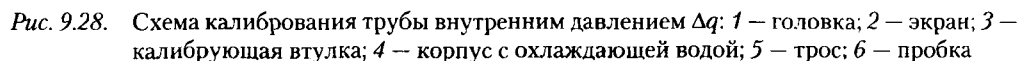


Рис. 9.27. Схема типовой прямоточной головки

Установлено, что относительная длина формирующего участка ($l_f/\Delta r$) существенно влияет на прочность изделия в продольном и поперечном направлении и на значение его продольной и поперечной усадки. В технологическом плане весьма важно то, что на анизотропию прочности влияет скорость сдвига, которая в свою очередь зависит от производительности головки и, следовательно, экструдера, по расплаву. Таким образом, соблазн увеличения производительности экструзионного агрегата только за счет большей скорости вращения шнека неминуемо приведет к ухудшению качества изделий.

Калибрование изделия. Как правило, трубы калибруют по их наружному диаметру, поскольку это важно для стыкования и соединения при дальнейшем использовании. Тонкостенные шланги и капилляры калибруют также и по внутреннему размеру.

Калибровка по наружному диаметру осуществляется раздуванием трубы либо сжатым воздухом, подаваемым вовнутрь через отверстие в дорне (рис. 9.28), либо созданием вакуума между калибрующей втулкой и трубой (рис. 9.29). В первом



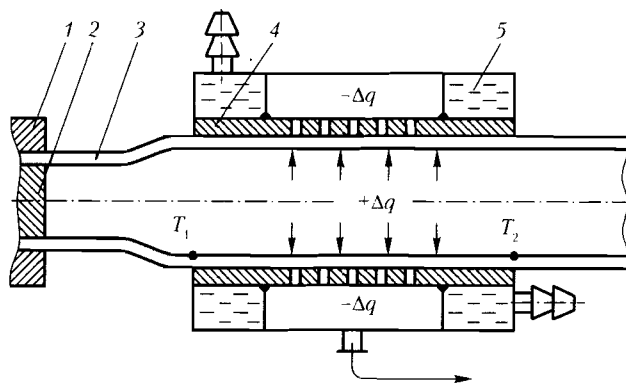


Рис. 9.29. Схема вакуум-калибровки трубы: 1 — труба; 2 — дорн; 3 — изделие; 4 — калибрующая втулка; 5 — полости охлаждения

случае внутри трубы необходимо размещать пробку, прикрепленную к дорну тросом, во втором — усложнить устройство калибратора необходимостью чередования по длине калибрующей втулки участков охлаждения и вакуумирования.

Раздувание сжатым воздухом позволяет создавать внутри трубы высокое давление. Этот способ калибровки используют при производстве труб диаметром более 100 мм и толщиной стенки более 5 мм. Однако применение пробки ухудшает качество внутренней поверхности трубы и увеличивает силу ее трения при калибровке.

Вакуумная калибровка исключает появление дефектов на внутренней поверхности трубы изделия, но в силу того что предельное значение давления раздува (Δq) не превышает 0,05 МПа, ее используют для тонкостенных шлангов и реже — труб.

Физико-химическая особенность калибрования состоит в том, что в целях придания калибруемому изделию требуемой формы с последующим ее сохранением процесс должен начинаться при температуре, близкой к температуре плавления термопласта ($T_1 \leq T_{пл}$), а заканчиваться, когда расплав затвердевает, то есть при температуре ниже температуры размягчения ($T_2 < T_p$). В связи с этим калибратор располагается в непосредственной близости от головки на расстоянии 30–100 мм. Скольжение трубы по калибрующей втулке сопровождается интенсивным теплоотводом и охлаждением изделия. Изменение температуры по длине калибрующей втулки ($T_1 - T_2$) иллюстрируются данными табл. 9.10.

При калибровании изделий следует избегать быстрого охлаждения изделия, чтобы свести к минимуму остаточное напряжение и неравномерность усадки являющуюся нередко причиной образования микротрещин. Отсюда понятна необходимость согласования толщины стенки изделия, скорости ее отвода от головки, длины калибрующей втулки и теплофизических свойств перерабатываемого полимерного материала (теплопроводность, температуропроводность).

Для более равномерного охлаждения трубы внутрь нее через дорн впрыскивается водяной туман. В этом случае тепло отводится не только через калибрующую втулку, но и внутрь изделия.

Движение при калибровке сопровождается трением скольжения изделия по поверхности калибрующей втулки. Если возникающая при этом сила трения избыточна — это может привести к разрыву трубы или уменьшению толщины ее стенки. Во

Таблица 9.10. Температурные параметры охлаждения калибруемых погонажных изделий из некоторых термопластов

Термопласт	Температура плавления $T_p, ^\circ\text{C}$	Температура размягчения $T_r, ^\circ\text{C}$	Температура на выходе из головки $T_1, ^\circ\text{C}$	Температура на выходе из калибратора $T_2, ^\circ\text{C}$	Температурный интервал калибрования $(T_1 - T_2), \text{град}$
ПЭНП	105–108	60	130	50	80
ПЭВП	125–135	75	165	60	105
ПП	160–168	90	210	70	140
ПС	—	80	200	70	130
ПФА	180–185	100	220	80	140
ПА 6.10	220	80	230	60	170
ПВХ пластифицированный	—	50	180	40	140
ПВХ жесткий	—	70	210	55	165

избежание такого недоразумения рекомендуется учитывать значение коэффициента трения ($\mu_{\text{тр}}$) различных полимерных материалов в функции температуры поверхности скольжения.

Обычно трубные агрегаты комплектуются калибрующими устройствами с конструктивно заданными и неизменными размерами. В таких условиях задача технолога состоит в оценке требуемого времени (длительности) калибрования (τ_k) и согласования с ним скорости отвода изделия ($v_{\text{отв}}$).

С достаточной для технологических целей точностью можно использовать ниже следующий подход.

1. Определяют длительность калибрования:

$$\tau_k = \frac{0,48^2}{a} 2,3 \lg \left(1,3 \frac{T_1 - T_r}{T_2 - T_r} \right), \quad (9.22)$$

где δ — толщина стенки изделия; a — коэффициент температуропроводности; T_r — температура калибрующей гильзы (берется по показателям приборов или паспортным характеристикам).

2. Определяют скорость отвода изделия:

$$V_{\text{отв}} = l_k / \tau_k, \quad (9.23)$$

где l_k — длина гильзы калибратора.

Длина гильзы при переработке непластифицированного ПВХ составляет (3–4) D , где D — наружный диаметр трубы и (4–7) D — при производстве труб и шлангов из полиолефинов.

При внешней калибровке давление воздуха в раздуваемой трубе в зависимости от ее диаметра и толщины стенки может составлять от 0,05 до 0,2 МПа. При калибровке с использованием вакуумирования давление на поверхность трубы составляет 0,06–0,08 МПа.

Охлаждение труб необходимо для придания им окончательной твердости и прочности, достаточной для противодействия усилиям, возникающим при последующей

операции — протяжке гусеничным устройством. В отечественном производстве чаще других используют охлаждение в ванне с проточной холодной водой. Длина ванны, кратность обмена воды определяются с учетом толщины стенки изделия (скорость отвода определена ранее). В конструкции ванны могут предусматриваться устройства, поддерживающие трубу от провисания или от всплывания.

Тонкостенные трубы, шланги, капилляры охлаждают также обдуванием воздухом. В этом случае необходимо обращать внимание на равномерность обдува по периметру изделия.

Тянущее устройство. Оно предназначено для отвода изделия от формующей головки и перемещения его через калибратор и охлаждающую ванну. Наиболее широко применяются устройства гусеничного типа. В зависимости от диаметра трубы, толщины ее стенки, конфигурации поперечного сечения тянущие элементы могут представлять собой бесконечный ремень с эластичными накладками или роликовые цепи с траками, повторяющими контур изделия. Количество таких «гусениц» может составлять 2, 3, 4 или 6, опять-таки в зависимости от размеров трубы. Тянущее устройство должно комплектоваться приводом с плавной регулировкой и прибором для оценки линейной скорости отводимого изделия. Последнее особенно важно, поскольку, во-первых, позволяет компенсировать разбухание экструдата, а во-вторых, от соотношения скорости отвода изделия к скорости выдавливания экструдата зависит так называемая степень вытяжки трубы и ее свойства в продольном и поперечном направлениях.

Степень вытяжки (ϵ_v) оценивают по уравнению

$$\epsilon_v = (1 - S_{\text{изд}}/S_r)100\%, \quad (9.24)$$

где S_r — площадь сечения трубы, выходящей из головки; $S_{\text{изд}}$ — площадь сечения изделия.

Если скорость отвода трубы изделия больше скорости выдавливания, то происходит уменьшение толщины стенки сопровождаемое ориентацией макромолекул термопласта и возникновением соответственно анизотропии свойств в продольном и поперечном сечении трубы. Прочность в продольном направлении ($\sigma_{||}$) увеличивается (рис. 9.30, кривая 1), а в поперечном снижается (рис. 9.30, кривая 2); соответственно с усадкой все происходит наоборот. Поперечная усадка (рис. 9.30, кривая 3) растет, в то время как в продольном направлении, осевом, усадка существенно понижается.

Таким образом, регулированием скорости отвода, то есть скоростью движения гусениц тянущего устройства можно существенно влиять на характеристики получаемых изделий.

Резка труб осуществляется пилами различной конструкции (циркулярная, ленточная). В процессе резки пила перемещается вместе с трубой и после завершения цикла возвращается в исходное положение.

Производство гофрированных труб и шлангов. Агрегат для производства гофрированных изделий состоит из одно- или двухшнекового экструдера с прямоточной трубной головкой с удлиненным дорном (рис. 9.31, поз. 1) и необогреваемым мундштуком 2. В непосредственной близости от головки располагается гофратор, устроенный подобно двухцепному отводящему устройству, на каждом траке которого закреплена полуформа 3 с каналом для охлаждающей воды. На рабочем участке



www.plasticnews.ru

ГОФРИРОВАННЫЕ ТРУБЫ

ПРЕСС-ФОРМЫ CYBERTECH
технология прессформы
Классика 111, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590, 600, 610, 620, 630, 640, 650, 660, 670, 680, 690, 700, 710, 720, 730, 740, 750, 760, 770, 780, 790, 800, 810, 820, 830, 840, 850, 860, 870, 880, 890, 900, 910, 920, 930, 940, 950, 960, 970, 980, 990, 1000, 1010, 1020, 1030, 1040, 1050, 1060, 1070, 1080, 1090, 1100, 1110, 1120, 1130, 1140, 1150, 1160, 1170, 1180, 1190, 1200, 1210, 1220, 1230, 1240, 1250, 1260, 1270, 1280, 1290, 1300, 1310, 1320, 1330, 1340, 1350, 1360, 1370, 1380, 1390, 1400, 1410, 1420, 1430, 1440, 1450, 1460, 1470, 1480, 1490, 1500, 1510, 1520, 1530, 1540, 1550, 1560, 1570, 1580, 1590, 1600, 1610, 1620, 1630, 1640, 1650, 1660, 1670, 1680, 1690, 1700, 1710, 1720, 1730, 1740, 1750, 1760, 1770, 1780, 1790, 1800, 1810, 1820, 1830, 1840, 1850, 1860, 1870, 1880, 1890, 1900, 1910, 1920, 1930, 1940, 1950, 1960, 1970, 1980, 1990, 2000, 2010, 2020, 2030, 2040, 2050, 2060, 2070, 2080, 2090, 2100, 2110, 2120, 2130, 2140, 2150, 2160, 2170, 2180, 2190, 2200, 2210, 2220, 2230, 2240, 2250, 2260, 2270, 2280, 2290, 2300, 2310, 2320, 2330, 2340, 2350, 2360, 2370, 2380, 2390, 2400, 2410, 2420, 2430, 2440, 2450, 2460, 2470, 2480, 2490, 2500, 2510, 2520, 2530, 2540, 2550, 2560, 2570, 2580, 2590, 2600, 2610, 2620, 2630, 2640, 2650, 2660, 2670, 2680, 2690, 2700, 2710, 2720, 2730, 2740, 2750, 2760, 2770, 2780, 2790, 2800, 2810, 2820, 2830, 2840, 2850, 2860, 2870, 2880, 2890, 2900, 2910, 2920, 2930, 2940, 2950, 2960, 2970, 2980, 2990, 3000, 3010, 3020, 3030, 3040, 3050, 3060, 3070, 3080, 3090, 3100, 3110, 3120, 3130, 3140, 3150, 3160, 3170, 3180, 3190, 3200, 3210, 3220, 3230, 3240, 3250, 3260, 3270, 3280, 3290, 3300, 3310, 3320, 3330, 3340, 3350, 3360, 3370, 3380, 3390, 3400, 3410, 3420, 3430, 3440, 3450, 3460, 3470, 3480, 3490, 3500, 3510, 3520, 3530, 3540, 3550, 3560, 3570, 3580, 3590, 3600, 3610, 3620, 3630, 3640, 3650, 3660, 3670, 3680, 3690, 3700, 3710, 3720, 3730, 3740, 3750, 3760, 3770, 3780, 3790, 3800, 3810, 3820, 3830, 3840, 3850, 3860, 3870, 3880, 3890, 3900, 3910, 3920, 3930, 3940, 3950, 3960, 3970, 3980, 3990, 4000, 4010, 4020, 4030, 4040, 4050, 4060, 4070, 4080, 4090, 4100, 4110, 4120, 4130, 4140, 4150, 4160, 4170, 4180, 4190, 4200, 4210, 4220, 4230, 4240, 4250, 4260, 4270, 4280, 4290, 4300, 4310, 4320, 4330, 4340, 4350, 4360, 4370, 4380, 4390, 4400, 4410, 4420, 4430, 4440, 4450, 4460, 4470, 4480, 4490, 4500, 4510, 4520, 4530, 4540, 4550, 4560, 4570, 4580, 4590, 4600, 4610, 4620, 4630, 4640, 4650, 4660, 4670, 4680, 4690, 4700, 4710, 4720, 4730, 4740, 4750, 4760, 4770, 4780, 4790, 4800, 4810, 4820, 4830, 4840, 4850, 4860, 4870, 4880, 4890, 4900, 4910, 4920, 4930, 4940, 4950, 4960, 4970, 4980, 4990, 5000, 5010, 5020, 5030, 5040, 5050, 5060, 5070, 5080, 5090, 5100, 5110, 5120, 5130, 5140, 5150, 5160, 5170, 5180, 5190, 5200, 5210, 5220, 5230, 5240, 5250, 5260, 5270, 5280, 5290, 5300, 5310, 5320, 5330, 5340, 5350, 5360, 5370, 5380, 5390, 5400, 5410, 5420, 5430, 5440, 5450, 5460, 5470, 5480, 5490, 5500, 5510, 5520, 5530, 5540, 5550, 5560, 5570, 5580, 5590, 5600, 5610, 5620, 5630, 5640, 5650, 5660, 5670, 5680, 5690, 5700, 5710, 5720, 5730, 5740, 5750, 5760, 5770, 5780, 5790, 5800, 5810, 5820, 5830, 5840, 5850, 5860, 5870, 5880, 5890, 5900, 5910, 5920, 5930, 5940, 5950, 5960, 5970, 5980, 5990, 6000, 6010, 6020, 6030, 6040, 6050, 6060, 6070, 6080, 6090, 6100, 6110, 6120, 6130, 6140, 6150, 6160, 6170, 6180, 6190, 6200, 6210, 6220, 6230, 6240, 6250, 6260, 6270, 6280, 6290, 6300, 6310, 6320, 6330, 6340, 6350, 6360, 6370, 6380, 6390, 6400, 6410, 6420, 6430, 6440, 6450, 6460, 6470, 6480, 6490, 6500, 6510, 6520, 6530, 6540, 6550, 6560, 6570, 6580, 6590, 6600, 6610, 6620, 6630, 6640, 6650, 6660, 6670, 6680, 6690, 6700, 6710, 6720, 6730, 6740, 6750, 6760, 6770, 6780, 6790, 6800, 6810, 6820, 6830, 6840, 6850, 6860, 6870, 6880, 6890, 6900, 6910, 6920, 6930, 6940, 6950, 6960, 6970, 6980, 6990, 7000, 7010, 7020, 7030, 7040, 7050, 7060, 7070, 7080, 7090, 7100, 7110, 7120, 7130, 7140, 7150, 7160, 7170, 7180, 7190, 7200, 7210, 7220, 7230, 7240, 7250, 7260, 7270, 7280, 7290, 7300, 7310, 7320, 7330, 7340, 7350, 7360, 7370, 7380, 7390, 7400, 7410, 7420, 7430, 7440, 7450, 7460, 7470, 7480, 7490, 7500, 7510, 7520, 7530, 7540, 7550, 7560, 7570, 7580, 7590, 7600, 7610, 7620, 7630, 7640, 7650, 7660, 7670, 7680, 7690, 7700, 7710, 7720, 7730, 7740, 7750, 7760, 7770, 7780, 7790, 7800, 7810, 7820, 7830, 7840, 7850, 7860, 7870, 7880, 7890, 7900, 7910, 7920, 7930, 7940, 7950, 7960, 7970, 7980, 7990, 8000, 8010, 8020, 8030, 8040, 8050, 8060, 8070, 8080, 8090, 8100, 8110, 8120, 8130, 8140, 8150, 8160, 8170, 8180, 8190, 8200, 8210, 8220, 8230, 8240, 8250, 8260, 8270, 8280, 8290, 8300, 8310, 8320, 8330, 8340, 8350, 8360, 8370, 8380, 8390, 8400, 8410, 8420, 8430, 8440, 8450, 8460, 8470, 8480, 8490, 8500, 8510, 8520, 8530, 8540, 8550, 8560, 8570, 8580, 8590, 8600, 8610, 8620, 8630, 8640, 8650, 8660, 8670, 8680, 8690, 8700, 8710, 8720, 8730, 8740, 8750, 8760, 8770, 8780, 8790, 8800, 8810, 8820, 8830, 8840, 8850, 8860, 8870, 8880, 8890, 8900, 8910, 8920, 8930, 8940, 8950, 8960, 8970, 8980, 8990, 9000, 9010, 9020, 9030, 9040, 9050, 9060, 9070, 9080, 9090, 9100, 9110, 9120, 9130, 9140, 9150, 9160, 9170, 9180, 9190, 9200, 9210, 9220, 9230, 9240, 9250, 9260, 9270, 9280, 9290, 9300, 9310, 9320, 9330, 9340, 9350, 9360, 9370, 9380, 9390, 9400, 9410, 9420, 9430, 9440, 9450, 9460, 9470, 9480, 9490, 9500, 9510, 9520, 9530, 9540, 9550, 9560, 9570, 9580, 9590, 9600, 9610, 9620, 9630, 9640, 9650, 9660, 9670, 9680, 9690, 9700, 9710, 9720, 9730, 9740, 9750, 9760, 9770, 9780, 9790, 9800, 9810, 9820, 9830, 9840, 9850, 9860, 9870, 9880, 9890, 9900, 9910, 9920, 9930, 9940, 9950, 9960, 9970, 9980, 9990, 10000, 10010, 10020, 10030, 10040, 10050, 10060, 10070, 10080, 10090, 10100, 10110, 10120, 10130, 10140, 10150, 10160, 10170, 10180, 10190, 10200, 10210, 10220, 10230, 10240, 10250, 10260, 10270, 10280, 10290, 10300, 10310, 10320, 10330, 10340, 10350, 10360, 10370, 10380, 10390, 10400, 10410, 10420, 10430, 10440, 10450, 10460, 10470, 10480, 10490, 10500, 10510, 10520, 10530, 10540, 10550, 10560, 10570, 10580, 10590, 10600, 10610, 10620, 10630, 10640, 10650, 10660, 10670, 10680, 10690, 10700, 10710, 10720, 10730, 10740, 10750, 10760, 10770, 10780, 10790, 10800, 10810, 10820, 10830, 10840, 10850, 10860, 10870, 10880, 10890, 10900, 10910, 10920, 10930, 10940, 10950, 10960, 10970, 10980, 10990, 11000, 11010, 11020, 11030, 11040, 11050, 11060, 11070, 11080, 11090, 11100, 11110, 11120, 11130, 11140, 11150, 11160, 11170, 11180, 11190, 11200, 11210, 11220, 11230, 11240, 11250, 11260, 11270, 11280, 11290, 11300, 11310, 11320, 11330, 11340, 11350, 11360, 11370, 11380, 11390, 11400, 11410, 11420, 11430, 11440, 11450, 11460, 11470, 11480, 11490, 11500, 11510, 11520, 11530, 11540, 11550, 11560, 11570, 11580, 11590, 11600, 11610, 11620, 11630, 11640, 11650, 11660, 11670, 11680, 11690, 11700, 11710, 11720, 11730, 11740, 11750, 11760, 11770, 11780, 11790, 11800, 11810, 11820, 11830, 11840, 11850, 11860, 11870, 11880, 11890, 11900, 11910, 11920, 11930, 11940, 11950, 11960, 11970, 11980, 11990, 12000, 12010, 12020, 12030, 12040, 12050, 12060, 12070, 12080, 12090, 12100, 12110, 12120, 12130, 12140, 12150, 12160, 12170, 12180, 12190, 12200, 12210, 12220, 12230, 12240, 12250, 12260, 12270, 12280, 12290, 12300, 12310, 12320, 12330, 12340, 12350, 12360, 12370, 12380, 12390, 12400, 12410, 12420, 12430, 12440, 12450, 12460, 12470, 12480, 12490, 12500, 12510, 12520, 12530, 12540, 12550, 12560, 12570, 12580, 12590, 12600, 12610, 12620, 12630, 12640, 12650, 12660, 12670, 12680, 12690, 12700, 12710, 12720, 12730, 12740, 12750, 12760, 12770, 12780, 12790, 12800, 12810, 12820, 12830, 12840, 12850, 12860, 12870, 12880, 12890, 12900, 12910, 12920, 12930, 12940, 12950, 12960, 12970, 12980, 12990, 13000, 13010, 13020, 13030, 13040, 13050, 13060, 13070, 13080, 13090, 13100, 13110, 13120, 13130, 13140, 13150, 13160, 13170, 13180, 13190, 13200, 13210, 13220, 13230, 13240, 13250, 13260, 13270, 13280, 13290, 13300, 13310, 13320, 13330, 13340, 13350, 13360, 13370, 13380, 13390, 13400, 13410, 13420, 13430, 13440, 13450, 13460, 13470, 13480, 13490, 13500, 13510, 13520, 13530, 13540, 13550, 13560, 13570, 13580, 13590, 13600, 13610, 13620, 13630, 13640, 13650, 13660, 13670, 13680, 13690, 13700, 13710, 13720, 13730, 13740, 13750, 13760, 13770, 13780, 13790, 13800, 13810, 13820, 13830, 13840, 13850, 13860, 13870, 13880, 13890, 13900, 13910, 13920, 13930, 13940, 13950, 13960, 13970, 13980, 13990, 14000, 14010, 14020, 14030, 14040, 14050, 14060, 14070, 14080, 14090, 14100, 14110, 14120, 14130, 14140, 14150, 14160, 14170, 14180, 14190, 14200, 14210, 14220, 14230, 14240, 14250, 14260, 14270, 14280, 14290, 14300, 14310, 14320, 14330, 14340, 14350, 14360, 14370, 14380, 14390, 14400, 14410, 14420, 14430, 14440, 14450, 14460, 14470, 14480, 14490, 14500, 14510, 14520, 14530, 14540, 14550, 14560, 14570, 14580, 14590, 14600, 14610, 14620, 14630, 14640, 14650, 14660, 14670, 14680, 14690, 14700, 14710, 14720, 14730, 14740, 14750, 14760, 14770, 14780, 14790, 14800, 14810, 14820, 14830, 14840, 14850, 14860, 14870, 14880, 14890, 14900, 14910, 14920, 14930, 14940, 14950, 14960, 14970, 14980, 14990, 15000, 15010, 15020, 15030, 15040, 15050, 15060, 15070, 15080, 15090, 15100, 15110, 15120, 15130, 15140, 15150, 15160, 15170, 15180, 15190, 15200, 15210, 15220, 15230, 15240, 15250, 15260, 15270, 15280, 15290, 15300, 15310, 15320, 15330, 15340, 15350, 15360, 15370, 15380, 15390, 15400, 15410, 15420, 15430, 15440, 15450, 15460, 15470, 15480, 15490, 15500, 15510, 15520, 15530, 15540, 15550, 15560, 15570, 15580, 15590, 15600, 15610, 15620, 15630, 15640, 15650, 15660, 15670, 15680, 15690, 15700, 15710, 15720, 15730, 15740, 15750, 15760, 15770, 15780, 15790, 15800, 15810, 15820, 15830, 15840, 15850, 15860, 15870, 15880, 15890, 15900, 15910, 15920, 15930, 15940, 15950, 15960, 15970, 15980, 15990, 16000, 16010, 16020, 16030, 16040, 16050, 16060, 16070, 16080, 16090, 16100, 16110, 16120, 16130, 16140, 16150, 16160, 16170, 16180, 16190, 16200, 16210, 16220, 16230, 16240, 16250, 16260, 16270, 16280, 16290, 16300, 16310, 16320, 16330, 16340, 16350, 16360, 16370, 16380, 16390, 16400, 16410, 16420, 16430, 16440, 16450, 16460, 16470, 16480, 16490, 16500, 16510, 16520, 16530, 16540, 16550, 16560, 16570, 16580, 16590, 16600, 16610, 16620, 16630, 16640, 16650, 16660, 16670, 16680, 16690, 16700, 16710, 16720, 16730, 16740, 16750, 16760, 16770, 16780, 16790, 16800, 16810, 16820, 16830, 16840, 16850, 16860, 16870, 16880, 16890, 16900, 16910, 16920, 16930, 16940, 16950, 16960, 16970, 16980, 16990, 17000, 17010, 17020, 17030, 17040, 17050, 17060, 17070, 17080, 17090, 17100, 17110, 17120, 17130, 17140, 17150, 17160, 17170, 17180, 17190, 17200, 17210, 17220, 17230, 17

PLAST INFO

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ПОИСКОВАЯ СИСТЕМА

SPECIALIZED PORTAL FOR THE PLASTICS INDUSTRY

Последние новости о событиях в отрасли, статистические материалы, цены, мнения авторитетных специалистов, презентации новых исследований, разработок и продуктов.



News about the industry events, analytical and statistical materials, prices, opinions of experts, presentations of new research, developments and products.

1500 категорий пластичных материалов, специализированного оборудования, готовых пластиковых изделий и полуфабрикатов, а так же вспомогательных услуг



1500 types of plastic materials, specialized equipment for primary and secondary processing of polymers, finished plastics and semifinished items as well as auxiliary goods and services.

Торговля on-line - возможность бесплатного размещения и просмотра объявлений о покупке или продаже продукции и услуг



On-line Sales presents the possibility of free placing and scanning of advertisements on production purchase/sales and services

Биржа труда on-line - возможность бесплатно размещать и просматривать объявления о поиске сотрудников или вакансий



On-line Labor Exchange presents the possibility to place advertisements of workers to be employed or vacancies free of charge.

Динамично пополняемая и обновляемая информационная база, свободно доступная для всей российской и англоязычной Интернет аудитории.



Dynamically updated information base that is freely accessible for all the Russian and English speaking Internet community.

ДОБАВЬТЕ ОРГАНИЗАЦИЮ
В ON-LINE КАТАЛОГ БЕСПЛАТНО!

WWW.PLASTINFO.RU

WWW.PLASTINFO.NET

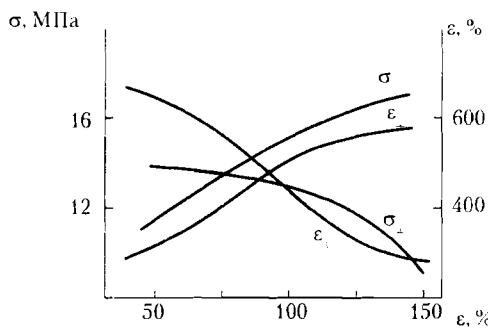


Рис. 9.30. Зависимость прочности (σ) и относительного удлинения (ϵ) в продольном ($\parallel$) и осевом ($\perp$) направлении от степени вытяжки трубы из ПЭНП

длиной l_{cp} полуформы сомкнуты. Тонкостенная трубная заготовка поступает в зону сомкнутых полуформ гофратора, под давлением сжатого воздуха прижимается к охлажденным поверхностям и затвердевает, сохраняя приданную ей форму. Для поддержания давления внутри раздуваемого рукава в нем размещается плавающая пробка, прикрепленная к дорну тросом 4. Гофратор таким образом выполняет две функции. Первая — подобно калибратору он придает изделию требуемую геометрическую форму; вторая — является отводящим устройством с плавной регулировкой скорости движения полуформ.

Далее гофрированная труба (рис. 9.31, поз. 6) поступает либо на перфоратор, пробивающий в ее стенке дренажные отверстия, либо, при его отсутствии, наматывается в бухты на намоточном устройстве.

В зависимости от требований профиль гофров может быть треугольным, трапециевидальным, полукруглым или даже прямоугольным.

Особенность технологии производства гофрированных изделий заключается в том, что процесс ведется на предельно допустимой для перерабатываемого композитного термoplasta температуре в целях обеспечения полноты формования гофров.

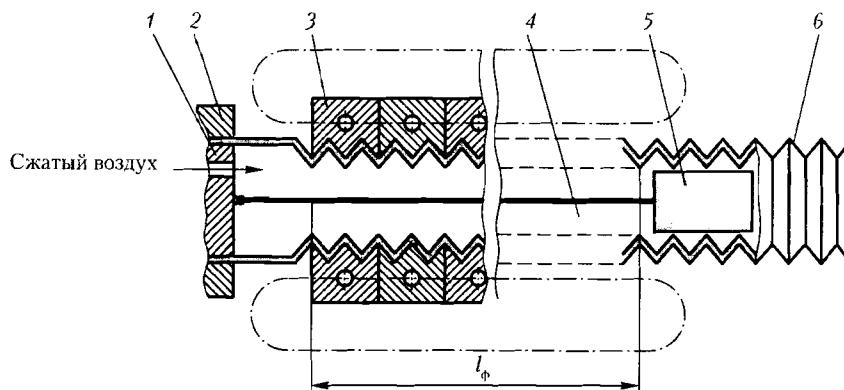


Рис. 9.31. Схема процесса гофрирования шланга: 1 — дорн; 2 — мундштук; 3 — полуформа; 4 — трос; 5 — пробка; 6 — изделие

Кроме того, поскольку формование рукава-заготовки происходит на необогреваемом участке в головке, возникает значительное давление, достигающее 30–40 МПа.

Рукавная пленка. Полимерные пленочные материалы широко применяются в различных областях техники, в сельском хозяйстве, пищевой промышленности, в быту. Методом экструзии получают до 80% всех производимых пленок. Широкому распространению рукавной технологии в немалой мере способствует его универсальность по виду перерабатываемого термопласта, высокая производительность технологических линий, возможность получения многослойных изделий с варьируемыми свойствами, быстрая окупаемость капиталовложений.

В настоящее время освоено производство рукавной пленки толщиной от 2–3 до 1000 мкм, с периметром рукава до 52 м и числом слоев до 7. Таким способом получают пленки из термопластичных композитов с дисперсным наполнителем.

Принцип рукавной технологии состоит в следующем. Полимер поступает в экструдер, расплавляется и выдавливается из формирующей головки в виде рукава, незамедлительно раздуваемого воздухом до требуемых размеров, и складывается затем в двухслойное полотно.

Известны три основных схемы производства рукавной пленки. С приемкой раздуваемого рукава вверх, вниз и в горизонтальном направлении. Наиболее распространена первая схема. Ее достоинства: рукав висит на тянущих валках, вследствие чего нагрузка на его участок раздувания (вблизи головки) минимальна; нагрузка на рукав от силы его веса распределена равномерно по периметру, что способствует равномерности изделия; обеспечивается получение как толстых, так и предельно тонких пленок; минимальная производственная площадь. Недостатки — медленное остывание рукава по его высоте и отсюда необходимость дополнительных систем охлаждения.

При работе по второй схеме возможен самопроизвольный отрыв рукава и его вытягивание. Вместе с тем рукав быстро охлаждается, что позволяет получать тонкую пленку с большей прозрачностью и уменьшить строительную высоту установки.

Горизонтальный вариант имеет больше недостатков, чем достоинств. Раздуваемый рукав провисает, охлаждение и напряжения по его периметру становятся неравномерными. Отсюда — разнотолщинность рукава и его разнопрочность в поперечном сечении. Поэтому третью схему применяют для производства пленок с невысокими требованиями, толщиной от 0,2 мм при минимальных степенях раздува, а также из вспенивающихся и термочувствительных (ПВХ) полимеров.

Технология производства. Гранулированный полимерный материал из технологической емкости пневмозагрузчиком доставляется в бункер, где происходит его окончательная подготовка (подсушка, предварительный нагрев) к переработке. Поступив в экструдер полимер пластируется, гомогенизируется и под давлением подается в формирующую головку, откуда выдавливается в виде цилиндрического экструдата, сечение которого определяется геометрией кольцевой щели головки. Во внутрь экструдата через дорн головки под небольшим давлением 20–50 мм вод. ст. (2–4 кПа) подается воздух. Под его действием происходит раздув экструдата в поперечном направлении с образованием пленочного рукава (пузыря). Для придания раздуваемому рукаву (пузырю) формоустойчивости его интенсивно охлаждают обдуванием холодным воздухом через дюзы наружного охлаждающего устройства. Для стабили-

зации формы рукава и ускорение его охлаждения также служит кольцевой бандаж. Складывающие щеки преобразуют цилиндрический рукав диаметром D в двухслойное полотно шириной $0,5\pi D = 1,6D$. В ряде случаев для уменьшения ширины полотна на нем формируют продольные боковые складки (фальцы) с помощью складывающего фальцовочного устройства треугольной или фасонной формы. Применение фальдовки позволяет уменьшить ширину полотна в 1,5–2 раза. Движение полотна и, соответственно, отвод рукава от головки осуществляется тянущим устройством с плавной регулировкой частоты вращения валков, один из которых или оба гуммируют. Скорость отвода рукава определяет степень продольной вытяжки пленки, а степень раздува — поперечную вытяжку. Ширительно-центрирующие валки направляют складки на полотне перед его намоткой в рулон.

Таким образом, основными стадиями технологического процесса является пластикация полимера, формования рукавной заготовки, раздув заготовки и образование рукава, его охлаждение и складывание в полотно.

Пластикация полимера. В основном используются термопласты ПЭНП, ПЭВП, ПП, ПА, ПВХ в том числе с дисперсным наполнителем, а также ЛПЭНП, СЭВА и темплен. Для их пластикации используются преимущественно одношнековые экструдеры с диаметром шнека 36, 45, 63, 90, 160 и реже 250 мм; с длиной шнека $(25-30)D$, в устаревших конструкциях $(15-20)D$. Чем тоньше пленка или составляющие ее слои, тем длиннее должен быть шнек. Конструкция шнека, как правило, трехзонная (для ПВХ — двухзонная) с длиной зоны плавления $(1-2)D$, степень сжатия — до 4,2, загрузочная зона шнеков — охлаждаемая.

Материальный цилиндр обычно имеет 4–6 зон обогрева, причем температура должна регулироваться с точностью $\pm(1-1,5)^\circ\text{C}$. Необходимо учитывать, что поскольку термодатчики устройств контроля терморегулирования располагаются на некотором расстоянии от шнека, но зато вблизи кольцевых нагревателей, то фиксируемая ими температура не будет совпадать с действительной температурой полимера в цилиндре, а тем более и в винтовом канале шнека. Температура по зонам цилиндра определяется свойствами перерабатываемого полимера (табл. 9.11) и вязкостью его расплава. При выборе режима пластикации учитывают что температура материального цилиндра должна плавно возрастать от загрузочного отверстия к головке, перед входом в которую она максимальна.

Таблица 9.11. Ориентировочные параметры пластикации различных полимеров при их переработке в пленку рукавной технологией

Полимер	Температура цилиндра по зонам, $^\circ\text{C}$				Температура головки, $^\circ\text{C}$		Давление на расплав головки, МПа	ПТР, г/10 мин
	I	II	III	IV	1	2		
ПЭНП	125	135	135	145	140	140	10–15	3–6
ПЭВП (СД)	130	150	160	170	165	170	12–17	2–8
ПЭВП (НД)	140	160	175	180	180	182	13–19	2–8
ПП	185	215	235	245	250	250	15–20	1–6
СЭП	170	210	225	230	235	235	18–22	0,6
СЭВА	120	130	135	140	135	135	10–15	3–8
Темилен	165	180	195	210	215	215	20	4–9

Формование рукавной заготовки происходит в рукавной головке, в которую поток расплава полимера поступает из экструдера и затем выдавливается из кольцевого оформляющего зазора. С этой целью используют угловые или прямоточные головки, обычно с диаметром кольцевого зазора 250–750 мм. Воздух для пневморастягивания рукава подводится через дорн.

Обязательные требования к головкам — отсутствие застойных зон, равномерное и одинаковое по длине каналов движение расплава, равномерный без пульсаций выход рукава с одинаковой по периметру толщиной стенки. Конструкция головки должна обеспечивать необходимое гидравлическое сопротивление (давление до 20–30 МПа), а ее устройство — легкую установку и разборку. Материал рабочих поверхностей головки должен быть коррозионноустойчивым.

Независимо от вида композита и головки между ней и цилиндром обязательна установка фильтрующих элементов. Они служат для задерживания непроплавленных частиц, загрязнений и посторонних примесей. Применяются пробковые, шибберные, кассетные и иные системы фильтров. В современных экструзионных агрегатах управления фильтрами автоматизировано.

В зависимости от чистоты перерабатываемого материала время действия одного фильтра может составлять от 100 до 500 ч. Для увеличения ресурса фильтров используют устройство с непрерывно движущейся сетчатой лентой. Сигналом, указывающим на необходимость замены фильтра, является повышение давления расплава перед фильтром.

Фильтры специального назначения (для сверхтонких пленок) позволяют задерживать частицы размером до 5 мкм.

Дальнейшее движение расплава в головке определяется ее конструкцией. Наибольшее распространение получили головки с центральным входом и винтовым распределительным каналом. Основными элементами таких головок являются корпус, дорн с дорнодержателем, регулирующее кольцо (мундштук) и фильтр-сетка. Расплав из материального цилиндра экструдера через фильтр 3 поступает в головку снизу по угловому цилиндрическому каналу, обтекает дорн, приобретая кольцевое сечение и затем выдавливается через формующий зазор между дорном и мундштуком. Протекая через отверстия в дорнодержателе, расплав рассекается на отдельные потоки, которые затем сливаются. В местах соединения потоков образуются стыковые полосы, снижающие прочность пленки. Для ликвидации этого эффекта на дорне предусматривают спиральные распределительные каналы, турбулизующие потоки расплава и гомогенизирующие его.

Повышению качества пленки (равнотолщинность, отсутствие сварочных полос) способствует применению головок с вращающимися элементами. Известны конструкции с поворотным относительно неподвижного дорна мундштуком и головки с вращающимся дорном. Угол поворота при осциллирующем вращении может составлять от 90 до 360°. Вращающиеся головки, как правило, применяются при производстве пленок шириной 5 м и более.

Температура головки оказывает существенное влияние на такие эксплуатационные свойства пленки, как мутность, выражаемую в процентах, и гляцевитость, оцениваемую в условных единицах. Чем больше перепад между температурой головки, равной температуре экструдированной рукавной заготовки, и температурой окружаю-

шего пространства, тем больше в полимере раздуваемого рукава содержание аморфной фазы и соответственно тем прозрачнее пленка. Отсюда уменьшение мутности при антиабатном возрастании глянцеvitости у пленок из кристаллизующегося ПП вызвано повышением температуры головки.

Раздув заготовки и образование рукава является важнейшей технологической операцией, формирующей физико-механические и эксплуатационные свойства изделия. Параметры этой операции — степень раздува заготовки, продольная вытяжка рукава и его конфигурация в зоне раздувания.

Степень раздува (ε_p) при прочих равных условиях также оказывает существенное влияние на равномерность пленки по толщине в поперечном направлении. Она определяется из соотношения

$$\varepsilon_p = (D_p / d_k) 100\%, \quad (9.25)$$

где D_p — диаметр рукава; d_k — диаметр рукавной заготовки, равный диаметру кольцевой формующей щели (без учета высокоэластического разбухания потока экструдата).

Обычно ε_p не превышает 300%, составляя, как правило, 200–250%. С увеличением степени раздува повышается прочность рукава в поперечном направлении и снижается — в продольном.

Прочность в продольном направлении зависит от долевой вытяжки (ε_n), которая определяется соотношением скоростей отвода рукава ($v_{отв}$) и выдавливания (v_n).

$$\varepsilon_n = (v_{отв} / v_n) 100\%; \quad (9.26)$$

$$v_n = Q / (\rho_r d_k \pi \delta_k), \quad (9.27)$$

где Q — производительность экструдера; ρ_r — плотность полимера при температуре выдавливания; d_k — диаметр формующего кольца; δ_k — ширина формующего зазора.

Для получения рукава, равнопрочного в продольном и поперечном направлении должно соблюдаться соотношение $\varepsilon_p \approx \varepsilon_n$.

Конфигурация рукава в зоне раздувки зависит от давления воздуха в рукаве, скорости его отвода от головки и от интенсивности охлаждения воздухом, поступающим из наружной охлаждающей системы. Выдавливаемый из головки прозрачный рукав на некотором расстоянии от нее мутнеет. Этот эффект наблюдается у кристаллизующихся термопластов. Условную линию, разделяющую прозрачную и непрозрачную часть рукава принято, в значительной мере условно, называть «линией кристаллизации». Выше «линии кристаллизации» дальнейший раздув рукава не происходит и он, рукав, сохраняет свою цилиндрическую форму с достигнутым диаметром (D). Таким образом, рукав на участке длиной H переходит из состояния вязкого расплава в состояние квазитвердое и на «линии кристаллизации» температура полимера равна или близка температуре размягчения. Отсюда следует вывод, что в процессе раздува и охлаждения рукавной заготовки полимер на участке H испытывает как необратимые пластические деформации, так и обратимые, медленно развивающиеся высокоэластические деформации. При быстром охлаждении и медленном отводе рукава его раздув происходит за счет преобладания пластической

составляющей, при медленном охлаждении раздуваемой заготовки в рукаве преобладают обратимые высокоэластические деформации и «линия кристаллизации» удалена от головки на наибольшее расстояние. При согласованных параметрах раздува, скорости отвода и темпа охлаждения рукав принимает «нормальную» конфигурацию $H \approx (0,3-0,4) D$.

Из приведенных соображений в частности следует, что во всех рукавных пленках в той или иной степени наличествуют высокоэластические деформации, размораживаемые при нагревании выше температуры размягчения и вызывающие эффект термоусадки, проявление которого зависит в частности от режимов формирования рукава.

Высота «линии кристаллизации» влияет также на мутность пленки, ее глянцеви́тость и светопропускание.

Охлаждение принимаемого вверх рукава и его складывание в двухслойное полотно происходит в не слишком благоприятных условиях. Дело в том, что поднимающееся вверх тепло остывающего рукава затрудняет его охлаждение и переход полимера в твердое состояние. Для предотвращения слипания пленки в двухслойном полотне в зазоре между тянущими валками отводящего устройства пленка должна быть охлажденной до температуры на 25–30 °С ниже температуры размягчения перерабатываемого полимера.

Для отвода тепла от рукава используют воздушные, водяные и смешанные системы охлаждения. Воздушное охлаждение применяется для производства пленки с шириной полотна до 6000 мм. Воздух из охлаждающего кольца через дюзы направляется навстречу движению рукава. Заслонки в дюзах позволяют регулировать темп охлаждения рукава воздухом по его периметру и предотвращать как образование боковых пузырей на рукаве, так и отклонение его сечения от кругового. В отдельных конструкциях охлаждающих колец имеются устройства, направляющие воздушный поток вдоль по поверхности раздуваемого рукава.

Весьма эффективны системы с внешним и внутренним охлаждением рукава. Особенно совершенна система внутреннего охлаждения, в которой реализуется полный обмен воздуха, находящегося внутри рукава. В этом случае воздух от вентилятора подается в раздуваемый рукав традиционно — через отверстие в дорне, а отводится через выступающую из дорна трубку, высота которой может достигать половину высоты раздутого пузыря.

Для предотвращения самопроизвольных колебательных движений пузыря в касательном направлении применяют стабилизаторы различной конструкции, в том числе и охлаждающие, в виде бандажей концентрических геометрической оси формирующего зазора головки.

Конструкция складывающих щек должна обеспечивать теплоотвод с поверхности рукава и минимальную силу трения при скольжении складываемой в полотно пленки. Щеки с деревянными поперечными планками или роликами, иногда охлаждаемыми, используют при производстве пленок шириной более 1 м, в некоторых случаях применяют перфорированные алюминиевые листы.

Тянущее (отводящее) устройство состоит из пары валков — приводного и прижимного. Первый вращается от электромеханического привода с бесступенчатым регулированием надежно контролируемой частоты оборотов. Для прижима используют пружинные или пневматические устройства. Движение тянущих валков опре-

делает скорость отвода пленочного рукава от головки экструдера, от чего зависит продольные вытяжка и ориентация пленки.

В зависимости от вида выпускаемой продукции сложенная двухслойное полотно после тянущих валков поступает либо на обрезку кромок и перемотку в виде двух рулонов, либо на обрезку одного края, либо просто сматывается в бобины. В специальных агрегатах для выпуска пакетов, мешков и пр. пленка сматывается с бобины и поступает на узел сварки и обрезки, откуда поступают готовые изделия.

Многослойные соэкструзионные пленки. Производство многослойных пленок является перспективным направлением совершенствования пленочной технологии. Напомним, что использование в одном изделии, получаемом соэкструзией различных по свойствам пластмасс, позволяет существенно обогатить ассортимент пленок и, естественно, расширить область их применения и сбыта. Принципиально технология производства пленок соэкструзией совпадает с рассмотренной выше. Отличия заключаются в следующем. Формующие головки запитываются, по крайней мере, из двух экструдеров; высокие требования к равномерности свойств пленки проявляются в том, что необходимой частью соэкструзионных установок являются узлы сканирующего вращения не только дорна или мундштука, но и охлаждающего кольца. Как правило, в соэкструзионных головках развиваются более высокие по сравнению с традиционными головками давления. Конструкция таких головок должна обеспечивать не только высокую точность регулирования температуры ($\pm 1,0$ град), но и возможность регулирования реологических характеристик потоков компонентных полимеров.

В настоящее время промышленностью освоено производство соэкструзионных пленок разнообразной структуры и назначения. Характерные примеры приведены в табл. 9.14.

Термоусадочные и стрейч-пленки. К производству термоусадочной пленки проявляется все возрастающий интерес, что вызвано расширением областей ее применения. Если в первое время подобные пленки применялись в качестве упаковочного материала, то в настоящее время эффект термоусадочности используется в электротехнических устройствах, трубопроводной технологии, в транспортном машиностроении для создания эффективных герметизирующих, изолирующих и иных защитных соединений. Известны примеры использования термоусадочных изделий в медицине.

В отношении термоусадочных пленок действует ГОСТ 25951, распространяющийся на изделия из полиэтилена.

Эффект термоусадочности, как уже рассматривалось выше, состоит в формировании изделия в таких температурных условиях и, следовательно, в таком физическом состоянии полимера, когда в нем «замораживается» несвойственная ему и, соответственно, являющаяся временной, условно говоря вынужденная надмолекулярная организация. Например, в кристаллическом полимере, для которого в равновесном состоянии характерна пачечно-фибрилярная физическая организация, сформирована и «заморожена» структура макроцепей с вытянутыми сегментами при сохранении ими, цепями, неизменным положением своих концов.

Подобная, несвойственная данному полимеру, физическая структура преобразуется в структуру кристаллическую, например, в пачечную или пачечно-

Таблица 9.12. Структура, основные характеристики и области применения многослойных рукавных пленок

Структура пленки	Основная характеристика	Основные области применения
<i>Двухслойная пленка</i>		
ПЭНП – СЭВА	Хорошая способность к термосвариванию и стерилизации	Мешки для тяжелых грузов, упаковка медикаментов
ПЭВП – СЭВА	Способность к стерилизации	Упаковка плазмы крови, продуктов питания, в том числе выпечки
ПЭВП – ПЭНП	Хорошая прочность	Упаковка продуктов питания (выпечка, томатный соус)
ЛПЭНП – ПЭНП ЛПЭНП – СЭВА	Высокая эластичность, хорошая адгезия	Растягивающаяся пленка (стретч-пленка)
Иономер – СЭВА	Барьерные свойства по отношению к жирам	Упаковка химических и пищевых продуктов
Иономер – ПА	Барьерные свойства по отношению к газам, сохранение запаха и аромата	Упаковка пищевых продуктов
<i>Трехслойная пленка симметричной структуры</i>		
ПЭНП – ПЭВП – ПЭНП СЭВА – ПП – СЭВА	Способность к термосвариванию, незначительная скручиваемость	Упаковка пищевых продуктов
СЭВА – ПЭВП – СЭВА	То же и способность к стерилизации	Медико-биологическая отрасль
<i>Трехслойная пленка несимметричной структуры</i>		
ПЭНП – ПЭВП – СЭВА ПЭНП – СЭВА – ПП	Способность к термосвариванию, хорошая жесткость	Упаковка пищевых продуктов
<i>Пятислойная трехкомпонентная пленка</i>		
ПЭНП (или ЛПЭНП) – клей – ПА6 – клей – ЛПЭНП (или ПЭНП) ПЭНП – клей – ПА6 – клей – СЭВА (или ЛПЭНП) Сополиамид – клей – ПА6 – клей – СЭВА (или ЛПЭНП)	Нескручиваемость, высокие барьерные свойства, способность к термосвариванию	Пищевая промышленность, медико-биологическая отрасль
<i>Пятислойная четырехкомпонентная пленка</i>		
Сополиамид – ПА6 – клей – ПЭНП (или СЭВА, ЛПЭНП)	Нескручиваемость, высокие барьерные свойства, способность к термосвариванию	Пищевая промышленность, медико-биологическая отрасль

фибрилярную; как только внешние условия изменятся, «замороженность» прекратится, а макромолекулярная или сегментальная подвижность восстановится.

Нагрев таких изделий до температуры «размораживания» приводит к их геометрическому изменению, называемому термоусадкой. Вытягивание фрагментов макромолекул по вектору деформирования, то есть их ориентация, сопровождается повышением прочности полимера в направлении вектора ориентации. Для пленок эта ориентация может достигаться в продольном, осевом или в радиальном поперечном направлениях. Или одновременно в продольном и поперечном направлении, как это происходит с пленками, получаемыми по описанной ранее технологии раздува с одновременным отводом рукава.

Варьируя температуру, при которой в полимере развиваются ориентационные процессы, можно получать пленки ориентированные, но практически не термоусаживаемые. Чем ближе температура процесса ориентации к температуре плавления полимера, тем меньше эффект термоусадочности.

Практический опыт показал, что при степени раздува рукава $i_p = 3,5-4,3$ термоусадка в окружном направлении равна усадке в осевом направлении.

С возрастанием степени раздува значения продольной и поперечной термоусадки сближаются. Из рабочих параметров на процесс продольной и поперечной вытяжки и, соответственно, термоусадки влияют зазор формирующей щели, температура переработки и толщина пленки.

Увеличение зазора формирующей щели вызывает увеличение степени вытяжки и степени продольной усадки. Однако при этом уменьшается ориентация макромолекулярных цепей в самом канале формирующего инструмента, что приводит к незначительному снижению продольной усадки и увеличению усадки в поперечном направлении.

Повышение температуры переработки приводит к снижению показателей усадки в обоих направлениях. Это связано с увеличением подвижности макромолекул полимера и, как следствие, уменьшением времени релаксации (перестройки структуры ориентированной пленки). Ориентированные макромолекулярные цепи или их фрагменты успевают принять свою исходную структуру до того как температура пленки станет ниже температуры размягчения (T_p) полимера.

Толщина пленки на степень вытяжки влияет отрицательно. Поэтому степень вытяжки с увеличением толщины падает (при прочих равных условиях), как следствие — уменьшается и продольная усадка.

Значение термоусадки, то есть процесса, обратного раздувке, зависит от температуры процесса. Установлено, что для ПЭНП термоусадка происходит в узком интервале температур ($106-121^\circ\text{C}$), при этом раздув полностью компенсируется (усадка 100%) при температуре 117°C . При необходимости получения максимальной силы усадки процесс ведут в нижней части температурного диапазона; при необходимости максимальной величины усадки — в средней.

Для изготовления термоусадочной пленки из полиэтилена используются следующие марки ПЭНП: 15313-003; 17504-006 и 15813-020. Две первые марки предпочтительнее поскольку их более низкий ПТР (0,3 и 0,6 г/10 мин) свидетельствуют о большем значении средней молекулярной массы полимера и, следовательно, о возможности достижения большей степени вытяжки и ориентации.

Стрейч (stretch) — растягивающаяся пленка — является упаковочным материалом. Для ее производства используются сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА), специальные марки линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), а также некоторые сополимеры этилена с высшими α -олефинами. Эти полимеры характеризуются значительной деформативностью в твердом состоянии, достигающей для отдельных марок 500–600% при сравнительно невысоких прочностных свойствах ($\sigma_p = 3\text{--}13$ МПа).

Стрейч-пленку производят по традиционной рукавной или плоскошелевой технологии из гранулированного сырья. Обычно толщина такой пленки составляет до 30 мкм, ширина — до 500 мм. Пленка может быть одно- и многослойной. Основные потребительские характеристики стрейч-пленки следующие. *Престрейч* — относительная деформация, на которую может быть растянута пленка при обертывании продукции с обеспечением гарантированного скрепления объекта и без образования в ней разрывов и надрывов. Для различных марок стрейч-пленки значение престрейча может составлять от 50 до 500%. *Стягивающее усилие* — усилие, создаваемое остаточным напряжением в пленке после ее растяжения при обмотке или упаковке объектов. С этим параметром имеет смысл разобраться поподробней. Поскольку пленка, использованная в качестве упаковочного материала и растянутая, работает в условиях постоянного значения относительного удлинения, то действующее в ней напряжение растяжения (σ_t) изменяется во времени по экспоненциальной зависимости, описываемой уравнением Максвелла

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp(-\tau/r), \quad (9.28)$$

где σ_0 — начальное напряжение намотки; τ — время действия напряжения растяжения; r — релаксация.

В эластичных полимерах процесс релаксации, во-первых, протекает ускоренно, а во-вторых, зависит от внешних условий, главное из которых температура.

С течением времени стягивающее усилие в пленке будет уменьшаться, и тем быстрее, чем выше температура окружающей среды. Отсюда следует учитывать, что плотно упаковав груз стрейч-пленкой, например, в условиях зимнего Санкт-Петербурга и направив его в экваториальные широты, можно встретиться с явлением утраты упаковкой исходной плотности. В этом смысле термоусадочная пленка предпочтительней.

Из других характеристик стрейч-пленок учитывают прочность и относительное удлинение в продольном и поперечном направлениях, стойкость к проколу и раздиру, прозрачность, гибкость.

Следует иметь в виду, что стрейч-пленка, получаемая по технологии рукавного метода, также как и любая другая, в большей или в меньшей мере термоусадочна.

Плоские пленки. Производство пленки плоскошелевым методом состоит в выдавливании расплава через головку на полированный охлаждающий валок или непосредственно в охлаждающую ванну. Такая проходит через охлаждающие, направляющие, разглаживающие, тянущие валки и поступает либо на намотку (неориентированная), либо на устройство для продольной, поперечной или плоскостной (в двух направлениях) ориентации.

Получаемая пленка может быть как практически изотропной, так и иметь различную степень ориентации. Благодаря быстрому охлаждению она более прозрачна, при растяжении обладает высокой прочностью, а также более равномерна по толщине.

При производстве пленок этим методом используют плоскошелевые головки, напоминающие по конструкции головки для получения листа; однако материал экструдруется вниз — или вертикально, или под некоторым углом. Как правило, применяют головки коллекторного типа, в которых формирующий зазор образуется двумя губками, одна из которых может перемещаться с помощью регулировочных болтов. В некоторых случаях плоскошелевые пленочные головки, как и листовальные, снабжают подпорными, дросселирующими, дистанционно управляемыми элементами, основное назначение которых — создание равномерного давления по всей длине формирующего зазора. Преимущество этого метода — в возможности получения пленки с очень незначительной разнотолщинностью. Толщина плоской пленки обычно 0,01–0,5 мм, допускаемое отклонение по толщине 8–10 мкм.

Кроме метода приема готовой пленки охлаждением на вальках, широко применяется и метод охлаждения в водяной ванне. Первый позволяет регулировать скорость охлаждения пленки в сравнительно широких пределах и, соответственно, получать пленку с различным содержанием аморфной и кристаллической фаз. Вторым методом характеризуется мгновенным охлаждением пленки (расстояние от губок головки до зеркала воды 6–12 мм) и приводит к получению аморфной пленки с повышенной прозрачностью.

Выбор метода охлаждения определяется требованиями, предъявляемыми к готовой продукции, а также дальнейшими технологическими операциями (стадиями технологического процесса).

Как уже указывалось, полимерные пленки для улучшения физико-механических свойств подвергают растяжению (ориентации).

Плоскошелевой метод позволяет получить пленку почти изотропную или высокоориентированную, причем как в одном, так и в двух направлениях; в зависимости от выбранного способа двухосная ориентация может происходить одновременно или в две стадии — отдельно продольная и отдельно поперечная.

При получении ориентированной пленки продольная вытяжка достигается обычно применением нескольких пар тянущих валков, движущихся с разлитой скоростью. Так как ориентация требует определенной температуры, соответствующей достаточной подвижности макромолекул, обычно первая пара валков (или один валок) служит для разогрева пленки до необходимой температуры, вторая — для вытяжки, а третья — для охлаждения. В зависимости от природы полимера степень вытяжки может быть различной, но обычно у большинства полимеров не превышает 300–500 %.

При производстве одноосноориентированной пленки (продольная вытяжка) пленка из экструдера попадает на охлаждающий валок из полированной хромистой стали, конструкция которого позволяет создать одинаковую температуру по всей длине валка. Прозрачная охлажденная пленка, имеющая аморфную структуру, поступает через промежуточный гуммированный вал на узел нагрева и ориентации, состоящий из двух нагретых металлических валков с полированной зеркальной поверхностью; проходя по нагретым поверхностям валков, пленка равномерно прогре-

вается с обеих сторон и растягивается благодаря повышенной скорости вращения следующего вала. Ориентированная пленка охлаждается на охлаждающем валке и направляется на узел перемотки.

В некоторых случаях для снижения напряжений, возникших при ориентации, охлажденная пленка поступает на термофиксацию — дополнительный прогрев ориентированной пленки в напряженном состоянии до повышенной температуры. Это обычно достигается установкой специальной печи (типа туннельной), через которую пленка проходит в напряженном состоянии; температура в печи несколько выше температуры ориентации. Таким способом получают в частности пленку из полипропилена, прочность которого при степени вытяжки 400–500% возрастает с 40 до 200 МПа (в направлении ориентации).

Для поперечной ориентации применяют ширильные машины, в которых края пленки зажимают специальные захваты-круппы. Эти зажимы прикрепляются к звеньям бесконечной цепи. Они движутся по направляющим рамам и растягивают пленку в поперечном направлении. Как продольная, так и поперечная ориентация сопровождается уменьшением толщины и возрастанием разнотолщинности.

Технологическая схема процесса получения поперечноориентированной пленки принципиально не отличается от схемы с продольной ориентацией, только вместо нагревательных и растяжных валов установлен ширильный агрегат. Температуру пленки регулируют подбором температуры приемного охлаждающего вала. Для снятия напряжений перед раскрытием круппов пленку подвергают термофиксации. При поперечной ориентации с помощью круппов узел перемотки снабжается резабельным устройством для удаления кромок пленки.

Таким путем получают широко известную пленку ПК-4 («перфоль») из поликапроамида; при степени вытяжки 350–400% прочность вдоль полотна составляет 2,5 Па, поперек (в направлении ориентации) — 8 МПа.

Наиболее высокими качествами обладают пленки, ориентированные в обоих направлениях. Для их получения применяют либо последовательную установку двух ориентирующих устройств — продольного и поперечного, либо агрегат, где процесс вытяжки в обоих направлениях осуществляется одновременно. Основой такого агрегата является ширильное устройство круппного типа, причем круппы закрепляются на шарнирносвязанных звеньях цепного транспортера. При движении транспортера круппы расползаются по направляющим вширь и одновременно удаляются друг от друга в результате распрямления звеньев, что вызывает ориентацию одновременно и в поперечном, и в продольном направлениях. Ориентированная пленка проходит через камеру термофиксации, после чего освобождается от круппов и поступает на узел намотки.

Для производства плоских пленок соэкструзией применяют одношнековые прессы с длиной шнека (24–33)*D*. В конструкции шнеков предусматриваются зоны смешения и сдвига, что способствует повышению качества расплава. Применяются формующие головки ширококанальные двух типов — адаптерные и многоканальные. Первый тип получил большее распространение поскольку он обеспечивает получение пленок с числом слоев до 3, чередование которых можно варьировать. Кроме того, адаптерные головки позволяют получать изделия шириной до 3200 мм, толщиной 20–100 мкм при производительности агрегата до 60 кг/ч.

В соэкструзионной технологии плоских пленок принимают участие от 2 до 5 экструдеров, что позволяет получить сложные по конструкции и разнообразные по применению изделия. Различные варианты назначения пленок, их характеристика, структура и особенности соэкструзионной установки, иллюстрирующие возможности соэкструзии, приведены в табл. 9.13.

Таблица 9.13. Характеристика некоторых соэкструзионных пленок и установок для их получения

Готовое изделие	Основная характеристика	Структура соэкструдата	Доля каждого материала, %	Соэкструдированный продукт и его общая толщина, мм	Особенности соэкструзионной установки
Растягивающаяся пленка (например, для фиксирования упаковываемого продукта на поддоне)	Высокая эластичность, стойкость к проколу	ПЭНП – ЛПЭНП – ПЭНП	15 70 15	Плоская мягкая пленка; 0,023	Два экструдера; трехслойный адаптер в сочетании с одноканальной головкой
Упаковочная барьерная пленка для пищевой упаковки	Высокая газонепроницаемость, длительная сохранность пищевых продуктов	ПЭНП – клей – ЭВС – клей – ЭВА	40 80 10 8 34	Плоская пленка; 0,110	Четыре экструдера, пятислойный адаптер в сочетании с одноканальной головкой
Детали мебели, холодильников	Стойкость к царапанию и растрескиванию под действием внутренних напряжений	АБС-сополимер – регенерат – АБС-сополимер	20 60 20	Листы; 3,5	Два экструдера, трехслойный адаптер в сочетании с многоканальной головкой
Контейнеры (банки, коробки, тубики, блистер-упаковка)	Высокая газонепроницаемость пищевых продуктов	ПП –	42	Пленки, способные к глубокой вытяжке; 1,6	Три экструдера, трехслойный адаптер в сочетании с многоканальной головкой
		клей –	3		
		ПВДХ –	10		
		клей –	3		
		ПП	42	Пленки, способные к глубокой вытяжке; 1,6	Четыре экструдера, трехслойный адаптер в сочетании с многоканальной головкой
		ПП –	22		
		регенерат –	20		
		клей –	3		
		ПВДХ –	10	Пленки, способные к глубокой вытяжке; 1,6	
		клей –	3		
		регенерат –	20		
		ПП	22		

Технология соэкструзии плоских пленок находит все более широкое применение. Разработан способ производства тонких пленок и листов для получения термоформованием изделий с длительным сроком службы — до 20 лет. И хотя это число напоминает известный эпизод с участием Ходжи Насреддина и его мула, тем не менее, набор используемых полимеров (ПВДХ, АБС и некий регенерат) позволяет надеяться на длительное сохранение такими изделиями своих исходных потребительских свойств.

Производство листов. Лист представляет собой плоский прямоугольный профиль с большим чем у пленки отношением ширины к высоте (как правило, листом называют пластину толщиной более 1,5–2 мм и шириной до 2000 мм и более). Кроме того, производство листов имеет много общего с производством профильных изделий, вследствие чего технологические схемы этих процессов весьма близки. Однако имеются и серьезные различия, в первую очередь, — в конструкции формирующего инструмента и приемного оборудования.

Основное количество листовых термопластов (полистирол, сополимер АБС, акрилаты и др.) используется для переработки в изделия методами термоформования. Наибольший интерес представляют листы толщиной 4–10 мм и шириной не менее 1000 мм.

Для получения расплава с высокой степенью однородности в производстве листовых материалов применяются главным образом одношнековые экструдеры диаметром 90–150 мм и более, с высоким отношением l/d (как правило, не менее 25:1); обычно шнек имеет нарезку постоянного шага с постепенно убывающей глубиной (без резкой ступени сжатия) и с дозирующей зоной.

Решающее условие получения высококачественного листа и профиля — равномерная, без пульсации и толчков, подача материала экструдером. Помимо геометрии шнека и поддержания равномерного и постоянного теплового режима, большое значение имеют свойства сырья и равномерность его подачи в экструдер. Это особенно касается переработки материала с добавлением отходов: необходимо не только поддерживать постоянным их содержание, но и добиваться равномерного распределения в новом материале.

Для получения листа с высококачественной поверхностью подаваемый на экструзию материал рекомендуется подсушивать и подогревать, используя бункерные сушилки, снабженные мешалкой для предотвращения слипания материала и более равномерного питания экструдера. При переработке порошкообразных композиций применяют экструдеры с зоной отсоса или вакуумный бункер.

Температура расплава полимера зависит от реологических характеристик материала и толщины формируемого листа. При производстве толстых листов целесообразно по возможности снижать температуру материала, чтобы сократить продолжительность охлаждения готового листа.

При шприцевании листов небольшой толщины, когда сопротивление в головке значительно, снижают вязкость путем повышения температуры расплава.

Охлаждение шнека применяется главным образом при переработке низковязких полимеров с недостаточной термостабильностью.

Фильтрующие элементы ставятся главным образом при переработке низковязких полимеров и при формировании тонкого листа, более чувствительного к ино-

родным включениям, так как сопротивление листовальных головок весьма значительно — давление в головке может достигать 50–55 МПа.

Применяют плоскошелевые листовальные головки нескольких типов: с элементами сопротивления типа «рыбий хвост» и коллекторные различных конструкций.

В последнее время все большее распространение получают коллекторные головки, в которых материал из экструдера попадает в распределительный канал (коллектор) цилиндрической или каплевидной формы, расположенный параллельно формирующей щели.

Листовые головки, особенно плоскошелевые, представляют собой очень сложные изделия, отличающиеся большой точностью обработки и подгонки их элементов. Для обеспечения необходимой точности размеров формируемого листа их выполняют массивными; несмотря на это, из-за больших давлений головки часто приходится дополнительно усиливать металлическими хомутами. Поэтому в современных агрегатах головку монтируют на специальной подставке (тележке), и она может перемещаться по направляющим, а устройство для крепления ее к экструдеру обеспечивает в основном герметичность.

Для поддержания необходимой температуры расплава головки снабжают системой обогрева. Наиболее часто применяют ленточные и плоские нагревательные элементы, однако иногда головки снабжают системами обогрева с циркуляцией жидкого теплоносителя. Как правило, во избежание температурных градиентов в расплаве температуру головки поддерживают равномерной и равной температуре расплава на выходе из экструдера.

Чрезвычайно важны для обеспечения качества и равномерности свойств получаемого листа его охлаждение и калибрование, особенно в производстве листов из жестких пластиков — полиэтилена низкого давления, ударопрочного полистирола и некоторых других, — из-за повышенной склонности к возникновению внутренних напряжений при неравномерном остывании. Технологической схемой (рис. 9.32) предусматривается, что листы из жестких пластиков обычно сразу после выхода из головки экструдера поступают на средний валок приемного каландра, предназначенного для калибрования и охлаждения шприцуемого листа. Приемный каландр представляет собой трехвалный агрегат, валки которого расположены в вертикальной плоскости и имеют индивидуальный привод с плавной регулировкой числа оборотов в широких пределах. Несколько меньший диаметр верхнего валка позво-

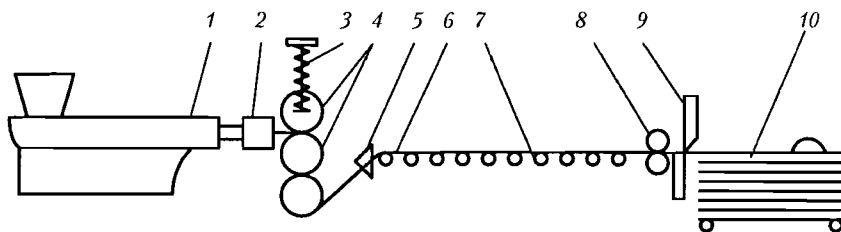


Рис. 9.32. Технологическая схема агрегата для получения листов: 1 — экструдер; 2 — листовая головка; 3 — механизм для регулирования зазора между валками; 4 — гладильно-калибровочные валки каландра; 5 — ножи для обрезки кромок; 6 — лист; 7 — ролик; 8 — тянущее устройство; 9 — гильотинный нож; 10 — штабель листов

ляет приблизить головку к приемному устройству и устранить провисание листа. Попадая в зазор между 1-м и 2-м, а затем между 2-м и 3-м валками, лист равномерно охлаждается и калибруется до необходимой толщины. Обычно толщина листа при этом изменяется незначительно. Во избежание ориентации (каландровый эффект) необходимо строгое согласование скорости вращения всех валков, которые должны при этом равномерно соприкасаться по всей длине.

Окончательно остывает лист на рольганге или транспортере длиной до 3–5 м; при необходимости сразу после каландра, пока лист еще не остыл, устанавливают дисковые ножи для обрезки кромок, однако к этой операции прибегают далеко не всегда. В качестве тянущего устройства обычно используют гуммированные валки. В целях снижения ориентации и связанных с ней напряжений в последнее время для приемки листа иногда применяют ленточный транспортер с лентой из нержавеющей стали. В этом случае лист практически не испытывает даже незначительного натяжения, создаваемого тянущими валками. Для охлаждения листа применяют обдув воздухом («воздушный душ»), а также охлаждают ленту транспортера.

Готовый лист сматывают в рулоны либо нарезают на куски определенной длины. Тонкий лист режут ножницами, для резки толстого применяют устройства, аналогичные используемым для резки труб. Нарезанные листы с помощью штабелера укладывают в пакеты.

Профильно-погонажные изделия. Профильные изделия — сайдинг, виниловая вагонка, профили строительного назначения, разнообразные обкладки, закладки, гребенчатые заполнители и пр. широко применяются в строительстве, в мебельной промышленности, в транспортном машиностроении. Геометрические формы и размеры профильных изделий определяются их назначением и потому весьма и весьма разнообразны. Для их изготовления используют главным образом композиционный поливинилхлорид жесткий и пластифицированный полистирол и его сополимеры с дисперсионным наполнением, полиамид, полиолефины, целлюлозные этролы и композиции на основе перечисленных полимеров.

Технологическая схема получения профильных изделий практически аналогична описанной ранее схеме производства труб; различия связаны главным образом с особенностями формования и охлаждения несимметричных профилей с большим различием в толщине.

Большинство профильных изделий имеют сравнительно небольшое поперечное сечение, и для их производства применяют обычно небольшие экструдеры с длинными шнеками. Как и в производстве труб, производительность лимитируется, как правило, скоростью охлаждения изделия, однако в некоторых случаях ограничения создаются также скоростью приемного устройства. Поэтому для производства профилей нередко используют многоручьевые головки, особенно в случае, когда сечение имеет несложную конфигурацию, что позволяет значительно повысить производительность экструдера и эффективность его использования.

Все шире начинают использоваться технологии соэкструзии и ламинирования изделий декоративными покрытиями.

При формовании профилей размеры и форма готового изделия определяется в том числе и эластическим восстановлением экструдата на выходе из мундштука, вытяжкой профиля под действием собственной массы или тянущего устройства

и усадкой полимера при его охлаждении (особенно значительной у кристаллизующихся полимеров). На форму готового изделия влияют также трение материала о рабочие поверхности, вызывающее замедленное течение расплава в узких сечениях, и неодинаковая скорость охлаждения различных по толщине сечений сложного профиля.

Создание головок для получения профилей сложной формы с переменным сечением представляет значительные трудности. Размеры поперечного сечения формирующей части должны в определенных пределах превышать размеры изделия. На практике, как правило, первоначально придают отверстию приближенную форму, доводя ее постепенно до заданной.

Большое значение имеют также форма и сечение внутренней полости головки; в частности, изменяя углы входа в различных частях сечения, а также длину формирующей части, можно свести к минимуму влияние трения.

На рис. 9.33 схематически показано устройство головки для производства сложного профиля закрытого типа. Мундштук 4 вращением регулировочных винтов 5 может смещаться в радиальном направлении относительно дорна, что необходимо для выравнивания скоростей расплава по периметру изделия и регулировки толщины его стенки.

Длина формирующей части зависит от толщины сечения; обычно их соотношение лежит в пределах 10:1–15:1. Оно уменьшается при переработке высоковязких полимеров, и, наоборот, при необходимости экструзии с высокой скоростью длину формирующей части следует увеличить.

Сложность калибровки — основная проблема при производстве профилей. Как правило, к профильным изделиям не предъявляется особенно жестких требований по точности размеров; поэтому зачастую калибрующее устройство совмещается с охлаждающей ванной и предназначается главным образом для предотвращения чрезмерной деформации профиля в процессе охлаждения. Из-за трудностей изготовления калибрующие насадки сложного профиля заменяют набором калибрующих латунных или медных пластин. При формовании профилей сложной формы

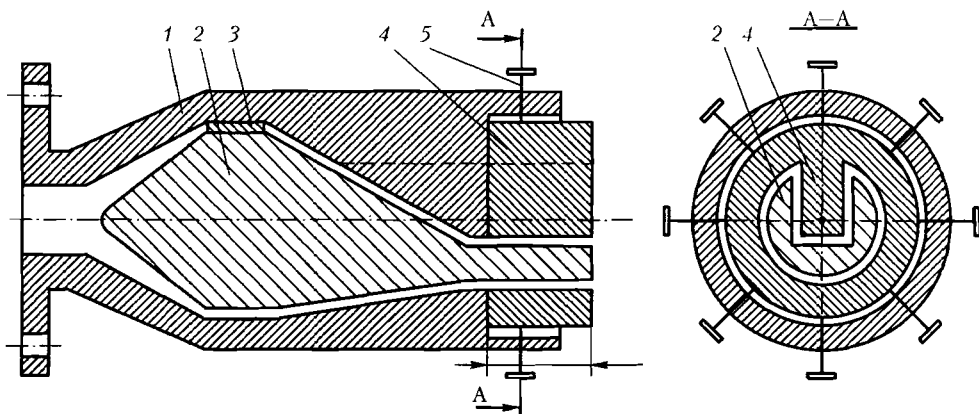


Рис. 9.33. Схема формирующей головки для изготовления сложного полого профиля: 1 — корпус; 2 — дорн; 3 — дорнодержатель; 4 — мундштук; 5 — регулировочные винты

их количество может быть довольно значительным (10–15 и более). Однако для получения изделий с точными размерами, а также для формирования полых профилей калибрование проводят с помощью обычных насадок, преимущественно с использованием вакуума.

Для охлаждения тонкостенных профилей сайдинга, прокладки и т. д. с успехом применяют ленточные транспортеры с прижимным роликом, иногда прибегают к дополнительному обдуву изделия воздухом. Воздушное охлаждение широко используется при экструзии и более толстых изделий из аморфных полимеров — полистирола, полиакрилатов, ПВХ, тогда как при шприцевании кристаллизующихся полимеров почти всегда применяют водяное охлаждение — даже при получении изделий небольшой толщины.

Охлаждение осуществляют, орошая движущийся профиль, либо пропуская его через ванну (последнее особенно часто при значительной толщине). Длина охлаждающих устройств 3–10 м; они обычно выполняются в виде разъемных секций, приспособленных для быстрого монтажа и демонтажа.

Как и в производстве труб, охлажденный профиль подается с помощью тянущего устройства на намотку или резку.

9.1.4. Штамповка

Для изготовления объемных изделий небольшой глубины, к которым предъявляются жесткие требования по толщине и качеству поверхности, используют метод штамповки (рис. 9.34). Заготовку (пленку, лист, пластину, блок) помещают в специальную форму, матрица и пуансон которой выполнены сопряженными. Форму устанавливают на пресс (гидравлический, пневматический, механический), с помощью которого и осуществляется процесс формования.

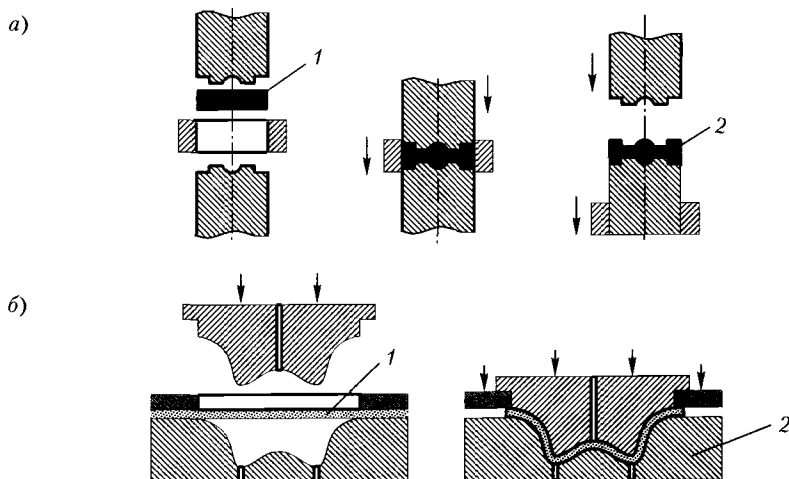


Рис. 9.34. Формование изделий методом штамповки: а — объемная штамповка; б — плоская штамповка; 1 — заготовка; 2 — изделие

Горячая штамповка предполагает использование предварительно нагретой заготовки; в зависимости от вида перерабатываемого материала процесс формования осуществляется либо за счет высокоэластической (аморфный пластик — выше температуры стеклования), либо за счет пластической (кристаллический полимер — вблизи температуры плавления) деформации. Заготовки из термореактивных материалов используют недоотвержденными и нагревают до температуры размягчения. После завершения процесса формования готовое изделие охлаждают в форме, снабженной системой охлаждения. Необходимое давление составляет 10–70 МПа.

Холодная штамповка осуществляется благодаря способности аморфных полимеров к вынужденной эластичности, а кристаллических — к значительным деформациям ниже температуры плавления. Заготовка заданного объема, нагретая до сравнительно низкой температуры (ниже температуры стеклования или ниже температуры плавления в случае кристаллических полимеров) деформируется в замкнутой пресс-форме с высокой скоростью; удельные давления формования могут достигать 150–200 МПа. Необходимость охлаждения изделия в форме из-за низкой температуры формования практически отпадает.

Метод штамповки отличается высокой производительностью, однако связан с использованием дорогостоящей оснастки; поэтому его применение целесообразно при производстве крупносерийных изделий с переменной толщиной стенки, повышенной точностью размеров и рельефной поверхностью.

Для изготовления плоских тонкостенных изделий из листовых или пленочных материалов с одновременным оформлением отверстий и вырубкой их из заготовки используют штамповку-вырубку. В этом случае формующая оснастка — штамп — снабжается режущими элементами. В зависимости от материала и конструкции изделия температура заготовки и скорость процесса могут меняться. Усилие вырубки составляет 15 кН на 1 см² поперечного сечения вырубаемого контура изделия.

В отдельных случаях тонкостенные изделия штампуют с использованием эластичной формы (рис. 9.35).

Технологическая оценка процесса. Как упоминалось выше, основными операциями, определяющими длительность цикла формования, являются время нагрева (τ_n)

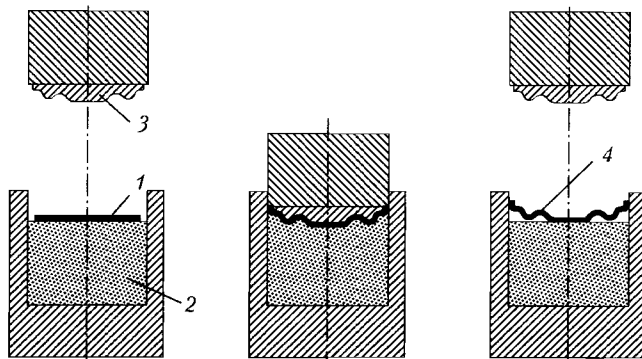


Рис. 9.35. Схема штампования в эластичную форму: 1 — заготовка; 2 — эластичная форма; 3 — матрица; 4 — изделие

заготовки и время охлаждения ($\tau_{охл}$). Для предварительной оценки этих параметров можно использовать следующие уравнения.

Нагрев заготовки:

$$\tau_n = \frac{\delta^2}{\alpha} (T_{\phi} - T_{из}). \quad (9.29)$$

Охлаждение изделия:

$$\tau_n = \frac{\delta^2}{40\alpha} \ln \left(1,3 \frac{T_{\phi} - T_{изл}}{T_{изл} - T_0} \right), \quad (9.30)$$

где δ — толщина заготовки; α — коэффициент температуропроводности полимерного материала; T_{ϕ} — температура листа термопласта, подготовленного к формованию; $T_{изл}$ — температура изделия при извлечении из формы; T_0 — температура окружающей среды.

В уравнениях (9.29) и (9.30) приняты следующие допущения:

- 1) толщина заготовки δ сохраняется в местах ее закрепления на форме и потому определяет длительность цикла охлаждения изделия;
- 2) температура формы совпадает с температурой окружающей среды.

Значение температуры изделия ($T_{изл}$) выбирается с учетом температуры размягчения композиционного материала.

9.1.5. Переработка фторопластов

В настоящее время промышленностью освоен выпуск более 50 марок фторсодержащих полимерных материалов, называемых фторопластами. Они обладают разнообразным сочетанием технологических, физико-химических и физико-механических характеристик.

9.1.5.1. Основные разновидности фторопластов

Наибольшее распространение получил политетрафторэтилен, не содержащий добавок и модификаторов, известный под торговой маркой Фторопласт-4 или «Тефлон».

Фторопласт-4 (Ф4) и его тонкодисперсная разновидность марки Ф4-НТД поставляются в виде белого рыхлого, жирного при растирании пальцами порошка с насыпной плотностью 400–500 кг/м³. При нагревании фторопласт не плавится, в интервале температур 260–380 °С он размягчается, а при 415 °С начинается его интенсивное разложение с образованием более чем вредных токсичных газообразных продуктов, представляющих собой соединения фтора (перфторизобутилен, фтористый водород и др.) В твердом состоянии фторопласт — кристаллический полимер. Его кристалличность может достигать 90%, но степень кристалличности зависит от режима нагревания — охлаждения при температуре от 260 до 380 °С.

Фторопласт характеризуется набором весьма ценных свойств, а именно: абсолютной химической стойкостью, теплостойкостью до 250 °С, высокими диэлектрическими показателями, высокой антифрикционностью ($\mu_{тр} < 0,05$). Отрицательными свойствами фторопласта являются: хладотекучесть при сравнительно невысоких

напряжениях ($\sigma_{сж} > 15$ МПа), быстрая истираемость при скоростях несколько более 0,3 м/с и трудная перерабатываемость в изделия.

Все остальные марки фторопластов представляют собой продукты химической модификации и сополимеризации, главной целью которых являлось улучшение технологических свойств, то есть придание плавкости при максимальном сохранении основных достоинств этой группы пластмасс — химической и тепловой стойкости.

Фторопласт-1 (Ф-1) — поливинилфторид имеет более высокую по сравнению с Ф4 твердость и механическую прочность, обладает повышенной атмосферостойкостью и сопротивлением истиранию. Перерабатывается из расплава, характеризующегося высокой вязкостью.

Фторопласт-2 (Ф-2) — поливинилиденфторид, кристаллический полимер с температурой плавления около 260 °С. Перерабатывается на типовом оборудовании. Обладает повышенной механической прочностью, жесткостью, твердостью. Набухает и растворяется в ряде органических растворителей.

Фторопласт-3 (Ф-3) — политрифторхлорэтилен, плавится, перерабатывается прессованием, литьем под давлением, экструзией. Имеет низкую термостабильность, теплостойкость — 130 °С. При более высоких температурах активно структурируется до содержания кристаллической фазы порядка 80%. При стандартной температуре имеет высокую химстойкость.

Фторопласт-40 (Ф-40) — сополимер тетрафторэтилена с этиленом, плавится, перерабатывается литьем под давлением, экструзией, литьевым прессованием, прессованием. Допускает кратковременную эксплуатацию при 200 °С. Имеет повышенные физико-механические свойства, износостоек, химостоек.

Фторопласт-42 (Ф-42) — сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом. Плавится, перерабатывается также как и Ф-40, хорошо сваривается, атмосферостоек.

Фторопласт-30 (Ф-30) — сополимер трифторэтилена с этиленом, представляет собой кристаллический полимер, физико-механические свойства которого существенно зависят от температуры, его теплостойкость 150–170 °С.

Фторопласт-50 (Ф-50) — фторсодержащий плавкий полимер, по ряду свойств приближающийся к Ф-4. Перерабатывается экструзией, прессованием, литьем под давлением. Превосходит Ф-4 по прочности и по адгезионным характеристикам. Предельная температура эксплуатации достигает 250 °С.

Фторопласт-400 (Ф-400) — плавкий, нерастворимый, аморфно-кристаллический полимер с температурой переработки 235–245 °С. Имеет повышенные деформационно-прочностные характеристики.

Фторкаучуки — высокоэластичные материалы с комплексом ценных свойств. Наибольшее применение нашли сополимеры винилиденфторида и трифторхлорэтилена (ВФ-ТФХЭ) с синтетическим фторированным каучуком СКФ-32, сополимеры винилиденфторида и гексафторпропилена (ВФ-ГФП) с СКФ-26 и другие. Фторкаучуки стойки к концентрированным минеральным кислотам и щелочам, алифатическим и ароматическим, в том числе хлорированным, углеводородам и горюче-смазочным материалам. Растворимы в кетонах и сложных эфирах, что позволяет получать на их основе термостойкие клеи.

9.1.5.2. Переработка Ф-4 и Ф-4-НТД

Изготовление изделий из Ф-4 и Ф-4-НТД включает следующие основные операции: холодное формование заготовок; спекание заготовок в изделия в свободном состоянии; охлаждение изделий и, при необходимости, механическая обработка.

Формование заготовок выполняется на гидравлических прессах при удельном давлении в пресс-форме 30–40 МПа. Увеличение давления выше 40 МПа может привести к холодной вытяжке и в дальнейшем к появлению трещин в изделии. Загружаемый в форму порошок должен быть легкосыпучим. Поскольку фторопласт при хранении может комковаться, то перед использованием порошок рыхлят, а в отдельных случаях термостатируют при 240–250 °С до 120 мин для удаления низкомолекулярных фракций.

Порошок в форме разравнивают в целях достижения равноплотности по всему объему заготовки. Давление пуансона должно развиваться медленно и по достижении максимального значения выдерживаться в течении 2–3 мин. Лучшие результаты в отношении равноплотности дает двухстороннее прессование таблеток. Плотность фторопласта в отформованной заготовке должна составлять 1,83–1,85 т/м³.

Спекание заготовок выполняется в специальных печах с многосторонним электрическим нагревом и воздушной циркуляцией, выравнивающей температуру. Нагрев ступенчатый с выдержкой при температуре 342 °С (аморфизация кристаллической фазы) и 360–380 °С (размягчение всей массы фторопласта и ее «сплавление», сопровождающееся проявлением эффекта прозрачности). Плотность спеченной заготовки должна составлять 2,2 т/м³, сопровождающая его усадка достигает 4–7%.

Продолжительность спекания определяется из расчета примерно 1 ч на 3 мм толщины изделия.

Охлаждение заготовок, то есть образование собственно изделий с требуемым комплексом свойств, является весьма ответственной операцией. В зависимости от скорости охлаждения в изделии формируется преимущественно аморфная или преобладающе кристаллическая структуры, которые определяют такие свойства, как эластичность, газонепроницаемость, твердость, жесткость.

Аморфная структура формируется при быстром охлаждении изделия в интервале температур от температуры спекания до 250 °С. Закалка достигается опусканием изделий в воду. При такой обработке содержание кристаллической фазы в изделии не превышает 50%.

Кристаллическая структура (степень кристалличности до 70%) формируется при медленном охлаждении спеченных изделий непосредственно в остывающей печи. Заготовки толщиной более 100 мм следует охлаждать медленно для предотвращения внутренних напряжений.

Механическая обработка спеченных заготовок применяется при производстве пленок и изделий различной конфигурации токарной обработкой, фрезерованием, сверлением и другими способами. При обработке фторопластов рекомендуются высокие скорости режущего инструмента при его малых подачах.

Фторопластовые пленки получают двумя основными способами. Первый — состоит в том, что цилиндрическую заготовку обрабатывают при помощи широкого токарного резца; полученную плоскую стружку толщиной 15–1000 мкм раскатывают между горячими валками до уменьшения ее толщины до 5–7 мкм. Такая пленка

менее пориста, имеет повышенную продольную прочность и улучшенные диэлектрические характеристики (электрическая прочность до 250 кВ/мм). Вторым способом является непрерывным. Его сущность состоит в следующем. Порошкообразный полимер из вибропитателя подается на двухвалковый горизонтальный каландр, где однократно прокатывается до толщины 10–50 мкм, и затем поступает в ванну с соевым расплавом, имеющим температуру примерно 380 °С, где и происходит процесс равномерного и быстрого спекания. Далее пленка проходит через тянущие валки, поступает на валки раскаточные, затем у нее обрезают кромку и наматывают на катушки и рулоны.

Фторопластовые трубы, шланги, капилляры и профильные изделия получают экструзионным методом, используя поршневой или шнековый пластикаторы и головку с удлиненным дорном. Для облегчения переработки в порошок фторопласта добавляют бензин или 6%-ный раствор полиизобутилена в бензине. Сыпучесть Ф-4 можно также улучшить предварительным спеканием исходного порошка с последующим его измельчением или гранулированием.

Процесс шнековой экструзии изделий из фторопласта состоит в следующем. Порошок или гранулы полимера поступают в необогреваемый материальный цилиндр, захватывается шнеком и транспортируется в головку. Шнек одно- или двухзаходный с постоянными шагом и глубиной нарезки. Учитывая низкий коэффициент трения фторопласта и отсутствие нагрева или охлаждения материала, на внутренней поверхности цилиндра следует предусмотреть продольные канавки глубиной до 1–2 мм. Сжатие полимера происходит в головке, конический переход которой к формирующему каналу составляет около 20°.

Особенностью формирующей головки состоит в увеличенной длине дорновой части, достигающей $90D$ (D — диаметр изделия), а также в ее терморегулировании. В начальной части формирующего зазора фторопласт должен спекаться при температуре 380 °С, а в конце — охлаждаться до 250 °С. Для центрирования столь длинного дорна используют концентрическую втулку, свободно посаженную на его конец. При пуске экструдера образующееся изделие выталкивает эту втулку и далее самоцентрирует положение дорна.

Регулируя степень сжатия порошка фторопласта и температуру по длине дорна, можно получать изделия с различной плотностью и, соответственно, проницаемостью. Кроме того, используя промежуточную кольцевую загрузку, удастся получать трубки и капилляры с различной пористостью по толщине стенки. Таким образом, удастся получать изделия с мембранным эффектом, необходимым в кардиохирургическом эндопротезировании, а также при получении других изделий медико-медицинского назначения.

Экструзионным методом получают изолированные провода и кабели для экстремальных условий эксплуатации (агрессивность среды, повышенные температуры), уплотнители, трубы, фитинги для нужд химической промышленности. Листовой фторопласт используют для покрытий в виде циновок в спортивных сооружениях (летние трамплины и лыжные трассы).

Из композиций на основе фторопластов с различным наполнителем (кокс, графит, дисульфид молибдена, тальк) получают антифрикционные, не требующие смазки детали подшипников скольжения и сепараторы для подшипников качения.

Сварка фторопластовых изделий осуществляется только термодаточным способом.

Оптимальные параметры процесса: температура в месте соединения — $(380-390)^\circ\text{C}$, продолжительность выдержки 10–15 мин, сварочное давление зависит от толщины (s) соединяемых изделий и составляет 0,5–0,8 МПа при $s = 2-10$ мм и 1,5–1,8 МПа при $H_s = 10-20$ мм, давление прижима составляет соответственно 1 и 2 МПа.

При сварке листов и труб из Ф-4 используют соединения внахлест с углом скоса кромок $45-60^\circ$, а также допускается соединение встык.

Прочность сварного соединения во многом зависит от стабильности температуры по длине шва и по его площади. Для улучшения равномерности распределения температуры рекомендуется применять теплопроводящие прокладки на поверхностях нагревателей, необходима также абсолютная плоскопараллельность рабочих поверхностей этих устройств.

Трубы из фторопласта диаметром до 500 мм и толщиной стенки 2,5–5 мм можно сваривать односторонним контактным нагревом по наружной стороне кольцевого шва, однако предпочтительнее использование фторопластовой муфты. Внутренний диаметр муфты должен соответствовать наружному диаметру подготовленных к сварке труб. Физическая сущность этого метода состоит в создании условий сегментальной диффузии макромолекул фторопласта по поверхности контакта труб и муфты с образованием монолитного соединения.

Технологический процесс сварки состоит из следующих операций. Подготовленные к сварке трубы с муфтой устанавливаются в нагревателе с соблюдением соответствующего радиального зазора. Сварочное давление на стыке труб составляет 0,5–1,0 МПа. Оно достигается с помощью пружинного устройства. Зона шва в течение 10–20 мин нагревается до 390°C и выдерживается при этой температуре 10 мин. В течение этого времени происходит сварка по стыку труб и диффузионное соединение по контакту труб с муфтой. Далее соединение охлаждается до 330°C , после чего зажимы ослабляются и температура уменьшается до $40-50^\circ\text{C}$.

Оборудование для термодаточной сварки включает ручные и полуавтоматические устройства, предназначенные для проведения работ в полевых условиях, а также стационарные машины и установки. Основной частью сварочных устройств является нагреватель либо в виде массивного омического элемента, либо в виде малоинерционных лент из высокоомных сплавов.

Для ручной сварки применяют различные клещи, утюги, ролики с усиленной защитой теплонагревательных устройств.

9.2. Формирование заготовок из армированных пластиков

В отличие от наполненных пластмасс получение изделий из армированных пластиков допускает в ряде случаев возможность предварительного получения заготовок, облегчающих (а в ряде случаев определяющих) возможность реализации в готовых изделиях необходимого уровня эксплуатационных свойств.

Важным технологическим достоинством ПКМ является возможность формирования изделия в условиях **высокой** податливости исходного материала (препрега),

а затем, уже при сформированной геометрии, придание ему необходимых механических свойств.

Таким образом, техпроцесс можно разделить на два этапа: получение заготовки заданной конфигурации и ее формование для достижения высокой прочности и жесткости.

К основным способам получения заготовок из армированных пластиков относятся: выкладка в форме, формование сухого пакета, пултрузия и роллтрязия, напыление волокна и связующего, формование геометрии и структуры плетением, намотка.

9.2.1. Выкладка в форме

Выкладка представляет собой последовательную укладку слоев препрега в виде пропитанной ткани или ленты на оправку (форму), задающую геометрию будущего изделия. Реализуется процесс вручную или на специальных выкладочных машинах по программе. Он состоит из следующих основных операций (рис. 9.36):

- а) подготовка формы для выкладки 1 — удаление загрязнений, остатков отвержденного связующего, ремонт поверхностных дефектов;
- б) нанесение на поверхность формы разделительного антиадгезионного слоя 3;
- в) послойная упорядоченная укладка заранее раскроенного препрега в виде тканей, лент или ровинга на поверхность формы и прикаткой каждого слоя 4 не жестким валиком в целях уплотнения пакета и удаления воздушных включений;
- г) формование технологического пакета, заключающееся в последовательной укладке следующих слоев:
 - перфорированная разделительная пленка 5;
 - впитывающий слой из ткани объемного плетения 6;
 - перфорированная цулага 7;
 - дренажный слой 8;
- д) на последнем этапе на технологический пакет устанавливается вакуумный мешок 9 (если последующее формование предполагает создание избыточного давления на формируемое изделие) и герметизируется жгутом 11 [60].

Антиадгезионный слой. В качестве антиадгезионного слоя используются полимерные пленки и специальные смазки.

Нанесенные напылением или полированием парафиновые покрытия являются хорошими антиадгезионными смазками для композитов, отверждающихся при температурах ниже 121 °С. При более высоких температурах парафин вызывает разрушение и обесцвечивание слоистого пластика. В этих случаях рекомендуется применять фторированные углеводороды [61].

Сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена, используемый в качестве антиадгезионной смазки, образует на поверхности формы сплошную пленку. Условием эксплуатации такого покрытия является поддержание температуры отвержде-

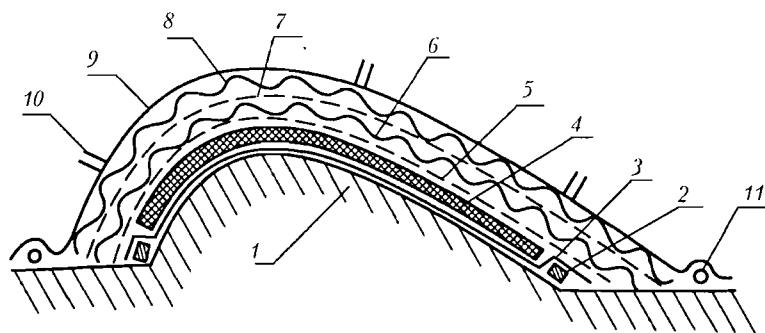


Рис. 9.36. Структура технологического пакета при выкладке: 1 — форма; 2 — ограничитель; 3 — антиадгезионный слой; 4 — препрег; 5 — разделительная перфорированная пленка; 6 — впитывающий слой; 7 — цулага; 8 — дренажный слой; 9 — вакуумный мешок; 10 — клапан вакуумной системы; 11 — герметизирующий жгут

ния не выше 177°C ; при более сильном нагреве оно разрушается, выделяя высокотоксичный корродирующий фтор.

Политетрафторэтилен («Тефлон») — стабильное полимерное вещество, которое часто вводят в состав антиадгезионных смазок, работающих при температуре выше 260°C . Такая смазка не образует на поверхности формы сплошной пленки, но частички «Тефлона» обеспечивают надежное сухое смазывание, гарантирующее отделение от нее отвержденного изделия.

Силиконовые смазки используются до 204°C , однако следует избегать их применения, поскольку они способствуют отслаиванию от КМ вторичных покрытий и слоев, являясь при этом устойчивыми загрязнителями.

В настоящее время выпускается антиадгезионная смазка на базе силановой смолы, которая стабильна до 482°C .

Из полимерных пленок для этих целей применяются пленки из целлофана, лавсана, ПВС, полиэтилена, полиэтилентетрафталата «Майлар», нейлона и фторопласта. Использование этих пленок в качестве антиадгезионных и разделительных слоев допускается только на поверхностях одинарной кривизны, с одним изгибом или плоских.

Раскрой и укладка препрега. Раскрой наполнителя производится согласно карте раскроя, обеспечивающей максимальный КИМ.

Для ручного кроя используются металлические шаблоны и специальные ножи. Кроме того, этот процесс может быть реализован на ультразвуковом, лазерном или водоструйном оборудовании с программным управлением.

Послойная укладка производится в соответствии со схемой выкладки, определяющей расположение каждой выкройки на поверхности формы и направление армирования в каждом слое. При укладке с перекрытием его величина определяется из условия равной прочности однослойного ПКМ и соединительного шва на сдвиг.

Формы для выкладки препрега. Оснастка для выкладки является носителем формы и размеров композитного изделия. С ее помощью фактически реализуется технологическая схема формообразования методом слепка с рабочего эталона поверхности. Кроме того, оснастка обеспечивает сохранение полуфабрикатом (пре-

прегом) заданной формы при воздействии температуры и давления в процессе формования. По конструктивному оформлению оснастку для выкладки можно подразделить на тонкостенную (облегченную) и монолитную (рис. 9.37).

В первом случае формозадающая поверхность выполнена в виде тонкой оболочки, подкрепленной каркасом. Во втором случае поверхность для выкладки принадлежит изделию, выполненному из цельного материала.

По форме рабочей поверхности различают позитивную оснастку — то есть выпуклую по отношению к исполнителю, и негативную — вогнутую. Как разновидность, эти два варианта могут иметь замкнутую поверхность.

Для некоторых методов формования, например пропитки под давлением, оснастка может содержать одновременно и позитивную, и негативную поверхности, располагающиеся, как правило, эквидистантно.

При формировании более гладкой и точной получается поверхность детали, которая находилась в контакте с оснасткой. Поэтому выбор позитивной или негативной формы определяется тем, с какой стороны деталь должна иметь более высокое качество. В то же время следует учитывать, что выкладывать препрег удобнее на позитивную оснастку, чем на негативную, особенно если кривизна поверхности большая.

В качестве материала для оснастки используется алюминий, сталь, различные композиты, дерево, керамика, гипс, цементные растворы, пескоклеевые смеси.

Определяющими при выборе материала являются режимы формования (температура и давление) и серийность производства. Влияют также такие факторы, как конфигурация и размеры формируемого изделия, коэффициенты линейного расширения материала изделия и оснастки, требования к качеству внешней поверхности, принятые методы увязки и переноса размеров, технологические возможности производства и т. п.

При выборе материала для изготовления формы одним из основных критериев является соответствие температурных коэффициентов линейного расширения этого материала и ПКМ. Значения этих коэффициентов для материалов, используемых при изготовлении форм, и распространенных слоистых пластиков приведены в табл. 9.14.

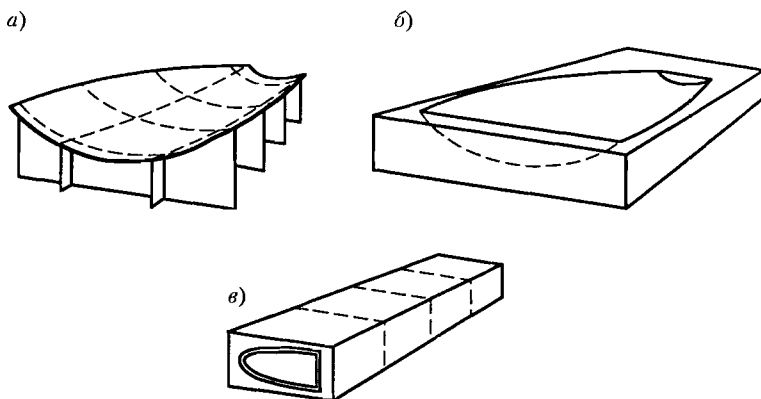


Рис. 9.37. Конструкции оснастки: а — тонкостенная; б — монолитная; в — монолитная замкнутой формы

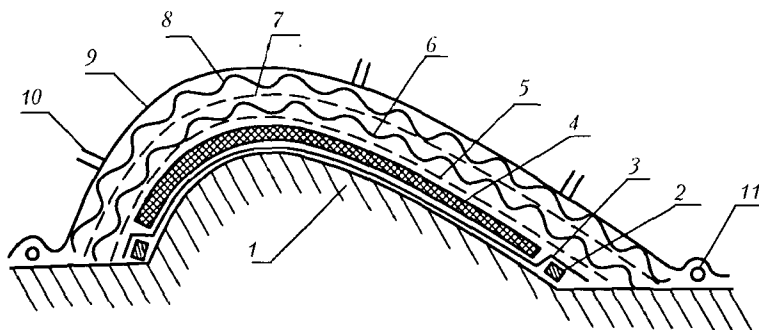


Рис. 9.36. Структура технологического пакета при выкладке: 1 — форма; 2 — ограничитель; 3 — антиадгезионный слой; 4 — препрег; 5 — разделительная перфорированная пленка; 6 — впитывающий слой; 7 — цулага; 8 — дренажный слой; 9 — вакуумный мешок; 10 — клапан вакуумной системы; 11 — герметизирующий жгут

ния не выше 177°C ; при более сильном нагреве оно разрушается, выделяя высокотоксичный коррозирующий фтор.

Политетрафторэтилен («Тефлон») — стабильное полимерное вещество, которое часто вводят в состав антиадгезионных смазок, работающих при температуре выше 260°C . Такая смазка не образует на поверхности формы сплошной пленки, но частички «Тефлона» обеспечивают надежное сухое смазывание, гарантирующее отделение от нее отвержденного изделия.

Силиконовые смазки используются до 204°C , однако следует избегать их применения, поскольку они способствуют отслаиванию от КМ вторичных покрытий и слоев, являясь при этом устойчивыми загрязнителями.

В настоящее время выпускается антиадгезионная смазка на базе силановой смолы, которая стабильна до 482°C .

Из полимерных пленок для этих целей применяются пленки из целлофана, лавсана, ПВХ, полиэтилена, полиэтилентетрафталата «Майлар», нейлона и фторопласта. Использование этих пленок в качестве антиадгезионных и разделительных слоев допускается только на поверхностях одинарной кривизны, с одним изгибом или плоских.

Раскрой и укладка препрега. Раскрой наполнителя производится согласно карте раскроя, обеспечивающей максимальный КИМ.

Для ручного кроя используются металлические шаблоны и специальные ножи. Кроме того, этот процесс может быть реализован на ультразвуковом, лазерном или водоструйном оборудовании с программным управлением.

Послойная укладка производится в соответствии со схемой выкладки, определяющей расположение каждой выкройки на поверхности формы и направление армирования в каждом слое. При укладке с перекрытием его величина определяется из условия равной прочности однослойного ПКМ и соединительного шва на сдвиг.

Формы для выкладки препрега. Оснастка для выкладки является носителем формы и размеров композитного изделия. С ее помощью фактически реализуется технологическая схема формообразования методом слепка с рабочего эталона поверхности. Кроме того, оснастка обеспечивает сохранение полуфабрикатом (пре-

прегом) заданной формы при воздействии температуры и давления в процессе формования. По конструктивному оформлению оснастку для выкладки можно подразделить на тонкостенную (облегченную) и монолитную (рис. 9.37).

В первом случае формозадающая поверхность выполнена в виде тонкой оболочки, подкрепленной каркасом. Во втором случае поверхность для выкладки принадлежит изделию, выполненному из цельного материала.

По форме рабочей поверхности различают позитивную оснастку — то есть выпуклую по отношению к исполнителю, и негативную — вогнутую. Как разновидность, эти два варианта могут иметь замкнутую поверхность.

Для некоторых методов формования, например пропитки под давлением, оснастка может содержать одновременно и позитивную, и негативную поверхности, расположенные, как правило, эквидистантно.

При формовании более гладкой и точной получается поверхность детали, которая находилась в контакте с оснасткой. Поэтому выбор позитивной или негативной формы определяется тем, с какой стороны деталь должна иметь более высокое качество. В то же время следует учитывать, что выкладывать препрег удобнее на позитивную оснастку, чем на негативную, особенно если кривизна поверхности большая.

В качестве материала для оснастки используется алюминий, сталь, различные композиты, дерево, керамика, гипс, цементные растворы, пескоклеевые смеси.

Определяющими при выборе материала являются режимы формования (температура и давление) и серийность производства. Влияют также такие факторы, как конфигурация и размеры формуемого изделия, коэффициенты линейного расширения материала изделия и оснастки, требования к качеству внешней поверхности, принятые методы увязки и переноса размеров, технологические возможности производства и т. п.

При выборе материала для изготовления формы одним из основных критериев является соответствие температурных коэффициентов линейного расширения этого материала и ПКМ. Значения этих коэффициентов для материалов, используемых при изготовлении форм, и распространенных слоистых пластиков приведены в табл. 9.14.

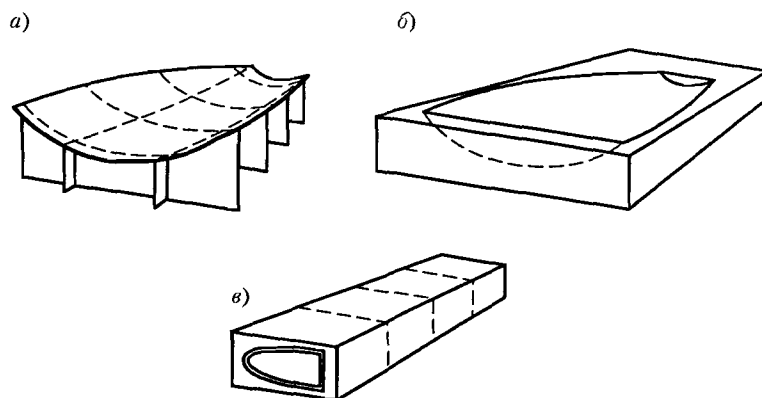


Рис. 9.37. Конструкции оснастки: а — тонкостенная; б — монолитная; в — монолитная замкнутой формы

Таблица 9.14. Температурные коэффициенты линейного расширения некоторых распространенных слоистых пластиков и материалов форм

Материал	Значения коэффициента при 24–204°С, %
Слоистые пластики, армированные волокном:	
арамидным или углеродным	0,016–0,033
борным	0,081–0,162
стеклянным	0,12
Керамика (обоженное шликерное литье)	0,015
Инструментальная сталь	0,2
Железо, получаемое гальванопластикой	0,21
Никель, получаемый гальванопластикой	0,23
Сталитый чугун	0,24
Термообработанный литой гипс	0,25
Теплостойкая эпоксидная смола	0,35
Алюминий	0,42

По значению этого коэффициента ближе всех к композитам стоит сталь. Она обладает и другими ценными свойствами: высокой износостойкостью, способностью работать при повышенных температурах и хорошей теплопроводностью.

Наиболее благоприятными для изготовления форм свойствами характеризуется керамика. Она имеет самый низкий коэффициент теплового расширения, а по теплостойкости почти не отличается от закаленной инструментальной стали. Однако при температуре окружающей среды керамика хрупкая. Она должна быть защищена от повреждений в процессе обработки, например, стальным кожухом.

Стальные формы с керамическими вставками и без них наиболее широко применяются в производстве высококачественных композиционных материалов. Благодаря низкому коэффициенту теплового расширения керамические вставки обеспечивают высокую точность укладки в форме компонентов слоистого пластика. Такие формы очень удобны для производства больших партий соответствующих конструкций, в которых клеевой шов отверждается одновременно с пластиком.

Алюминиевые формы относятся к наименее дорогой оснастке, изготавливаемой из литых и ковких металлов. Несмотря на то что алюминий имеет лучшую теплопроводность, чем сталь, полученные из него формы менее долговечны и, кроме того, обладают слишком большим температурным линейным расширением.

Получаемые гальванопластикой никелевые формы представляют собой плотную конструкцию без пор, с хорошо отполированной формирующей поверхностью. Температурный коэффициент линейного расширения никеля того же порядка, что и у стеклопластиков.

Для успешного применения форм из сталитого чугуна требуется, чтобы толщина всех стенок была почти одинаковой, иначе при термообработке форм, конфигурация и поперечное сечение которых резко изменяются, литой металл может растрескаться или покоробиться. Теплопроводность сталитого чугуна сравнительно низка. В местах изменения толщины стенок формы температура может колебаться

в широких пределах, что затрудняет контроль процесса отверждения формируемого композита.

Легкоплавкие сплавы, фазовые изменения которых происходят выше температур отверждения ПКМ, обычно отливают в заранее подготовленные корковые формы или гальваноформы.

Широко распространена также тонкостенная оснастка из стеклопластика и монолитные оправки из дельта-древесины.

9.2.2. Выкладка сухих пакетов

На процесс выкладки существенное влияние оказывают такие свойства слоев полуфабриката, как липкость и драпируемость. Липкость должна обеспечивать прилипание препрега под действием небольшого давления к подготовленной поверхности формы или к ранее нанесенным слоям при послойной укладке. Таким образом, за счет липкости предотвращается сползание слоев препрега с оснастки. В то же время липкость не должна быть большой, чтобы не препятствовать отделению препрега от подложки без потери смолы.

Драпируемость — это свойство листов полуфабриката принимать форму оправки (выкладываемость) без складок и существенного искажения структуры армирования.

В практике формирования технологических пакетов на оправке имеют место случаи, когда недостаточная липкость или драпируемость предопределяет применение специальных технологических приемов. К таким случаям можно отнести выкладку сухих слоев армирующей ткани, не пропитанной связующим, а также волоконных полуфабрикатов на основе термопластичных связующих.

Выкладка непропитанной ткани. Поиск приемов выкладки сухой ткани имеет место при реализации технологии так называемого трансферного формования, при котором вначале формируется пакет из армирующего материала, после чего осуществляется его пропитка связующим.

Технологический пакет может состоять из большого количества слоев, а поверхность формы иметь существенную кривизну. В таком случае возникает задача удержания раскроенных листов ткани на отведенном им месте.

Для облегчения послойной укладки широко применяются вспомогательные устройства и приспособления. Практикуется предварительная укладка раскроенных листов ткани на объемные шаблоны, где полотна сметываются так, чтобы они принимали очертания формируемой детали. Избытки материала в местах сметки удаляются. Затем сшитые между собой листы вместе с шаблоном переносятся на основную форму, после чего шаблоны удаляются.

Применяются также специальные оплетки, скобы или зажимы. Обычно укладываемые листы размещают так, чтобы была возможность обрезки застёжек после отверждения слоистого пластика. Иногда ткань укладывают поверх позитивной формы и нагружают ее края, чтобы плотно натянуть слои пакета на формозадающую поверхность.

При выкладке на пологую поверхность или разворачивающуюся на плоскость применяется предварительная прошивка пакета нитями на специальных швейных машинах.

Выкладка термопластичных армированных полуфабрикатов. К процессу выкладки сухого пакета можно отнести также формирование заготовок из препрегов на основе термопластичных связующих, в том числе волоконных полуфабрикатов [62]. Технологические особенности обусловлены состоянием связующего, т. е. матричных волокон, и свойствами полуфабриката: отсутствием липкости при нормальной температуре и ограниченными драпировочными возможностями, особенно при выкладке пакета по поверхности сложной формы.

Находят применение два варианта формирования пакета. В соответствии с первым листы препрега порознь термоформируют, придавая им форму оправки [61], охлаждают до комнатной температуры и укладывают стопкой в форму. Полученный пакет листов затем подвергают формованию при более высокой температуре. Продолжительность выдержки при температуре плавления зависит от толщины пакета. Например, при формовании восьмислойного слоистого пластика, армированного углеродным волокном, требуется не более 30 мин.

По второму варианту производится последовательная укладка слоев препрега с привариванием каждого последующего слоя к предыдущему [62]. Для этого используется специальный инструмент, нагретый до температуры выше температуры плавления термопластичного связующего.

На рис. 9.38 представлены схемы выкладочных устройств с соответствующим изменением температурно-временного режима и давления в процессе роликовой и прессовой выкладки термопластичных полуфабрикатов.

Устройство прессового типа (рис. 9.38, II) состоит из нагретого и холодного инструментов, скользящих под давлением по износостойкой металлической ленте, расположенной над приформовываемым слоем полуфабриката. Достоинством такого устройства является создание условий для послойного формования, приближенного к условиям обычного формования за счет варьирования давления прижима $p_{\text{ф}}$ и скорости перемещения устройства. Требуемая производительность процесса, иначе — скорость перемещения устройства v , при известных значениях длительности нагрева $t_{\text{н}}$ и охлаждения $t_{\text{о}}$ под давлением, определяется длинами участков нагрева $l_{\text{н}}$ и охлаждения $l_{\text{о}}$:

$$l_{\text{н}} = v t_{\text{н}};$$

$$l_{\text{о}} = v t_{\text{о}}.$$

Другими достоинствами послойного формования являются ограничение доступа кислорода воздуха к расплаву термопластичного связующего, что особенно важно для нетермостабильных термопластов, а также возможность регулировать скорость охлаждения ТКМ под давлением, используя инструменты со ступенчато понижающейся температурой, что, в свою очередь, важно для регулирования кристаллиземости связующих.

Применение выкладочного устройства роликового типа (рис. 9.38, I) имеет ограничение для использования в послойном формовании вследствие кратковременности и неравномерности создаваемого давления прижима. Его целесообразнее использовать для крепления отдельных слоев полуфабриката между собой и для частичного уплотнения слоев на плоских поверхностях и формах одинарной кри-

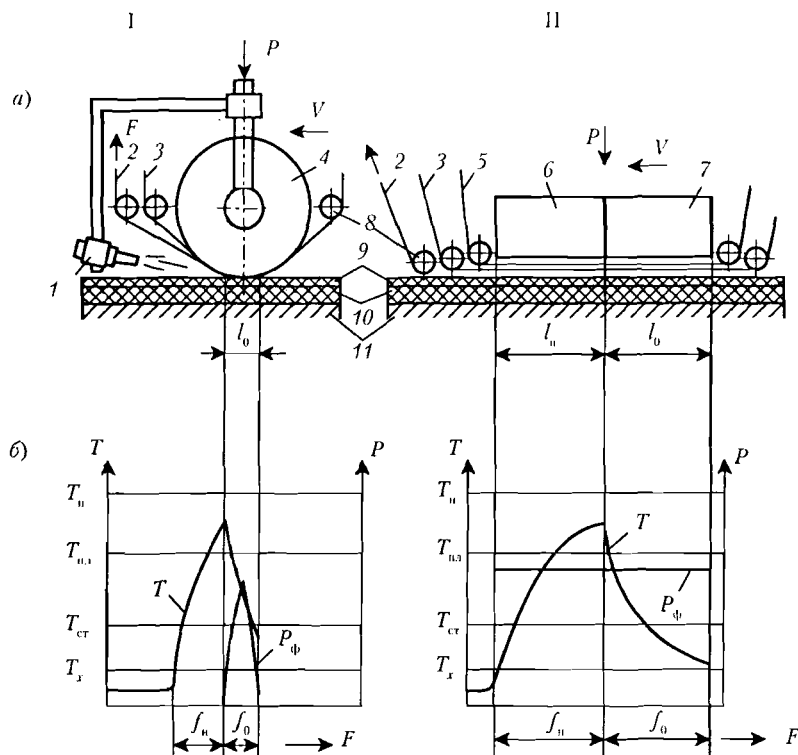


Рис. 9.38. Схема выкладочных устройств (а) и распределения температуры и давления (б) при роликовой (I) и прессовой (II) выкладке термопластичных полуфабрикатов: 1 — нагревательное устройство; 2 — полуфабрикат; 3 — антиадгезионная разделительная пленка; 4 — прикаточный ролик; 5 — металлическая лента; 6 — нагретый инструмент; 7 — холодный инструмент; 8 — направляющие ролики; 9 — пакет; 10 — теплоизолирующая подложка; 11 — стол

визны. Принципиально может использоваться как нагретый, так и холодный ролик, если предварительно нагреваются сами привариваемые слои пакета.

Наиболее эффективное повышение производительности прессовой и роликовой выкладки достигается при использовании предварительно монолитизированных слоев полуфабриката, то есть фактически монослоев готового материала. Тогда по роликовому варианту послойного формирования в зону соединения монослоев интенсивно подается тепло с помощью нагретого клина, инфракрасного или лазерного излучения, нагретого газа, открытого пламени или др. Скорости выкладки при этом могут составлять от 0,3 м/мин до 10–30 м/мин.

9.2.3. Пултрузия и роллтрузия

Пултрузия является способом непрерывного получения длинномерных деталей постоянного сечения. Профиль деталей может быть самой различной геометрии (рис. 9.39).

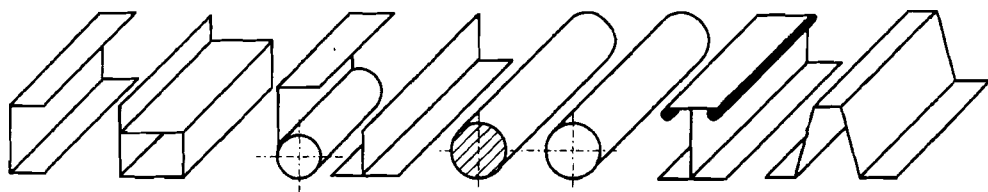


Рис. 9.39. Сечения изделий, получаемых пултрузией

В основе технологической схемы лежит процедура протягивания предварительно сформированного препрега через фильеры, которые определяют форму сечения детали. В этом отношении можно провести аналогию с экструзией металлов или термопластов.

Принципиальная схема процесса показана на рис. 9.40. Арматура в виде нитей или лент 2 со шпулей 1 поступает в ванну со связующим, где осуществляется пропитка. В узле 5 формируется заготовка из препрега. Ее сечение и структура адаптированы под заданное сечение детали. Затем эта заготовка поступает в блок фильер 7, которые окончательно формируют конфигурацию длинномерной детали. Фильерами обеспечивается также давление и температурный режим для отверждения связующего. Непрерывность процесса обеспечивается с помощью тянущего устройства 8 гусеничного типа. Отрезное устройство 10 осуществляет обрезку деталей в нужный размер.

Наиболее сложной и ответственной частью установки для пултрузии является матрица, содержащая фильеры. Ее принципиальная схема показана на рис. 9.41 [63].

Матрица состоит из распределительной плиты 1, в которой выполнены профилированные отверстия — фильеры. Пропитанные связующим волокна 2 протягиваются через эти фильеры. Здесь происходит предварительный отжим связующего. Да-

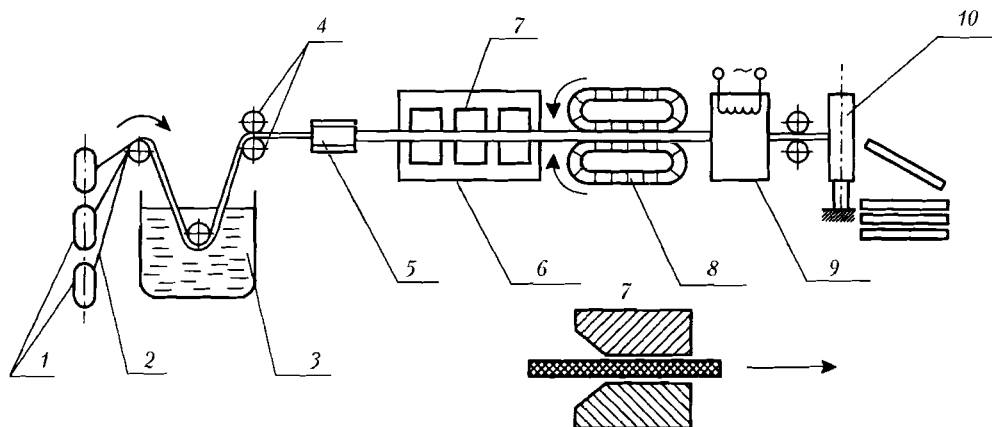


Рис. 9.40. Схема пултрузии: 1 — шпули; 2 — арматура; 3 — ванна со связующим; 4 — отжимающие ролики; 5 — направляющая; 6 — форма с фильерами; 7 — фильера; 8 — тянущее устройство; 9 — печь; 10 — отрезное устройство

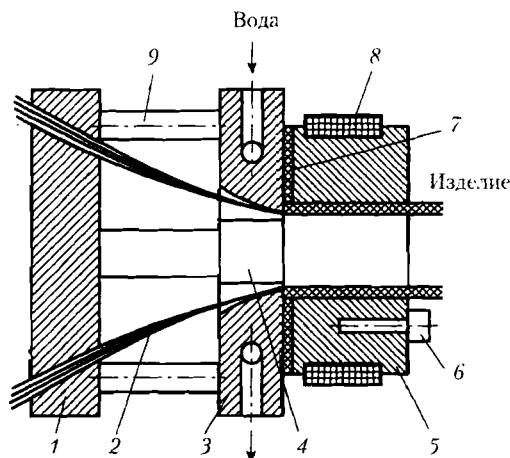


Рис. 9.41. Формующая матрица пултрузионного агрегата

лее волокна через губку охлаждаемой плиты 3 попадают в горячую зону матрицы 5, требуемая температура в которой создается внешними нагревателями 8 и контролируется термопарой 6. Теплоизоляционный слой 7 разделяет холодную и горячую зоны. Стальные колонны 9 обеспечивают жесткость матрицы. В рассматриваемой конструкции матрицы имеется дорн 4, обтекаемый потоком ориентированных пропитанных волокон на холодном участке тракта формообразования.

По мере усовершенствования пултрузия превратилась в метод производства практически неограниченного ассортимента сплошных и полых профильных изделий. Одновременно появилась возможность получать изделия, свойства которых удовлетворяют широкому диапазону технологических и конструктивных требований, поэтому основное внимание уделяется обеспечению точной ориентации армирующего волокна, что позволяет оптимизировать свойства изделий в соответствии с их конкретным назначением. Гибкость непрерывной технологии при современном подходе можно проиллюстрировать на примере получения трубы следующего строения: внутренний слой из полиэфирной смолы (для придания поверхности необходимой гладкости), затем слой мата из непрерывного волокна (для создания ненаправленных свойств), три продольных слоя ровинга (для обеспечения прочности на изгиб), окружной слой ровинга (для прочности на разрыв под действием внутреннего давления), слой ровинга, наложенного под углами $+45^\circ$ и -45° (для сопротивления скручивающим нагрузкам), еще один слой мата из непрерывного волокна (для увеличения ударной прочности) и, наконец, наружный слой из химически стойкого стекловолокна (для обеспечения высокой коррозионной стойкости). Эта конструкция показывает широкие возможности варьирования свойств конструктивных изделий, получаемых пултрузией.

Изделия, полученные пултрузией, по свойствам могут превосходить детали, сделанные традиционными методами формирования. Более высокая стоимость оборудования компенсируется рядом преимуществ, характерных для этого процесса: строгим контролем натяжения и ориентации волокон, поддержанием постоянного содержания волокна в композите.

Другим примером непрерывной технологии получения ПКМ является роллтрязия. При реализации этого процесса роль фильеры выполняют группы профилированных роликов (рис. 9.42), последовательно формирующих контур поперечного сечения изделия.

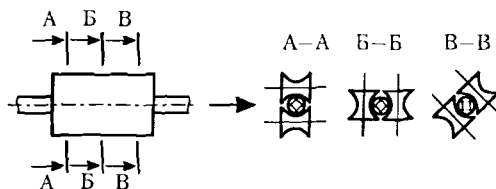


Рис. 9.42. Схема формующего узла при роллтрязии

9.2.4. Напыление волокна и связующего

Формирование заготовки напылением представляет собой нанесение на поверхность технологической оправки дисперстной арматуры (чаще в виде рубленого волокна) одновременно с распылением на эту же поверхность связующего. Как и при выкладке, оправка определяет геометрию изделия, а композиция из наполнителя и связующего наносится послойно. В наиболее распространенном варианте при реализации этого процесса (рис. 9.43) волоконный ровинг 2 проходит через рубильное устройство 3 и вдувается в поток связующего, который направляется на поверхность формы 1 распылительной системой с наружным или внутренним смещением компонентов.

После напыления на форму смеси штапельных волокон со связующим образовавшийся слой прикатывают вручную для удаления воздуха, уплотнения волокон и получения гладкой поверхности.

Для изготовления изделий сложной формы с поверхностями переменной кривизны используются рубленые волокна высокой степени ориентации, дающие максимальное упрочнение композиту. Ориентация волокон осуществляется с помощью фильтрования. Ориентированные в жидком носителе волокна осаждаются на плоский фильтр, носитель откачивается вакуум-насосом, затем осуществляется

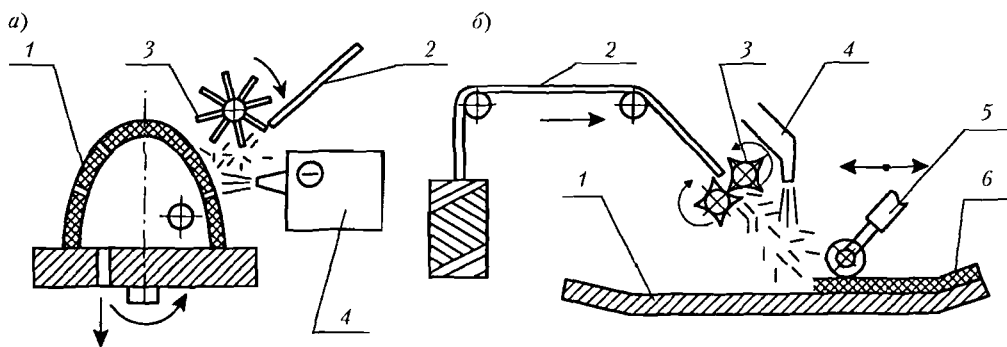


Рис. 9.43. Схема нанесения покрытий напылением: а — электроосаждение; б — уплотнение прикатным валиком; 1 — форма; 2 — ровинг; 3 — рубильное устройство; 4 — форсунки со связующим; 5 — прикатной валик; 6 — уплотненный слой ПКМ

пропитка связующим. Из полученного таким образом препрега получают в пресс-форме различные изделия, например сопла ракетных двигателей.

9.2.5. Формирование геометрии и структуры плетением

Создание объемных изделий путем целенаправленного расположения пересекающихся или объединенных нитей является основой способа формирования заготовки методом плетения. Приемы плетения в значительной части заимствованы из технологии объемного ткачества в легкой промышленности. Теоретически плетением можно получить заготовку для изделия любой конфигурации. Некоторые ограничения являются следствием того, что армирующие нити конструкционных композитов значительно жестче текстильных. К тому же при отверждении связующего желательно, чтобы нити находились в одинаковом натянутом состоянии.

В настоящее время можно говорить о двух направлениях использования технологии плетения. В первом случае плетением получается заготовка, близкая по конфигурации к конечному изделию. Завершающим этапом является процесс отверждения связующего, содержащегося в плетеной структуре.

Во втором случае плетением изготавливают заготовку в виде объемного тела простой формы — цилиндра, конуса или параллелепипеда. Для придания изделию заданной формы такую заготовку подвергают другим формообразующим операциям, например механической обработке.

Технология плетения по первому варианту базируется на использовании оснастки, в которой для расположения нитей используется система шпилек, прорезей или пазов, позволяющих сплести конструкцию нужной структуры.

Схема плетения по шпилькам. На рис. 9.44 схематично показан процесс формирования плоской конструкции (лонжерона) рамного типа 1. Оснастка представляет собой систему профилированных шпилек 2, закрепленных на основании. Конструкция формируется путем укладки пропитанных жгутов 3 на шпильки по заданным траекториям.

Оснастка, содержащая шпильки, может использоваться при получении легкого заполнителя ячеистой структуры для многослойных панелей (рис. 9.45). Положение нитей 2 задается шпильками 1. Если шпильки цилиндрические с вертикальной осью, то структурные фрагменты имеют форму призмы (рис. 9.45, а). Конические шпильки дают возможность получить фрагменты в виде пирамид (рис. 9.45, б). При ис-

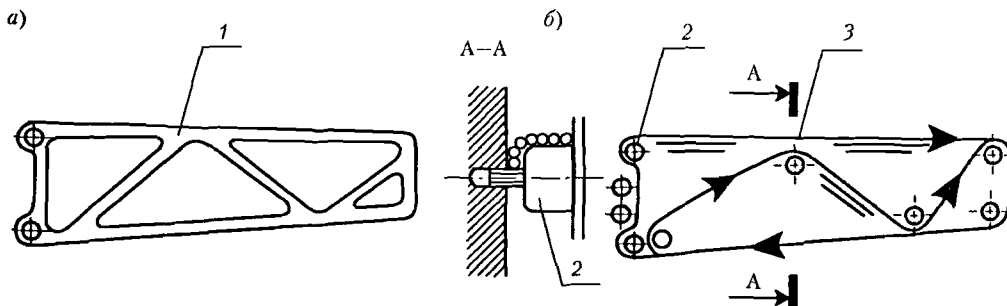


Рис. 9.44. Схема изготовления плетением лонжерона рамного типа

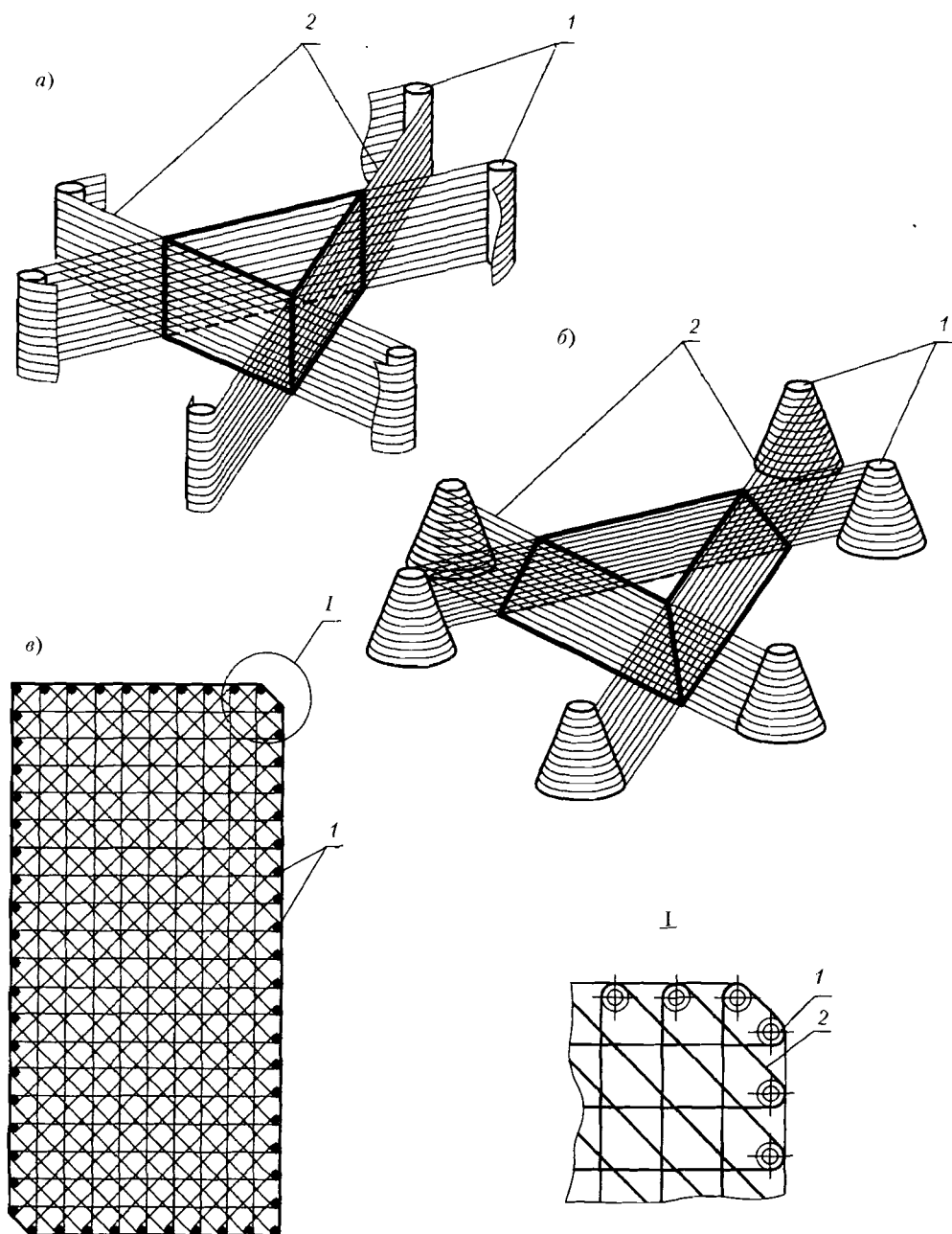


Рис. 9.45. Получение плетеных заполнителей в оснастке со шпильками: а и б — схемы формирования структурных фрагментов в виде призмы и пирамиды; в — формирование по периметру панели узлов соединения в виде крепежных втулок

пользовании в качестве направляющих элементов крепежных втулок 1 (рис. 9.45, в) по периметру панели обеспечивается удобное крепление с соседними узлами. После укладки жгутов структуру пропитывают связующим. В результате отверждения последнего в местах пересечения жгутов образуются соединительные узлы.

Плетением можно изготавливать конструкции с разной насыщенностью объема структурными элементами, например, пропорционально распределению усилий или с ориентацией их по потокам действия сил.

На рис. 9.46 показана схема изготовления панели, при эксплуатации которой усилия с поверхности «стекаются» к основному узлу крепления в виде втулки большого диаметра.

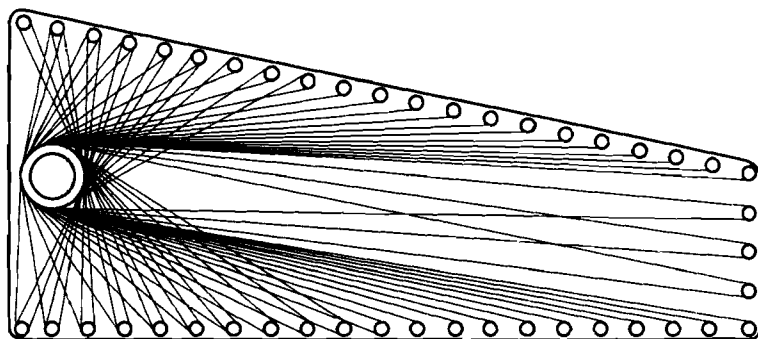


Рис. 9.46. Схема образования сетчатого подкрепления с разной насыщенностью по поверхности панели

Реализация схемы со шпильками позволяет изготавливать силовые регулярные подкрепляющие структуры не только для плоских, но и для цилиндрических конструкций (рис. 9.47).

Схема плетения на оснастке с прорезями. На рис. 9.48 схематично показан еще один вариант получения заполнителя ячеистой жгутовой структуры для сэндвичевой конструкции. Оснастка для плетения содержит боковые стенки 1, в которых имеется система пазов 3. Если пазы наклонные, то, укладывая в них жгуты, можно получить конструкцию с ячейками, имеющими форму пирамид.

Плетение на оправках с пазами. Схема получения плетеных конструкций с ориентацией жгутов в пазах специальной оснастки показана на рис. 9.49. Оправка 1 имеет систему пазов (каналов), имеющих антиадгезионное покрытие. В эти пазы укладываются пропитанные связующим жгуты 2. К полученной плетеной структуре 3 приформовывается обшивка 4. В результате получается панель, подкрепленная системой ребер жесткости.

Эта же идея положена в основу изготовления замкнутых оболочечных конструкций с сетчатым подкреплением [64]. Для этих целей используют оправки (рис. 9.47, б) с пазами, выполненными по спиральным линиям. Укладываемый в пазы жгут 1 образует подкрепляющую структуру. Для снятия изделия с оправки последнюю делают разборной или разрушаемой. Получила распространение технология, при которой оправку облицовывают слоем резины. В этом слое по программе прорезаются пазы, в которые по этой же программе укладывают жгуты или ленты.

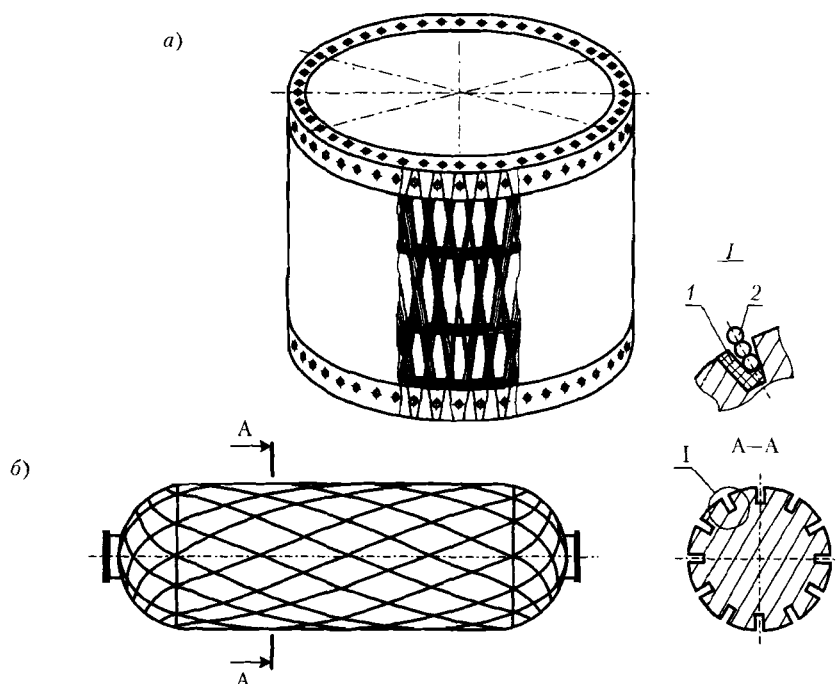


Рис. 9.47. Формирование плетеного (сетчатого) подкрепления для замкнутых оболочечных конструкций: *а* — подкрепление типа тетраструктур; *б* — структура, сформированная укладкой в пазы оправки

Получение замкнутых оболочечных конструкций с плетеным подкреплением может быть реализовано на намоточном оборудовании, т. е. с высоким уровнем автоматизации процесса. Однако в отличие от намотки гладких конструкций здесь существенно возрастают требования к точности воспроизведения рисунка укладки жгутов, особенно если намотка осуществляется без направляющих пазов. В качестве характерных примеров использования приемов плетения укладкой в пазы можно привести изготовление ракетных баков с сетчатым подкреплением [65], хвостовых балок вертолетов. Проводятся также исследования возможности применения данной технологии к созданию фюзеляжа самолета интегральной конструкции.

Как совмещенную схему выкладки и плетения можно рассматривать процесс получения ячеистой конструкции, которая может быть использована в качестве легкого заполнителя (рис. 9.50, *а*). Оснастка для реализации техпроцесса представляет собой плиту, имеющую вафельный рельеф (рис. 9.50, *б*). На выступы и впадины в перпендикулярных направлениях последовательно укладываются ленты препрега (рис. 9.50, *в*, *г*), после чего осуществляется отверждение связующего.

Плетение пространственно-армированного каркаса. Плетение объемных заготовок с плотной улаковкой жгутов или стержней преследует цель получения изделия с многонаправленным пространственным армированием, когда армирующие элементы располагаются в трех и более направлениях. Такие образования называют пространственными армирующими структурами (ПАС). Всего выделяют семь сба-

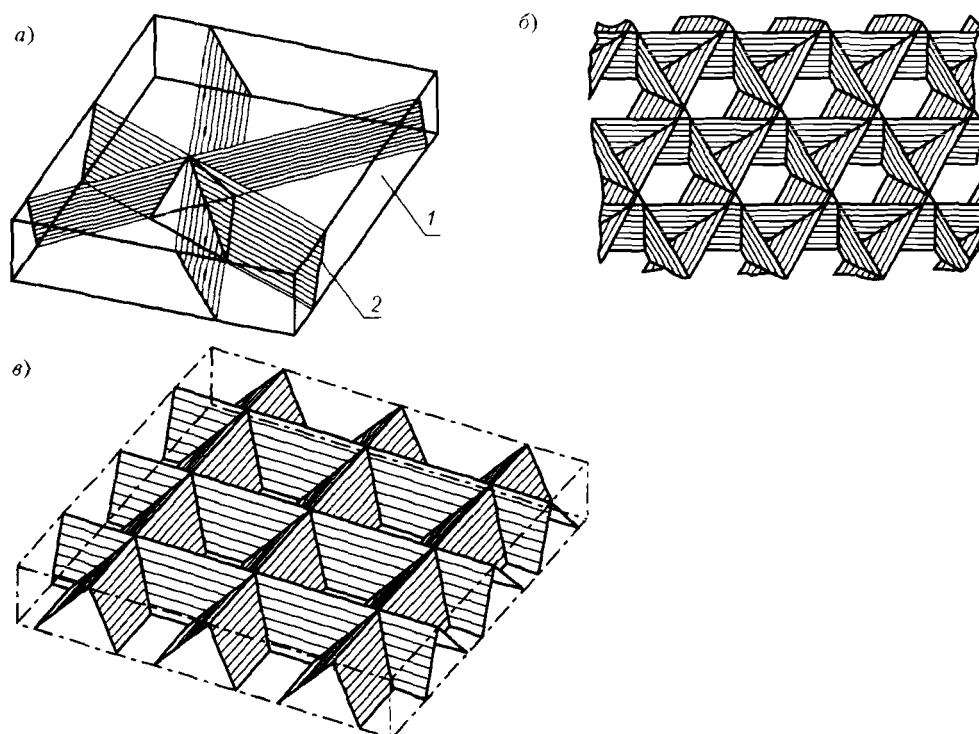


Рис. 9.48. Получение плетеных заполнителей в оснастке с пазами: *а* — схема укладки жгутов тетраструктуры; *б* — фрагмент заполнителя с тетраструктурой; *в* — заполнитель с квадроструктурой

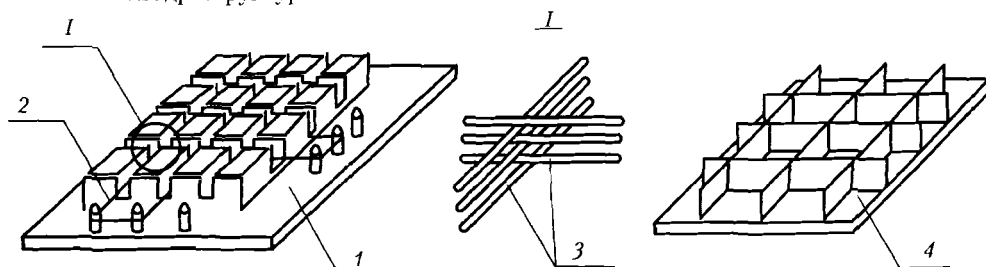


Рис. 9.49. Схема изготовления плетением подкрепленных панелей

лансированных структур укладки волокон, изотропия которых растет с увеличением числа направлений — это структуры 3Д; 4Д; 6Д; 7Д; 9Д; 10Д и 13Д. Конфигурация плетения выбирается таким образом, чтобы армирование обеспечивало изделию высокие функциональные показатели. Когда, например, необходимо иметь высокое объемное содержание арматуры в одном из направлений, применяют структуры 3Д-плетения (рис. 9.51, *а*), 4Д-плетения (рис. 9.51, *б*) и 5Д-плетения (рис. 9.51, *в*) [66].

Пространственно армированные блоки получают обычно простой внешней формы, удобной для дальнейшей обработки в целях получения окончательной геоме-

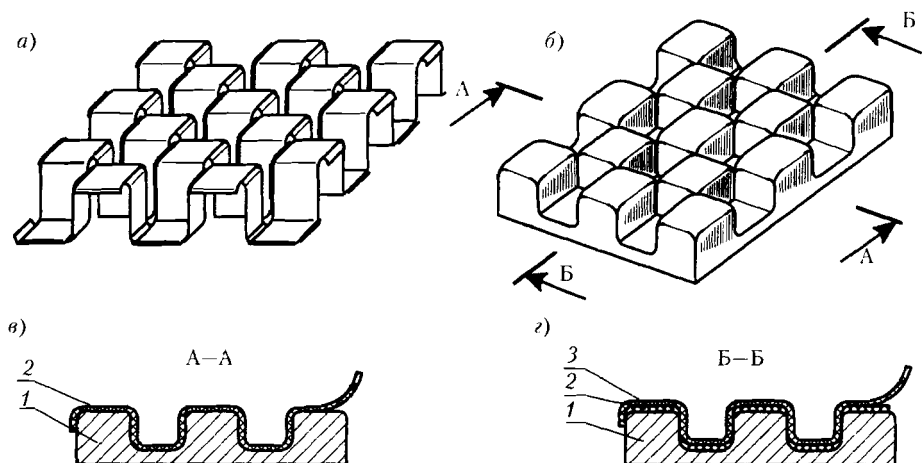


Рис. 9.50. Формирование заполнителя из лент препрега: а — плетеный ленточный заполнитель; б — оснастка; в, г — укладка лент в поперечном и продольном направлениях (1 — оснастка; 2 — поперечная лента; 3 — продольная лента)

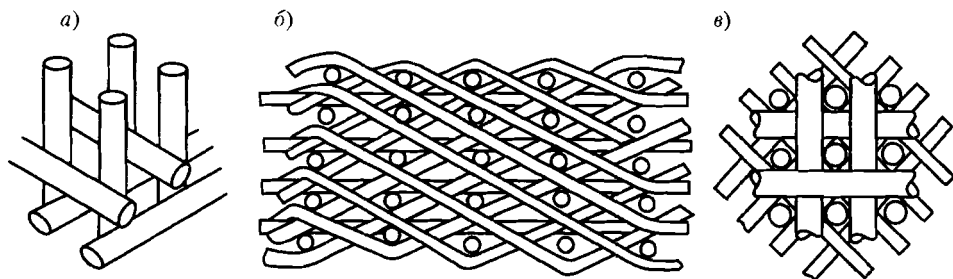


Рис. 9.51. Принципиальные схемы расположения волокон в плетеных структурах: а — 3Д-плетения; б — 4Д-плетения; в — 5Д-плетения

три изделия. Сам процесс плетения реализуется на специальных машинах [67] (рис. 9.52) или вручную.

Для заполнения свободного пространства между стержнями в армирующем каркасе часто используется углеродная матрица [66], которая получается карбонизацией полимерного связующего заранее сформированной углепластиковой заготовки или осаждением из газовой фазы пироуглерода. Полученные таким способом композиты получили название углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ). Они широко применяются в конструкциях, работающих при высоких температурах.

Приемы объемного плетения эффективно используются при получении заготовок сот, так называемых тканых стеклосотопластов (ТССП).

Процесс реализуется на модернизированном челночном ткацком станке Жаккара, работающем по программе. Форма ячеек может быть получена треугольная, квадратная, шестигранная.

Схема изготовления тканых сот. Идея получения тканых сот созвучна с методом растяжения склеенного пакета и заключается в изготовлении многослойного ткано-

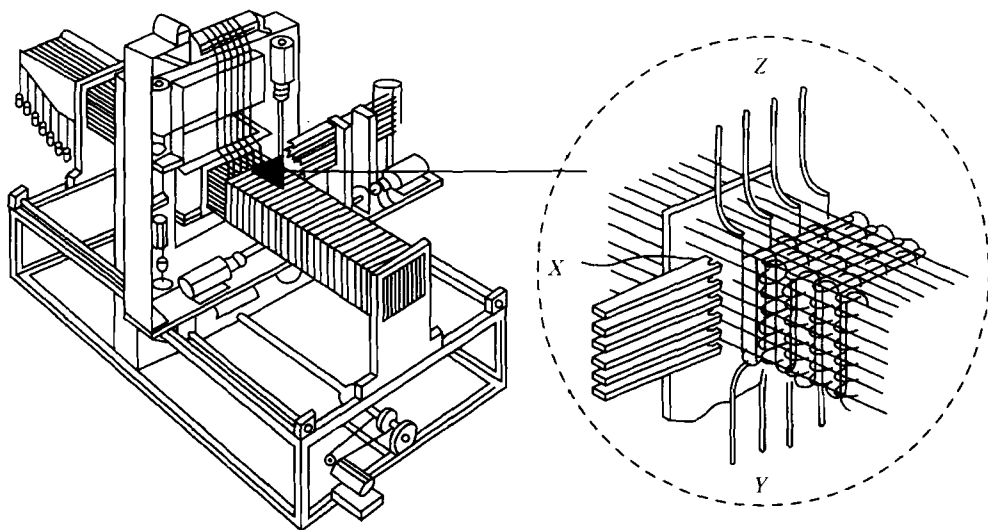


Рис. 9.52. Схема установки для изготовления ортогональных нетканых пространственных армирующих каркасов

го мата (рис. 9.53, а), слой которого переплетаются со смежными не по всей поверхности, а по линиям с определенным шагом. Между переплетенными полосами 1 (на рис. 9.53, а) имеются несвязанные промежутки 2.

Подобно тому, как набирается пакет из листов при изготовлении сот растяжением пакета, переплетенные полосы и несвязанные участки чередуются в сечении

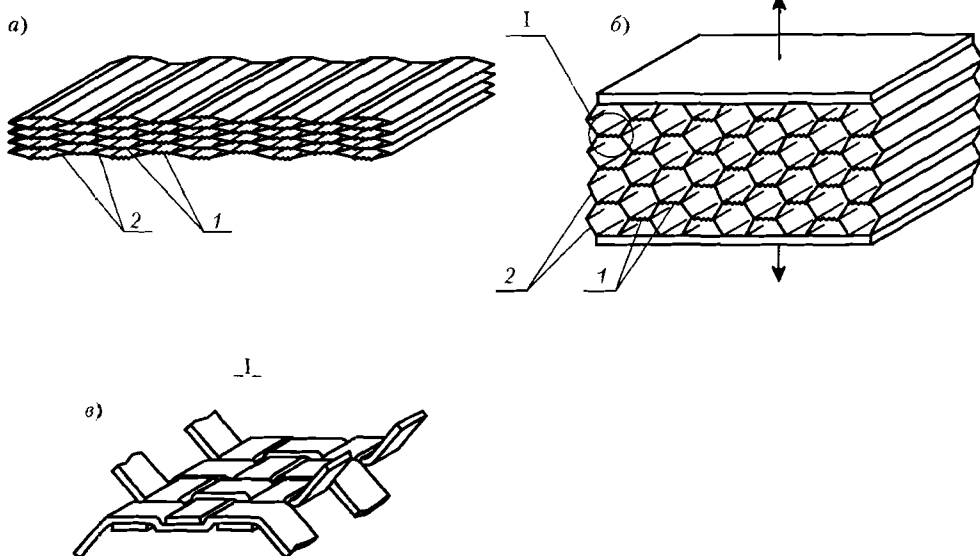


Рис. 9.53. Изготовление сотоблока методом объемного ткачества: а — многослойный тканый мат; б — растяжение мата; в — участок соединения смежных трубчатых элементов переплетением

в шахматном порядке. Таким образом, после растяжения мата образуется сотоблок с нужной формой ячейки (рис. 9.53, б).

Растянутый сотоблок пропитывается связующим путем окунания в ванну. Достоинством тканых сот является отсутствие соединений между соседними гофрированными лентами, так как вся конструкция получается цельной.

9.2.6. Намотка

Одним из самых распространенных и совершенных процессов изготовления высокопрочных армированных изделий, форма которых определяется вращением произвольных образующих, является процесс непрерывной намотки.

При этом способе нить, лента, жгут или ткань укладываются по заданной траектории на вращающуюся оправку, которая несет внутреннюю геометрию изделия.

Способы намотки классифицируются по следующим признакам:

- способ совмещения связующего и наполнителя;
- рисунок укладки арматуры;
- кинематика намоточного оборудования.

Намотка из препрегов, или *«сухая» намотка*, обеспечивает равномерное содержание связующего, задаваемое при изготовлении препрегов, и, вследствие этого, стабильность прочностных свойств по изделию; при использовании «сухого» метода повышается культура производства и увеличивается производительность; однако при этом методе необходимо обеспечивать значительное натяжение арматуры.

Способ *«мокрой» намотки* отличается тем, что пропитка армирующего волокнистого материала связующим и намотка на оправку совмещены (рис. 9.54). Способ реализуется при более низком усилии натяжения арматуры, что позволяет применять оборудование с меньшей мощностью привода и оправки меньшей жесткости [66]. «Мокрая» намотка обеспечивает лучшую формуемость изделий при высокой герметичности, поэтому преимущественно применяется для изготовления крупногабаритных оболочек сложной конфигурации и сосудов высокого давления.

По рисунку укладки арматуры способы намотки подразделяют на следующие разновидности [68].

Поперечная (кольцевая) намотка. При этом способе препрег в виде лент укладывается в плоскости, перпендикулярной оси вращения оправки (рис. 9.55).

Продольная (осевая) намотка. Арматура укладывается вдоль оси изделия (рис. 9.56), при этом раскладчик 2 движется по направляющей 3 от полюса к полюсу и при смене направления движения оправки 1 проворачивается на угол $180^\circ + \Delta$, где Δ — шаг намотки.

Продольно-поперечная намотка является комбинацией поперечной и осевой (рис. 9.57). Вертлюг 2, на котором по периметру установлены шпули 3 с ленточной арматурой, вращаясь синхронно с оправкой 1, перемещается при этом вдоль оси оправки, укладывая продольные ленты 4. Одновременно поперечные раскладчики 5, перемещаясь вдоль оси оправки, укладывают ленточную арматуру 6, фиксирующую ленты продольной укладки. Метод, как правило, применяется при «сухом» режиме изготовления изделия.

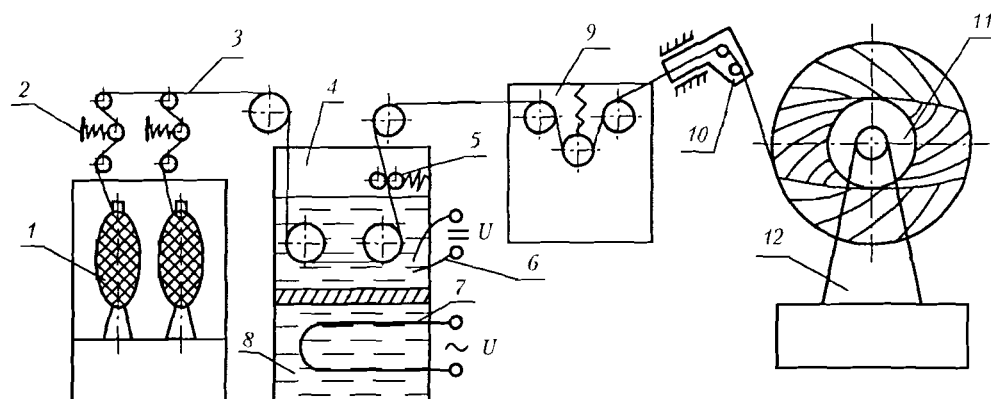


Рис. 9.54. Схема «мокрой» намотки: 1 — шпулярник; 2 — индивидуальные натяжители нитей; 3 — арматура; 4 — пропиточная ванна со связующим; 5 — отжимные ролики; 6 — система подогрева и контроля температуры связующего; 7 — ТЭН; 8 — масло; 9 — натяжитель сформированной ленты; 10 — раскладчик; 11 — вращающаяся оправка; 12 — намоточный станок

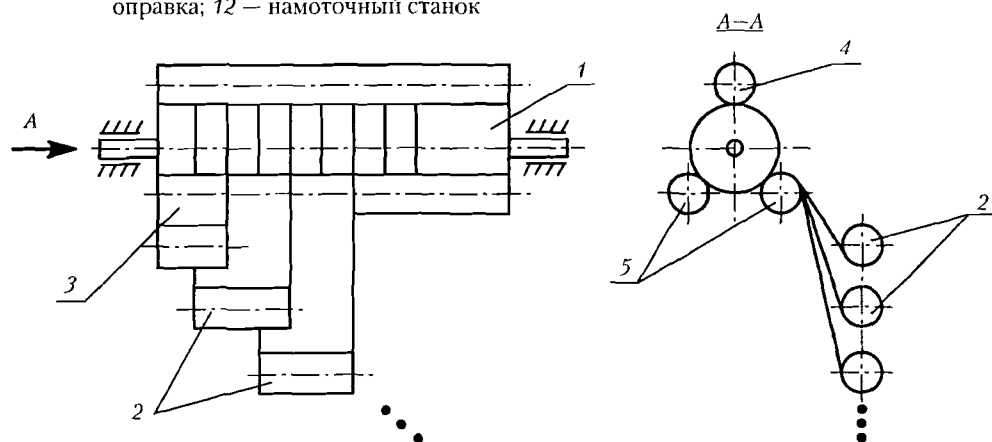


Рис. 9.55. Схема поперечной намотки: 1 — оправка; 2 — рулоны с препрегом; 3 — ленты препрега; 4 — прикатной подогреваемый ролик; 5 — приводные ролики

Спиральная намотка заключается в том, что сформированная лента волокнистого материала, пропитанная полимерным связующим, укладывается на поверхность вращающейся оправки по винтовой линии (рис. 9.58, а). Скорости перемещения раскладчика и вращения оправки 1 задаются такими, чтобы обеспечить требуемый угол намотки φ . Витки, образованные непрерывной укладкой ленты, плотно уложены друг к другу или имеют постоянный нахлест, величина которого определяется числом одновременно формируемых слоев. Угол намотки определяется как угол между касательными, проведенными к образующей наматываемой оболочки и к линии укладки арматуры через точку их пересечения.

Находят применение также схемы спирально-перекрестной (рис. 9.58, б) и совмещенной спирально-кольцевой намотки (рис. 9.58, в) [66].

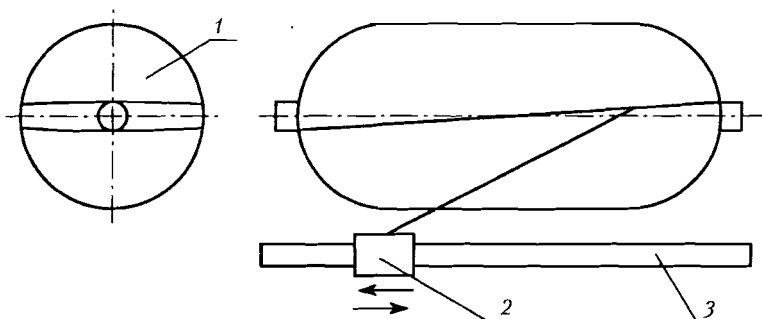


Рис. 9.56. Схема осевой намотки: 1 — оправка; 2 — раскладчик; 3 — направляющая

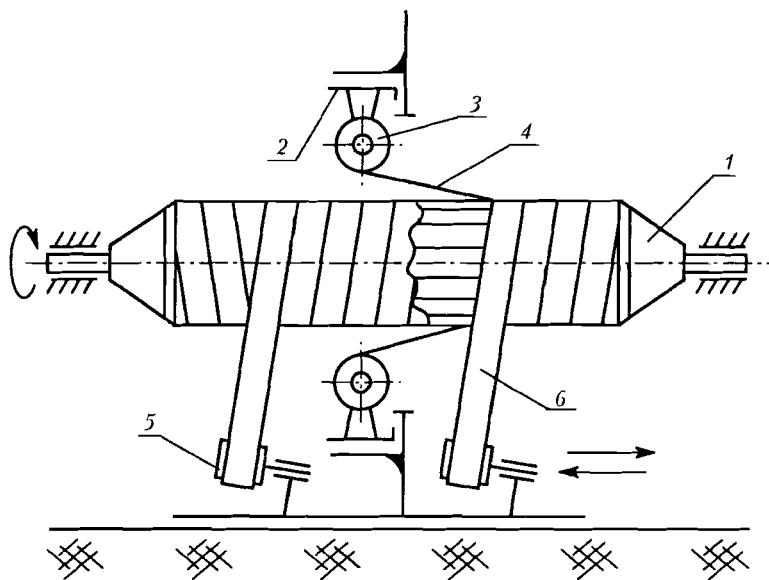


Рис. 9.57. Схема продольно-поперечной намотки: 1 — оправка; 2 — вертлюг; 3 — шпули; 4 — ленты продольной укладки; 5 — поперечные раскладчики; 6 — ленты поперечной намотки

Главной разновидностью спиральной намотки является *геодезическая намотка*, при которой армирующий материал ложится на поверхность оправки по геодезическим линиям. Из всех возможных линий, лежащих на поверхности оправки, геодезическая — та, которая кратчайшим образом соединяет две произвольные точки, принадлежащие этой поверхности. На плоскости — это прямая, на цилиндре — винтовая линия, на сфере — окружность большого диаметра.

Геодезическая линия на поверхности вращения (рис. 9.59) определяется уравнением Клеро [69]:

$$r \sin \varphi = R \sin \varphi_0 = \text{const},$$

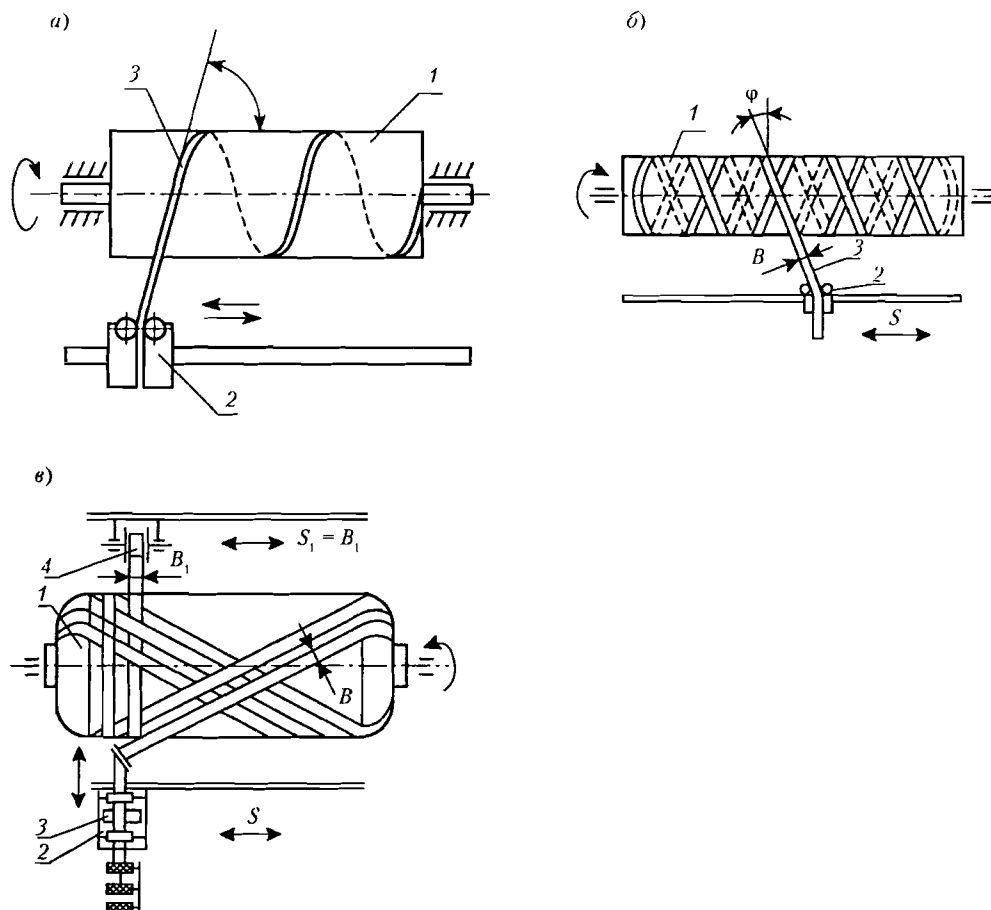


Рис. 9.58. Схемы спиральной намотки: а — простая; б — спирально-перекрестная; в — спирально-кольцевая; 1 — оправка; 2 — раскладчик; 3 — лента препрега; 4 — раскладчик для кольцевой укладки

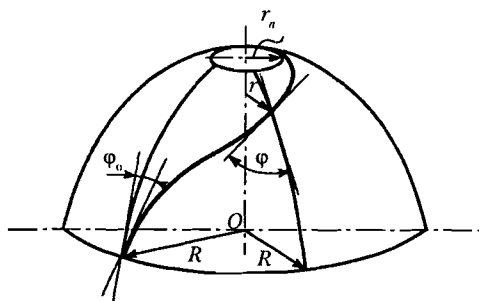


Рис. 9.59. Положение наматываемой нити на поверхности вращения общего вида

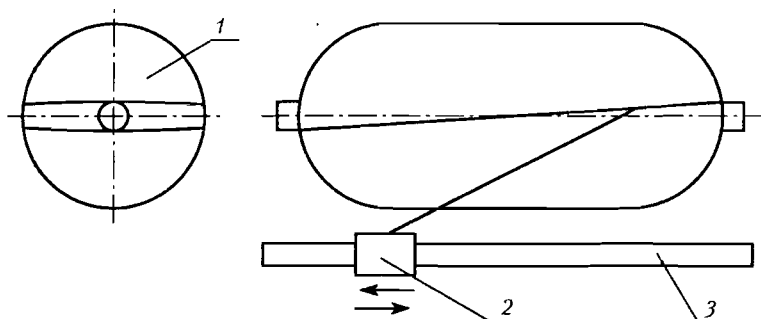


Рис. 9.56. Схема осевой намотки: 1 — оправка; 2 — раскладчик; 3 — направляющая

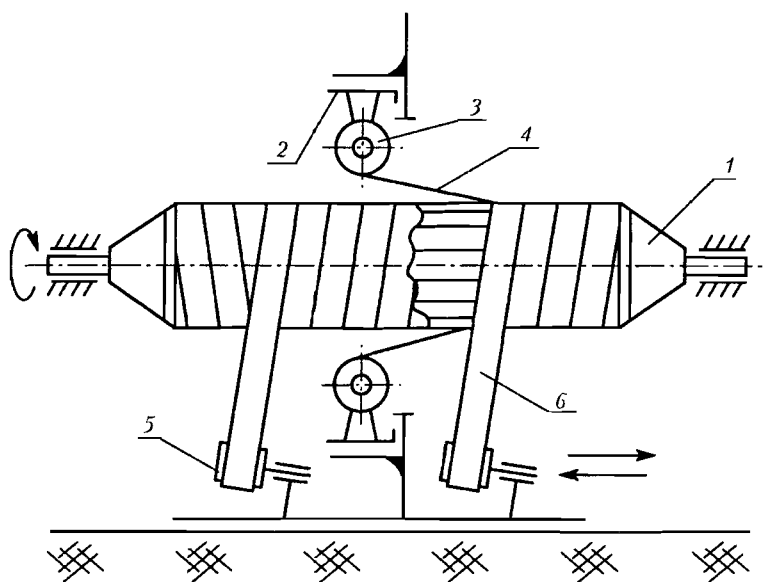


Рис. 9.57. Схема продольно-поперечной намотки: 1 — оправка; 2 — вертлюг; 3 — шпули; 4 — ленты продольной укладки; 5 — поперечные раскладчики; 6 — ленты поперечной намотки

Главной разновидностью спиральной намотки является *геодезическая намотка*, при которой армирующий материал ложится на поверхность оправки по геодезическим линиям. Из всех возможных линий, лежащих на поверхности оправки, геодезическая — та, которая кратчайшим образом соединяет две произвольные точки, принадлежащие этой поверхности. На плоскости — это прямая, на цилиндре — винтовая линия, на сфере — окружность большого диаметра.

Геодезическая линия на поверхности вращения (рис. 9.59) определяется уравнением Клеро [69]:

$$r \sin \varphi = R \sin \varphi_0 = \text{const},$$

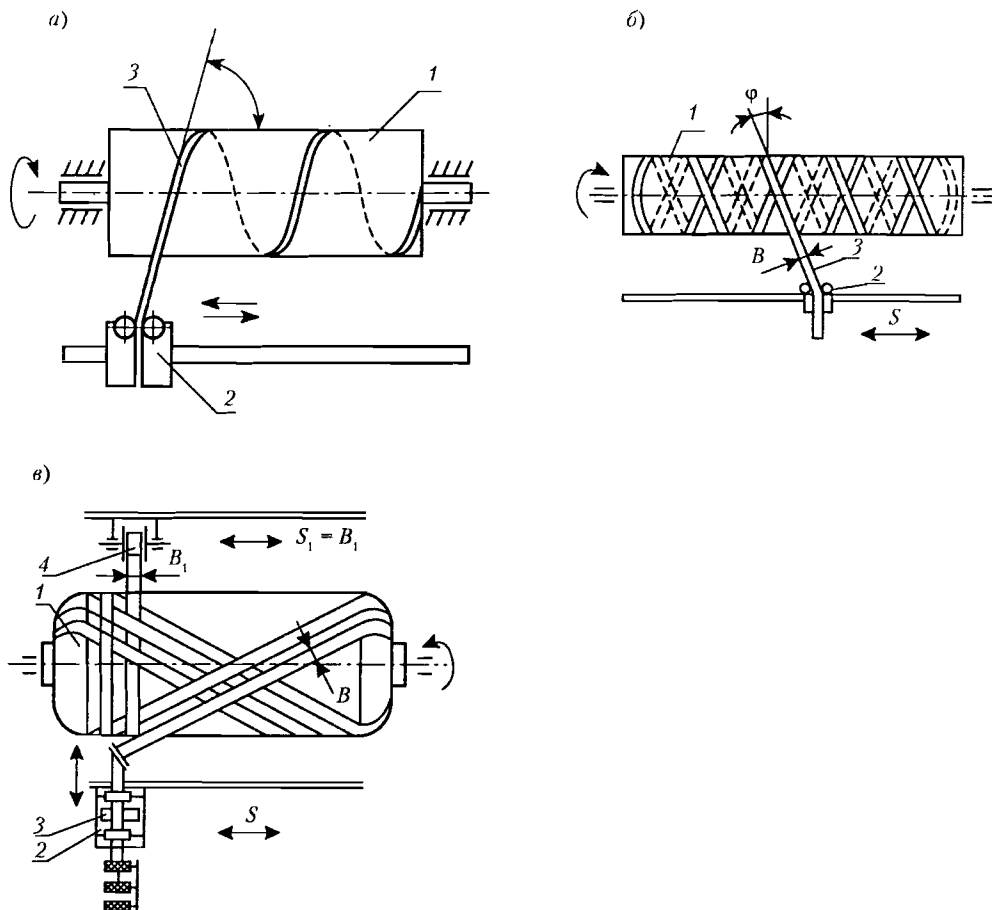


Рис. 9.58. Схемы спиральной намотки: а — простая; б — спирально-перекрестная; в — спирально-кольцевая; 1 — оправка; 2 — раскладчик; 3 — лента препрега; 4 — раскладчик для кольцевой укладки

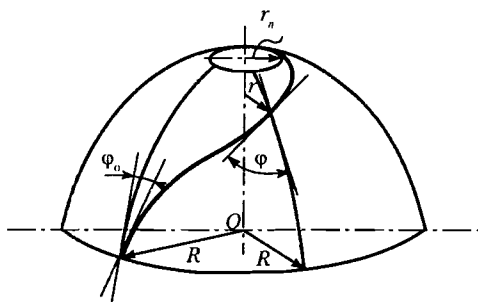


Рис. 9.59. Положение наматываемой нити на поверхности вращения общего вида

где r — текущий радиус вращения оболочки; $\varphi = f(r)$ — текущий угол армирования или угол намотки.

Практическая реализация схем намотки оболочек проводится с некоторым отклонением от геодезических линий хотя бы потому, что при строго геодезической намотке нить образует замкнутый контур. Отклонение от геодезического принципа определяется углом трения, максимальное значение которого может быть рассчитано из условия (рис. 9.60):

$$|\operatorname{tg} \theta| \leq f,$$

где f — коэффициент трения между нитью и поверхностью оправки.

Связь коэффициента трения с допустимыми отклонениями от геодезических линий может быть выражена через радиусы кривизны соответствующих поверхностей:

$$\operatorname{tg} \theta = R/R_r,$$

где R — радиус кривизны поверхности при реальной намотке; R_r — радиус кривизны поверхности, соответствующий геодезической намотке.

Возможности «сухой» намотки сложных форм более значительны, так как коэффициент трения при этом практически в 2 раза выше, чем при «мокрой» намотке. Однако использование этого преимущества имеет ограничения, связанные с изменением прочности и жесткости формируемых изделий. Так, при отклонении от геодезии на $3-5^\circ$ прочность и жесткость конструкции снижаются почти в 2 раза. Отклонение на $7-8^\circ$ делает это изменение еще более резким.

Это связано с тем, что в структурах, сформированных негеодезической намоткой, усилия натяжения нитей при нагружении стремятся сместить нити в сторону равновесного геодезического положения, поскольку при геодезической намотке нет никаких относительных перемещений волокон, а имеет место нагружение вдоль волокон. Этому смещению препятствуют упругопластические и прочностные свойства связующего, которые невелики. Поэтому если при геодезической намотке влиянием связующего на несущую способность изделия пренебрегают, то при негеодезической оно должно быть учтено и тем более строго, чем больше отклонение от геодезической. Благодаря повышенным упругоэластическим и пластическим свойствам

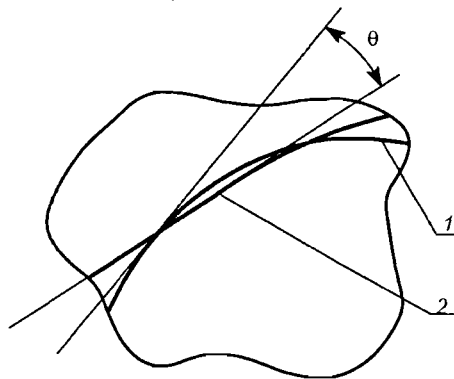


Рис. 9.60. Положение наматываемой нити 1 относительно геодезической линии 2

связующего часть сдвиговой нагрузки перераспределяется на волокна арматуры и критический угол отклонения может быть увеличен до 12° , если силы трения позволяют произвести такую намотку.

Значительное контактное давление наматываемой арматуры, определяемое силой натяжения, является обязательным условием качественной намотки. Однако сила натяжения зависит от радиуса, который изменяется в процессе намотки:

$$N = (T/R) \sin^2 \varphi,$$

где N — контактное давление ленты; T — сила натяжения ленты; R — текущий радиус наматываемого изделия; φ — угол намотки.

Поэтому намоточные станки оснащены натяжителями с дистанционным управлением, в которых сила натяжения задается от ЧПУ или вручную с помощью потенциометра. При намотке сферических оболочек получила наибольшее распространение схема многократной спиральной намотки шаровых поясов дискретно уменьшающейся ширины. Полная картина намотки сферы состоит из совокупности узоров каждого пояса, начиная с начального, перекрывающего всю поверхность от полюса до полюса, и кончая последним на экваторе оболочки. Схема намотки сферического пояса показана на рис. 9.61. Такая схема получена комбинированием трех движений оправки, два из которых — главное и полярное вращения — являются равномерными, а третье — зональное возвратно-поступательное перемещение — происходит с амплитудой, зависящей от ширины пояса. Скорости зонального и полярного вращений, осуществляющих раскладку волокна по ширине шарового пояса, выбираются таким образом, чтобы отклонение от большого круга сферы не превышало допустимого, определяемого силами трения. При условии плотной намотки (без просветов), связь числа витков в зоне с амплитудой ее поворота определяется выражением

$$NB \geq 2\pi R \cos \alpha_0,$$

где N — число витков; B — ширина нити; R — радиус формы.

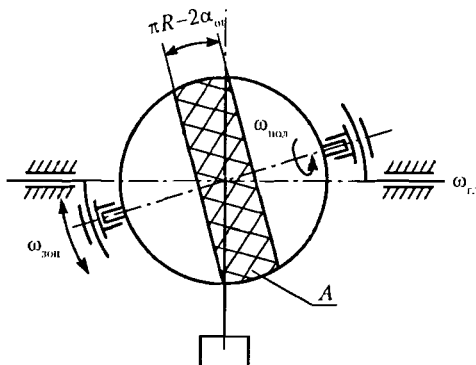


Рис. 9.61. Принципиальная схема спиральной намотки сферического пояса: A — зона намотки при $\alpha_{oi} = \text{const}$

Другой разновидностью спиральной намотки является **кровельная** (рис. 9.62), при которой витки армирующей ленты 5 укладываются на оправку 1 вплотную друг к другу без перекрытия.

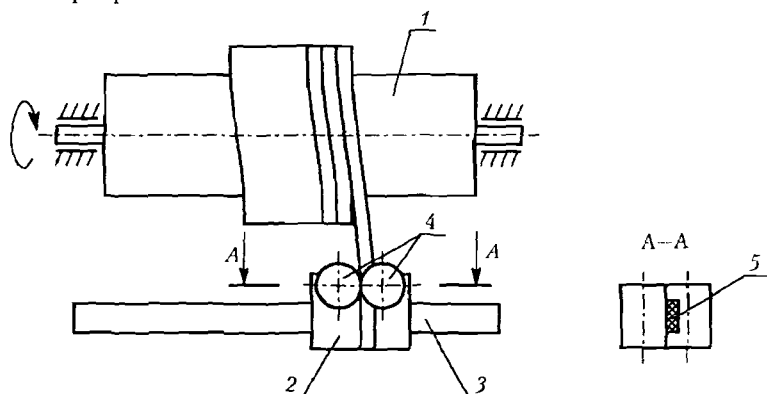


Рис. 9.62. Схема кровельной намотки: 1 — оправка; 2 — раскладчик; 3 — направляющая; 4 — ориентирующие ролики; 5 — лента

Кинематика оборудования. С точки зрения кинематики намоточного оборудования выделяют токарную, шлифовальную, планетарную схемы и псевдонамотку.

В намоточных станках, выполненных по **токарной схеме** (рис. 9.63, а), оправка непрерывно вращается, в то время как раскладчик 2, подающий арматуру, перемещается возвратно-поступательно по направляющей 4.

При реализации **шлифовальной схемы** (рис. 9.63, б) имеем обратную картину: вращающаяся оправка совершает возвратно-поступательные движения, а раскладчик неподвижен.

Выбор схемы в значительной степени определяется соотношением размеров наматываемого изделия и толщины его стенок, а соответственно и размеров клетки со шпулями армирующего волокна. Так, при больших габаритах оправки целесообразно

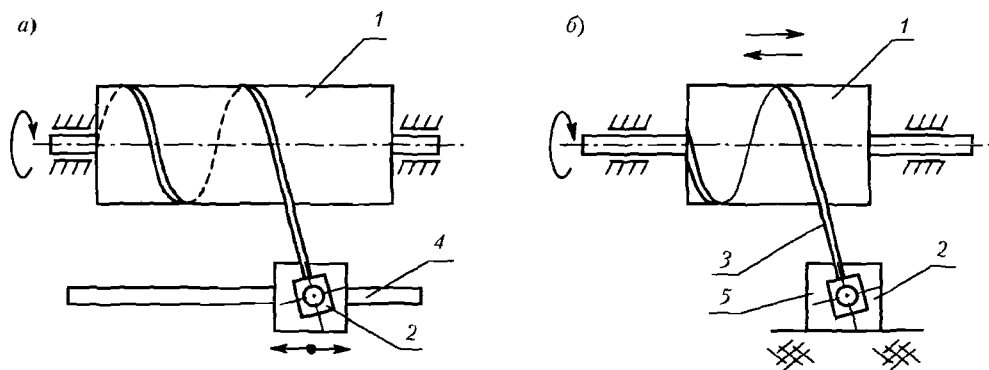


Рис. 9.63. Токарная и шлифовальная схемы намотки: 1 — оправка; 2 — раскладчик; 3 — арматура; 4 — направляющая; 5 — платформа

нее токарная схема и наоборот, для намотки толстостенного баллона небольшого размера — шлифовальная.

Планетарная схема намотки (рис. 9.64, а) реализуется посредством использования вертлюга 2, по периметру которого установлены шпули 3 с ленточным наполнителем 4. Вертлюг, вращаясь вокруг оси и перемещаясь по направляющей 5 вдоль оправки 1, обеспечивает спиральную намотку изделия.

Сущность **псевдонамотки (косослойной намотки)** (рис. 9.64, б) заключается в том, что слой продольно-поперечного армирования формируется не на всей длине, а в пределах технологической ленты 6, укладываемой на оправку 1 спиральным методом с малой продольной подачей.

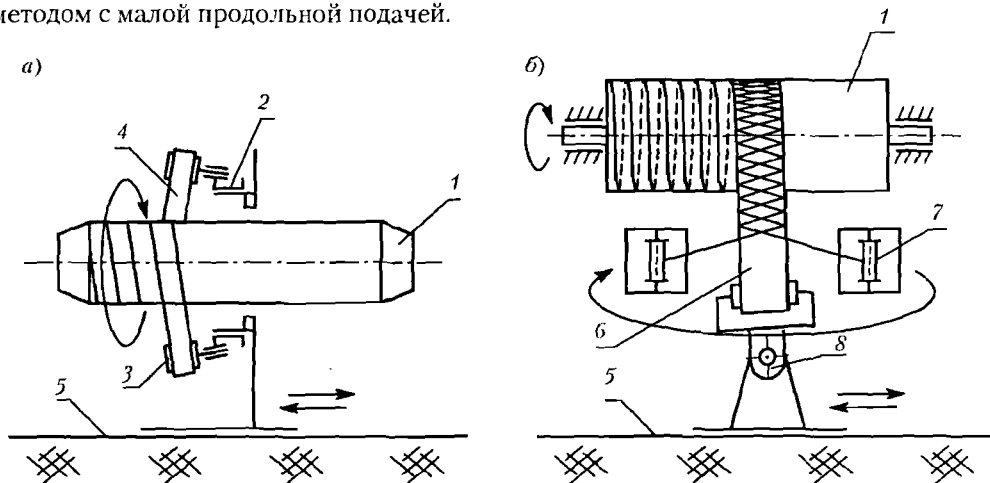


Рис. 9.64. Схемы планетарной (а) и псевдонамотки (б): 1 — оправка; 2 — вертлюг; 3 — шпули; 4 — препрег; 5 — направляющая; 6 — технологическая лента; 7 — раскладчики псевдонамотки; 8 — раскладчик

Технологически более сложной является намотка изделий двойной кривизны [69]. На рис. 9.65 приведены наиболее распространенные кинематические схемы спиральной намотки подобных оболочек.

При необходимости получения намоткой изделий с вогнутыми поверхностями применяют следующие технологические приемы.

Использование технологических вкладышей

К оправке 1, определяющей форму изделия, в зоне вогнутого участка поверхности крепится вкладыш 2, превращающий наружный контур в выпуклый по всей оправке (рис. 9.66). Вкладыш изготавливается таким образом, чтобы длина его наружного контура была равна длине контура вогнутого участка поверхности $L_{\text{вкл}} = L_0$. После намотки технологический вкладыш удаляют и вогнутый участок изделия доформовывают.

Дополнение формы изделия до симметричной

Для получения намоткой деталей типа балки коробчатого сечения (рис. 9.67, а) изготавливают оправку, форма которой соответствует форме детали, дополненной до симметричной. После намотки (рис. 9.67, б) и отверждения оправка удаляется, и

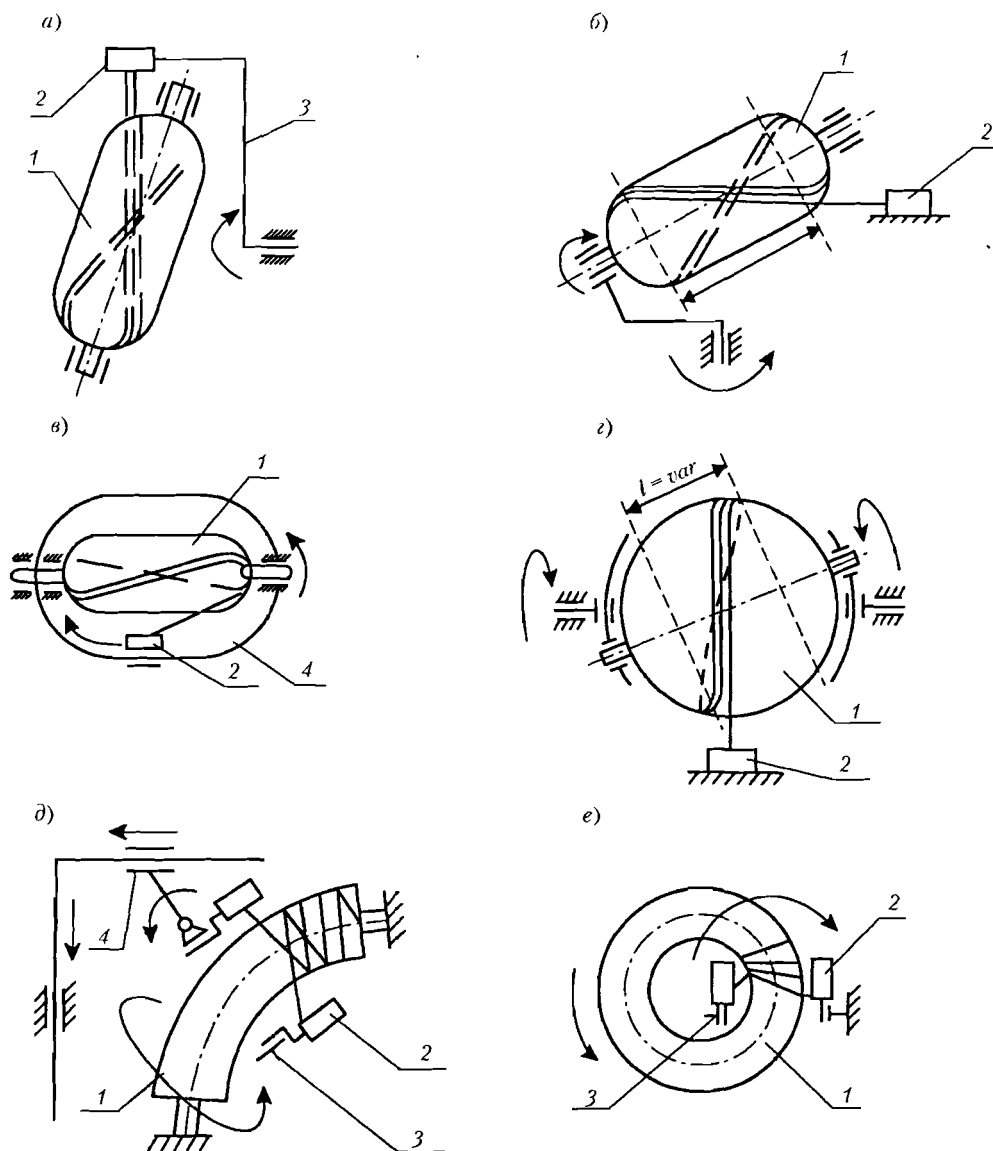


Рис. 9.65. Кинематические схемы спиральной намотки оболочек двойной кривизны: а — вращательное движение раскладчика; б — неподвижный раскладчик и вращательное движение оправки в двух плоскостях; в — неподвижный раскладчик и вращательное движение оправки в трех плоскостях; г — движение раскладчика по замкнутой криволинейной направляющей; д — вращение раскладчика на планшайбе вокруг оси оправки и движение планшайбы по системе направляющих вдоль оси оправки; е — вращение раскладчика на планшайбе вокруг кольцевой оси торовой оправки; 1 — оправка; 2 — раскладчик; 3 — планшайба; 4 — направляющая

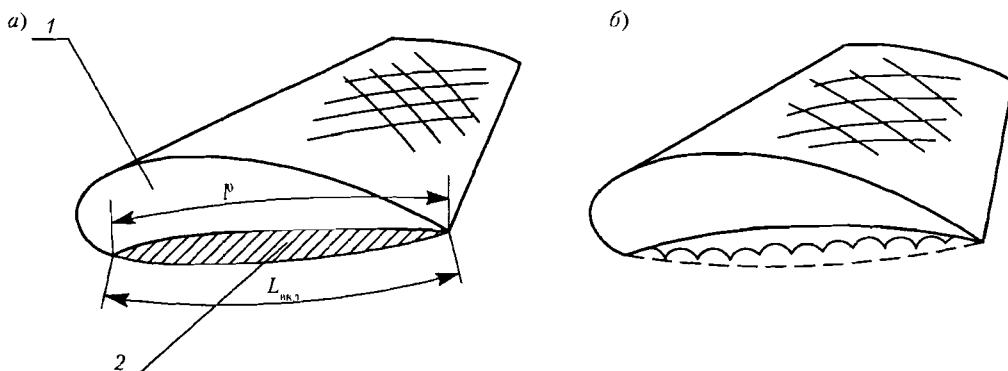


Рис. 9.66. Схема получения изделия с вогнутой поверхностью с применением технологического вкладыша: а — намотка, б — формование

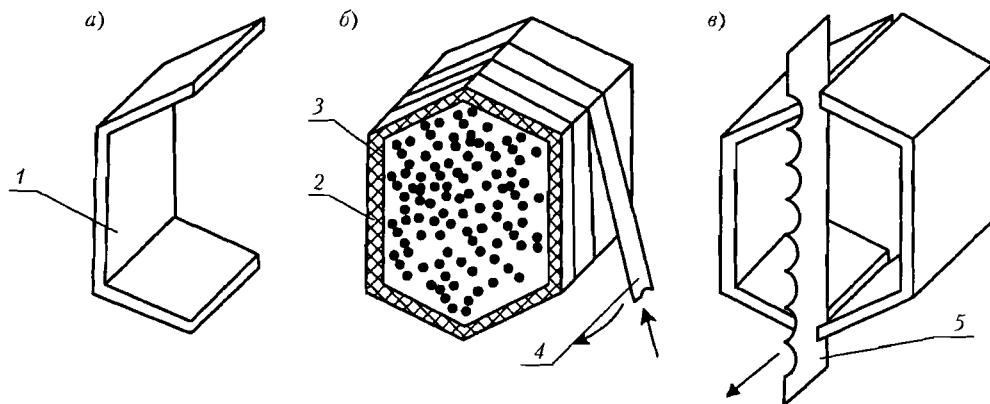


Рис. 9.67. Схема получения изделий методом дополнения контура до симметричного: 1 — деталь; 2 — намотанное симметричное изделие; 3 — симметричная оправка; 4 — препрег; 5 — ленточная пила

изделие разрезается по плоскости симметрии (рис. 9.67, в). Однако при использовании этого метода форма оправки должна быть скорректирована с учетом величины пружинения детали, неизбежного после разрезания намотанного контура.

К изделиям, изготавливаемым намоткой, предъявляется ряд требований по технологичности [70]:

- при конструировании изделий следует избегать острых кромок и острых углов, резких переходов от одной части детали к другой;
- следует упрощать поднутрения и выступы на внутренней поверхности изделий, а по возможности их избегать, так как они усложняют проектирование и изготовление оснастки для намотки, а также затрудняют снятие отформованного изделия с оправки;
- для намотки целесообразнее использовать разборные оправки, которые хотя и сложны в изготовлении, но их использование позволяет упростить процесс намотки, а главное — демонтаж намотанных заготовок;

- при проектировании изделий нужно стремиться избегать отверстий, которые ослабляют конструкции; при оформлении отверстий предпочтение отдается ромбической форме, задаваемой углами намотки;
- при оформлении круглых отверстий необходима усиливающая окантовка их краев; для увеличения прочности при срезе допускается применение фольги из коррозионно-стойкой стали или титана.

Оправки для намотки. Намотка изделий производится на технологических оправках. Форма и размеры оправок должны с заданной точностью соответствовать форме и размерам внутренней поверхности наматываемых изделий и, кроме того, быть стабильными под действием силовых и температурных воздействий при намотке и отверждении. Они также должны быть технологичными, то есть обеспечивать минимум затрат труда и времени на их изготовление и извлечение из готового изделия, иметь возможно меньшую массу и себестоимость при заданном количестве циклов использования.

Выбор конкретного материала для изготовления оправки кроме технологических аспектов получения и извлечения ее из изделия связан с удовлетворением целого ряда требований:

- 1) материал оправки должен сохранять свои исходные свойства в процессе отверждения ПКМ (минимальное снижение прочности и жесткости, отсутствие плавления, разложения, возгорания);
- 2) материал оправки должен быть химически нейтральным к материалу изделия, закладных деталей, а также к герметизирующим, теплозащитным и другим специальным покрытиям изделия;
- 3) коэффициент термического расширения материала оправки должен быть больше или, по крайней мере, равен коэффициенту термического расширения ПКМ, чтобы обеспечить формирование качественной структуры материала в процессе намотки и отверждения;
- 4) материал оправки должен быть по возможности дешев, доступен, прост и безопасен при переработке;
- 5) материал должен проявлять антиадгезионные свойства по отношению к структуре наматываемого ПКМ или, по крайней мере, допускать применение простых и надежных средств снижения адгезии (таких как обкладка разделительной пленкой, нанесение смазок и др.) и не препятствовать снятию готового изделия с оправки.

Оправки многократного использования выполняют из металла (обычно из алюминиевого сплава) и применяют в крупносерийном и массовом производстве. Эти оправки лучше других приспособлены для создания внутреннего обогрева, без которого часто не обойтись при намотке толстостенных изделий. Их конструкции весьма разнообразны — от простых стержней и труб до чрезвычайно сложных разборных приспособлений, предназначенных для намотки изделий сложной формы и больших габаритов.

Оправки одноразового применения позволяют получать конструкции с весьма малыми полюсными отверстиями, через которые материал оправки удаляется в жидкотекучем состоянии.

Наиболее часто материалом для таких оправок служат спиртопесчаная смесь, гипс и соли с высокой температурой плавления. Также применяются:

- пескоклеевые смеси (песок + поливинилацетатный латекс; песок + поваренная соль + столярный клей);
- гипсопесчаные смеси;
- сплав Вуда;
- воскопарафиновая смесь;
- пенопласт и др.

Дерево, несмотря на доступность и простоту обработки, имеет ограниченное применение в качестве материала оправок, что обусловлено значительным влиянием температуры и влажности воздуха на стабильность размеров и формы.

Полимерные композиционные материалы на основе полиэфирных и эпоксидных смол также могут быть использованы для изготовления технологической оснастки. При этом в состав связующего обычно вводят значительное количество мелкодисперсного наполнителя (кварц, каолин, асбест, опилки и т. д.). Металлический наполнитель позволяет в 10–12 раз увеличить теплопроводность оправки из ПКМ.

По конструктивно-технологическим особенностям оправки для намотки подразделяют на следующие виды:

- 1) неудаляемые;
- 2) удаляемые, причем удаляемые оправки могут быть:
 - а) неразборными,
 - б) разборными,
 - в) разрушаемыми.

Неудаляемые оправки остаются после намотки в изделии в качестве его конструктивных элементов. Такими конструктивными элементами могут быть тонкостенные оболочки из металлов, термопластов, резин и т. д., упрочняемые последующей обмоткой каким-либо ПКМ. Однако намотка на упругие оправки может потребовать принятия некоторых технологических мер, например, поэтапная намотка и отверждение, придание жесткости оправкам посредством засыпания в них песка, заполнения водой или газом под давлением.

Неразборные удаляемые оправки изготавливаются, как правило, из одной заготовки материала (чаще металла) с вмонтированной трубчатой осью. Оправки такого вида используются для изготовления цилиндрических и конических деталей средних размеров. Для демонтажа деталей с этих оправок применяются специальные устройства — кабестаны (рис. 9.68).

Разборные удаляемые оправки изготавливаются, как правило, из металла. Они представляют собой ряд отдельных секций, собранных на продольной оси (основании) с использованием регулируемых стоек и расчалок. Разборка таких оправок и снятие отдельных секций обеспечивает простой демонтаж намотанной детали, а последующая их сборка — быструю их подготовку к намотке следующей детали.

На рис. 9.69 показана разборная металлическая оправка для намотки носовой части гондолы. Она состоит из оси и четырех секторов, которые подкрепляются стойками, опирающимися на ось. Для обеспечения намотки предусмотрены сферические передняя и задняя законцовки.

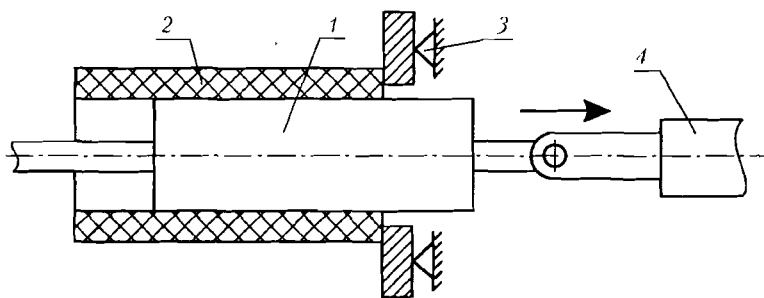


Рис. 9.68. Схема устройства для снятия намотанного изделия с оправки: 1 — оправка; 2 — намотанное изделие; 3 — упор; 4 — гидроцилиндр

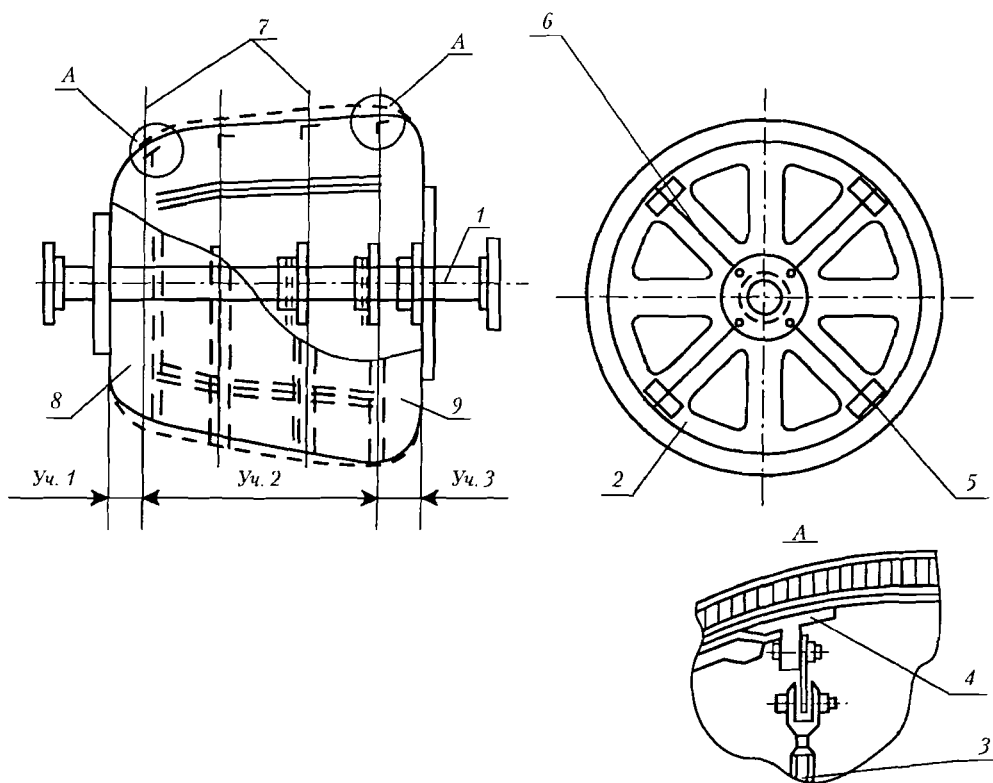


Рис. 9.69. Разборная металлическая оправка: 1 — ось оправки; 2 — секции оправки; 3 — стойка опорная; 4 — узел соединения секций оправок; 5 — зона стыка секций; 6 — ось разъема; 7 — шпангоут; 8 — законцовки

Разборные оправки широко применяются для намотки конических деталей (см. рис. 9.70).

К удаляемым оправкам относятся также резиновые пневмооправки (см. рис. 9.71), применяемые для намотки деталей диаметром до 500 мм. Оправка этого вида пред-

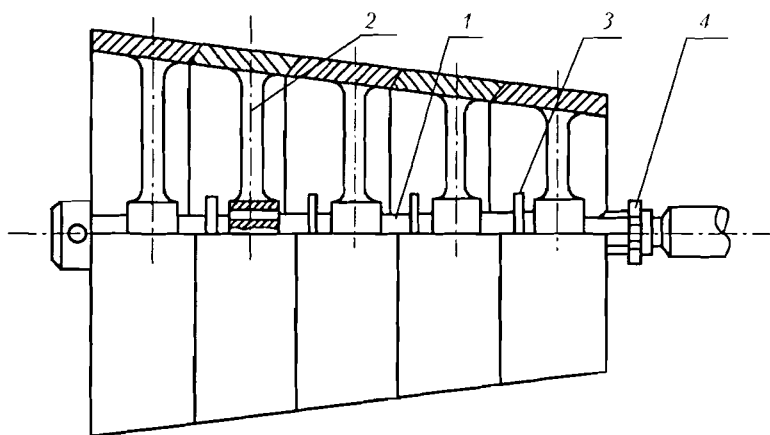


Рис. 9.70. Разборная коническая оправка: 1 — ось; 2 — наборные секции оправки; 3 — калибровочные шайбы; 4 — стопорное кольцо

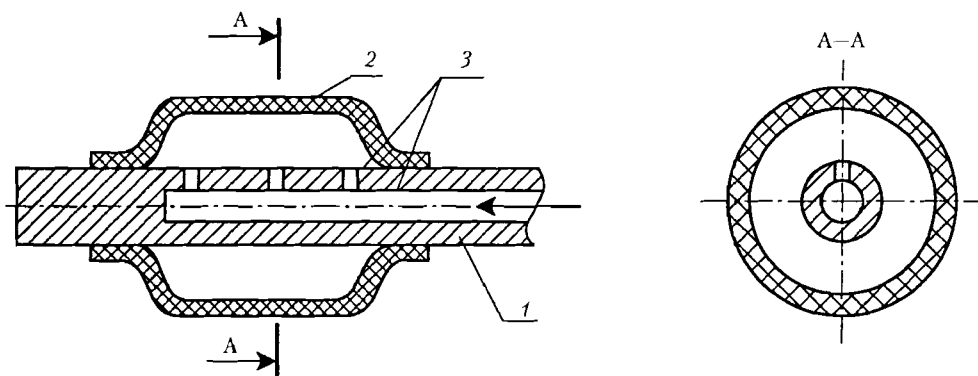


Рис. 9.71. Резиновая пневмооправка: 1 — полая ось; 2 — резиновая оболочка; 3 — воздушные каналы

ставляет собой резиновую оболочку, в которой для создания наматываемого изделия создается повышенное давление. После намотки и отверждения воздух стравливается и оправка удаляется через горловину изделия. Иногда используют комбинированные — металлорезиновые или гипсорезиновые оправки, обладающие более высокой жесткостью [70].

Разрушаемые оправки полностью или частично выполняются из материалов одноразового использования. Удаление их из готового изделия производят путем растворения, вымывания, выплавления, разрушения. В качестве материала для оправок этого типа могут быть использованы пескоклеевые смеси, смесь спирта с песком, гипс, смесь песка с гипсом, сплав Вуда (висмут 50%, свинец 25%, олово 12,5%, кадмий 12,5%), пенопласт, смесь воска, парафина и стеарина (5:3:2), а также другие

легкоплавкие или легкорастворяемые материалы. В табл. 9.15 приведены основные свойства таких материалов.

Таблица 9.15. Свойства материалов, используемых для изготовления разрушаемых оправок

Материал	Температура плавления, К	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа
Смесь воска, парафина, стеарина	363–383	2
Сплав Вуда	343	30
Ксилит	363–366	3
Парапласт	427–560*	119
Гипс	1723	3,5–17,5
Песчаная смесь	473–503*	8–20
Соли	523	80–110

* Температура разложения.

Температура плавления и прочность на сжатие являются основными критериями при выборе материала оправки для конкретного ПКМ при известных величинах технологических параметров — температуры отверждения и усилий натяжения арматуры в процессе намотки.

Для крупногабаритных конструкций наибольший интерес представляют оправки из спиртопесчаной смеси и гипса, а для малогабаритных изделий — солевые технологические оправки.

Связующим материалом в спиртопесчаных оправках обычно является поливиниловый спирт (ПВС), который в твердом состоянии хорошо растворяется в воде. Оптимальное содержание ПВС обеспечивает достаточную прочность и технологичность, а также приемлемую гигроскопичность оправок в производстве изделий из ПКМ.

Солевые технологические оправки после их использования вымываются из готового изделия. Поэтому соль для оправок должна быть легко растворимой в воде. Из технологических свойств солевого расплава важнейшим является усадка, которая должна быть минимальной для обеспечения целостности солевой оправки при затвердевании. Удовлетворительное качество солевых оправок, получаемых центробежной отливкой, обеспечивается при значениях усадки не более 5%.

Солевые оправки обычно предназначены для формования ПКМ горячего отверждения, поэтому соль для них должна иметь температуру размягчения не ниже 473 К. Наилучшим образом приведенным требованиям удовлетворяет смесь нитрата калия KNO_3 с нитратом натрия NaNO_3 в массовом соотношении 1:3.

9.3. Формование изделий из армированных пластиков

Формование — это этап технологического процесса, при котором происходит отверждение связующего. В этот период создается конечная структура материала, формируются его свойства и фиксируется форма изделия.

Отверждение связующего является результатом роста молекул и образования полимерной сетки под воздействием катализатора (отвердителя) и соответствующих внешних условий. При этом выделяют две характерные стадии отверждения:

- начальную — до формирования полимерной сетки;
- конечную — в процессе формирования полимерной сетки: эти две стадии отделены друг от друга так называемой фазой гелеобразования.

Фаза гелеобразования соответствует такому моменту, когда связующее утрачивает способность переходить в текучее состояние и растворяться, т. е. теряет свою жизнеспособность и технологические качества. Это одна из наиболее важных технологических характеристик процесса отверждения.

На определенном этапе отверждения вязкость связующего увеличивается до уровня, соответствующего вязкости твердого тела.

Все свойства его резко меняются:

- уменьшается удельный объем;
- увеличивается твердость;
- возрастает сопротивление деформации; жидкое связующее переходит в стеклообразное состояние; температура, при которой происходит это явление, называется температурой стеклования; стеклование не является фазовым переходом, так как матрица сохраняет аморфную структуру и с термодинамической точки зрения может рассматриваться как переохлажденная жидкость.

Характерным параметром связующего является также точка деструкции, при которой начинается заметное разложение матрицы, сопровождающееся разрывом молекулярных связей. Устойчивость к деструкции характеризуется термостойкостью, которую следует отличать от теплостойкости, отражающей способность полимера к размягчению.

Параметры формования. Для того чтобы обеспечить нужные качества композиту, необходимо создать определенные условия для отверждения связующего. Температурный режим обеспечивает необходимые условия для его полимеризации. Повышенное давление должно выполнить следующие функции: уплотнить слои материала, завершить пропитку волокна смолой, выдавить из пустот летучие побочные продукты реакции, увлеченный воздух, а также избыток смолы из слоев материала.

К основным технологическим параметрам относятся: давление, температура, скорость их изменения по времени и степень отверждения.

Конкретной комбинации связующего и арматуры будут соответствовать свои параметры. В процессе производства их величину необходимо строго выдерживать.

Классификация схем формования. В настоящее время существует много различных способов формования изделий из ПКМ. Это объясняется разнообразием свойств исходных компонентов композитов, заготовок, полуфабрикатов, а также различными требованиями к прочности и другим параметрам изделий.

Классификация схем формования, в зависимости от способа обеспечения давления на препрег, приведена на рис. 9.72.

Рассмотрим последовательно каждую группу методов формования.



Рис. 9.72. Классификация схем формования

9.3.1. Контактное формование

Особенностью данной группы методов является то, что давление на поверхность препрега осуществляется каким-либо механическим воздействием.

Контактное формование роликами. Сопутствует, в основном, методу придания формы выкладкой препрегов на полиэфирных или эпоксидных связующих холодного отверждения. Суть метода заключается в том, что каждый слой препрега, уложенный в форму, прикатывается роликом (рис. 9.73). За счет этого уплотняются слои препрега, удаляются пузырьки воздуха и избыточное связующее.

Полученный таким образом материал содержит около 60–70% связующего. Прочность изделия невелика. Метод используется для изготовления неответственных деталей.

Контактное формование натяжением нити (ленты, жгута). Используется при намотке, когда давление для уплотнения слоев материала создается технологическим натяжением арматуры.

При намотке на цилиндрическую оправку величина контактного давления N определяется по формуле $N = (T/R) \sin^2 \alpha$, где T — усилие натяжения ленты, R — радиус оправки, α — угол укладки ленты (рис. 9.74).

Как видно из формулы, с увеличением толщины намотки при постоянном натяжении T контактное давление уменьшается. Чтобы поддерживать контактное давление постоянным в течение всей намотки, нужно программировать усилие натяжения.

Технологическое натяжение арматуры создается натяжными устройствами типа гребенок или восьмерок, а также тормозными устройствами на шпулях.

На рис. 9.75 показаны натяжные устройства — гребенчатое (а) и в виде восьмерки (б). Натяжение создается трением арматуры о поверхности гребенки или роликов. Регулируется натяжение сближением гребенок или изменением угла обхвата роликов, то есть поворотом «восьмерки».

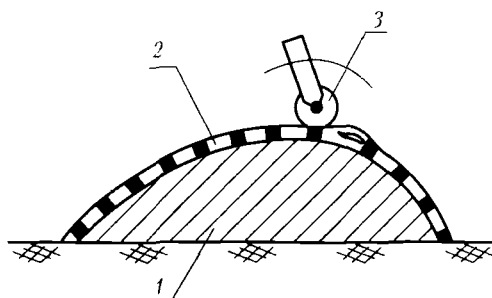


Рис. 9.73. Прикатка роликом: 1 — оправка; 2 — препрег; 3 — ролик

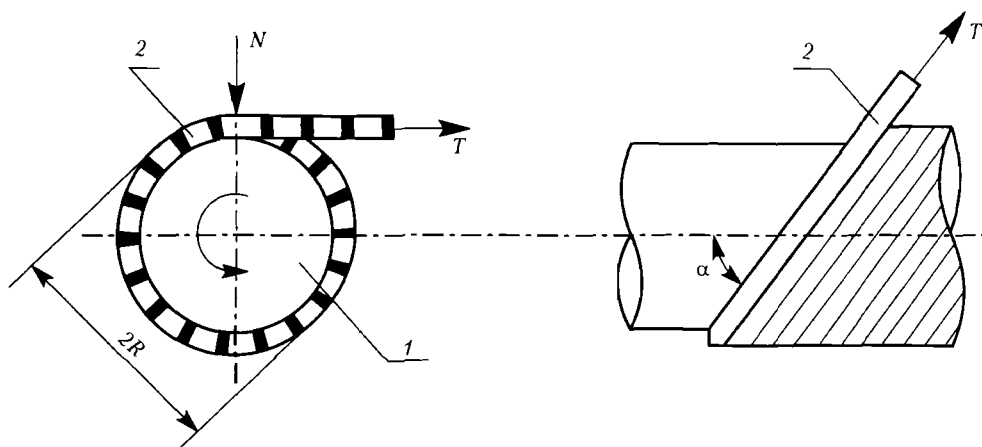


Рис. 9.74. Контактное давление при намотке: 1 — оправка; 2 — препрег

Контактное формование натяжением нити имеет ряд особенностей. Например, при намотке на оправку, имеющую в сечении существенно отличающиеся радиусы кривизны, контактное давление N в разных зонах сечения также будет сильно отличаться (рис. 9.76, а).

Очевидно, что в зоне A плотность укладки слоев будет выше, чем в зоне C и тем более в зоне B . В зоне B ввиду малой кривизны поверхности контактное давление мало, что может привести к расслоению материала. Такое явление наблюдается при намотке лонжеронов лопастей несущего винта вертолета и создает определенные технологические трудности.

При намотке изделия большой толщины возникают проблемы с распределением давления по его сечению. Дело в том, что каждый последующий слой давит на предшествующий (см. рис. 9.76, б). Давления слоев суммируются. В результате, чем ближе материал к оправке, тем большее давление он испытывает. Связующее перетекает из зоны высокого давления в зону более низкого. Таким образом, в центре детали ощущается недостаток связующего, а на периферии — избыток. Это приводит к неравномерной прочности детали по сечению.

Как следует из рассмотренных примеров, контактное формование путем натяжения нитей удобно в реализации и позволяет создать весьма плотную укладку пре-

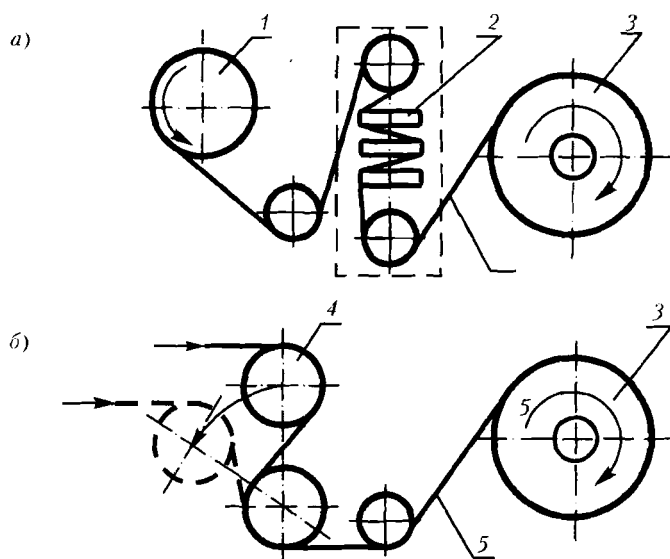


Рис. 9.75. Устройства для регулирования натяжения нитей: а — гребенчатое; б — в виде «восьмерки»; 1 — шпуля с арматурой; 2 — натяжное устройство в виде гребенки; 3 — оправка; 4 — натяжное устройство типа «восьмерки»; 5 — арматура

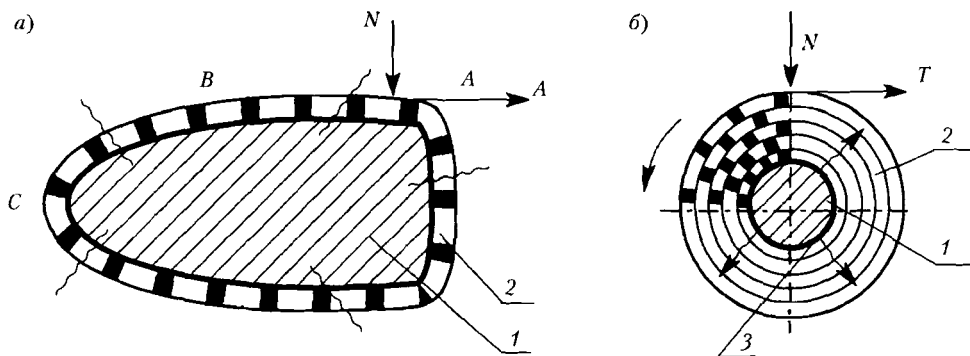


Рис. 9.76. Формирование давления по сечению изделия при намотке: а — при сечении с переменным радиусом; б — при большой толщине препрега; 1 — оправка; 2 — препрег; 3 — вытеснение связующего

прега для деталей, близких по форме к круговому цилиндру. Для деталей с сечением существенно переменного радиуса по контуру, кроме контактного, необходимо использовать дополнительные приемы уплотнения слоев.

Формование обмоткой резиновым жгутом. Процесс формования резиновым жгутом (рис. 9.77) заключается в создании давления на препрег 2, находящийся на жесткой оправке 1, путем намотки по его поверхности эластичного резинового жгута 3. Резиновый жгут наматывается на деталь в растянутом состоянии в несколько

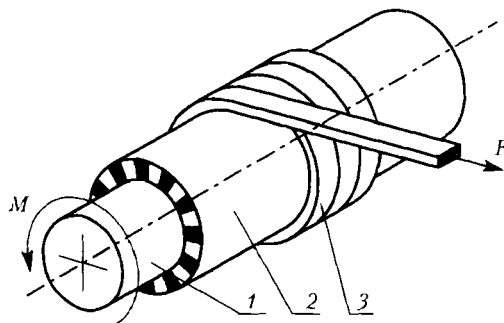


Рис. 9.77. Формование резиновым жгутом: 1 — оправка; 2 — препрег; 3 — резиновый жгут

слоев. В результате с каждым слоем намотки жгута на препрег действует все большее обжимающее усилие.

К достоинствам данной схемы следует отнести: достаточно большое давление на поверхность препрега, простоту оснащения, отсутствие потребности в специальном оборудовании, возможность формования протяженных изделий без ограничения габаритных размеров.

К недостаткам следует отнести ограничения по формованию изделий сложной формы и низкое качество внешней поверхности изделия. Повысить качество внешней поверхности можно путем установки под жгут цулаги. В некоторых случаях резиновый жгут заменяют стальным тросом.

Вибрационное формование. При вибрационном формовании (рис. 9.78) давление на препрег создается пуансоном, который состоит из навески сыпучего материала 1 (дробь, песок) и эластичной резиновой оболочки 2. Необходимая величина давления обеспечивается за счет инерционных сил со стороны пуансона, возникающих при вибрации формы, передаваемой столом 3 вибромашины. Вибрационное воздействие на препрег характеризуется величиной интенсивности вибронагрузки, которую для синусоидальных или близких к ним колебаний можно подсчитать по формуле [71]

$$J = A^2 f^3,$$

где A — амплитуда перемещения пуансона; f — частота колебаний.

Процесс виброформования состоит из двух стадий: непосредственного формования, когда создаются условия для плотного прилегания поверхностей соединяемых деталей, и уплотнения структуры деталей из ПКМ.

Первая стадия сопровождается преодолением сил трения, возникающих в местах контакта препрега с поверхностью формы и с резиновым чехлом, а также сил трения между слоями препрега. Благоприятные условия для плотного прилегания соединяемых деталей создаются вследствие того, что давление неодинаково на разных участках из-за специфических свойств колеблющейся сыпучей массы (разница высоты сыпучей массы h_1, h_2). Так как величина давления формования является переменной, то слои арматуры не защемляются пуансоном постоянно, как это имеет место при обычных методах формования. Поэтому уменьшается влияние сил трения на процесс прилегания поверхностей, легче удаляются из препрега летучие продукты.

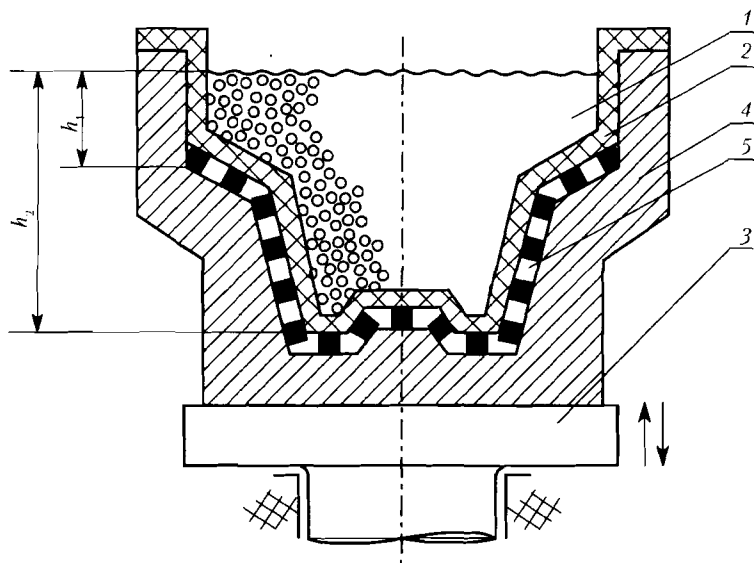


Рис. 9.78. Схема вибрационного формования: 1 — дробь; 2 — резиновая оболочка; 3 — стол вибромашины; 4 — форма; 5 — прерог

На втором этапе уплотнение структуры композита достигается вибрационным ударом, реализующимся в следующих разновидностях: формируемый материал вместе с пуансоном периодически отрывается от поверхности формы, а затем свободно падает, ударяясь об эту поверхность; сыпучий пуансон отрывается от поверхности изделия, а затем соударяется с ним; пуансон, прерог и форма колеблются как единое целое, а удары возникают из-за соприкосновения стола вибромашины с упругим демпфером.

В общем случае режимы вибрационного формования назначаются из резонансных условий приложения нагрузки. Это обстоятельство позволяет использовать энергию собственных колебаний оснастки и формируемой композиции. В этом случае максимальное уплотнение пререга достигается при минимальных энергозатратах.

Виброформование, обладая перечисленными выше достоинствами, применяется в промышленных условиях сравнительно редко. Это обусловлено ограниченными возможностями данного метода по формованию деталей больших размеров, а также вредным воздействием вибрации на организм рабочих.

9.3.2. Прессовое формование

Характеризуется применением прессового оборудования, передающего давление на пререг через оснастку штампового типа.

Жесткое прессование. Формование по схеме жесткого прессования предполагает реализацию давления на пререг с помощью двух пресс-форм — позитивной и негативной, поверхности которых располагаются эквидистантно на толщину изготавливаемой детали (рис. 9.79).

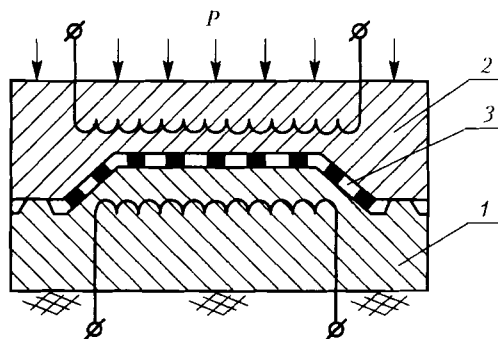


Рис. 9.79. Формование жестким прессованием: 1 и 2 — нижняя и верхняя части пресс-формы; 3 — препрег

Типовой технологический процесс жесткого прессования состоит в следующем. Поверхность пресс-форм смазывается антиадгезионным покрытием и нагревается до 50–70 °С. На поверхность выкладывается предварительно раскроенный препрег, обеспечивая необходимую величину нахлеста, или сразу готовый пакет из нужного количества слоев препрега. Затем пресс-формы помещают в гидравлический пресс и создают давление на препреге за счет сближения пресс-форм.

При формовании в жестких формах велика опасность создания неравномерного давления на разных участках формируемой детали. Например, в зоне горизонтальной поверхности и в зоне наклонной поверхности зазоры между пресс-формами при их сближении будут меняться по разным законам. К тому же на горизонтальном участке на препрег будет действовать только нормальная сила давления, а на наклонном — к нормальной добавятся касательные силы.

Поэтому данный метод целесообразно использовать для изготовления деталей с пологим рельефом без перепадов толщин и вертикально расположенных элементов и без малых радиусов перехода.

Для того чтобы препрег лучше заполнил рельеф пресс-формы без разрушения материала, давление прикладывают по определенной схеме [61], изображенной на рис. 9.80.

При давлении P_1 , равном приблизительно 0,5–0,7 МПа, производят предварительное уплотнение, обеспечивающее заданное распределение препрега по зазору между формами. Давление $P_2 = 1,5–2,0$ МПа (2–3 подпрессовки) обеспечивает полное оформление всех конструктивных элементов будущей детали, заполнение препрегом всех впадин элементов формы. Процесс отверждения связующего производят при давлении P_3 , значение которого несколько ниже давления подпрессовки. Охлаждение детали производится при давлении $P_4 = 0,7–0,9$ МПа.

Зависимость толщины детали от давления является нелинейной и выражается эмпирической формулой [71]

$$\delta_i/\delta_0 = (A - B \lg P);$$

$$\delta_i = (A - B \lg P) \delta_0,$$

где δ_i — текущее значение толщины детали; δ_0 — толщина детали при базовом давлении $P_0 = 0,01$ МПа.

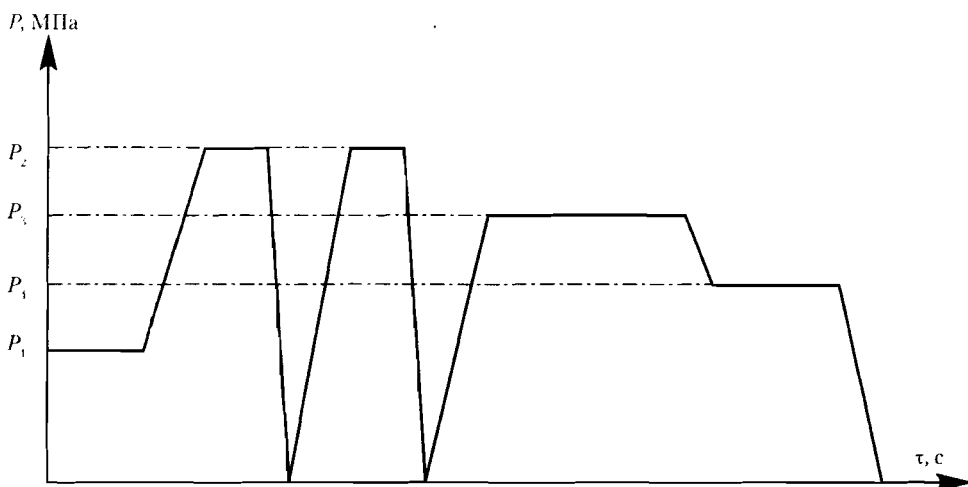


Рис. 9.80. Режимы жесткого и упругого формования

Численные значения коэффициентов A и B зависят от типа используемой ткани в препреге. Например, для ткани объемного плетения $A = 0,80$; $B = 0,19$; для ткани плотняного плетения $A = 0,84$; $B = 0,16$.

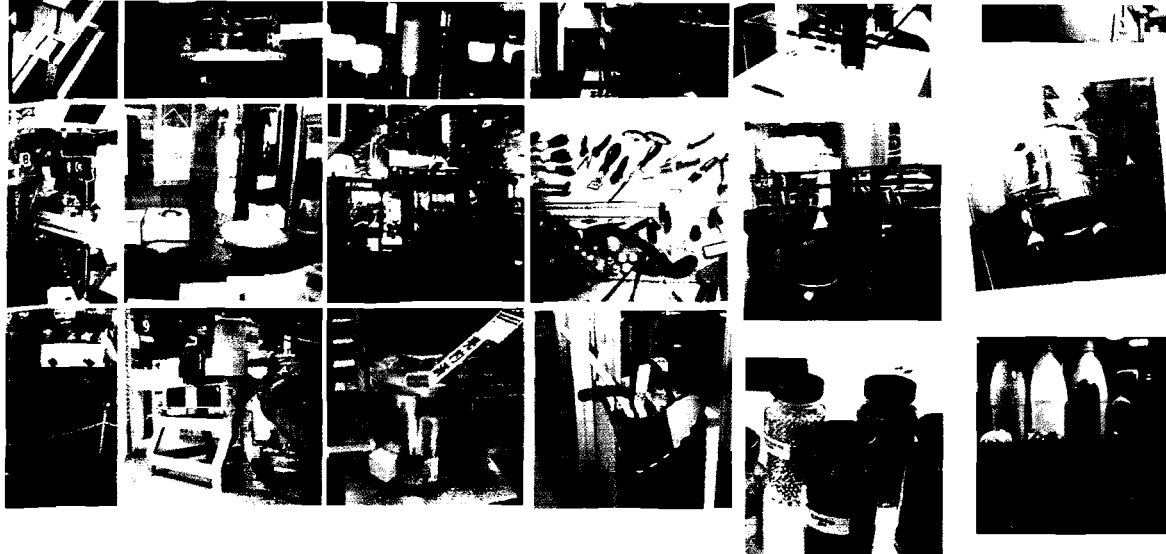
К жестким пресс-формам предъявляются повышенные требования по прочности, так как они работают в условиях длительных нагрузок и повышенных температур. Пресс-формы изготавливают обычно из сталей. В условиях серийного производства их целесообразно делать из инструментальных и легированных сталей (У8, У10, ХВГ, 12ХН3А) с закалкой и цементацией рабочих поверхностей. Данный способ формования позволяет получать детали с повышенной точностью размеров и хорошим качеством поверхности.

Основными недостатками жесткого прессования являются недостаточно полное использование прочностных свойств арматуры из-за трудности создания оптимальной структуры материала в заранее ограниченном объеме, ограничения на форму поверхности и размеры детали, а также высокая цена пресс-форм.

Упругое прессование. Этот метод отличается от жесткого прессования тем, что формирующий элемент — пуансон — выполняется из эластичного материала, например резины.

Технология упругого прессования аналогична жесткому прессованию. Отличие состоит в характере приложения давления к поверхности прессуемой детали (рис. 9.81). При осадке резинового пуансона 1 со скоростью v_1 он перемещается по поверхности композита со скоростью v_2 . Образуется волнообразное приложение давления, что обеспечивает не только уплотнение композиции, но и способствует удалению воздушных включений между слоями препрега 2 и 3.

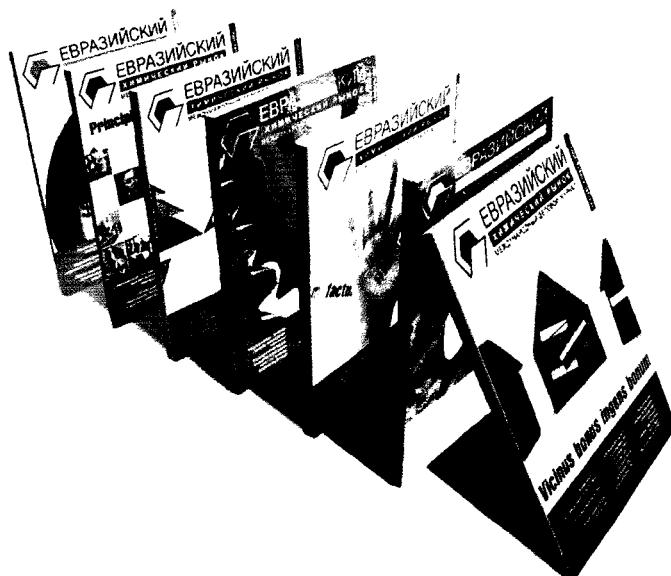
Благодаря равномерному распределению давления применяются следующие режимы прессования: $P_1 = 0,7\text{--}1,0$ МПа; $P_2 = 2,0\text{--}2,5$ МПа; $P_3 = 1,0\text{--}1,2$ МПа; $P_4 = 0,5\text{--}0,7$ МПа.



Обзоры химических рынков СНГ, Европы, Азии
 Новости химических компаний
 Химические продукты и технологии
 Карты химической промышленности Евразии

Отдел подписки:
 +38 0652 54 75 28
 +38 044 233 75 38
podpiska@chemmarket.info

Отдел рекламы:
 +38 0652 54 75 29
reklama@chemmarket.info



ОТРАСЛЕВЫЕ ВЕДОМОСТИ

Издания для профессионалов

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ИЗДЕЛИЯ ОБОРУДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ

WWW.POLYMERBRANCH.COM



КОНТАКТНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

105066, Москва, а/я 211

Редакция, реклама

Тел.: (495) 267-03-80,

263-29-91

E-mail: info@vedomost.ru

ПОДПИСКА

Тел.: (499) 267-47-74,

(495) 514-21-06

E-mail:

podpiska@vedomost.ru

Подписной индекс

40871

в каталоге

«ПРЕССА РОССИИ»

Журнал оказывает информационную поддержку руководителям, инженерам, технологам предприятий по производству и переработке полимерных материалов.

Публикует технологические материалы, необходимые для производителей товаров народного потребления, тары и упаковки, пленок, профилей, труб, кабелей, волокон, поставщиков оборудования и оснастки, сырья и полуфабрикатов.

В каждом номере журнала – вкладка из всемирно известного немецкого журнала «Kunststoffe».

ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ ЖУРНАЛА

- ✦ Материалы
- ✦ Технологии
- ✦ Оборудование
- ✦ Оснастка
- ✦ Экономика производства
- ✦ Выставки и конференции

ПРЕДЛАГАЕМ ВАМ СОТРУДНИЧЕСТВО С ЖУРНАЛОМ. ВЫ МОЖЕТЕ

- ✦ разместить информацию в журнале и на сайте
- ✦ стать автором статей
- ✦ задать вопросы
- ✦ принять участие в мероприятиях, проводимых журналом
- ✦ оформить подписку

Бесплатный телефон из любого региона России:

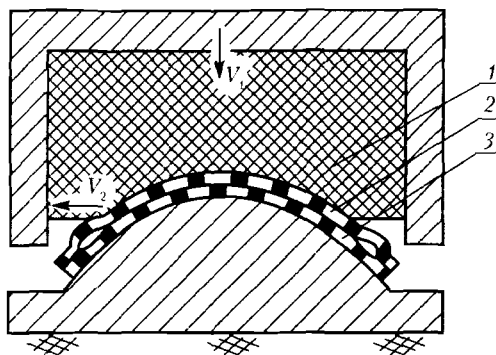


Рис. 9.81. Характер нагружения при упругом формовании: 1 — резиновый пуансон; 2, 3 — слои препрега

Скорость перемещения волны давления по поверхности прессуемой детали зависит от рельефа детали, формы пуансона и составляет обычно 0,004–0,005 м/с. Равномерность давления при упругом прессовании обеспечивается при соблюдении условия $H \geq (15-20)\Delta h$, где H — толщина резинового пуансона, Δh — разнотолщинность стенок детали.

Применяемая для упругого формования резина обладает способностью к большим (до нескольких сотен процентов) обратимым деформациям, значительной долговечностью, масло- и теплоустойчивостью. При больших значениях деформации (до 400% при растяжении) резина не изменяет своего объема. Следовательно, замкнув полость формы, можно длительное время сохранять в ней постоянное давление. Сравнительно легко осуществляется герметизация резинового пуансона в замкнутой полости. Зазор между металлическими деталями, равный 0,1 мм, практически исключает выдавливание резины.

За счет исключения операции подгонки матрицы и пуансона стоимость оснастки при упругом формовании в 2–3 раза ниже, чем при жестком формовании. Резина обладает низкой теплопроводностью, благодаря чему уменьшается рассеивание тепла и улучшаются условия отверждения материала. Наряду с повышением качества изделия упругое прессование благодаря созданию более равномерного давления прессования является технологическим процессом, более экономичным по сравнению с жестким прессованием и обеспечивает более высокую культуру производства в сравнении с другими методами.

К достоинствам метода следует отнести высокое качество как внешней, так и внутренней поверхности изделия, а также высокую однородность и прочность материала.

Недостаток метода: высокая стоимость и материалоемкость штампов; сложность получения деталей больших габаритов и сложной конфигурации.

9.3.3. Пневмогидрокомпрессионное формование

Пневмогидрокомпрессионное формование объединяет группу методов, в которых рабочей средой, осуществляющей давление на поверхность препрега, является газ

или жидкость. Другими характерными признаками являются наличие эластичной герметичной диафрагмы и создание вакуума под диафрагмой со стороны препрега. Поэтому эти схемы часто объединяют под названиями упругое формование [68] или формование диафрагмой.

Упругое формование вакуумированием — наиболее простой вариант реализации пневмокомпрессионного метода.

Процесс формования (рис. 9.82) содержит следующие операции:

- на форму оснастки 1 укладывают технологический пакет 3, состоящий из раскроенных листов композита с сопутствующими слоями — разделительными, дренажными и т. д. по схеме, изложенной при описании «выкладки»;
- на пакет 3 укладывают герметичную оболочку 2;
- по краям оболочку прижимают к фланцу формы;
- из полости между герметичной оболочкой и пакетом откачивают воздух.

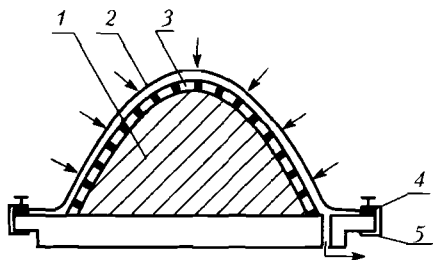


Рис. 9.82. Формование вакуумированием: 1 — форма (оснастка); 2 — герметичная оболочка; 3 — препрег; 4 — герметизирующий жгут; 5 — зажимы

Давление на формируемый материал зависит от глубины вакуума и не может превышать 1 кг/см^2 .

К достоинствам метода относится простота его реализации, отсутствие ограничения на размеры детали и безопасность при работе. К недостаткам — ограничение реализуемого давления одной атмосферой.

Автоклавное формование отличается тем, что формируемое изделие помещают в специальное оборудование — автоклав, где создается избыточное давление.

Автоклав (рис. 9.83) представляет собой герметичную емкость в виде прочного цилиндрической формы корпуса 7 с открывающейся крышкой 8.

В автоклаве может создаваться избыточное давление до 15 атм и температура до 300°C . Давление создается или с помощью насосов, или за счет испарения жидкого азота; температура — с помощью электрических нагревательных элементов или аэродинамическим нагревом специально спроектированных мощных вентиляторов.

Автоклавы имеют числовые системы управления, позволяющие изменять и поддерживать давление и температуру в соответствии с заданным законом. Типовые автоклавы для авиационного производства имеют диаметр до 3 м и длину 10–12 м.

Автоклав является универсальным оборудованием. Он позволяет осуществлять формование изделий различного конструктивного исполнения, в том числе боль-

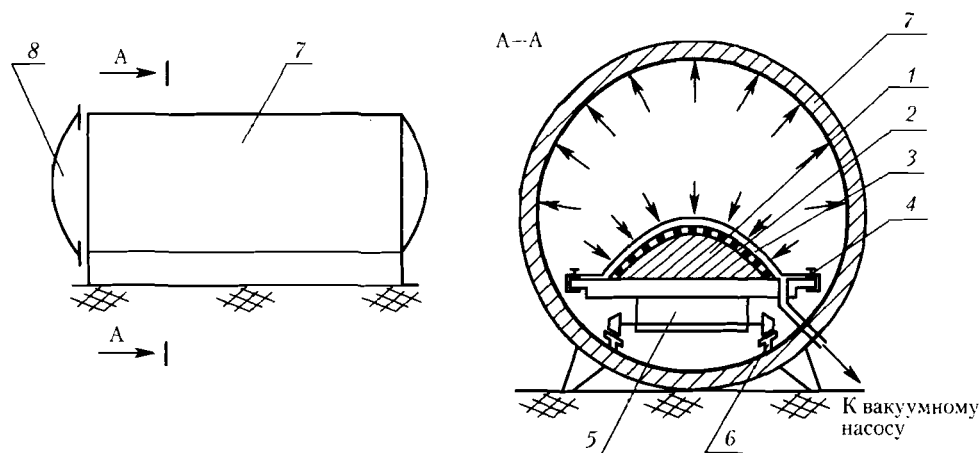


Рис. 9.83. Формование в автоклаве: 1 — форма; 2 — препрег; 3 — эластичная мембрана; 4 — уплотнители; 5 — тележка; 6 — рельсы; 7 — корпус автоклава; 8 — крышка

ших размеров и сложной конфигурации. При этом давление на любой части поверхности изделия одинаково.

К недостаткам следует отнести большую стоимость автоклава и большие энергетические затраты в пересчете на одну деталь, особенно если загрузка объема автоклава неполная. Кроме того, автоклав является взрывоопасным объектом. Мощность взрыва пропорциональна объему и давлению в емкости.

Тем не менее автоклавное формование является наиболее распространенным в авиационной промышленности.

Гидроклавное формование. Для создания давлений большей величины, чем возможно в автоклавах, используют гидроклавы (рис. 9.84). Как и автоклавы, они имеют корпус 1 цилиндрической формы с герметично закрывающейся крышкой 2. Их устанавливают, как правило, вертикально, заглубляя в грунт. В качестве рабочего тела используют жидкости, которые можно нагреть до температуры 200–250 °С без выделения газов. Номенклатура таких жидкостей невелика. В основном применяют глицерин или кремнийорганические масла. Размеры гидроклавов, как правило, существенно меньше, чем у автоклавов.

Процесс формования в автоклавах и гидроклавах на первом этапе содержит все операции, присущие формованию вакуумированием. На втором этапе форму с препрегом и герметичной оболочкой помещают в емкость и выдерживают там при температуре и давлении, изменяющихся по заданному закону.

В отличие от автоклавов, гидроклавы безопасны в работе, и в них можно реализовать давление до 30–50 атм. В то же время жидкость как рабочее тело создает определенное неудобство в работе, значительно снижая культуру производства.

Формование в пресс-камерах. Суть процесса показана на схеме (рис. 9.85). В негативную форму 1, являющуюся одновременно прочным корпусом, укладывается препрег 3 и эластичная оболочка 2. Из-под оболочки откачивается воздух, а в полость, образуемую пространством между оболочкой и крышкой 4, подается рабочее тело (разогретый пар, вода, воздух).

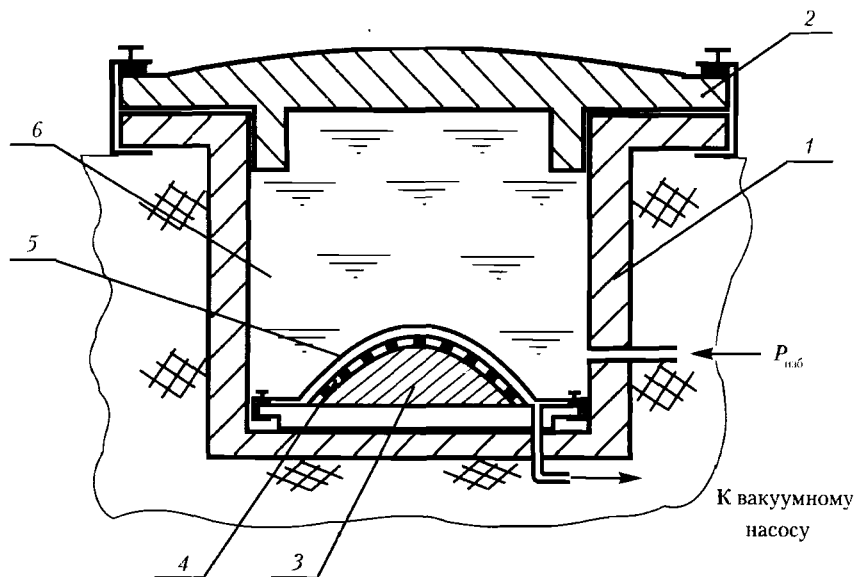


Рис. 9.84. Гидроклав: 1 — корпус; 2 — крышка; 3 — форма; 4 — препрег; 5 — герметичная диаграмма; 6 — рабочая жидкость

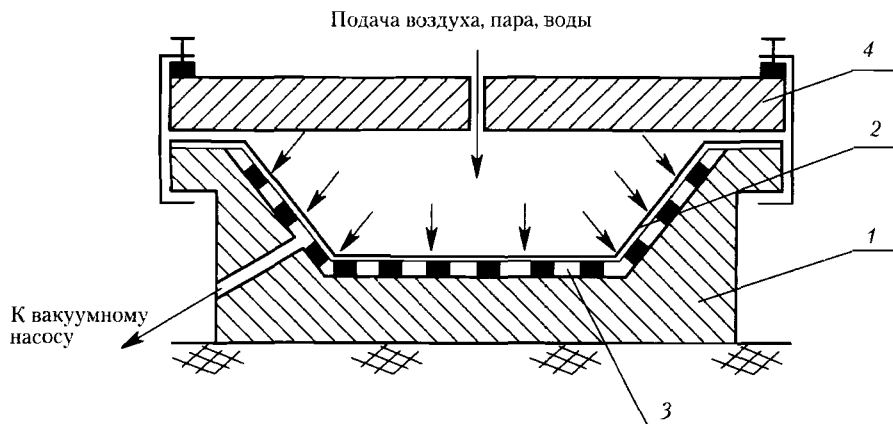


Рис. 9.85. Формование в пресс-камере: 1 — форма; 2 — эластичная диафрагма; 3 — препрег; 4 — крышка

В пресс-камерах в силу их небольшого объема можно реализовать давление до 20–30 атм. По энергозатратам на нагрев и подвод давления пресс-камеры значительно эффективнее авто- и гидроклавов. В то же время они не являются универсальным оборудованием, и их применение оправдано при больших сериях производства изделия.

9.3.4. Термокомпрессионное формование

Формование температурным расширением вкладышей. Для создания избыточного давления на формующий материал широко используются свойства некоторых сортов кремнийорганической резины существенно увеличивать объем при нагреве, за счет чего можно достигнуть значительного давления в замкнутом объеме.

Схема процесса показана на рис. 9.86.

На форму нижней части контейнера 1 укладывается препрег 4, а сверху устанавливается верхняя часть контейнера 2 с вкладышем из кремнийорганической резины 3. Контейнер помещается в печь. При нагреве вкладыш расширяется и создает давление на формующий материал. Таким методом реализуется давление, которое может достигать 30 атм.

Метод очень эффективен, обеспечивает высокое давление и культуру производства. В то же время ему присущи некоторые недостатки. Ресурс вкладышей невысок, так как резина не выдерживает многократного нагружения при высоком давлении и разрушается. При сложном рельефе детали (рис. 9.86, б) давление на препрег существенно отличается в зонах с большим (А) и малым (В) объемами.

Комбинированные способы формования. В целях повышения прочности детали, качества поверхности или снижения энергетических затрат используют комбинации из вышеперечисленных схем.

На рис. 9.87 показан способ, сочетающий термокомпрессионное и автоклавное формование.

В автоклав устанавливается форма 1 с препрегом 2. В углубления помещают вкладыши 3 из резины, а сверху герметичную оболочку 4. Из-под оболочки откачивается воздух, а в автоклаве создается давление и повышенная температура. В результате происходит комбинированное формование — давлением воздуха и расширением резины.

9.3.5. Магнитоимпульсное формование

Магнитоимпульсное формование — высокоэнергетический способ создания давления на заготовку, при котором накопленная в конденсаторной батарее магнито-

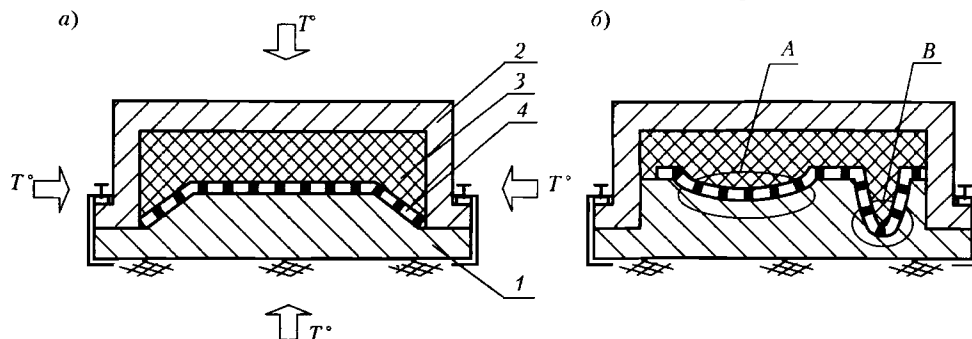


Рис. 9.86. Термокомпрессионное формование: 1 и 2 — нижняя и верхняя части контейнера; 3 — кремнийорганическая резина; 4 — препрег

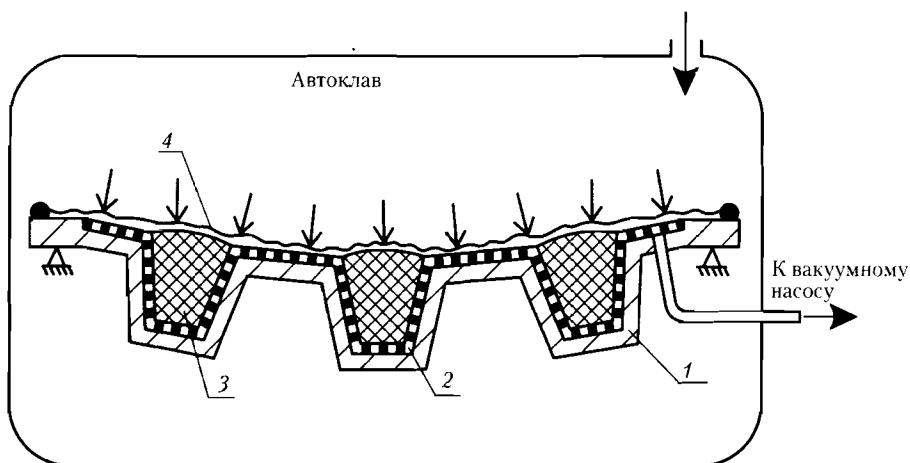


Рис. 9.87. Комбинированное формование: 1 — форма; 2 — препрег; 3 — резиновые вкладыши; 4 — оболочка

импульсной установки электрическая энергия при разряде преобразуется с помощью индуктора в энергию магнитоимпульсного поля, совершающего механическую работу по монолитизации исходного армированного полуфабриката [62]. Преобразование осуществляется с помощью металлической детали, которая деформируясь, передает давление магнитного поля на заготовку. Таким образом, запасенная конденсаторами энергия при разряде расходуется на полезную механическую работу по монолитизации препрега, а часть — на нагрев материалов и рассеивание. При быстром разряде конденсаторов ток, протекающий через индуктор, индуцирует вихревые токи в технологической детали. В результате в индукторе и детали наводятся два одинаковых по знаку магнитных поля, что создает силы, отталкивающие деталь от индуктора.

Высокую эффективность метод магнитоимпульсного формования показывает при изготовлении цилиндрических полых деталей, в том числе труб. При этом в качестве полуфабриката используется препрег с термопластичной матрицей.

Принципиальная схема формующего узла установки показана на рис. 9.88.

Подготовка к формованию и сам процесс включает следующие операции:

- на оправку из алюминиевого сплава с фторопластовым антиадгезионным покрытием наматывается лента полуфабриката (препрега);
- на полученную заготовку надевается продольно разрезанная резиновая труба толщиной 1 мм, а сверху наматывается с нахлестом, создающим двойной слой, алюминиевая фольга толщиной 0,2 мм; данная фольга является технологической деталью, обеспечивающей давление на препрег;
- изготовленный таким образом пакет нагревают до температуры 250–270 °С и помещают в электрический индуктор МИУ (рис. 9.88);
- при разряде батареи конденсаторов на индуктор алюминиевая фольга деформируется, отталкиваясь от индуктора, и создает через резину давление формования, часть которого сохраняется и после прекращения действия магнитного импульса.

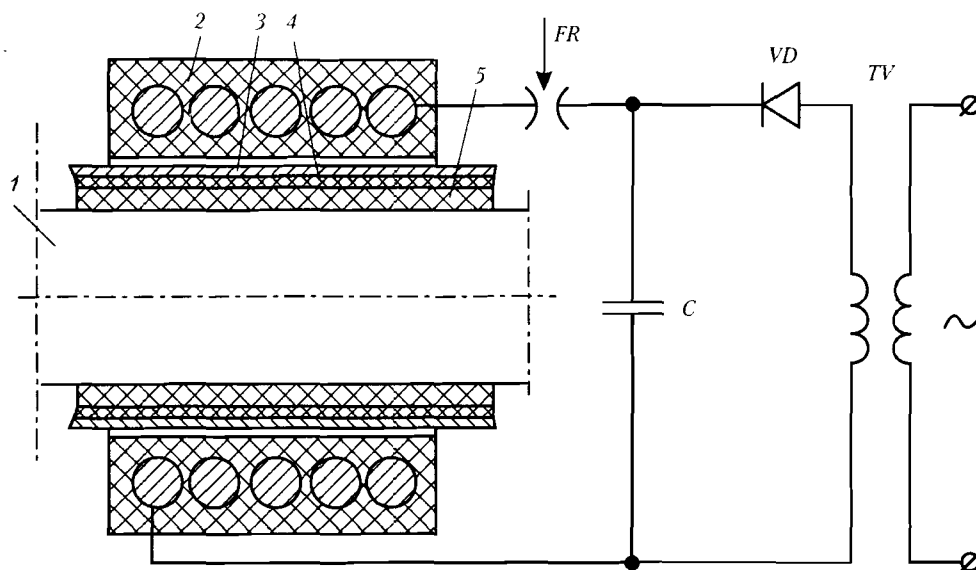


Рис. 9.88. Схема устройства для магнитноимпульсного формования трубчатых стержней: 1 — оправка; 2 — магнитный индуктор (технологический инструмент); 3 — металлическая фольга (спутник); 4 — резиновая прослойка; 5 — полимерная труба; TV — повышающий трансформатор; C — батарея конденсаторов; VD — выпрямитель; FR — разрядник

Заключительные операции технологического процесса включают сматывание фольги с готовой трубы, снятие резиновой трубы и извлечение оправки.

При удельной запасаемой энергии $(1,1-1,2)10^9$ Дж/м³ значение давления во время разряда равно примерно 180–190 МПа.

Рабочая часть индуктора, то есть длина зоны, на которую создается давление, в зависимости от мощности и конструкции индуктора может колебаться в пределах 100–250 мм. Поэтому для получения длинномерной трубы необходимо осуществлять последовательное формование с перемещением оправки с заготовкой внутри индуктора. При такой последовательной передаче давления на отдельные участки трубы длительность операции формования составляет 30–60 с на 1 м длины трубы, обеспечивая достаточно высокую производительность.

Формование изделий из волокнистых полуфабрикатов с использованием этого способа имеет ряд преимуществ перед другими методами: универсальность, простота оснастки, отсутствие движущихся частей, возможность передачи давления через изолирующие прослойки, возможность получения равномерного по всей площади давления до 350–400 МПа, большая скорость деформирования (50–200 м/с).

9.3.6. Пропитка заготовок

Технологическая схема формования пропиткой заготовок содержит два этапа: на первом формируется «сухой» пакет из армирующих материалов (тканей, жгутов), которому придается заданная форма; затем этот пакет пропитывается связующим.

При этом силовой режим формования обеспечивается за счет давления связующего. Нашли применение два варианта данной схемы: пропитка под давлением в замкнутой форме и пропитка в односторонней (открытой) форме.

Формование в замкнутых формах. Схема, реализующая первый вариант, показана на рис. 9.89. Между позитивной 1 и негативной 2 формами укладывается арматура 3. В зазор между формами под давлением подается связующее 4. Одновременно из этой полости откачивается воздух. Формы имеют систему подогрева.

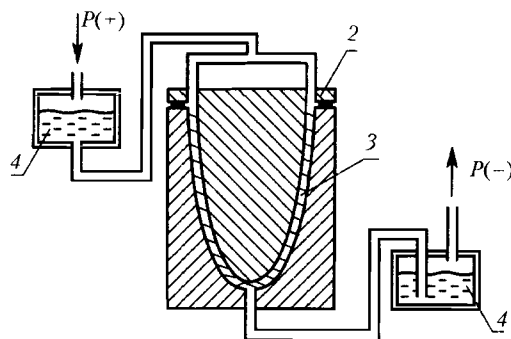


Рис. 9.89. Формование пропиткой под давлением: 1 и 2 — нижняя и верхняя форма; 3 — препрег; 4 — емкость со связующим

Метод находит применение при изготовлении конструкций, армирование которых осуществляется набором слоев тканых заготовок или объемным плетением, включая стержневые каркасные структуры.

К достоинствам метода следует отнести высокое качество как внешней, так и внутренней поверхности изделия, а также высокую однородность и прочность материала. Недостаток метода: высокая стоимость и материалоемкость замкнутых форм, ограниченные возможности для изготовления деталей больших габаритов и сложной конфигурации.

Формование в открытых формах. Большими технологическими возможностями обладает способ пропитки в открытой форме, получивший в литературе названия «трансферное формование» [72] или формование инъекционным способом [73].

Сущность способа схематически поясняется на рис. 9.90, где показано формование углепластиковой панели фюзеляжа самолета [74]. Технологический процесс предполагает выполнение следующих основных операций: на форму 8, определяющую геометрию внешней поверхности изготавливаемой панели, выкладывается технологический пакет, содержащий заданное количество слоев сухой армирующей ткани 7. Сверху он закрывается герметичным чехлом 1 и герметизируется по периметру оснастки. Форма помещается в автоклав 2. Полость под чехлом соединяется с трубопроводами вакуумной системы и подачи связующего 6.

На первом этапе (рис. 9.90, а) в фазе инъекции в полости под чехлом создается разрежение и одновременно туда же под давлением P_i подается связующее. В этот период давление в автоклаве P_a меньше давления инъекции связующего. На втором этапе (рис. 9.90, б) давление в автоклаве поднимается и P_a становится больше давле-

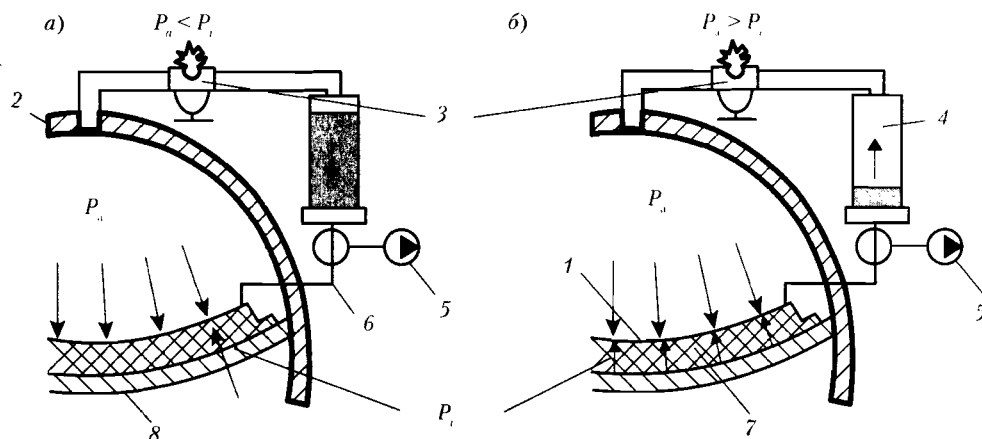


Рис. 9.90. Иньекционный способ изготовления панелей: а — фаза иньекции; б — фаза формования; 1 — вакуумная фольга; 2 — автоклав; 3 — редукционный клапан; 4 — емкость для связующего; 5 — вакуумная система; 6 — трубопровод для вакуумной системы и связующего; 7 — углеродный материал; 8 — формообразующая оснастка

ния иньекции. Происходит уплотнение технологического пакета 7 и далее формование при заданном температурном режиме.

Качество изделия, полученного по данной схеме, соизмеримо с препреговой технологией. Обеспечиваются низкий уровень пористости и возможная вариация содержания волокна за счет «игры» давлений автоклава и иньекции с помощью редукционного клапана 3. Способ не требует материалоемких форм, выдерживающих высокие внутренние давления, пригоден для использования материалов различного текстильного оформления. Нет проблемы хранения и ограничений по срокам переработки препрегов.

Очень важной характеристикой процесса является его высокая экологическая чистота. Данная технологическая схема сводит к минимуму контакт оператора с открытой поверхностью, пропитанной связующим арматурой. Данный фактор имеет большое значение при формовании крупногабаритных изделий, например, таких как панели крыльев и фюзеляжа самолета или корабельных корпусных конструкций.

9.3.7. Выбор метода формования из условий нагруженности деталей

По условиям эксплуатации детали условно можно разделить на четыре группы: *неответственные, слабонагруженные, ответственные и высоконагруженные*. Прочность изделий из КМ зависит, в первую очередь, от следующих факторов:

- характеристик арматуры и матрицы;
- рационально выбранных направлений армирования (укладки арматуры);
- объемного содержания связующего и наполнителя;
- сцепления арматуры и связующего.

Если два первых условия обеспечиваются на этапе проектирования изделия, то два вторых условия могут быть реализованы только при правильном выборе метода формования.

Объемное содержание связующего и наполнителя характеризуется коэффициентом объемного наполнения V , определяемого как отношение объема, занимаемого арматурой V_a , к общему объему материала $V_{к.м}$:

$$V = V_a / V_{к.м}$$

Очевидно, чем больше в единице объема композита будет арматуры, тем выше будет его удельная прочность.

На рис. 9.91 условно показана качественная картина зависимости прочности детали из стеклопластика от объемного содержания наполнителя, а также указаны методы формования, позволяющие реализовать заданное объемное наполнение [68].

Рассмотрим сначала два крайних случая объемного содержания наполнителя.

Если в детали коэффициент V будет равен нулю, то есть арматура отсутствует, то прочность детали будет определяться прочностью матрицы σ_m .

Другой крайний случай соответствует отсутствию связующего.

Очевидно, что достигнуть в детали прочности отдельной нити арматуры σ_a невозможно, так как в реальной конструкции всегда присутствует связующее с меньшей прочностью, кроме того, значительная часть волокон ориентирована не по по-

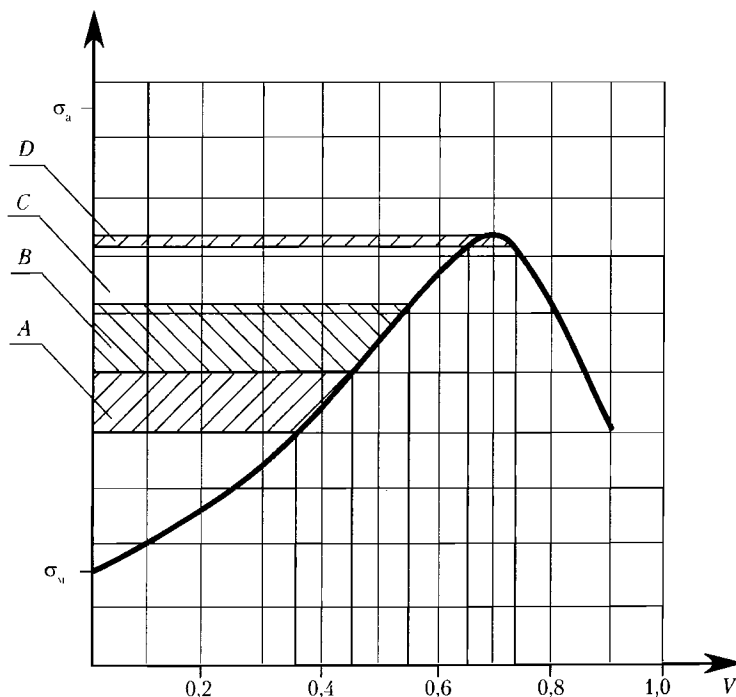


Рис. 9.91. Качественная картина зависимости прочности детали от коэффициента объемного наполнения

току действия сил (рис. 9.92). Даже в случае однонаправленного армирования не все нити одновременно включаются в работу, так как некоторые из них искривлены (рис. 9.92, б).

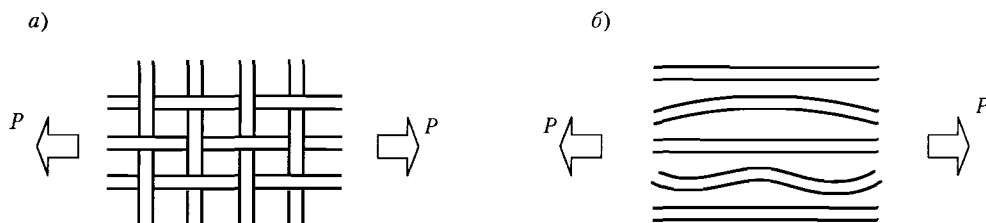


Рис. 9.92. Восприятие усилий волокнами арматуры: а — ортогональное армирование; б — однонаправленное

Для неответственных деталей коэффициент наполнения может быть небольшой $V = 0,35-0,45$ и для них достаточно контактного формования (зона А на рис. 9.91.)

Слабонагруженные детали имеют $V = 0,45-0,55$ и получают вакуумированием (зона В).

Ответственные детали требуют объемного содержания арматуры порядка $0,55-0,65$ (зона С на рис. 9.91). Для них необходимо использовать формование в автоклавах, терморасширяющейся резиной, в пресс-камерах.

Высоконагруженные детали имеют $V = 0,65-0,75$ и получают при прессовом формовании в штампах, в гидроклавах и пресс-камерах (зона D на рис. 9.91).

Таким образом, для повышения коэффициента V , то есть более плотной упаковки арматуры и вытеснения связующего, необходимо выбирать схемы формования, обеспечивающие высокое давление на препрег.

Повышение давления при формовании сверхоптимального может привести к так называемому «голоду связующего», то есть ситуации, когда связующего не будет хватать для сцепления арматуры.

Нарушается связь между волокнами, и прочность материала падает.

На выбор метода формования в значительной степени влияет толщина пакета препрега и структура армирующей ткани.

Например, при параллельной укладке лент из однонаправленных волокон (так называемого шпона, рис. 9.93, а) для получения плотной упаковки требуется меньшее давление, чем при формировании пакета из тканей полотняного или сатинового плетения (рис. 9.93, б).

Из практики формования установлено, что для технологических пакетов, состоящих из препрегов на тканой основе, существенное уплотнение происходит при давлениях от 3 до 8 атм (рис. 9.93, в). Затем наступает этап, когда повышение давления не приводит к сколь-нибудь заметному обжатию пакета. При достижении давления более 50–60 атм возникают контактные усилия в месте пересечения волокон, что может привести к их разрушению. Поскольку на практике для уплотнения препрега достаточно бывает 3–8 атм, наибольшее распространение получило формование в автоклавах.

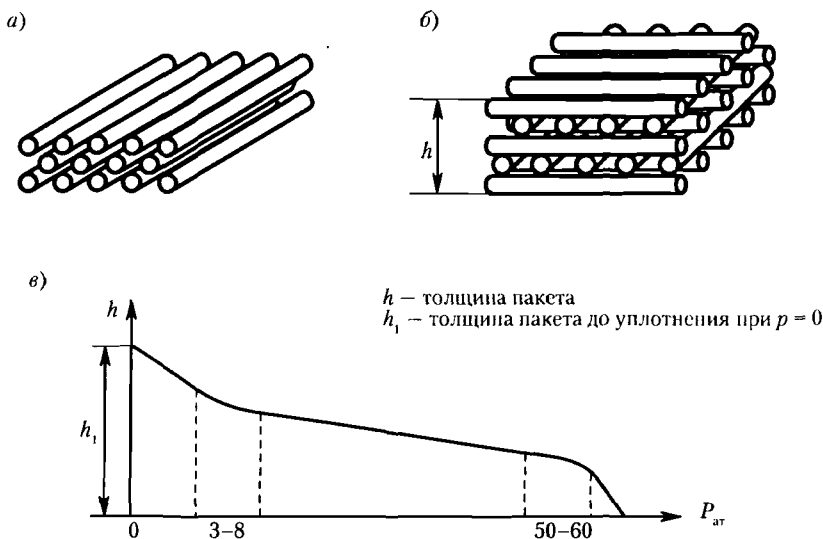


Рис. 9.93. Формование технологического пакета: а — при однонаправленном армировании; б — при ортогональном армировании; в — качественное изменение толщины пакета в зависимости от давления

9.3.8. Температурный режим формования

Не менее важным параметром формования чем давление является режим нагрева. При выборе температуры нагрева определяющим является требование к условиям полимеризации связующего. Кроме того, на скорость нагрева влияет конструкция изделия и формообразующей оснастки.

При производстве изделий из композитов используют связующие холодного и горячего отверждения.

Для компаундов холодного отверждения достаточно комнатной температуры (20 °С). Необходимое время полимеризации приблизительно 24 ч.

Для получения конструкционных композитов чаще всего применяют смолы горячего отверждения. Они обеспечивают материалу более высокую прочность и стабильность характеристик по времени. Для полимеризации таких смол требуется температура от 120 до 200 °С в зависимости от типа смолы. Потребное время выдержки при температуре от двух до шести часов.

Существенное влияние на качество изделия оказывает скорость нагрева.

Медленный нагрев и охлаждение рекомендуется в следующих случаях:

- при большой толщине изделия;
- для формования конструкций интегрального типа с элементами разной толщины и объема;
- при использовании массивной толстостенной оснастки.

Во всех этих случаях растянутый по времени подвод тепла позволяет прогревать материал и оснастку равномерно по объему. При этом сводятся к минимуму температурные деформации и остаточные технологические напряжения.

Кроме того, медленный нагрев способствует полному выделению из препрега летучих (газообразных) фракций растворителя.

На рис. 9.94 приведен характерный график нагрева при формовании.

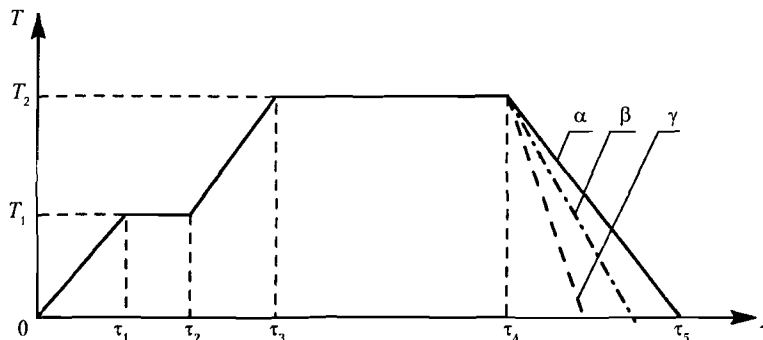


Рис. 9.94. Типовой график нагрева при формовании

Препрег с оснасткой нагревается по ступенчатому графику. На горизонтальных участках происходит постепенный прогрев материала и выравнивание температуры по объему.

Можно выделить следующие методы нагрева: конвективный, токами высокой частоты, лучистой энергией, прямой теплопередачей.

Конвективный нагрев осуществляется путем воздействия тепловых потоков на поверхностные слои препрега за счет переноса тепла с оснастки или из окружающей среды (нагретый газ, жидкость, резина и т. п.). Вглубь стенки изделия тепловая энергия передается за счет теплопроводности формируемого материала. Так как теплопроводность композита мала, то обеспечение равномерного поля температур по сечению изделия является сложной задачей. Повышенная температура на поверхностных слоях деталей приводит к их первоочередному отверждению. Отвержденные поверхностные слои образуют газонепроницаемые корки, препятствующие удалению летучих продуктов из формируемого материала. При значительном количестве летучих внутри материала создается давление газов, вызывающее появление трещин и расслаиваний.

Неравномерность нагрева и неоднородность отверждения вызывает в структуре ПКМ внутренние напряжения, которые снижают качество изделий. Уменьшить вредные последствия неравномерного нагрева можно путем комбинации температурных режимов отверждения.

В производственной практике температурный режим задается в виде двух-, трех- или четырехступенчатой ломаной линии (рис. 9.94). График нагрева обеспечивается с помощью автоматических приборов.

На участке $0 - \tau_1$ температура повышается до величины T_1 , при которой начинается интенсивное выделение летучих продуктов, но отверждение связующего еще не происходит. Для связующих на эпоксидной или фенольной основе $T_1 = 80-100^\circ\text{C}$. В течение времени $\tau_1 - \tau_2$ осуществляется выравнивание температуры по толщине стенки изделия и оснастки и окончательное удаление летучих. За время $\tau_2 - \tau_3$ температура теплопередающей среды повышается до величины, соответствующей

отверждению связующего. Процесс отверждения протекает в диапазоне времени $\tau_3 - \tau_4$. На участке $\tau_4 - \tau_5$ изделие охлаждается: α — вместе с печью; β — на воздухе с оснасткой; γ — на воздухе без оснастки.

Низкая теплопроводность композиционного материала вызывает необходимость медленного изменения скорости нагрева и охлаждения. Так, для изделий из стеклопластика с толщиной стенки до 10 мм скорость изменения температуры в печи не должна превышать 0,025–0,03 град/с [71]. Общий цикл термообработки стеклопластикового изделия 16–20 ч. Для осуществления всех остальных операций технологического процесса требуется не более 30–40% этого времени.

В качестве примера приведем режим отверждения стеклопластика на эпоксидно-кольном связующем: подъем температуры до 80 °С — 1 ч; выдержка при 80 °С — 6 ч; подъем температуры до 140 °С — 2 ч; выдержка при 140 °С — 6 ч; охлаждение до 30–40 °С — 2 ч. С ростом толщины стенок деталей скорость изменения температуры необходимо уменьшить до 0,005–0,008 град/с. Общий цикл термообработки возрастает при этом до 40–50 ч и более.

Недостатками конвективного способа нагрева являются: длительность цикла термообработки, неоднородность свойств материала по сечению в толстостенных деталях из-за послойного отверждения (сначала наружные, затем внутренние слои), вероятность пустот и газовых включений.

Температурное поле в печи характеризуется большой инерционностью. Поэтому регулирование температуры представляет собой сложную техническую задачу. Допуск поддержания температуры в печи составляет ± 5 °С, а скорость изменения температуры целесообразно поддерживать с точностью $\pm 0,003$ –0,008 град/с. Тем не менее конвективный нагрев является на сегодняшний день, по ряду причин, наиболее распространенным методом термообработки при формовании.

Высокочастотный способ нагрева имеет следующую физическую природу. При помещении композита в высокочастотное поле наблюдаются явления вынужденной ориентации сегментов макромолекул полимера по направлению напряженности поля. Это приводит к интенсивному нагреву композиции. Процесс образования тепла в препреге, помещенном между плоскими параллельными электродами, определяется уравнением

$$Q = 0,232 \cdot 10^{-7} f F^2 \epsilon \operatorname{tg} \delta,$$

где Q — количество тепла, выделившегося в единичном объеме за единицу времени, дж/(м³·с); f — частота поля, Гц; F — напряженность поля, В/м; ϵ — действительная часть диэлектрической проницаемости; δ — угол между векторами напряженности поля в вакууме и в диэлектрике.

В соответствии с приведенной формулой очевидно, что процесс высокочастотного отверждения определяется следующими параметрами: частотой и напряженностью электромагнитного поля, диэлектрическими свойствами композиции, зависящими от его физического строения, структурного состояния и температуры.

Особенностью данного метода нагрева является то, что электромагнитное поле полностью проникает сквозь толщу диэлектрика и одновременно вызывает нагрев композиции во всех точках по объему. Источником тепловых потоков Q , вызывающих иницирование реакции отверждения, является само связующее.

Регулируя теплоотдачу с поверхностных слоев композита, можно задать оптимальный режим и характер распределения температурного поля по толщине детали. Граница отверждения материала будет перемещаться от срединных слоев изделия к поверхностным. Благодаря этому создаются условия удаления из материала газообразных продуктов, создаются предпосылки для равномерного распределения свойств по сечениям изделия. Высокочастотное отверждение не требует нагрева больших объемов теплопроводящей среды. Поэтому затраты электрической энергии многократно снижаются. Электромагнитное поле практически не обладает инерционностью, поэтому режим отверждения можно обеспечить простыми средствами и с высокой точностью. Допуск на температуру нагрева может быть выдержан в пределах $\pm 2^\circ\text{C}$. По толщине стенки равномерное поле температур устанавливается через 15–20 мин после приложения поля.

Считается, что высокочастотный метод нагрева эффективен для производства деталей, характеризующихся сложной конфигурацией, переменностью сечения и большой толщиной элементов конструкции.

Высокочастотный нагрев по сравнению с конвективным позволяет сократить время отверждения не менее чем в 5–6 раз [71], сравнительно просто поддается регулированию, улучшается качество изделий за счет уменьшения технологических напряжений и сокращения количества газовых включений. Исследования показали, что физико-механические свойства стеклопластиков (предел прочности, модуль упругости и т. п.), отвержденных с помощью ТВЧ, имеют существенно равномерное распределение параметров по толщине стенки, чем при конвективном нагреве.

Практический опыт позволяет рекомендовать для стеклопластиков на эпоксидном связующем поля с напряженностью 30–40 м², эпоксифенольных — 20–30 м², фенолоформальдегидных — 20–25 м². Рабочая частота находится в пределах 10–20 МГц. Для эпоксидных и эпокситиокольных связующих можно рекомендовать скорости нагрева 0,7–0,85 град/с до температур 130–140 °С. Эпоксифенольные стеклопластики могут подвергаться нагреву до температур 160–180 °С со скоростью 0,4–0,5 град/с.

Нагрев лучистой энергией. К перспективным методам отверждения следует отнести нагрев с помощью лучистой энергии ультрафиолетового или инфракрасного спектров. Интенсивный нагрев возможен только при обработке препрега излучением той длины волны, которая им поглощается. Поэтому испускаемое источником ультрафиолетовое или инфракрасное излучение должно соответствовать спектру поглощения материала.

Удобным источником ультрафиолетового излучения являются ртутно-кварцевые лампы. В качестве источников инфракрасного излучения применяют газоразрядные лампы, лампы накаливания, заполненные инертным газом, кварцевые трубчатые излучатели, силовые стержни. Для обеспечения необходимого спектра излучения используют светофильтры и монохроматоры.

Отверждение с помощью лучистой энергии имеет ряд преимуществ перед конвективным способом. Во-первых, процесс идет значительно быстрее. Во-вторых, излучение непосредственно нагревает не только поверхность, но и более глубокие слои. Распределение тепловой энергии по толщине зависит от оптических свойств полимера, а также от спектрального состава излучения. При этом на поверхности по-

лимера не образуется твердой корки, затрудняющей отвод газообразных продуктов. В-третьих, экономичность в установках отверждения с помощью лучистой энергии существенно выше, чем при конвективном способе. Кроме того, метод отверждения с помощью лучистой энергии характеризуется высокой культурой производства.

Термостабилизация. Кроме процедуры нагрева, необходимого для отверждения связующего, на производстве используется процесс термообработки уже готового изделия в целях повышения его качества. Этот процесс получил название термостабилизация [71].

При производстве деталей из ПКМ довольно часто наблюдается явление нестабильности размеров и геометрической формы изделия (коробление). Причиной являются значительные внутренние напряжения, которые образуются в структуре композита в процессе отверждения. При хранении деталей происходит релаксация внутренних напряжений, которая сопровождается изменением геометрической формы. Если после формования остывшую деталь снова нагреть до температуры стеклования, то процесс релаксации значительно ускоряется. На этом явлении и основана операция термической стабилизации размеров и формы изделия.

Термостабилизация осуществляется следующим образом. Изделие нагревают вместе с оснасткой, фиксирующей его форму, до температуры, превышающей температуру стеклования на 40–50 °С. Скорость нагрева должна быть не выше 0,15–0,25 град/с. Время выдержки при температуре стабилизации зависит от толщины стенок изделия. Оно должно быть достаточным для равномерного прогрева всех сечений детали. Далее деталь охлаждается до комнатной температуры. В большинстве случаев достаточно проводить один цикл термостабилизации. Для особо точных изделий можно рекомендовать повторный нагрев.

Требования к оснастке. С точки зрения оптимизации процедуры нагрева по конструкции оснастки можно дать некоторые рекомендации.

Тонкостенная конструкция предпочтительней, чем монолитная, особенно при больших габаритах.

Для нагрева тонкостенной оснастки требуется меньше энергии и времени. Проще обеспечить заданный режим нагрева в силу меньшей инерционности системы.

Коэффициент линейного расширения оснастки и композита должен быть близок по величине. В противном случае оснастка может оказывать негативное влияние на формуемую деталь, особенно если ее линейные размеры велики, как, например, при изготовлении лопасти вертолета или створки грузового люка транспортного самолета.

Литература

1. Основы технологии переработки пластмасс: учебник для вузов / С. В. Власов, Э. Л. Калиничев, Л. Б. Кандырин и др. — М.: Химия, 1995. — 528 с.
2. Брацыхин Е. А., Мицдлин С. С., Стрельцов К. Н. Переработка пластических масс в изделие. — М.: Л.: Химия, 1966.
3. Ставров В. П., Дедюхин В. Г., Соколов А. Д. Технологические испытания реактопластов. — М.: Химия, 1981. — 248 с.
4. Дедюхин В. Г., Ставров В. П. Прессованные стеклопластики. — М.: Химия, 1976. — 272 с.
5. Переработка пластмасс: справочное пособие/ Под ред. В. А. Брагинского. — Л.: Химия, 1985 (Библиотека рабочего по переработке полимерных материалов). — 236 с.

6. Шалун Г. Б., Сурженко Е. М. Слоистые пластики. — Л.: Химия, 1978. — 232 с.
7. Бортников В. Г. Основы технологии переработки пластических масс: учеб. пособие для вузов. — Л.: Химия, 1983. — 304 с. Гл. 10.
8. Швецов Г. А. и др. Технология переработки пластических масс: учебник для техникумов / Г. А. Швецов, Д. У. Алимова, М. Д. Барышникова. — М.: Химия, 1988. — 512 с. (разделы 2.2; 9.2)
9. Каркозов В. Г., Крыжановский В. К. Выбор и расчет гидравлических прессов: методич. указания. — Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1982. — 20 с.
10. Injektion Molding Handbook/ Edited by Tim A. Osswald, Lih-Sheng (Tom) Tzeng and Paul J. Grammann. — Carl Hauser Verlag, Munich, 2002, p. 748.
11. Bodini G., Pessani F. C. Moulding Machines and Moulds for plastics processing. Negri Bossi Spa, 1987, p. 419.
12. Лаппин В. В. Основы переработки термопластов литьем под давлением. — М.: Химия, 1974. — 271 с.
13. Knappe, Werner: Kunststoff-Verarbeitung und Werkzeugbau: ein Überblick/von W. Knappe, A. Lampe und O. Heuel — München: Wien: Hanser, 1992, 400 p.
14. Stampaggio ad Iniezione per Materiali Termoplastici, Edizioni MIP — Brescia, 1988, p. 220.
15. Техника переработки пластмасс / Под ред. Н. И. Басова и В. Броя. — Совместное издание СССР и ГДР (Изд. Дейтчер фюр Грундиттофриндустри, г. Лейпциг). — М.: Химия, 1985. — 528 с.
16. Основы технологии переработки пластмасс: учебник для вузов / С. В. Власов, Э. Л. Калинин, Л. Б. Кандырин и др. — М.: Химия, 1995. — 528 с.
17. Оборудование для переработки пластмасс: справочное пособие / Под ред. В. К. Завгороднего. — М.: Машиностроение, 1976. — 408 с.
18. Справочник по технологии изделий из пластмасс / Г. В. Сагаласев, В. В. Абрамов, В. Н. Кулезнев, С. В. Власов и др. под ред. Г. В. Сагаласев, В. В. Абрамов, В. Н. Кулезнев, С. В. Власов. — М.: Химия, 2000. — 424 с.
19. Брагинский В. А. Точное литье изделий из пластмасс. — Л.: Химия, 1977. — 112 с.
20. Барвинский И. А. Конструирование газовых каналов при литье с газом крупногабаритных изделий. ИФ «АБ Универсал». — М., 2000.
21. Литье с газом. CAD/CMA/CAE. Технология, материалы, оборудование. ИФ «АБ Универсал». — М., 2000.
22. Загородний В. К., Калинин Э. Л., Махаринский Е. Г. Оборудование предприятий по переработке пластмасс. — Л.: Химия, 1972.
23. Гурвич С. Г., Ильищенко Г. А., Мочман Ш. Е. Расчет и конструирование машин для переработки пластических масс. — М.: Машиностроение, 1970.
24. Берихардт Э. Переработка термопластичных материалов. — М.: Химия, 1965.
25. Брацыхин Е. А., Миндлин С. С., Стрельцов К. Н. Переработка пластических масс в изделие. — М.; Л.: Химия, 1966.
26. Выбор и расчет литьевых машин с червячной пластикацией: методич. указан. В. К. Крыжановский, В. Г. Каркозов. — Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1980. — 20 с.
27. Изделия из пластмасс: справочное руководство по выбору, применению и переработке/ С. Г. Балянский, М. Л. Кацевман, Е. Б. Файнштейн; при участии и под общ. Ред. А. Я. Малкина и М. Л. Кербера. — М.: Радиопласт, 1992. — 201 с.
28. Соколов А. Д., Швец М. М. Литье под давлением реактопластов / Под ред. В. А. Брагинского. — 2-е изд., перераб. — Л.: Химия, 1989. — (Б-ка молодого рабочего). — 96 с.
29. Басов Н. И., Казанков Ю. В. Литьевое формование полимеров. — М.: Химия, 1984. — 248 с.
30. А. Г. Байер. Данные по переработке термопластов для операторов литьевых машин. Отделение пластмасс, Leverkusen, 1989
31. Выбор и расчет одночервячных прессов: методич. указан. В. К. Крыжановский, В. Г. Каркозов. — Л.: изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1980. — 26 с.
32. Торнер Р. В., Акутин М. С. Оборудование заводов по переработке пластмасс. — М.: Химия, 1986. — 400 с.
33. Рябинин Д. Д., Лукач Ю. Е. Смесительные машины для переработки пластических масс и резиновых смесей. — М.: Машиностроение, 1972.
34. Завгородний В. К., Калинин Э. Л. Литьевые машины для термопластов и реактопластов. — М.: Машиностроение, 1972.

10. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ ИМИ

Виноградов В. М

Напряжения являются мерой интенсивности внутренних сил. Они всегда действуют внутри тела и поэтому не нуждаются в дополнительном прилагательном «внутренние».

Под технологическими напряжениями понимают напряжения, которые возникают в полуфабрикате полимерного материала в процессе изготовления деталей, и остаются в них после изготовления.

Технологические напряжения подразделяют на временные и остаточные.

Временные напряжения появляются в деталях на стадии формования в результате действия на полуфабрикат полимерного материала внешних сил, тепло-, массо- и ионного обмена его с окружающей средой, не одновременно протекающих в материале физических и химических процессов (кристаллизация, отверждение), сопровождающихся изменением объема. Они пропадают после завершения указанных выше процессов и преобразуются в остаточные напряжения.

Остаточные напряжения остаются в деталях после прекращения воздействия внешних факторов, завершения в материале физических и химических процессов и сопровождают детали в течение всего срока их жизни, улучшая или ухудшая эксплуатационные характеристики.

Технологические напряжения в зависимости от причин, вызвавших их появление, подразделяют на механические, термические, диффузионные, ионообменные, кристаллизационные и химические усадочные.

Временные напряжения уравновешены либо в объеме детали, либо в системе деталь–формообразующая оснастка.

Остаточные напряжения уравновешены в объеме материала детали. В зависимости от размеров объема детали, в котором уравновешены остаточные напряжения, их разделяют на три группы:

- макроскопические напряжения (напряжения 1-го рода);
- микроскопические напряжения (напряжения 2-го рода);
- субмикроскопические напряжения (напряжения 3-го рода).

Макроскопические остаточные напряжения уравновешены в объеме, размеры которого соизмеримы с размерами деталей (рис. 10.1).

Размеры объемов, в которых уравновешены микроскопические напряжения, сопоставимы с размерами компонентов, составляющих этот объем (рис. 10.2).

Субмикронапряжения уравновешены в микрообъемах, соизмеримых с размерами межатомных и межмолекулярных расстояний.

Напряжения 1-го и 2-го родов имеют энергетический характер, 3-го рода могут иметь как энтропийный, так и энергетический характер.

При проведении технологического процесса преобразование временных напряжений в остаточные происходит только в том случае, если имеют место следующие условия:

- временные напряжения, вызванные различными причинами, должны быть неравномерно распределенными в объеме материала;
- в наиболее напряженных местах временные напряжения должны превысить предел текучести (вынужденной эластичности, рекристаллизации) материала;
- фазы гетерофазных материалов должны иметь различные термоупругие свойства;
- в материале детали должны быть заморожены неравновесные конформации макромолекул.

Для деталей, изготовленных из ПКМ, наиболее характерны и опасны остаточные напряжения, вызванные микро- и макроанизотропией термоупругих свойств материала. Волокнистый наполнитель и матрица ПКМ имеют резко отличающиеся друг от друга коэффициенты термического расширения. Поэтому в процессе отвержде-

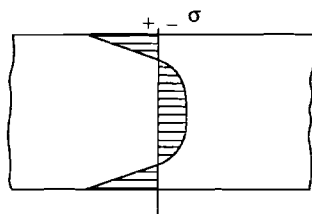


Рис. 10.1. Характер распределения в детали макроскопических остаточных напряжений (+ — напряжения растяжения; — — напряжения сжатия)

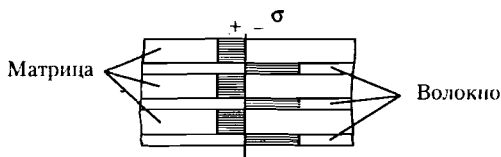


Рис. 10.2. Характер распределения осевых микроскопических остаточных напряжений в системе волокно—матрица

ния терморективного связующего и последующего охлаждения в матрице ПКМ возникает сложное напряженное состояние. Каждый микрообъем матрицы, окружающий волокно, растянут в окружном и осевом направлениях и сжат в радиальном направлении. На границе раздела с волокном в матрице действуют касательные напряжения, а само волокно оказывается сжатым. Напряженное состояние матрицы реальных АП в еще большей степени усложняется, поскольку происходит суммирование полей напряжений, возникающих вокруг соседних волокон.

На модельных образцах представляющих собой блок матрицы, внутри которого находятся четыре стержня, имитирующих волокнистый наполнитель, расположенные в углах тетрагональной или гексагональной решетки (рис. 10.3), объемное содержание которых изменяли в диапазоне 0,45–0,85, показано, что в рассматриваемом диапазоне наполнения направление и знак осевых напряжений остается неизменным, а знак радиальных остаточных напряжений при подходе к точке пересечения диагоналей квадрата или высот треугольника изменяется на обратный (рис. 10.4). Поэтому в некоторой срединной области матрицы при тетрагональной или гексагональной упаковке волокон действуют напряжения всестороннего растяжения, а по контурам волокон — максимальные радиальные сжимающие и окружные растягивающие напряжения. В зависимости от степени наполнения взаимное влияние волокон вызывает увеличение напряжений в 2,5–3 раза. При одном и том же отношении a/D (рис. 10.3) напряжения в сечении АС в материалах с гексагональной упаковкой волокон оказываются на 5–20% выше, чем с тетрагональной упаковкой из-за более близкого их расположения.

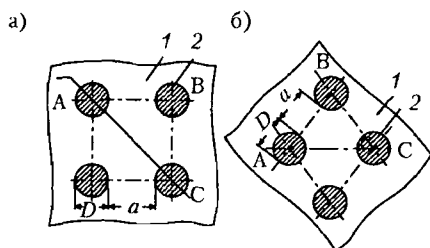


Рис. 10.3. Модели однонаправленных АП: а — квадратная упаковка наполнителя; б — треугольная упаковка наполнителя (1 — блок связующего; 2 — волокна; D — диаметр волокна; a — расстояние между волокнами)

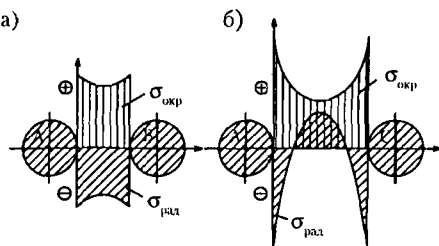


Рис. 10.4. Остаточные радиальные $\sigma_{рад}$ и окружные $\sigma_{окр}$ напряжения в однонаправленном АП: а — в направлении АВ для тетрагональной упаковки волокон (см. рис 10.3); б — в направлении АС для той же упаковки

Под действием такого рода термических микронапряжений в матрице появляются микротрещины и происходит отслаивание ее от волокон. В результате резко повышается водопоглощение ПКМ, ухудшаются диэлектрические свойства и длительная прочность материала. При определенных степенях наполнения возможна потеря устойчивости волокон, приводящая к резкому снижению упругих и прочностных свойств ПКМ.

Наиболее действенными способами уменьшения микроостаточных напряжений являются:

- нанесение на поверхность волокон тонкой пленки эластичного аппрета, облегчающего релаксацию микронапряжений;
- в процессе охлаждения отформованной детали, начиная с температуры стеклования матрицы, рекомендуется снижать температуру термостата ступенчато, с выдержкой на каждой ступени. Тем самым обеспечивается постепенная релаксация термических микронапряжений, возникающих на каждой ступени охлаждения;
- перед проведением технологического цикла волокна в однонаправленном АП подвергают растяжению. Растягивающую нагрузку снимают после охлаждения детали. В процессе разгрузки волокна сжимают матрицу в осевом направлении, сами оставаясь растянутыми. При этом в матрице несколько увеличиваются растягивающие окружные напряжения, но одновременно растягивающие осевые микронапряжения преобразуются в сжимающие. В результате в направлении ориентации волокон значительно повышаются упругие и прочностные свойства АП;
- импульсный локальный нагрев электропроводящего волокнистого наполнителя путем пропускания электрического тока после охлаждения детали. Во время импульсного воздействия тока вокруг каждого волокна нагреваются тонкие слои наиболее напряженной части матрицы, в которых с высокой скоростью протекают релаксационные процессы.

Для материала деталей, изготовленных из армированных пластиков, характерно несколько видов макроанизотропии термоупругих свойств, которая создается либо целенаправленно, путем ориентации длинномерных волокнистых структур в заданном конструктором направлении в целях получения материала с необходимыми эксплуатационными характеристиками, либо возникает в процессе формования деталей вследствие ориентации коротких волокон или анизометричных частиц дисперсного наполнителя при течении полуфабриката ПКМ в формообразующей оснастке.

При формировании пакета-заготовки из препрега на основе шпона, термоупругие свойства которого в направлении ориентации волокон резко отличается от аналогичных свойств в перпендикулярном направлении, для получения материала с заданными характеристиками каждый последующий слой препрега поворачивают относительно предыдущего на некоторый угол. В отформованных из таких заготовок пластинках появляются межслойные макроскопические термические остаточные напряжения (рис. 10.5), которые при несоблюдении определенных правил приводят либо к короблению детали, либо к образованию в матрице макроскопических трещин.

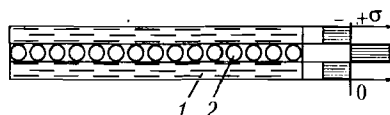


Рис. 10.5. Схема распределения межслойных напряжений в трехслойном АП: 1 — продольные слои; 2 — поперечные слои шпона

Отмеченные выше дефекты могут быть предотвращены, если в процессе сборки пакета из шпона придерживаться следующих правил:

- собираемые пакеты должны быть уравновешенными (симметричными);
- не рекомендуется в процессе сборки пакета резко изменять направление ориентации волокон в соприкасающихся слоях заготовки.

Пакеты считаются уравновешенными, если каждому его слою, лежащему выше срединной поверхности, соответствует слой с таким же направлением ориентации волокон, расположенный ниже этой поверхности, и отстоящий от этой поверхности на такое же расстояние.

Детали, отформованные из неуравновешенных пакетов, в процессе охлаждения искривляются. Причем при снижении температуры кривизна детали возрастает по закону равнобочной гиперболы.

В деталях, отформованных из уравновешенных пакетов, в которых угол разориентации волокон в соседних слоях велик, возникают большие межслойные напряжения, приводящие к образованию в матрице межслойных трещин и трещин, растущих вдоль волокон.

Аналогичные проблемы возникают и в ПКМ, армированных тканями сатинового переплетения. Сатиновые ткани имеют неуравновешенную, несимметричную структуру (рис. 10.6), а технологи в этих тканях различают лицевую и изнаночную стороны. Для предотвращения искривления плоских деталей при сборке пакетов слои ткани сатинового переплетения укладывают таким образом, чтобы при одинаковых направлениях ориентации волокон нитей основы и утка в слоях пакета они соприкасались идентичными сторонами.

Значительные термические напряжения и деформации характерны для деталей, ПКМ которых цилиндрической анизотропией термоупругих свойств (ЦАТУС). Такие свойства имеет материал криволинейных участков деталей, изготовленных из ПКМ, армированных жгутами, лентами, шпоном и тканями. Термоупругие свойства ПКМ в окружном направлении криволинейных участков таких деталей значительно отличается от термоупругих свойств этих же участков в радиальном направлении.

Если деталь многосвязная, например, имеет конфигурацию цилиндрической трубы (рис. 10.7), то охлаждение ее сопровождается появлением окружных и радиаль-



Рис. 10.6. Поперечное сечение ткани сатинового переплетения: а — лицевой слой; б — изнаночный слой; 1 — нити утка; 2 — нити основы

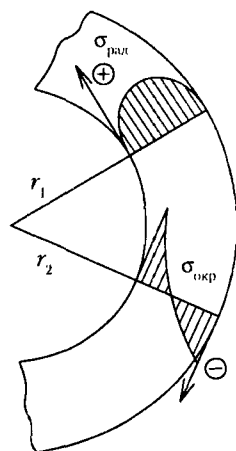


Рис. 10.7. Характер распределения радиальных $\sigma_{\text{рад}}$ и окружных $\sigma_{\text{окр}}$ напряжений в толстостенном кольце с цилиндрической анизотропией термоупругих свойств

ных напряжений, уравновешенных в стенке детали. Окружные напряжения имеют на наружной поверхности трубы знак сжатия, на внутренней — растяжения. Радиальные напряжения на обеих поверхностях трубы равны нулю и достигают максимальной растягивающей величины в центре стенки.

Несмотря на то что максимальные окружные напряжения в два-три раза превышают радиальные, наиболее опасными являются последние, так как они действуют в направлении, перпендикулярном направлению ориентации армирующих волокон, в котором АП имеет минимальные прочностные характеристики.

Под действием радиальной компоненты термических напряжений в толстостенных деталях при охлаждении образуются кольцевые трещины, число и протяженность которых возрастает с увеличением толщины детали (рис. 10.8), температуры отверждения и разности коэффициентов термического расширения материала в радиальном и окружном направлениях.

Абсолютные значения остаточных окружных напряжений невелики и составляют 10–15% от разрушающего напряжения материала в направлении ориентации

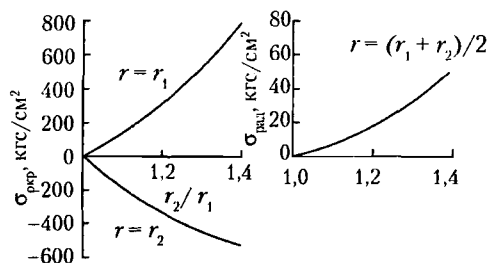


Рис. 10.8. Зависимость экстремальных окружных напряжений (а) и максимальных радиальных (б) в кольцах с цилиндрической анизотропией свойств от соотношения наружного и внутреннего радиусов

волокон. Значительно более опасны растягивающие радиальные напряжения. Их величина в толстостенных трубах соизмерима с разрушающим напряжением АП при растяжении перпендикулярно плоскости расположения упрочняющих волокон. Эти напряжения мало отражаются на несущей способности труб, работающих под внутренним давлением, но могут вызвать снижение критической нагрузки при гидростатическом обжатии детали и прочности при действии внешних сил, вызывающих появление в средних слоях детали межслойных касательных напряжений.

Характер распределения остаточных напряжений в трубах становится еще более сложным, если в процессе формования производится растяжение волокон, как, например, при изготовлении деталей, имеющих форму тел вращения, намоткой на оправку непрерывного пучка волокон, предварительно пропитанных связующим. Вследствие натяжения слои препрега оказывают давление на нижележащие слои, уплотняя и обеспечивая склеивание их между собой. Если вести намотку с линейно возрастающим натяжением, нагревая связующее до вязкотекучего состояния и наматывая препрег на подогреваемую оправку, то в стенке детали будут сформированы механические остаточные напряжения, характер распределения которых противоположен распределению термических напряжений, поэтому первые, суммируясь с термическими, компенсируют их.

В толстостенных деталях при значительных усилиях натяжения вследствие отжима связующего может полностью измениться задаваемое при намотке напряженное состояние. В таких случаях прибегают к послойной намотке, в процессе которой последующие несколько слоев препрега наматывают после предварительного отверждения предыдущих. Таким образом предотвращается перетекание связующего из слоя в слой в радиальном и осевом направлениях детали и обеспечивается создание заданного характера распределения механических напряжений.

Значительное влияние на величину остаточных напряжений оказывает материал, из которого изготовлена оправка. Детали, полученные на оправках с высоким коэффициентом термического расширения, например, из алюминиевого сплава, имеют более высокие значения напряжений по сравнению с деталями, отвержденными на стальных оправках. Наименьшими напряжениями отличаются детали, наматываемые на оправки, коэффициент термического расширения которых равен коэффициенту материала детали в окружном направлении.

Остаточные напряжения в кольцеобразных деталях осесимметричны и поэтому после снятия с оправки детали сохраняют заданную форму. Если контур тонкостенной детали с ЦАТУС незамкнут, то при охлаждении на оснастке в стенке ее появляются преимущественно окружные напряжения, которые уравновешены в системе деталь–оснастка. После снятия детали с оснастки равновесие напряжений нарушается, они пропадают, одновременно уменьшается радиус криволинейной части детали, а концы незамкнутого контура сходятся. В результате изменяется форма и размеры детали (рис. 10.9).

Для получения деталей заданной конфигурации ее изготавливают на оснастке, размеры которой увеличивают на величину формоизменяющих деталь деформаций, возникающих под действием технологических напряжений.

Своеобразная анизотропия термоупругих свойств характерна для толстостенных плоских деталей, получаемых прессованием. В слоях пакета-заготовки, соприкасаю-

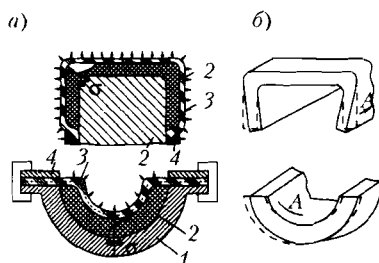


Рис. 10.9. Характер распределения напряжений в оболочках незамкнутой формы из слоистых пластиков перед извлечением их из оснастки (а) и деформирование детали после извлечения из оснастки (б); 1 — пуансон (матрица); 2 — деталь; 3 — эластичная диафрагма; 4 — прижимное кольцо. Пунктиром показан контур детали до снятия с оправки

щихся с обогреваемыми плитами пресс-формы, связующее быстрее теряет текучесть по сравнению с центральными слоями, связующее в которых более длительное время находится в вязкотекучем состоянии. В результате этого за счет более длительного вытекания связующего различие в содержании матричной фазы в поверхностных и центральных слоях материала пластины может достичь 4–6% и увеличивается с ростом толщины детали.

Вследствие этого показатели термоупругих свойств по толщине детали оказываются неодинаковыми: модуль упругости центральных слоев, содержащих большее количество наполнителя, будет выше, чем наружных слоев, а коэффициент термического расширения — ниже. При охлаждении в пластине возникают остаточные напряжения, характер распределения которых представлен на рис. 10.10.

Для снижения остаточных напряжений толстостенные плиты получают либо методом послойного прессования, либо в пакеты-заготовки вводят дополнительные нагревательные элементы, которые остаются в теле плиты, снижающие температурные градиенты по толщине детали и тем самым выравнивающие времена вытекания связующего из различных слоев пакета-заготовки.

В деталях из волокнистых и слоистых пластиков возникает еще один вид остаточных напряжений, вызванных упругим деформированием волокнистых структур. Деформации волокнистых структур в процессе уплотнения в пресс-форме складываются из необратимой и упругой составляющих. Необратимая составляющая вызвана

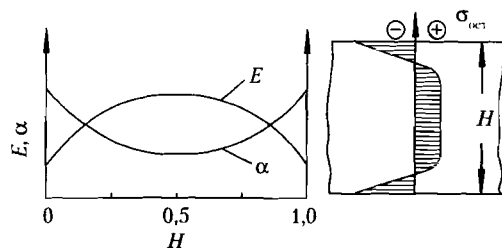


Рис. 10.10. Характер распределения термоупругих свойств по толщине детали (а) и эпюра остаточных напряжений в ней после охлаждения

перемещением волокон в более устойчивое положение и разрушением волокна. При небольших давлениях происходит изгибание пучков и нитей, в волокнах преобладают напряжения изгиба. При более высоких давлениях увеличиваются число и площадь зон контакта между элементарными волокнами, в наполнителе преобладают контактные напряжения. Зафиксированные под давлением отвержденным связующим деформации изгиба и сжатия волокон и соответствующие им напряжения после снятия давления уравниваются напряжениями, возникающими в матрице. Такого рода напряжения проявляются в процессе хранения деталей и особенно при термообработке: в результате релаксации напряжений заметно возрастает толщина деталей в направлении давления прессования.

В процессе формования деталей из полуфабрикатов, наполненных дисперсными частицами, под действием давления происходит упругое деформирование частиц. После отверждения связующего и снятия давления частицы восстанавливают первоначальную форму, нагружая матричную фазу. При определенном давлении формования напряжения в матричной фазе превышает значение разрушающей величины — в матрице появляются трещины, снижающие плотность ПКМ и увеличивающие его пористость и водопоглощение. Поэтому допустимое давление формования деталей из наполненных упругими дисперсными частицами ПКМ не должно превышать 25–30 МПа.

Макроанизотропию термоупругих свойств имеют детали из наполненных короткими волокнами ПКМ, изготовленные литьем под давлением или литьевым прессованием. Наполненные короткими волокнами премиксы имеют некоторую начальную прочность при сдвиге, поэтому перемещение их по литниковым каналам и оформляющей полости осуществляется в режиме пробкового течения. Относительное перемещение слоев полуфабриката проявляется только в тех областях, где напряжение сдвига превышает его прочность. Поэтому ориентация волокон происходит только в сравнительно тонких поверхностных слоях. При линейном течении в средней части объема материала относительное перемещение слоев отсутствует. После заполнения формы и отверждении связующего ориентация волокон в поверхностных слоях детали оказывается зафиксированной. В средних слоях материала волокна расположены хаотично. В соответствии с этим коэффициент термического расширения наружных слоев в направлении ориентации волокон будет меньше коэффициента термического расширения среднего слоя, в перпендикулярном направлении существует обратное соотношение. При охлаждении в такой детали возникает сложное напряженное состояние: наружные слои материала в направлении течения будут сжатыми, в перпендикулярном направлении — растянутыми. Во внутренних слоях материала напряжения имеют обратную картину распределения (рис. 10.11). Наиболее опасны поверхностные напряжения растяжения, которые могут привести к образованию трещин, ориентированных в направлении течения полуфабриката. Такого рода напряжения отсутствуют в деталях аналогичной конфигурации, получаемых обычным прессованием.

Макроанизотропию термоупругих свойств, приводящих к появлению остаточных напряжений, приобретает и материал деталей, изготовленных из полуфабрикатов, наполненных дисперсными анизометричными частицами. Анизометричные частицы порошков талька, слюды и каолина имеют форму пластинок, толщина которых

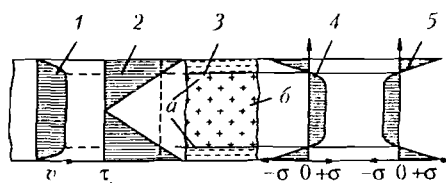


Рис. 10.11. Схема образования ориентационных остаточных напряжений при течении наполненных полимеров: 1 и 2 — эпюры распределения скоростей и напряжений сдвига при пробковом течении материала соответственно; 3 — ориентация наполнителя в потоке; а и б — ориентированные и неориентированные слои материала; 4 и 5 — эпюра распределения остаточных напряжений в охлажденном изделии по толщине в направлении течения и в перпендикулярном течению направлении соответственно

значительно меньше других размеров, поэтому они также ориентируются в поверхностных слоях деталей в направлении течения полуфабриката.

В процессе прессования наружные слои полуфабриката, соприкасающиеся со стенками пресс-формы, нагреваются и отверждаются быстрее, чем внутренние. При отверждении они оказываются необратимо растянутыми, так как уменьшению их размеров препятствуют внутренние слои, увеличивающиеся в объеме в результате нагревания и образования летучих продуктов. По мере нагревания начинают отверждаться и внутренние слои, однако теперь уменьшению их объема препятствуют ставшие уже жесткими наружные слои. Напряженное состояние детали в процессе формования и последующего охлаждения представлено на рис. 10.12. При больших температурных градиентах в поверхностных слоях детали могут образоваться трещины, поэтому полуфабрикаты ПКМ перед формованием подвергают предварительному подогреву. Остаточные напряжения в отпрессованных деталях имеют благоприятный для условий эксплуатации характер распределения. Их величина возрастает с увеличением скорости охлаждения.

На величину и характер распределения остаточных напряжений в прессованных деталях существенное влияние оказывает оформляющая полость оснастки, находящаяся в тесном контакте с ПКМ и значительно отличающаяся от него термоупругими характеристиками. При охлаждении между поверхностью детали и оформляющей полостью действуют силы трения, препятствующие свободному из-

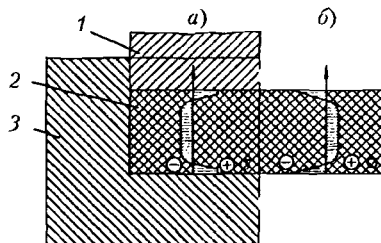


Рис. 10.12. Характер распределения напряжений по толщине детали в процессе отверждения в пресс-форме (а) и после отверждения и охлаждения (б) (положительному направлению соответствуют напряжения растяжения); 1 — пуансон; 2 — деталь; 3 — матрица

менению линейных размеров ПКМ. Напряжения растяжения на контактирующих с оснасткой поверхностями детали возрастают при уменьшении температуры, но не могут превысить удельной силы трения $\sigma_{\text{тр}}$, равной произведению давления формования P на коэффициент трения f . Напряжения во внутренних слоях детали меньше, поскольку в этом объеме материала релаксация напряжений может протекать более свободно. При извлечении охлажденной детали из пресс-формы временные напряжения, перераспределяясь, преобразуются в остаточные (рис 10.13). Остаточные напряжения с таким характером распределения легко снимаются последующей термообработкой.

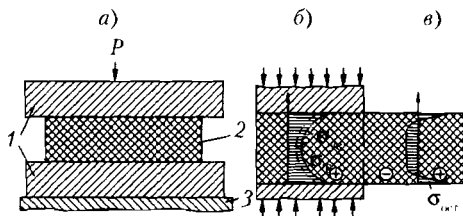


Рис. 10.13. Влияние оснастки на характер распределения остаточных напряжений в пластине, отверждаемой и охлаждаемой между плитами под давлением: а — схема формования пластины (1 — плиты; 2 — пластина; 3 — стол прессы); б — характер распределения усадочных σ_{yc} и температурных σ_T напряжений; в — остаточные напряжения детали, извлеченной после охлаждения в форме под давлением

Таким образом, в деталях, изготовляемых из всех видов полуфабрикатов ПКМ известными методами формования, возникают преимущественно остаточные напряжения первого и второго рода. Причинами образования остаточных напряжений является микро- и макроанизотропия термоупругих свойств ПКМ, градиенты температур, возникающие в процессе формования детали и различие в коэффициентах термического расширения ПКМ и материала формообразующей оснастки.

Микронапряжения уменьшают поверхностной обработкой частиц наполнителя, ступенчатым охлаждением отформованной детали или механическим воздействием на волокнистый наполнитель перед формованием детали.

Межслойные остаточные напряжения, вызванные макроанизотропией термоупругих свойств АП, снижают специальными технологическими приемами, предусматривающими определенные правила сборки пакетов-заготовок.

Остаточные напряжения, вызванные макроанизотропией термоупругих свойств ПКМ, появившиеся в результате особенностей технологического процесса, — местная ориентация частиц наполнителя анизометричной формы — могут быть ликвидированы заменой методов формования, сопровождающихся течением полуфабриката (литье под давлением, литьевое прессование) на другие методы, течение полуфабриката, при использовании которых минимально, например на обычное прессование.

Остаточные напряжения, являющиеся следствием появления в полуфабрикате в процессе формования температурных градиентов и взаимодействия с поверхностью технологической оснастки, отличающейся от ПКМ коэффициентом термического расширения, могут быть снижены последующей свободной термообработкой при температуре стеклования отвержденного материала.

Литература

1. Виноградов В. М. Остаточные напряжения в изделиях из композиционных материалов // Пластики конструкционного назначения (Реактопласты) / Под. ред. Е. Б. Тростянской. — М.: Химия, 1974. — С. 46–74.
2. Виноградов В. М. Остаточные напряжения в изделиях из термoplastов // Термoplastы конструкционного назначения / Под. ред. Е. Б. Тростянской. — М.: Химия, 1975. — С. 83–110.
3. Виноградов В. М. Остаточные напряжения в деталях из пластических масс // Пластические массы. — 1975. — № 4. — С. 20–31.
4. Виноградов В. М. Остаточные напряжения в изделиях из наполненных пластических масс // Пластические массы. — 1976. — № 11. — С. 51–54.
5. Биргер И. А. Остаточные напряжения. — М.: Машиз, 1963. — 232 с.

11. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Куперман А. М.

В предыдущих главах рассматривались свойства компонентов, разновидности ПКМ, методы их получения и физико-механические свойства композитов. Остановимся кратко на областях их применения, которые весьма разнообразны.

Как указывалось, введение *дисперсных* и *коротковолокнистых* наполнителей в олигомер или расплав связующего приводит к повышению его вязкости. Тиксотропные добавки используются при приготовлении, например, шпаклевок и паст. Краски также являются композицией связующего с дисперсными окрашенными частицами. Добавление в полимер металлических порошков может придать материалу электро- и теплопроводящие свойства. К числу дисперсно-наполненных материалов можно отнести резины, полимербетоны, асфальты и другие композиции.

Для нас в данном случае значительный интерес представляют препреги на основе термореактивных и термопластичных связующих, содержащие порошкообразные и коротковолокнистые наполнители в количестве 30–40 %масс. Препреги из полиэфирной смолы получают высокопроизводительными методами *SMC (Sheet Moulding Compound)* и *BMC (Bulk Moulding Compound)* соответственно в виде рулонов или дозированного стекловолокнита. Аналогичный рулонный материал на основе термопластов (ПВХ, ПА, ПП, ПК, ПФС и др.) изготавливается методом *GMT (Glass Mat Thermoplastic composites)*.

Препреги и премиксы производятся в массовом количестве (только в Европе более 300 тыс. т/год) и перерабатываются формованием, прессованием, штамповкой или литьем под давлением. Из них изготавливают разнообразные и разнокалиберные детали для электротехники, транспорта, строительства. В качестве примеров можно привести: шкафы для измерительной аппаратуры, корпуса ламп, двери, элементы салона, кузова легковых и грузовых автомобилей, поддоны, решетки, тару, строительные панели, контейнеры и многое другое. Основное преимущество получения элементов конструкций из препрегов заключается в возможности создания сложных форм, объединяющих несколько деталей, изготавливаемых обычными

методами, например, из металла. Введение наполнителя увеличивает жесткость (модуль упругости) полимера, снижает КЛТР, увеличивает долю линейных деформаций. Все это повышает формоустойчивость изделия, в частности, при температурных и механических воздействиях. Наконец, следует отметить экономический аспект: наполнитель обычно существенно дешевле полимера. Его использование приводит к снижению сырьевых затрат. В то же время следует учитывать больший износ оборудования при переработке наполненной композиции.

Далее перейдем к *армированным пластикам*, которые благодаря ориентации непрерывных волокон обладают высокими упруго-прочностными характеристиками, и рассмотрим основные области их применения.

Ракетно-космические системы

Стремление человека в космос и военно-стратегические задачи, связанные с совершенствованием авиационно-ракетной техники в 1950–1960 гг., выдвинули специфические требования к используемым для этого материалам. Основным требованием является повышение их удельных упруго-прочностных характеристик, что напрямую связано со снижением массы летательного аппарата, увеличением полезного груза, скорости и экономичности системы. Насколько это актуально, можно понять, например, из того, что полезная масса, выведенная на околоземную орбиту, составляет лишь несколько процентов от веса ракеты-носителя, соответственно ее стоимость достигает нескольких десятков тысяч долларов за килограмм. В наибольшей степени этому требованию отвечают армированные полимерные композиционные материалы — стекло-, угле- и органопластики, создание и совершенствование которых стимулировалось развитием передовых отраслей техники.

Каждый вид ПКМ обладает определенными особенностями, которые необходимо учитывать при их использовании. С инженерной точки зрения стеклопластики представляют интерес из-за низкой себестоимости (0,5–1,5 доллара за килограмм), высокой удельной прочности при растяжении, сжатии и изгибе (~ 100 км), из-за отличной химической, тепло- и ударостойкости, хороших диэлектрических характеристик. Недостатком ПКМ на основе стеклянных волокон является относительно низкий удельный модуль упругости, что зачастую ограничивает возможности их применения во многих конструкциях ракетно-космической техники.

В противоположность стеклопластике ПКМ на основе углеродных волокон обладают рекордной удельной жесткостью (10–20 тыс. км), которая в 5–10 раз превышает этот показатель для металлов. В 1980-х гг. в США и Японии были разработаны суперпрочные углеродные волокна, в которых разрушающие напряжения достигают 5–7 ГПа, при этом ползучесть практически отсутствует. Следует отметить также, что из-за малого диаметра углеродных волокон и определенной анизотропии свойств препреги на основе этих волокон легко формуются в изделия. Углепластики имеют уникально низкий коэффициент линейного теплового расширения, сопоставимый с КЛТР кварца ($\alpha = 10^{-7}, \text{К}^{-1}$). Кроме того, они тепло- и электропроводны, что способствует более равномерному распределению остаточных напряжений в материале и может быть использовано во многих специальных случаях. Стоимость волокон от 50 до 1500 долларов за килограмм.

Для развития ракетно-космической отрасли весьма важным явилось создание органических арамидных волокон, обладающих низкой плотностью (1450 кг/м^3). При этом их модуль упругости $130\text{--}180 \text{ ГПа}$ в 2 раза больше, чем у стеклянных волокон. В последние годы удалось создать арамидные волокна с прочностью $5\text{--}6 \text{ ГПа}$, аналогичной прочности суперпрочных углеродных волокон. Таким образом, органопластики имеют рекордные характеристики удельной прочности до 400 км . Арамидные волокна обладают хорошими релаксационными, диэлектрическими свойствами и низким КЛТР. В то же время пластики на их основе имеют низкие характеристики в трансверсальном направлении, недостаточную прочность при сжатии и изгибе. Кроме того, они чувствительны к воздействию влаги.

Все три вида армирующих волокон активно используются при создании ракетно-космических конструкций. Применяемые связующие — обычно модифицированные эпоксидные, фенолоформальдегидные или полиимидные смолы — определяют технологические условия переработки и эксплуатационные свойства композитов.

При конструировании изделий из ПКМ необходимо учитывать особенности, связанные, прежде всего, с их высокой анизотропией и практическим отсутствием пластических деформаций. Наилучшим образом удастся реализовать упруго-прочностные свойства армирующих волокон в конструкциях, испытывающих простые виды напряженного состояния — растяжение или сжатие. Обычно на практике приходится использовать более сложные схемы распределения деформации напряжений. При конструкторской проработке космических кораблей часто рассматривают пакет слоев, ориентированных последовательно под углами $0, \pm 45$ и 90° по отношению к поперечной плоскости оправки. При этом слои ± 45 должны быть в таких количествах, чтобы противостоять сдвиговым и трансверсальным напряжениям.

Основными элементами твердотопливных ракетных систем, изготавливаемыми методом «мокрой» намотки волокон, являются корпуса ракетных двигателей, транспортно-пусковые контейнеры, сопловые блоки, межступенчатые отсеки и другие элементы конструкции стратегических ракетных комплексов наземного (автомобильного, шахтного, железнодорожного) и морского базирования, таких как «Пионер», «Тополь», «Тополь-М», «Булава-М» и др. Размеры изготавливаемых корпусов и контейнеров весьма велики — диаметр изделий достигает 3 м , длина — 10 м и более.

Композиты активно используются также при создании оперативно-тактических, тактических ракет и малогабаритной ракетной техники. Примером могут служить контейнеры для зенитных, противотанковых ракетных комплексов, гранатометов и реактивных систем залпового огня.

Сочетание уникальных свойств ПКМ с умением в проектировании позволило создать изделия высокого весового совершенства (отношение веса оболочки к ее объему). Весьма эффективными оказались разработанные недавно сетчатые (ферменные) конструкции цилиндрической или конической формы, используемые в качестве отсеков космических носителей. Их вес оказался в 2 раза меньше веса аналогичной монолитной конструкции.

В составе ракетных систем имеется много других элементов, выполненных из композитов. Это теплозащита реактивных сопел, изготовленных из углерод-углеродных

материалов, защитные кожухи, коммуникационные трубы, перегородки, грузовые контейнеры. Хорошим примером являются головные обтекатели, предохраняющие спутник или кабину с астронавтами. Для ракеты «Протон-М», выведшей на орбиту российский «Буран», обтекатель состоит из 6 специальных сотовых углепластиковых панелей диаметром 4,35 м и длиной 4,3 м, изготовленных ручной выкладкой с последующим прессованием в автоклаве. Вес углепластиковой панели – 250 кг, на 35% ниже, чем аналогичной панели из стеклопластика.

В конструкциях спутников, пилотируемых и непилотируемых космических кораблей, международных космических станций «Мир» и МКС также имеется много элементов, выполненных из ПКМ. Это защитные кожухи антенн, трубчатые фермы, панели, бруссы, несущие конструкции теплозащиты, каркасы солнечных батарей, створки люков, перегородки и другие несущие и вспомогательные элементы. В космических челноках «Спейс Шатл» и «Буран» более 15% веса составляли ПКМ, главным образом углепластики, считающиеся «космическим» материалом.

С помощью углепластиков решаются также специальные задачи, например, создание элементов конструкций, сохраняющих свои размеры в широком диапазоне температур. В качестве примера можно привести поворотное устройство космического корабля «Кондор», в котором тепловая деформация трубы длиной 2,5 м не превышает 200 мкм в диапазоне космических температур от +200 до –200 °С. Аналогичное устройство – основание для установки астротелескопа на космическом аппарате «Спектр Радиоастрон».

Такие конструкции нужны не только в космосе, но и на земле. Ученые Европейского ядерного центра (CERN) в Швейцарии используют размеростабильную опорную конструкцию, на которой установят 10 тысяч датчиков с точностью позиционирования 50 мкм. Специальный детектор *Atlas* поместят внутри 27-километрового кольцевого ускорителя. Предполагается провести эксперимент по регистрации новой элементарной частицы – бозона, существование которой предсказано теоретически.

Авиационные системы

Использование ПКМ в конструкциях военных и гражданских самолетов привлекательно по тем же причинам, что и для ракетно-космической техники, а именно стремлением снизить вес воздушного корабля. Существенным отличием является то, что срок службы самолета несоизмеримо больше, чем ракеты. Основные нагрузки на конструкцию ракеты возникают лишь в момент старта в течение не более 5–15 мин и на такое же время при входе ракеты в плотные слои атмосферы (в случае возвращения аппарата). Самолет же должен прослужить десятки тысяч часов, чтобы оправдать коммерческий проект. Поэтому для авиационных систем столь важны эксплуатационные характеристики ПКМ: трещиностойкость, ползучесть, усталость, воздействие температуры и атмосферных факторов. По-видимому, с этим связано то, что конструкторы с большой осторожностью использовали композиты в авиастроении. Однако в настоящее время накопленный опыт позволяет применять их не только во вспомогательных, но и нагруженных элементах самолета.

Стеклопластики ввиду их высокой радиопрозрачности используют для изготовления обтекателей, предохраняющих антенны, — глаза и уши корабля, от механических и атмосферных воздействий.

Органопластики в виде легких трехслойных (сотовых) конструкций широко используют для изготовления слабо- и средненагруженных элементов — полов, перегородок, отделки салонов самолета. Органопластики весьма устойчивы к действию динамических и вибрационных нагрузок, а также механических и эрозионных повреждений. Для снижения роста усталостных трещин в обшивке самолета эффективно использовать металлополимерные системы, состоящие из чередующихся слоев органопластика и дюралюминия (АлОры). Высокая прочность органопластиков при растяжении хорошо реализуется в динамически нагруженных лопастях несущих винтов вертолета. Использование ПКМ позволило улучшить аэродинамическое качество лопасти.

Наиболее универсальное применение в авиации получили углепластики. Благодаря большой жесткости, прочности, химической стойкости они используются для изготовления таких высоконагруженных деталей, как лопасти вентилятора, кили, горизонтальное оперение, элероны руля, закрылки, обшивки законцовок крыла, обтекатели и др. В то же время углепластики эффективно применяют для изготовления вспомогательных элементов — коммуникационных труб, тормозных щитков, капота двигателя и др.

Накопленный к настоящему времени опыт эксплуатации полимерных композитов в ответственных конструкциях авиационной техники показал, что их применение взамен металлических сплавов обеспечивает снижение массы конструкции на 30–50%, повышает ресурс эксплуатации в 2–5 раз, снижает трудоемкость на 20–40%; возникает возможность повышения функциональности материалов и придания им специальных свойств.

В настоящее время нет ни одного летательного аппарата, в котором не были бы использованы композиты. Примером тому могут быть российские пассажирские и транспортные самолеты ИЛ-86, ИЛ-96-300, Ту-204, Ту-334, АН-124, АН-224, ИЛ-114, истребители МИГ-29, ЯК-36, С-37, спортивные самолеты СУ-29, СУ-31м и вертолеты Ка-26, Ка-32, Ка-50, Ка-60, МИ-28, МИ-38. Небольшие самолеты и вертолеты, а также спортивные машины можно с большим основанием назвать композитными, так как весовая доля этих материалов достигает 80% от веса планера.

Вершиной достижений в этой области можно считать истребитель С-37 «Беркут», крылья которого обратной стреловидности обеспечивают высокую маневренность самолета. Они сделаны из специальных многослойных углепластиковых панелей высокой жесткости.

В последние годы значительно расширился объем применения композитов в конструкциях тяжелых транспортных и пассажирских самолетов, в которых доля ПКМ составляет 10–25%. Это подтверждается новейшими примерами. В Европе фирма *Airbus Industry* с начала 2007 г. приступает к производству серии (150 шт.) двухпалубных пассажирских самолетов А-380 на более чем 500 мест. В конструкции самолета доля композитов составляет примерно 25% от веса лайнера. Выпуск меньшего по размеру самолета *Boeing 787 Dreamliner* начнется с 2008 г. Более половины его веса составят композиты. Фирма *Mitsubishi Heavy Industrial* будет изготавливать

крылья для этого самолета из углепластика. Другие крупные фирмы привлечены для изготовления обшивки салонов, дверей, грузовых отсеков и др. Не отстает в использовании композитов и американская компания *Lockheed Martin*. В конструкции самолета *F22 Raptor* вся наружная обшивка выполнена из углепластика на бисмалемидном связующем.

Значительное снижение веса летательных аппаратов может быть достигнуто путем создания композитных баллонов для хранения жидкостей и газов. В настоящее время для этого используются, в основном, металлические баллоны, обеспечивающие герметичность даже при наполнении их жидким водородом и кислородом. Использование более тонких металлических лейнеров, обмотанных однонаправленным композитом, позволяет сэкономить до 20% веса. Комбинированные баллоны могут иметь шаровую или цилиндрическую форму. Помимо авиационно-космических систем они используются пожарниками, альпинистами, для заправки автомашин, работающих на сжиженном газе, для температурной обработки продуктов под высоким давлением от 7 до 10 тыс. атм.

Работы по созданию композитных баков без металлических лейнеров проводятся НАСА по широкой программе космических исследований. Для обеспечения герметичности изделий, в том числе и при низких температурах, стремятся существенно снизить пористость материала вибрационными воздействиями при намотке и опрессовке изделия перед отверждением. Кроме того, используются связующие с большой деформативностью. Внутрь оболочки помещают слой алюминиевой фольги; резьбовые штуцеры для подвода газовой арматуры также делают из полимеров. Снижение веса баллонов по сравнению с используемыми в настоящее время может составить 10–25%.

Наземный транспорт

Принципы конструирования авиационно-космических аппаратов находят свое развитие в железнодорожном, городском и автомобильном транспорте. В этих отраслях также имеется настоятельная необходимость в снижении массы дорожных машин в целях увеличения эффективности силовых и тормозных устройств. Современные тенденции развития наземного транспорта предполагают создание новых конструкций, более эстетичных и удобных для пассажиров. Кроме того, весьма важным обстоятельством является обеспечение безопасности, ударостойкости; необходимо учитывать вопросы шумо- и теплоизоляции, сопротивляемости вандализму, негорючести, а также практические эксплуатационные соображения и простоту ремонта. Использование многофункциональных композиционных материалов ограничивается также экономическими соображениями, которые, однако, могут быть преодолены развитием производства и использованием стандартных модульных элементов. Представляется вполне реальным, что использование новых материалов позволит снизить вес транспортных средств на 30% и более.

На *железнодорожном транспорте* опыт применения армированных пластиков относительно небольшой. Следует отметить использование стеклопластиковых контейнеров для перевозки грузов, которые изготовлены в виде трехслойных сэндвич-конструкций. Такие же элементы используются для вагонов-рефрижераторов.