

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Владимирский государственный университет

В.Ю. ЧУХЛАНОВ
Ю.Т. ПАНОВ

ПРАКТИКУМ ПО ОСНОВАМ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Владимир 2006

УДК 678.5 (076)

ББК 24.7

Ч96

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор
зав. кафедрой химической технологии
пластических масс, ректор Ивановского
государственного химико-технологического университета
О.И. Койфман

Кандидат химических наук, доцент кафедры
химической технологии полимерных материалов
Ивановского государственного химико-
технологического университета
А.Б. Корженевский

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Владимирского государственного университета

Чухланов, В. Ю.

Ч96 Практикум по основам технологии переработки пластических масс /
В. Ю. Чухланов, Ю. Т. Панов ; Владим. гос. ун-т. – Владимир : Изд-
во Владим. гос. ун-та, 2006. – 72 с.
ISBN 5-89368-661-6.

Практикум включает в себя теоретическую часть дисциплины «Технология переработки пластмасс», а также описания установок и методов исследования технологических и эксплуатационных характеристик полимерных материалов и композиций на их основе; контрольные вопросы; задания. Весь материал изложен с учетом новейших достижений в области переработки пластических масс, классификации и особенностей переработки некоторых полимерных материалов.

Предназначен для студентов специальностей 240502 – технология переработки пластмасс и эластомеров, 020101 – химия, а также аспирантов.

Ил. 16. Табл. 9. Библиогр.: 6 назв.

УДК 678.5 (076)

ББК 24.7

ISBN 5-89368-6610-6

© Владимирский государственный
университет, 2006

ПРЕДИСЛОВИЕ

Теоретические материалы и лабораторные работы, представленные в данном практикуме, предназначены для теоретического и практического закрепления знаний, полученных студентами при изучении курса «Основы технологии пластических масс».

Курс «Основы технологии переработки пластических масс», тесно связанный с предшествующими дисциплинами «Полимерное материаловедение» и «Основы синтеза высокомолекулярных соединений», позволяет студентам получить знания о технологических свойствах исходных полимеров и способах получения изделий из пластмасс.

Получение качественных изделий из полимерных материалов невозможно без знания характеристик исходного сырья – гранулометрического состава, насыпной плотности, плотности, степени кристалличности, текучести и целого ряда других не менее важных характеристик.

Одним из факторов, влияющих на качество пластмассовых изделий, является состав полимерной композиции. В настоящее время все большее значение приобретает процесс модификации полимеров путем введения в их состав различных добавок как традиционных (пластификаторов, наполнителей), так и специального назначения, придающих пластмассам специфические свойства, например негорючесть, антифрикционные или диэлектрические свойства и т.п. Эффективность этих добавок определяется не только и даже не столько их количеством, сколько качеством их смешения. Наиболее наглядным примером могут служить композиции на основе ПВХ. Свойства этих композиций в зависимости от состава, количества и качества смешения варьируются в очень широких пределах.

Практические навыки определения комплекса технологических и других характеристик полимеров и полимерных композиций студенты могут получить, выполнив лабораторные работы, приведенные в данном практикуме.

1. ТЕРМОПЛАСТЫ

В процессе переработки термопластов проходят физические и физико-химические процессы структурообразования и формования, в частности нагревание, плавление, стеклование и охлаждение; изменение объема и размеров при воздействии температуры и давления; деформирование, сопровождающееся развитием пластической (необратимой) и высокоэластичной деформации и ориентацией макромолекулярных цепей; релаксационные процессы; формирование надмолекулярной структуры, кристаллизация полимеров (кристаллизующихся); деструкция полимеров.

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

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

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

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

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

Более крупную структуру полимера можно получить при увеличении температуры, времени выдержки и медленном охлаждении или путем предварительного нагрева расплава до более высокой температуры перед кристаллизацией.

Форма кристаллов может быть изменена. Так, используя центры кристаллизации и искусственные зародыши (1 – 2 % от массы), можно регулировать форму кристаллов. При использовании подложки-кристаллизатора на ее поверхности возникает большое количество центров кристаллизации и образуется плотно упакованный слой из перпендикулярно расположенных к поверхности кристаллов. Искусственные зародыши являются дополнительными центрами кристаллизации, форма кристалла при этом зависит от формы зародыша кристаллизации, на мелких кристаллах растут сферолитные структуры, на длинных игольчатых кристаллах – лентообразные. Структурообразователями (зародышами) в этом случае являются окислы алюминия и ванадия, кварц, двуокись титана и др. Структурообразователи обычно способствуют измельчению сферолитной структуры полимера.

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

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

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

Форму изделия из термопласта получают в результате развития в полимере пластической или высокоэластической деформации под действием давления при нагреве полимера.

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

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

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

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

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА, НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ И СЫПУЧЕСТИ МАТЕРИАЛОВ

Как правило, сыпучие материалы характеризуются неодинаковыми размерами отдельных частиц. Количественной мерой этой неоднородности и одновременно степени дисперсности служит гранулометрический состав сыпучего материала, который характеризует содержание частиц разных размеров в сыпучем материале и определяется, как правило, ситовым анализом.

Ситовой анализ применяется для материалов с размерами частиц не менее 75 – 35 мкм. Его точность находится в пределах 0,5 – 1 % и зависит от ошибок в отборе проб, колебаний в размерах ячеек сит и других факторов. Для ситового анализа применяется набор сит с различными размерами стороны ячейки квадратной формы. Сита устанавливаются одно над другим так, чтобы вверху располагались сита с большим размером ячеек. В верхнее сито загружают сыпучий материал (100 – 200 г), который рассеивают посредством колебаний набора сит с амплитудой около 100 мм и частотой 150 циклов в минуту. Сыпучий материал считается рассеянным, если при встряхивании в течение 1 мин через сито проходит не более 1 % порошка. По окончании рассеивания сыпучий материал распределится по ситам с различными размерами ячеек. При этом количество материала, находящееся на данном сите, характеризует содержание частиц с размерами, находящимися в интервале от d_i до d_{i-1} , где d_i и d_{i-1} – размер ячеек нижнего сита и сита, находящегося над ним, соответственно. Относительное содержание частиц данного размера (т.е. данной фракции) можно определить из соотношения

$$\omega_i = \frac{g_i}{g_0},$$

где g_i – масса материала в нижнем сите;

g_0 – масса исходного материала, загруженного на верхнее сито.

Результаты ситового анализа удобно представлять графически в виде гистограммы. Насыпная плотность ρ_n сыпучего материала характеризуется отношением массы этого материала g к занимаемому им объему V

$$\rho_n = \frac{g}{V}.$$

Определение этого параметра регламентируется ГОСТ 5689-74 и состоит в нахождении массы сыпучего материала, заполняющей цилиндрический объем известной величины. Сыпучесть материала на практике характеризуют весом порошка, истекающего через отверстие определенного диаметра за 1 мин. В соответствии с ГОСТ 5689-74 рекомендуют определять сыпучесть прессовочных фенольных порошков на стальной воронке, имеющей угол 40° и отверстие диаметром 10 мм. Величину сыпучести C при этом можно определить из соотношения

$$C = \frac{g}{t}, \quad (1)$$

где g – исходная навеска материала в воронке, кг;

t – время высыпания материала из воронки, с.

Другим показателем, характеризующим сыпучесть материалов, является угол естественного откоса φ . Последний характеризуется величиной острого угла между образующей поверхностью свободно насыпанного порошка и горизонтальной плоскостью. Чем меньше величина φ , тем выше сыпучесть материала. С величиной φ однозначно связан коэффициент внутреннего трения сыпучего материала M , определяемый соотношением

$$M = \operatorname{tg}\varphi.$$

Величины φ и M часто используют при расчетах технологических процессов с участием сыпучих материалов и соответствующих видов оборудования.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: приобрести практические навыки определения показателей, характеризующих свойства сыпучих материалов: гранулометрического состава, насыпной плотности, сыпучести и угла естественного откоса.

ЗАДАНИЕ

1. Ознакомиться с методами определения гранулометрического состава, насыпной плотности, сыпучести и угла естественного откоса сыпучих материалов, а также с конструкцией соответствующих приборов и оборудования.

2. Определить гранулометрический состав конкретного сыпучего материала (навеска 200 г). Построить кривую распределения частиц материала по размерам.

3. Определить насыпную массу исходного материала, а также отдельных фракций с определенным размером частиц (для тех фракций, масса которых достаточна для проведения данного испытания).

4. Определить сыпучесть исходного материала, а также отдельных фракций (для тех фракций, масса которых достаточна для проведения данного испытания).

5. Определить угол естественного откоса для исходного материала, а также отдельных фракций (для тех фракций, масса которых достаточна для проведения испытания).

6. Выполнить обработку и анализ полученных экспериментальных данных и составить отчет о работе.

ПРИБОРЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ: установка для ситового анализа, приспособление для определения насыпной плотности (рис. 1), весы (точность 0,1 г), приспособление для определения сыпучести, секундомер, приспособление для определения угла естественного откоса, исследуемый сыпучий материал (пресс-порошок, порошок термопласта), стаканы лабораторные.

Установка для ситового анализа включает набор сит с различными размерами ячеек и механическое встряхивающее устройство

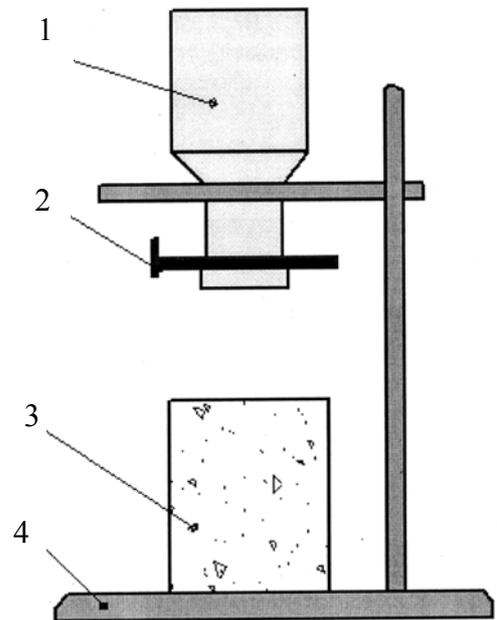


Рис. 1. Схема приспособления для определения насыпной плотности сыпучих материалов: 1 – загрузочная воронка; 2 – заслонка; 3 – измерительный цилиндр ($V = 100 \text{ см}^3$); 4 – штатив

с электроприводом. Сита устанавливают на встряхивающем устройстве по мере увеличения размера их ячеек (сверху сита с самыми крупными ячейками), закрывают крышкой и закрепляют ремнем. Схемы приспособления для определения насыпной плотности, сыпучести, угла естественного откоса приведены на рис. 1, 2, 3.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получить у лаборанта необходимые оборудование и материалы.
2. Пользуясь лабораторными весами, приготовить навеску сыпучего материала (200 г). Емкость, в которой готовится навеска, должна быть сухой.

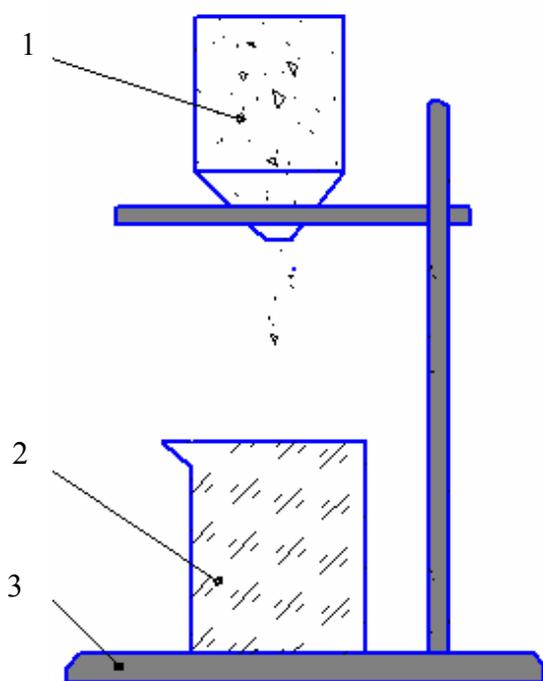


Рис. 2. Схема приспособления для определения сыпучести материалов: 1 – воронка; 2 – лабораторный стакан; 3 – штатив

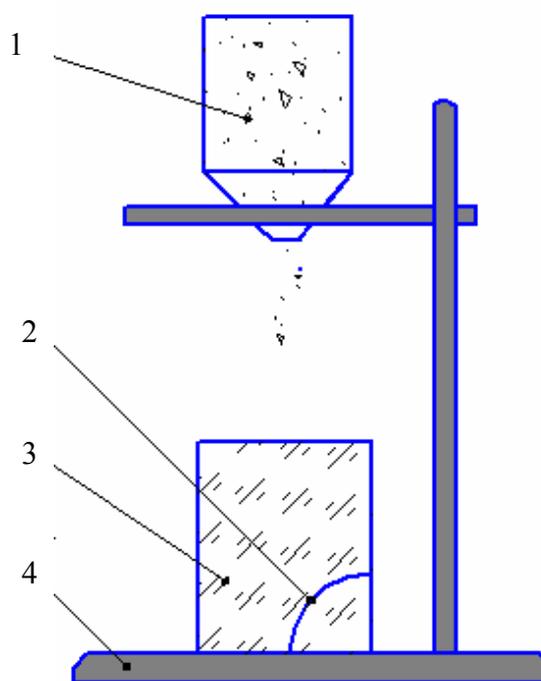


Рис. 3. Схема приспособления для определения угла естественного откоса сыпучих материалов: 1 – воронка; 2 – указатель угла откоса материала; 3 – коробка из прозрачного материала (100×100×100 мм); 4 – штатив

3. Проверить установку для ситового анализа, при необходимости очистить сита, установить их в необходимой последовательности. Поместить исходную навеску на верхнее сито, закрыть сито крышкой, закрепить набор сит на встряхивающем устройстве ремнем. Включить встряхивающее устройство. Рассев вести не менее 30 мин.

4. Освободить сита, перенести материал с каждого сита в предварительно взвешенные с точностью до 0,1 г лабораторные стаканы (стаканы обозначить в соответствии с размером ячеек сит). Взвесив стаканы с материалом, определить вес материала на каждом сите.

5. Подготовить к работе приспособление для определения насыпной плотности (см. рис. 1). Воронку 1, укрепленную на штативе 4, установить вертикально, следя за тем, чтобы ее нижнее отверстие находилось над измерительным цилиндром 3 на расстоянии 20 – 30 мм и соосно с ним. При закрытом нижнем отверстии в воронку засыпают испытываемый материал в количестве 110 – 120 см³ и, открыв нижнее отверстие воронки, дают материалу ссыпаться в измерительный цилиндр. После заполнения измерительного цилиндра для удаления излишка материала по его верхней части провести линейкой. Взвесить содержимое измерительного цилиндра с точностью до 0,1 г. Указанные измерения выполнить три раза для исходного сыпучего материала и для отдельных фракций материала, подвергнутого ситовому анализу (для фракций, в которых количество материала достаточно для проведения испытания).

6. Подготовить к работе приспособление для определения сыпучести материалов (см. рис. 2), установить воронку строго вертикально, засыпать в воронку 1 навеску материала (100±2 г). Открыть выходное отверстие воронки, секундомером определить время высыпания материала из воронки, при этом следить за тем, чтобы материал высыпался равномерно. Указанные измерения провести три раза. Если время систематически увеличивается от испытания к испытанию, то сыпучесть можно характеризовать первым из трех результатов. Указанное определение провести для исходного материала и отдельных фракций материала, подвергнутого ситовому анализу (для фракций, в которых количество материала достаточно для проведения испытания).

7. Подготовить к работе приспособление для измерения угла естественного откоса (см. рис. 3). В рабочем положении воронка 1 должна находиться над левым передним углом коробки 3. При закрытом выходе воронки осторожно засыпать в нее около 100 г испытываемого материала, после чего открыть выход воронки и дать материалу высыпаться в коробку. Выход воронки необходимо закрыть в тот момент, когда первые крупинки достигнут правого переднего края коробки, при этом следует тщательно избегать сотрясений и вибраций коробки. Угол естественного отко-

са φ определяется точкой пересечения дуги транспортера с линией, проведенной на передней стенке коробки вдоль образующей поверхности порошка между нижним правым углом и наивысшей точкой образующей. Для удобства измерения к стенке коробки вдоль образующей прикладывают тонкую полоску плотной бумаги. Угол откоса измеряют три раза на одной и той же порции материала. Если величина φ систематически увеличивается от испытания к испытанию, то в расчет принимают результат первого измерения. Указанные измерения выполнить для исходного материала и для отдельных фракций материала, подвергнутого ситовому анализу (для фракций, в которых количество материала достаточно для проведения испытания).

8. Результаты экспериментальных измерений занести в табл. 1 в рабочем журнале.

Таблица 1

Размеры частиц материала по фракциям, м	Масса фракции, кг	Доля частиц данной фракции	Масса измерительного цилиндра $m_{\text{изм.ц.}}$ кг; с материалом	Насыпная плотность, кг/м ³	Время истечения материала через воронку, с	Сыпучесть, кг/с	φ , град

9. По окончании экспериментальной работы убрать рабочее место, сдать лаборанту оборудование, материалы, представить преподавателю записи в рабочем журнале.

Обработка полученных экспериментальных данных должна включать:

1. Расчет относительной доли каждой фракции из соотношения (1).

2. Построение гистограммы зависимости $\frac{g_i}{g_0}$ от d , характеризующей

гранулометрический состав материала.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСПЛАВОВ ТЕРМОПЛАСТОВ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить реологические характеристики термопластичных материалов.

ЗАДАНИЕ

1. Ознакомиться с методами определения реологических характеристик термопластов.

2. Произвести расчеты по определению напряжения сдвига, эффективной вязкости материала.

ПРИБОРЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ: капиллярный вискозиметр, весы лабораторные (точность 0,001 г).

Для снятия кривых течения рекомендуется использовать капиллярный вискозиметр типа ИИРТ (рис. 4).

Вискозиметр должен быть снабжен набором капилляров различной длины и индикатором часового типа.

Для испытания применяют образцы в форме цилиндра диаметром 9,5 мм и длиной 15 – 20 мм.

Перед началом работы цилиндр прибора с вставленным в него капилляром определенной длины и диаметра нагревают до необходимой температуры. Для установления по длине цилиндра равномерного температурного поля его термостатируют, проверяя температуру канала термометром с точностью ± 1 °С.

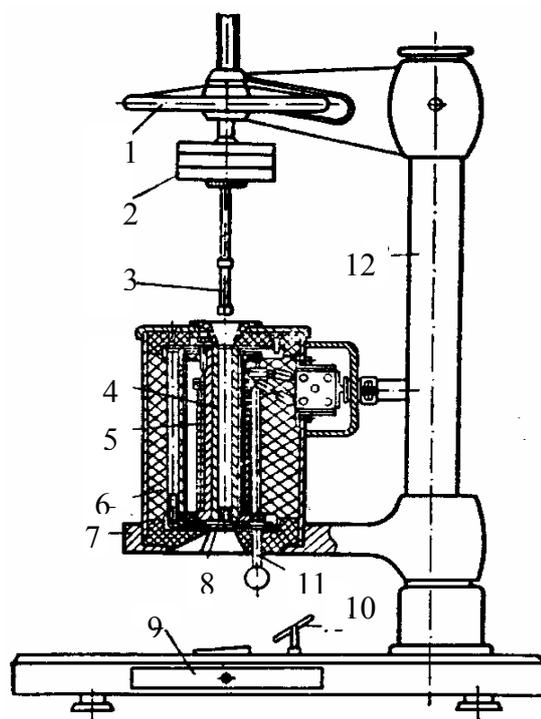


Рис. 4. Капиллярный вискозиметр ИИРТ: 1 – штурвал; 2 – груз; 3 – поршень; 4 – цилиндр; 5 – нагреватель; 6 – теплоизоляция; 7 – подставка; 8 – капилляр; 9 – основание; 10 – зеркало; 11 – ручка стопора; 12 – стойка

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Снятие кривых течения на вискозиметре ИИРТ

Дискообразные грузы определенного веса надевают на поршень и подвешивают его к цанге, закрепленной на ходовом винте со штурвалом. В канал цилиндра вискозиметра помещают два цилиндрических образца. Поршень вместе с цангой опускают вниз и утапливают в канале цилиндра примерно на 1/3 его длины, после чего всю систему термостатируют в течение 15 мин.

По истечении указанного времени поршень опускают до соприкосновения с расплавом, освобождают цангу и отводят её от поршня. К поршню подводят часовой индикатор так, чтобы можно было фиксировать скорость перемещения поршня. Включают секундомер и ежеминутно отмечают показания индикатора при выдавливании материала через капилляр.

По разности последовательных измерений судят о расходе материала. Эта часть работы носит подготовительный характер, так как сначала необходимо убедиться в том, что расход при достижении стационарного течения расплава через капилляр с выбранным соотношением длины и диаметра не является функцией расстояния поршня от входа в капилляр для данного интервала нагрузок и диаметров капилляра. Убедившись в правильности выбора размеров капилляра, продолжают эксперимент, определяя скорость погружения поршня h как функцию величины приложенной нагрузки P . Измерения проводят на капиллярах двух разных длин, но одного и того же диаметра. Результаты измерений заносят в табл. 2.

Таблица 2

P , кгс	Показания индикатора, мм	h , м/с	Диаметр капилляра D , м	Длина капилляра, м	t , °С	$P_{вх}$, Н	γ , с ⁻¹	τ , МПа

За стационарную скорость погружения поршня принимают среднее арифметическое значение установившейся скорости трех измерений, про-

веденных в одних и тех же условиях. Скорость сдвига γ (в с^{-1}) определяют по формуле

$$\gamma = \frac{4Q}{\pi r^3},$$

где Q – расход материала, $\text{м}^3/\text{с}$ ($Q = \pi R^2 h$, здесь h – стационарная скорость погружения поршня, $\text{м}/\text{с}$; R – радиус цилиндра, м); r – радиус капилляра, м .

Отсюда

$$\gamma = \frac{2R^2 h}{r^3}.$$

Для определения истинного значения напряжения сдвига необходимо учитывать входные потери в капилляре. Для этого строят график зависимости $Q = f(P)$ при $L/D = \text{const}$ (рис. 5).

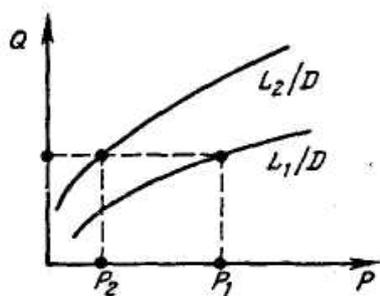


Рис. 5. Зависимость расхода расплава термопласта от нагрузки для капилляров одинакового диаметра и различной длины ($L_2 > L_1$)

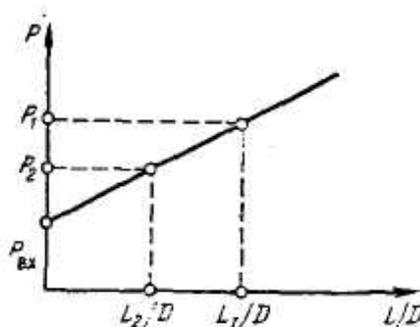


Рис. 6. Зависимость величины нагрузки, необходимой для поддержания постоянного расхода расплава Q от длины капилляра: P_1 – давление, необходимое для обеспечения расхода через капилляр длиной L_1 ; P_2 – то же, через капилляр длиной L_2 ; $P_{\text{вх}}$ – входные потери

Принимая, что усилие, необходимое для обеспечения определенного расхода, пропорционально длине капилляра, по найденным значениям строят график в координатах $P - L/D$ (рис. 6).

Полученные точки должны лежать на прямой. Отрезок, отсекаемый на оси ординат (при $L/D = 0$), соответствует поправке на входные потери $P_{\text{вх}}$.

Напряжение сдвига τ , в МПа, определяют по формуле

$$\tau = \frac{(P - P_{\text{вх}})r}{2L\pi R^2}.$$

Эффективную вязкость η , в Па·с, определяют по формуле

$$\eta_{\text{эф}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}.$$

На основании полученных результатов строят графики зависимостей $\tau = f(\dot{\gamma})$, $\eta = f(\dot{\gamma})$.

Для определения показателя m в реологическом уравнении $\tau^m = \eta dV/dx$ строят зависимость $Q = f(P)$ в логарифмических координатах. Константу m вычисляют как тангенс угла наклона полученной прямой

$$m = \frac{\lg Q_2 - \lg Q_1}{\lg P_2 - \lg P_1}.$$

По характеру полученных зависимостей судят о реологических свойствах расплава.

Лабораторная работа № 3

ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ТЕРМОПЛАСТОВ ПО МЕТОДУ ВИКА

Для термопластичных материалов одним из наиболее простых и распространенных методов, позволяющих оценить температуры переходов полимерных материалов из одного физического состояния в другое, является метод термомеханического анализа (ТМА). Под ТМА понимают метод изучения веществ, основанный на определении уровня деформации, которая развивается в испытываемом образце под действием определенного напряжения σ в зависимости от температуры. Эта зависимость, которую принято обычно представлять графически, носит название термомеханической кривой (ТМК).

Основные принципы этого метода положены в основу стандартного метода определения температуры размягчения полимерных материалов по Вика (ГОСТ 15065. Метод определения температуры размягчения по Вика). Сущность этого метода состоит в определении температуры, при которой наконечник прибора диаметром 1,13 мм (сечение 1 мм²), вдавливают в образец испытываемого полимерного материала на глубину 1 мм под действием определенной нагрузки (1 или 5 кг) в условиях непрерывного повышения температуры с постоянной скоростью 50 град/ч.

Наиболее распространенный случай $T_c < T_{пл}$. Величина определенной таким образом так называемой температуры размягчения пластмасс по Вика T_p является условным техническим показателем, характеризующим верхнюю границу температурного интервала, в пределах которого пластмасса может быть использована в качестве конструкционного материала, способного выдерживать механические нагрузки без проявления деформаций.

Величина T_p не представляет собой определенную температуру перехода полимерного материала из одного состояния в другое; в зависимости от вида полимера, его степени кристалличности и других факторов она может быть расположена в области T_c , $T_{пл}$ или в пределах интервала $T_c - T_{пл}$ (рис. 7, кривые 1, 2, 3 соответственно).

Тем не менее температура размягчения пластмасс по Вика T_p является удобным показателем, характеризующим их устойчивость к воздействию температуры, и находит широкое применение на практике.

Сущность метода заключается в определении температуры, при которой образец, нагреваемый с постоянной скоростью и находящийся под действием постоянного изгибающего момента, деформируется на заданную величину.

Стандарт соответствует рекомендации СЭВ РС 497-66.

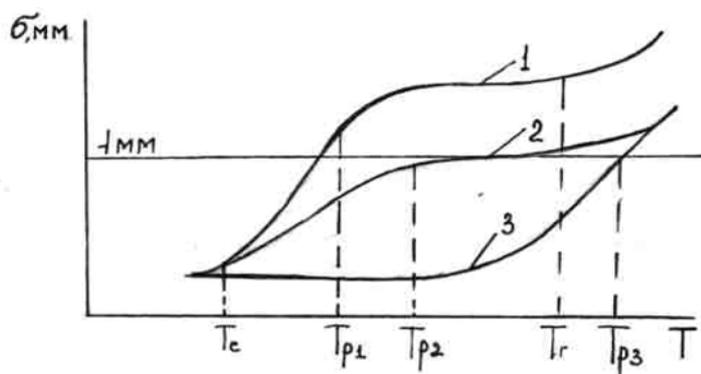


Рис. 7. Термомеханические кривые полимера с различной степенью кристалличности: 1 – 0; 2 – 10 – 50; 3 – 50 и выше

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: приобрести практические навыки определения теплостойкости термопластов по методу Вика.

ЗАДАНИЕ

Определение теплостойкости по Вика

1. Ознакомиться с теоретическими основами данной работы и сущностью метода определения температуры размягчения пластмасс по Вика.

2. Используя прибор для определения температуры размягчения пластмасс по Вика в жидкой среде ПТБ-1-1Ж, получить ТМК полимерного материала на одной ячейке прибора и определить температуру размягчения этого же материала по Вика (на двух остальных ячейках прибора, при той же величине нагрузки).

3. Обработать и проанализировать полученные экспериментальные данные; построить ТМК испытываемого полимерного материала, на кривой ТМК отметить точку, соответствующую температуре размягчения по Вика T_p , сделать выводы о причинах изменения свойств материала в области T_p , а также определить температурный интервал, в пределах которого данный материал может быть использован в качестве конструкционного.

4. Составить отчет по работе.

ПРИБОРЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ: прибор для определения температуры размягчения пластмасс по Вика в жидкой среде, штангенциркуль, исследуемый полимерный материал.

Прибор для измерения температуры размягчения пластмасс по Вика состоит из нагревающего устройства с указателем деформации, термокамеры, системы регулирования и измерения температуры, а также измерительного нагружающего устройства.

Рис. 8. Схема устройства прибора для определения теплостойкости

Нагружающее устройство прибора (рис. 8) состоит из стержня 4 с площадкой для размещения грузов 6 и индентора цилиндрической формы 2, имеющего конец с плоско отшлифованной поверхностью площадью 1 мм^2 (диаметр $(1,13 \text{ мм} \pm 0,01) \text{ мм}$). Нагружающее

устройство снабжено сменными грузами 5, которые устанавливаются на площадку. Масса штока 1 нагружающего устройства уравнивается противовесом.

Величина грузов 5 должна обеспечивать нагрузку на образец 1 – 1025 ± 25 г (нагрузка А) или 5025 ± 25 г (нагрузка Б). Величина используемой нагрузки выбирается в зависимости от вида испытываемого материала в соответствии со стандартами или техническими условиями на данный материал. В качестве указателя деформации используется микрометрическая головка (индикатор) 6 (точность измерения деформации не ниже $\pm 0,01$ мм). Для автоматизации процесса измерения температуры размягчения может быть использовано сигнальное устройство, включающее контакты, устанавливаемые на расстоянии 1 мм друг от друга, при срабатывании которых замыкается электрическая цепь и срабатывает звонок. Терморегулирующее устройство обеспечивает повышение температуры в термокамере 3, заполненной силиконовым маслом, со скоростью 50 ± 5 град/ч. Для более равномерного распределения температуры в объеме термокамеры последняя снабжена механическими мешалками с электроприводом. Температура в зоне расположения образцов измеряется термометрами, которые должны быть установлены вблизи образцов и иметь шкалу с ценой деления не более 2°C . В процессе испытания образец подвергается давлению индентора, который внедряется в образец. Глубина внедрения зависит от вида испытываемого материала, величины нагрузки и температуры. За температуру размягчения по Вика принимается температура, при которой глубина внедрения индентора в образец при описанных условиях испытания достигает 1 мм, что фиксируется с помощью индентора или сигнала (звонка).

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получить у преподавателя уточненное задание по выполнению работы и у лаборанта – необходимое оборудование и материалы.

2. Подготовить образцы к испытанию. Образцы должны иметь вид пластин с плоскими параллельными друг другу основаниями – круглой формы ($D = 10$ мм) или квадратной ($a = 10$ мм). Толщина образцов должна находиться в пределах 3,0 – 6,5 мм. Если толщина образца меньше, отдельные пластины складывают, добиваясь плотного прилегания их друг к другу. Верхняя пластина должна иметь минимальную толщину 1,1 мм. Ес-

ли толщина образца больше 6,5 мм, ее доводят до нужной величины механической обработкой только одной опоры поверхности образца; испытываемая поверхность не должна подвергаться механической обработке. Основание образцов должно быть ровным, гладким, без трещин, раковин, пор и других дефектов. Способ и режим изготовления образцов предусматриваются стандартными или техническими условиями и соответствующими материалами.

Испытание нужно проводить не менее чем на трех образцах, поэтому необходимо подготовить к испытаниям три образца.

3. Подготовить прибор ПТБ-І-ІЖ к проведению испытания. Перед началом испытаний температура жидкости в термостате должна составлять $(25 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

Используя специальное подъемное устройство (штурвал с фиксатором), поочередно извлечь из термокамеры каждую из трех измерительных ячеек и установить в них на площадке под индикаторами испытываемые образцы так, чтобы расстояние от краев образца до индикатора было не менее 3 мм (см. рис. 8). Установить на площадку каждой ячейки необходимую нагрузку (обычно нагрузку, равную 1 кг). Включить общее электропитание прибора (не включая системы электронагрева).

В двух измерительных ячейках установить индикаторы так, чтобы их штоки опирались на подвижные площадки устройства сигнализации. Вращением винтов, перемещающих эти площадки, замкнуть контакты устройства сигнализации, о чем засвидетельствует звонок. Замерить показания индикатора, после чего вращением того же винта разомкнуть контакты и переместить площадку, на которую опирается шток индикатора, вверх на 1 мм (перемещение площадки вверх на 1 мм контролируют по показаниям индикатора).

В третьей измерительной ячейке установить индикатор так, чтобы его шток опирался на площадку, расположенную на штоке нагружающего устройства. При этом положение индикатора в зажимах выбирается таким, чтобы малая стрелка была расположена в области максимальных давлений.

4. С помощью штурвалов осторожно и плавно опустить все три измерительные ячейки с образцами в термокамеру прибора.

5. Провести испытание образцов. Для этого включить систему электронагрева термокамеры (скорость нагрева 0,83 град/мин).

В процессе испытания регулярно следить за показаниями термометра и индикатора измерительной ячейки, в которой индикатор опирается на площадку штока нагружающего устройства и, следовательно, регистрирует непосредственно деформацию образца. Записывать в таблицу в рабочем журнале температуру и показания этого индикатора (через каждые 5 °С фиксировать положение большой и малой стрелок).

Указанные измерения проводить во всем заданном интервале температур (интервал определяется в соответствии с указанием преподавателя, но не выше 200 °С).

Испытания образцов в двух остальных ячейках проводить до момента достижения уровня деформации, равного 1 мм (до сигнальных звонков при замыкании контактов каждой из этих ячеек). При достижении этой деформации зафиксировать показания термометров, расположенных вблизи соответствующих ячеек, и занести определенные таким образом величины температуры размягчения испытываемого полимерного материала в рабочий журнал.

6. По окончании испытаний во всех ячейках отключить прибор от электрической сети, убрать рабочее место, сдать лаборанту оборудование, представить преподавателю результаты испытаний.

Лабораторная работа № 4

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ВАЛЬЦЕВЫМ МЕТОДОМ

Вальцевание – подготовительная операция, при которой дополнительно смешиваются композиции и переходят в пластицированное состояние.

Каландрование предназначено для формования листа или пленки заданной ширины и толщины. В вальцах материал через один и тот же зазор проходит многократно, в каландрах – однократно. Конструкции вальцев и каландров в зависимости от назначения несколько различаются. Эти различия студенты могут найти в специальной и учебной литературе.

Сущность процесса вальцевания заключается в следующем. Слои материала, расположенные вблизи поверхности валков, перемещаются в зазор со скоростью V , близкой к скорости валков V_1 и V_2 . При наличии «за-

паса» в центральной части получают два завихрения, в которых отдельные слои материала двигаются по замкнутым траекториям. «Запас» непрерывно обновляется за счет поступления новой порции материала с переднего валка. Поверхностный слой «запаса» материала, переходя с одного валка на другой, создает видимость его вращения. Из валкового зазора выходит лента, толщина которой в 1,2 – 1,5 раза больше минимального зазора.

С увеличением фрикции симметричная картина течения нарушается за счет увеличения одной зоны противотока. В зоне переработки слои материала вблизи поверхности рабочего валка увлекаются в зазор, формируя

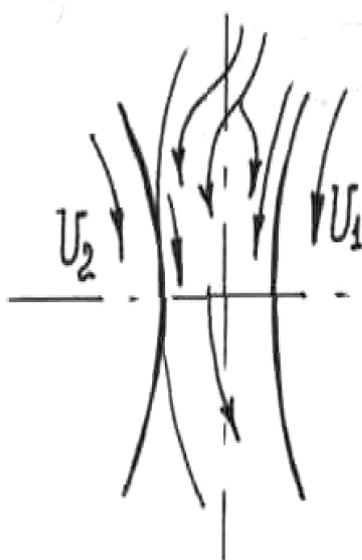


Рис. 9. Деформирование полимеров в зазоре валков при фрикции

одну поверхность выходящего листа или пленки. Наружные слои ленты перемещаются по выпуклой поверхности «запаса» материала, переходят на второй валок и образуют вторую поверхность листа (рис. 9). Это явление внешне похоже на вращение «запаса» материала. В центре запаса имеется противоток в виде двух завихрений. В области деформации существуют замкнутые траектории движения слоев материала. При отсутствии осевого перемещения и малой фрикции смещение ухудшается, поэтому при работе валков необходимо подрезать перерабатываемый материал.

При работе валков в зазоре возникают распорные усилия. При их большой величине возможна поломка валцов. Эти усилия можно рассчитать. При этом в пусковой момент величина распорных усилий в 2 – 2,5 раза больше, чем в установившемся.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить технологические процессы при переработке пластмасс на валковых машинах, рассчитать и выбрать параметры вальцевания, получить навыки работы на валковых машинах, оценить качество полученного материала.

ЗАДАНИЕ

1. Получить полимерную композицию смешением компонентов по одной из рецептур для вальцевания, предварительно выбрав параметры процесса. В качестве самостоятельной работы представить решение одной из задач по валковым машинам.

2. Изучить качество смешения с помощью микроскопа МИН-8.

3. Определить характеристики температурного поля валков. Дать качественные характеристики эластичного восстановления материала после прохода через зазор валков.

ПРИБОРЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ: лабораторные вальцы, обогревают электроспиральями, вставленными внутрь валков. Температуру контролируют терморпарой и милливольтметром. Вальцы приводят в движение с помощью электродвигателя, муфты, редуктора. Фрикцию задают установкой соответствующих шестеренок.

Вальцы относятся к классу оборудования с повышенной опасностью обслуживания. Поэтому они имеют сверху штангу аварийного останова валков. Перечень материалов для лабораторной работы приведен в табл. 3.

Таблица 3

Композиция	Компонент, мас .ч							
	Поливинилхлорид	Пластификатор ДВФ, ДОФ, ДАФ	Стеарат Са, Ва,	Масло трансформаторное	Пигмент	Меламин	Стеариновая кислота	Эпоксидная смола
1. Виниловая пленка	100	–	–	2	–	2	1	–
2. Жесткая пленка полиграфическая и для упаковки	100	3	3	–	2,5	–	0,5	2
3. Пластикат прокладочный	100	40	–	–	–	–	–	–
4. Мягкая упаковочная пленка	100	50	2	–	–	–	–	–
5. Галантерейная пленка	100	18,3	4	–	0	–	–	–
6. Пленка медицинская	100	40 – 45	1,5	–	–	–	–	–

При выполнении работы по согласованию с преподавателем допустима замена какого-либо компонента другим. Кроме указанных в табл. 3 рецептур, можно получать и другие композиции. Толщину пленки измеряют микрометром или индикатором часового типа. Допустимо измерять несколько слоев пленки с помощью штангенциркуля.

Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КАПЛЕПАДЕНИЯ ПОЛИМЕРА

Температурой каплепадения называется температура, при которой капля полимера отделяется под действием силы тяжести от полимера.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: определить в приборе Убеллоде температуру каплепадения полимера. Определить температуру плавления полимера в капилляре.

ЗАДАНИЕ

1. Ознакомиться с методами определения каплепадения.
2. Произвести определение температуры каплепадения для различных полимерных материалов.

ПРИБОРЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ: прибор Убеллоде, колба с глицерином, набор полимеров, капилляры диаметром около 1 мм, набор тонкоизмельченных полимеров, термометр, вмонтированный в пробирку.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Прибор Убеллоде представляет собой термометр, на ртутном шарике которого при помощи металлической гильзы укреплена специальная чашечка с отверстием в дне.

Термометр находится вместе с чашечкой в стеклянной пробирке, которая, в свою очередь, помещена в колбу с глицерином. Перед работой стеклянную чашечку вынимают из гильзы, ставят на стекло, наливают в нее расплавленный полимер и опускают шарик термометра в расплав. Чашечку укрепляют в обойме гильзы и собирают прибор. Затем колбу с глицерином нагревают, повышая температуру со скоростью $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ в мин.

За температуру каплепадения принимают температуру, при которой капля расплавленного полимера проходит через дно чашечки и падает на дно пробирки.

Капилляр запаивают с одного конца и, обломив кусок длиной 5 – 6 мм, набивают в него порошкообразный полимер в виде столбика. Высота столбика 3 – 4 мм. Капилляр при помощи резинового кольца укрепляют в непосредственной близости к ртутному шарика термометра. Затем термометр помещают в пробирку, которую, в свою очередь, укрепляют в колбе, наполненной глицерином. При нагревании колбы с глицерином, которое производится со скоростью $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ в мин, происходит размягчение полимера, а затем и расплавление. За температуру плавления принимают такую температуру, при которой содержимое капилляра перейдет в жидкость.

Некоторые полимеры при плавлении на воздухе окисляются. В этом случае открытый конец капилляра перед определением запаивают.

ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ: описать методику работы и привести полученные цифровые данные.

2. РЕАКТОПЛАСТЫ

К реактопластам относятся материалы на основе реакционно-способных олигомеров, которые в процессе отверждения превращаются в твердые неплавкие полимеры, не способные при повторном нагревании вновь переходить в вязкотекучее состояние.

При получении полимерных материалов из олигомеров образование полимера обрывается на начальной стадии и завершается непосредственно в реактопласте при его отверждении. Этот способ создания полимерных материалов получил широкое развитие после разработки синтеза реакционно-способных олигомеров с заданной структурой и свойствами, способных отверждаться без выделения низкомолекулярных веществ. Особенно это относится к эпоксидным олигомерам, ненасыщенным полиэфирам и полиуретанам. Реакционно-способные олигомеры все шире используются для получения термостойких полициклических или лестничных полимеров, которые так же, как и сетчатые полимеры, теряют на предельной стадии образования способность к формованию.

Олигомеры по размерам молекул занимают область между мономерами и полимерами. Для сохранения способности к превращению в полимеры реакционно-способные олигомеры должны обладать функциональностью не менее двух. Поэтому важнейшими характеристиками реакционно-способных олигомеров помимо структуры и числа повторяющихся звеньев является природа, количество и распределение по цепи функциональных групп. Олигомеры могут содержать самые разнообразные функциональные группы: гидроксильные, карбоксильные, аминные, эпоксидные, изоцианатные и др. По характеру распределения реакционно-способных групп в молекуле олигомеры подразделяются на олигомеры с концевыми функциональными группами и с функциональными группами в центральных звеньях. Реакционно-способные олигомеры получают теми же способами, что и полимеры, но с обрывом и реакции на начальной стадии. При этом используются мономеры с двумя типами функциональных групп, одна из которых участвует в образовании олигомера, а другая ос-

тается в качестве его реакционноспособной группы. Часто реакционноспособные группы образуются непосредственно в процессе синтеза олигомеров из мономеров.

По физической структуре реакционноспособные олигомеры обычно являются аморфными веществами с низкой температурой стеклования. Тщательно очищенные (индивидуальные) олигомеры способны кристаллизоваться, однако их температура плавления также сравнительно низкая. Поэтому олигомеры, применяемые в производстве реактопластов, при комнатной температуре обычно являются вязкими жидкостями.

Варьирование свойств олигомеров достигается главным образом изменением структуры повторяющихся звеньев и регулированием молекулярной массы. Зависимость важнейших физических свойств олигомеров, определяющих их технологичность в исходном состоянии (вязкость, поверхностное натяжение, величина обратной температуры стеклования), от этих факторов может быть выражена формулой

$$X = \frac{a}{M + ba},$$

где X – удельная характеристика олигомеров; a , b – константы, учитывающие вклад концевых звеньев и структуры повторяющегося звена соответственно; M – молекулярная масса олигомеров.

Структура повторяющихся звеньев и молекулярная масса олигомеров в решающей степени определяют структуру и свойства полимеров, образующихся при отверждении реакционноспособных олигомеров. При этом важное значение имеют природа и количество используемого отвердителя и особенно химические процессы, происходящие при отверждении, механизм, скорость и глубина реакций функциональных групп олигомеров и отвердителей, а также физические процессы, такие как объемные усадки, нарастание вязкости, экзотермические эффекты и т.п.

Отверждение реакционноспособных олигомеров осуществляется по двум основным механизмам – ступенчатому (поликонденсация, полиприсоединение, ступенчатая полимеризация) и цепному (радикально- или ионноцепная полимеризация). Отверждение по первому механизму происходит ступенчато в результате взаимодействия функциональных групп олигомеров между собой или с группами полифункционального мономера (отвердителя). Регулирование скорости процесса отверждения осуществляется изменением температуры или с помощью катализаторов.

Отверждение по второму механизму происходит в результате радикально-цепной полимеризации или сополимеризации ненасыщенных олигомеров. При этом протекают три основные стадии – инициирование, рост и обрыв кинетических цепей.

Инициирование радикально-цепной полимеризации происходит в присутствии специальных веществ (инициаторов), распадающихся на свободные радикалы при нагревании или под действием промоторов. Замедление процесса отверждения при этом достигается с помощью ингибиторов.

Процесс формирования сетчатых полимеров при отверждении реакционноспособных олигомеров происходит в три стадии. На начальной стадии, часто называемой стадией А, при отверждении олигомеров по ступенчатому механизму происходит соединение молекул олигомеров между собой или с отвердителями с образованием разветвленных макромолекул и сохранением способности образующегося полимера переходить в вязкотекучее состояние или растворяться. При отверждении по радикально-цепному механизму начальной стадией является стадия инициирования.

На стадии гелеобразования начинается образование непрерывной полимерной сетки с частичной потерей полимером растворимости и способности переходить в вязкотекучее состояние (стадия В). Начало (точка) гелеобразования – очень важный момент отверждения олигомеров, характеризующий предел их технологичности. Статистическая теория гелеобразования позволяет рассчитывать степень конверсии реакционноспособных групп олигомеров в точке гелеобразования.

При отверждении олигомеров по механизму цепной полимеризации степень конверсии в точке гелеобразования в значительной степени определяется отношением скоростей роста и обрыва цепей. Так, при полимеризации олигомера с двумя ненасыщенными двойными связями или его сополимеризации с виниловыми мономерами согласно статистической теории степень превращения двойных связей в точке гелеобразования α_g определяется по формуле

$$\alpha_g = \frac{1}{m(P_w - 1)},$$

где m – доля двойных связей олигомера в реакционной смеси от их общего количества; P_w – среднемассовая степень полимеризации, равная длине кинетической цепи ν (отношению скорости роста цепи к скорости ее обрыва

по механизму диспропорционирования); при обрыве цепи по механизму рекомбинации $P_w = 2\nu$.

При отверждении реакционноспособных олигомеров по механизмам ступенчатой полимеризации, полиприсоединения или поликонденсации точка гелеобразования проявляется на определенной степени реакции, определяемой только функциональностью олигомера и отвердителя и их соотношением. Степень конверсии функциональных групп в точке гелеобразования для некоторых простых случаев можно рассчитать теоретически.

1. При отверждении полифункционального олигомера, реакционноспособные группы которого взаимодействуют между собой, величину α_r рассчитывают по формуле

$$\alpha_r = \frac{1}{n_{\text{ол}} f_{\text{ол}} - 1},$$

где $f_{\text{ол}}$ – число реакционноспособных групп в молекуле, участвующих в реакции отверждения (функциональность олигомеров); $n_{\text{ол}}$ – функциональность реакционноспособных групп олигомера (число связей, которые способна образовать данная группа).

2. При отверждении бифункционального олигомера с полифункциональным отвердителем величина α_r равна

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{r}{n_{\text{отв}} f_{\text{отв}} - 1}}$$

где r – отношение числа реагирующих между собой функциональных групп олигомера и отвердителя ($r = 1$ при эквимольном соотношении олигомера и отвердителя); $n_{\text{отв}}$ – функциональность реакционноспособных групп отвердителя; $f_{\text{отв}}$ – функциональность отвердителя.

3. При отверждении полифункционального олигомера бифункциональным отвердителем α_r определяется по формуле

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{1}{n_{\text{ол}} f_{\text{ол}} - 1}}.$$

На конечной стадии отверждения (стадии С) полимер полностью теряет растворимость и возможность переходить в вязкотекучее состояние. При этом непрерывная полимерная сетка (гель) вплоть до предельных степеней отверждения содержит молекулы, химически не присоединенные к сетке (золь). При цепной полимеризации реакционноспособных олиго-

меров золь является практически исходным компонентом, и процесс дальнейшего отверждения заключается главным образом в его присоединении к активным центрам геля и, реже, в самостоятельной полимеризации. При отверждении олигомеров по ступенчатому механизму золь, состоящий главным образом из разветвленных полимерных цепей, ступенчато присоединяется к гелю.

Механизм реакций отверждения после гелеобразования практически не изменяется, однако резко изменяются кинетические условия отверждения. При радикально-цепной полимеризации в точке гелеобразования скорость реакции обычно максимальна вследствие геле-эффекта, а затем начинает уменьшаться в результате возрастания диффузионных и стерических ограничений. При отверждении по ступенчатому механизму замедление процесса вследствие диффузионных и стерических ограничений начинается сразу с момента гелеобразования.

Химические реакции образования полимеров из олигомеров до и после гелеобразования связаны с физическими процессами, происходящими в олигомерных композициях при их отверждении, изменением молекулярной или сегментальной подвижности, тепловыделениями в процессе реакции и изменениями объема. Изменение молекулярной или сегментальной подвижности при отверждении олигомерных композиций за счет образования новых связей и роста молекулярной массы до гелеобразования или формирования сетки после гелеобразования может резко сказаться на скорости дальнейших химических реакций и в предельном случае привести к их прекращению при переходе системы в стеклообразное состояние из-за резкого возрастания диффузионных ограничений. Изменение молекулярной или сегментальной подвижности и особенно застекловывание композиций сопровождается резким изменением всех физических свойств и в первую очередь вязкоупругих свойств олигомерных композиций. Решающее влияние на изменение молекулярной или сегментальной подвижности в процессе отверждения оказывает соотношение температуры отверждения $T_{\text{отв}}$ и температуры стеклования T_c композиций. Если T_c отверждающейся олигомерной композиции в процессе нарастания молекулярной массы до гелеобразования или густоты сетки после гелеобразования достигнет или превысит $T_{\text{отв}}$, то композиция перейдет соответственно из вязкотекучего или высокоэластического состояния в стеклообразное и процесс отверждения прекратится.

Если T_c предельно отвержденного полимера превышает температуру начала его деструкции, то при любой температуре отверждения композиция застекловывается в процессе отверждения и реакция прекращается на промежуточной стадии. Если температура деструкции лежит выше T_c предельно отвержденного полимера и реакцию отверждения можно вести при температуре выше предельной T_c , то до гелеобразования полимер будет находиться в вязкотекучем состоянии, а после гелеобразования – в высокоэластическом. Реакция будет проходить до полного исчерпания реакционноспособных групп, а полимер перейдет в стеклообразное состояние только после охлаждения ниже T_c .

Таким образом, температура отверждения олигомерной композиции влияет не только непосредственно на скорость химических реакций, протекающих при отверждении, но и на физическое состояние композиции на предельных стадиях отверждения и предельно достижимую глубину химических превращений. Температура отверждающейся композиции определяется температурой окружающей среды и тепловым эффектом процесса отверждения – экзотермическим или эндотермическим. Процессы радикально-цепной и ступенчатой полимеризации протекают обычно с экзотермическим эффектом, максимальным вблизи точки гелеобразования, а процесс поликонденсации – с эндотермическим эффектом. Влияние теплового эффекта реакций на температуру отверждающейся композиции определяется в первую очередь ее объемом и условиями теплообмена.

При нагревании олигомерных композиций до температуры отверждения или вследствие их саморазогрева при экзотермическом процессе происходит тепловое расширение с высоким термическим коэффициентом, характерным для олигомеров в исходном состоянии. Непосредственно в процессе отверждения наблюдаются объемные усадки, обусловленные протеканием химических реакций. Это так называемые химические усадки. Эти усадки особенно велики при отверждении олигомеров по механизму поликонденсации с выделением низкомолекулярных веществ и по механизму полимеризации двойных связей. Значительно меньшие усадки наблюдаются при полимеризации циклических, например эпоксидных, групп.

Охлаждение до комнатной температуры после отверждения сопровождается так называемыми термическими усадками. Эти усадки обычно меньше химических и меньше теплового расширения исходной компози-

ции. Следовательно, суммарные объемные усадки при отверждении складываются из химических и термических за вычетом разности между тепловым расширением исходной композиции при нагревании и ее усадкой после отверждения.

При этом усадки, проявляющиеся до застекловывания композиций, обычно не играют большой роли, так как они не могут вызывать образование нерелаксируемых усадочных напряжений. После начала застекловывания композиций химические или физические усадки способны вызывать большие нерелаксируемые усадочные напряжения вследствие резкого возрастания времени релаксации.

Кинетику и предельную степень отверждения олигомерных композиций можно контролировать либо по степени конверсии реакционноспособных групп олигомеров химическими или физическими методами анализа, либо по изменению в процессе отверждения молекулярной или сегментальной подвижности и физических свойств композиций, непосредственно связанных с глубиной протекания реакций отверждения.

Химические методы анализа содержания реакционноспособных групп на разных стадиях отверждения или количества веществ, выделяющихся в процессе взаимодействия этих групп, связаны с отбором проб и довольно продолжительны во времени.

Физические методы анализа степени конверсии, особенно термометрические, основанные на изучении тепловых эффектов реакций, и метод ИК-спектроскопии лишены этих недостатков и позволяют вести непрерывный контроль процессов отверждения. Из методов контроля процессов отверждения олигомерных композиций по степени изменения их физических свойств наибольшее распространение получили методы, основанные на контроле объемных изменений при отверждении (дилатометрические методы) и изменения вязкоупругих свойств (метод крутильного маятника с нитью, пропитанной исследуемой композицией). Из методов контроля процесса отверждения по изменению молекулярной или сегментальной подвижности в олигомерных композициях следует отметить электрические методы, ядерный магнитный резонанс и др. На практике важное место среди простейших методов контроля степени отверждения олигомерных композиций занимает метод экстракции кипящим растворителем не связанных с полимерной сеткой растворимых компонентов (золя). Однако точность этого метода резко уменьшается на предельных стадиях от-

верждения. Универсальный метод контроля процессов отверждения олигомерных композиций отсутствует. Для каждого конкретного состава композиции, условий ее отверждения и других параметров применяется один из методов или сочетание нескольких методов.

Основными параметрами структуры сетчатых полимеров, образующихся после отверждения реакционноспособных олигомеров, являются структура (топология) сетки и надмолекулярная структура полимеров.

Полимерная сетка состоит из звеньев или цепей олигомеров, связанных в пространственную структуру в узловых точках (химических узлах). Основными показателями топологии сетки являются функциональность узлов f (число цепей, сходящихся в одном узле), частота (молярная концентрация) узлов ν_c , молекулярная масса цепей между узлами M_c или их молярная концентрация n_c . Эти показатели связаны между собой следующими соотношениями:

$$n_c = \frac{\rho}{M_c} = \frac{\nu_c f}{2},$$

где ρ – плотность полимера; ν_c и n_c – частота узлов и густота, или плотность, сетки соответственно.

В идеальной гомогенной сетке цепи имеют одинаковую длину по контуру и соединены в узлах одинаковой функциональности. В статистической гомогенной сетке длина цепей и функциональность узлов распределяются по всему объему случайным образом. В статистической негомогенной так называемой разноплотной сетке случайным образом распределяются участки с различной частотой узлов. В статистических сетках возможно существование дефектов в виде цепей со свободными концами или петель, а также зацепления вследствие перехлестывания цепей. Дефекты уменьшают частоту узлов сетки, а зацепления создают дополнительные узлы.

Образование негомогенной или дефектной сетки обусловлено главным образом циклизацией олигомеров в процессе отверждения, различием в реакционной способности различных групп олигомеров и отвердителей, стерическими и диффузионными ограничениями полной конверсии реакционноспособных групп, а также процессами микро- и макросинергизиса, протекающими после гелеобразования. Особенно велика вероятность об-

разования неомогенной сетки при отверждении олигомеров по механизму цепной полимеризации.

Статистически ожидаемые показатели густоты сетки, образующейся после отверждения олигомеров, можно рассчитать, зная структуру, молекулярную массу и число реакционноспособных групп в молекулах олигомеров и отвердителей, а также степень конверсии реакционноспособных групп. Так, для эквимольного соотношения бифункционального олигомера с концевыми реакционноспособными группами и тетрафункционального отвердителя при отверждении по ступенчатому механизму с полной конверсией всех реакционноспособных групп можно рассчитать величину M_c образующейся сетки по формуле (при $f = 3$)

$$M_c = \frac{2M_{\text{ОЛ}} + M_{\text{ОТВ}}}{3},$$

где $M_{\text{ОЛ}}$, $M_{\text{ОТВ}}$ – молекулярные массы олигомера и отвердителя соответственно.

При их неэквимольном соотношении ($n_{\text{ОТВ}} < n_{\text{ОЛ}} < 2 n_{\text{ОТВ}}$) M_c можно рассчитать по формуле

$$M_c = \frac{n_{\text{ОЛ}}M_{\text{ОЛ}} + n_{\text{ОТВ}}M_{\text{ОТВ}}}{3(n_{\text{ОЛ}}n_{\text{ОТВ}})},$$

где $n_{\text{ОЛ}}$, $n_{\text{ОТВ}}$ – число молей олигомера и отвердителя в композиции соответственно.

При радикально-цепной полимеризации тетрафункционального олигомера с двумя концевыми ненасыщенными группами или его сополимеризации с виниловым мономером статистически ожидаемое значение параметра частоты узлов сетки n_c при полной конверсии всех двойных связей можно рассчитать по формуле

$$n_c = c_2 [zm_1 + 3(1 - m_1)],$$

где c_2 – мольная концентрация тетрафункционального олигомера; z – коэффициент, учитывающий функциональность образующейся сетки ($z = 2$ при низком содержании олигомера; $z = 3$ при высоком); m_1 – мольная доля винилового мономера.

Для расчета n_c сетки, образующейся при отверждении по ступенчатому механизму бифункционального олигомера с помощью неболь-

шого количества полифункционального отвердителя, можно использовать формулу

$$n_c = \frac{f}{2c_0},$$

где f – функциональность отвердителя; c_0 – его мольная концентрация.

В более сложных случаях M_c можно приблизительно оценить по строению повторяющегося элемента образующейся полимерной сетки (узла и цепей сетки между узлами) на предельной стадии отверждения, используя формулу

$$M_c = \frac{\sum M_i}{f},$$

где $\sum M_i$ – суммарная молекулярная масса узла сетки и цепей, сходящихся в данном узле; f – функциональность сетки.

Показатели густоты сетки или частоты ее узлов теоретически связаны со свойствами сетчатого полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии, в первую очередь с равновесным модулем высокоэластичности и равновесным набуханием в растворителях или их парах.

По кинетической теории высокой эластичности идеальных сеток их равновесные упругие свойства связаны с показателями густоты сетки следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \sigma &= G_\infty(\lambda - \lambda^{-2}), \\ \tau &= G_\infty\gamma, \\ G_\infty &= \frac{E_\infty}{3} = n_cRT, \end{aligned}$$

где G_∞ , E_∞ – равновесные модули упругости при сдвиге и растяжении соответственно; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; σ , τ – напряжения растяжения и сдвига соответственно, рассчитанные на исходное сечение образца; λ – коэффициент удлинения образца; γ – относительная деформация сдвига.

Теория набухания идеальной сетки в растворителях или их парах связывает равновесное набухание с показателем частоты узлов сетки уравнением Флори – Ренера

$$\ln \alpha_1 = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 + n_c V^0 \left(\frac{\varphi_2^{1/3} - 2}{f \cdot \varphi_2} \right),$$

где α_1 – активность паров растворителя (для жидкости $\alpha_1 = 1$); φ_2 – объемная доля растворителя в набухшем образце ($\varphi_2 = \frac{l}{l} + \frac{\rho_2}{\rho_1} \Delta w$, где $\frac{\rho_2}{\rho_1}$ –

плотности растворителя и ненабухшего полимера соответственно; Δw – количество поглощенного полимером растворителя); V^0 – мольный объем растворителя; χ – параметр взаимодействия полимер – растворитель.

Частота узлов сетки в сочетании с жесткостью цепей значительно влияет на температуру стеклования отвержденных полимеров. Теоретически установлено, что с повышением частоты узлов сетки T_c полимера возрастает в соответствии с уравнением

$$\frac{T_c - T_{c0}}{T_{c0}} = \frac{2}{\rho_c}$$

где T_c , T_{c0} – температура стеклования сетчатого и линейного полимера того же химического состава; ρ_c – число атомов в основной цепи, заключенной между узлами сетки.

Очевидно, что для каждого отвержденного полимера существует критическая концентрация узлов сетки, при которой полимер уже не способен переходить в высокоэластическое состояние из-за начала интенсивной термической деструкции полимера вследствие высокой T_c . Такие полимеры относят к густосетчатым. Чем выше жесткость цепей сетки, т.е. чем больше в них число циклов (в первую очередь ароматических), тем при меньшей частоте узлов сетки T_c превысит температуру деструкции полимера. Так как для аморфных полимеров, эксплуатирующихся в стеклообразном состоянии, T_c определяет предельную температуру их эксплуатации (деформационную теплостойкость), то только получение густосетчатых полимеров позволяет резко повысить их теплостойкость, приблизив ее к их термостойкости.

В стеклообразном состоянии свойства отвержденных полимеров связаны с молекулярной структурой (топологией сетки) через надмолекулярную структуру – характер и плотность упаковки цепей и узлов сетки и остаточную тепловую подвижность.

Надмолекулярная структура отвержденных полимеров обычно является микрогетерогенной, что очевидно связано с негомогенностью полимерных сеток. При электронно-микроскопических исследованиях в них наблюдаются плотные глобулярные образования, распределенные в менее плотной непрерывной среде. С повышением частоты узлов сетки плотность упаковки цепей обычно проходит через максимум – при некоторой частоте узлов выше критической проявляются затруднения упаковки цепей в межузловом пространстве. Изменение условий термообработки (отжиг или

закалка), а также ориентация сетчатых, особенно густосетчатых, полимеров дают значительно менее выраженный эффект, чем в случае аморфных термопластичных полимеров.

В стеклообразных отвержденных полимерах сохраняются дополнительные формы сегментального и группового движения, замораживание которых сопровождается заметным, хотя и меньшим, чем при T_c , изменением их физических свойств. Температура этих переходов связана с частотой узлов сетки.

В стеклообразном состоянии при замороженном сегментальном тепловом движении важнейшие свойства отвержденных полимеров, определяющие возможности их эксплуатации, такие как термический коэффициент расширения, механические и электрические свойства, сорбция, диффузия и проницаемость газов и паров, довольно близки к свойствам линейных полимеров при одинаковом химическом строении и сравнительно мало зависят от частоты узлов сетки.

Большие возможности в направленном регулировании структуры и свойств отвержденных полимеров открывает комбинирование реакционноспособных олигомеров разных типов друг с другом и с модифицирующими компонентами, оказывающими пластифицирующий, эластифицирующий или другие эффекты. В качестве модифицирующих компонентов могут быть использованы различные мономеры, олигомеры или полимеры, образующие в исходном состоянии с основным олигомером отверждающиеся многокомпонентные системы.

Очевидно, что отверждение многокомпонентных систем является более сложным процессом, чем отверждение индивидуальных олигомеров. Важнейшее значение в таких системах приобретают процессы, связанные с разделением фаз в отверждающейся композиции при достижении критических условий термодинамической совместимости компонентов. При этом процессы образования полимеров и разделения фаз должны быть тесно связаны между собой, влияя на механизм и кинетику друг друга. Отверждение многокомпонентных систем в отличие от отверждения композиций на основе индивидуальных олигомеров должно сопровождаться на предельных стадиях образованием многокомпонентных отвержденных полимеров – сетчатых статистических блок- или привитых сополимеров, взаимопроникающих сеток или сеток с растворенными в них модификаторами (структура типа «золь в геле»).

Если основным олигомер в процессе отверждения химически реагирует с модификатором, называемым в этом случае активным, то образуются сетчатые сополимеры. Если активный модификатор образует самостоятельную сетку наряду с сеткой, образуемой основным олигомером, то получают взаимопроникающие сетки. Если же модификатор является химически неактивным или он способен образовывать только линейный полимер, то возникает структура типа «золь в геле». В процессе отверждения многокомпонентных систем возрастание молекулярной массы компонентов и в особенности гелеобразование должны сопровождаться изменением совместимости компонентов, и как следствие, разделением системы на фазы. Процессы разделения фаз влияют на химические превращения при отверждении и наоборот, причем решающее значение имеет при этом механизм химических реакций – ступенчатый или цепной.

При отверждении многокомпонентных систем по ступенчатому механизму термодинамическая совместимость компонентов также должна меняться ступенчато. После достижения критических условий происходит разделение фаз, вероятнее всего, по нуклеационному механизму разделения жидких фаз, поскольку компоненты отверждающихся композиций обычно не кристаллизуются. При отверждении многокомпонентных систем по механизму радикально-цепной полимеризации или сополимеризации полифункциональных олигомеров аналогично полимеризации полифункциональных мономеров в присутствии инертных растворителей резко возрастает вероятность внутримолекулярных реакций роста кинетических цепей с образованием микрогелей, выделяющихся в реакционной среде в виде дисперсной фазы (гетерофазная полимеризация).

Процессы разделения фаз в многокомпонентных системах при их отверждении сопровождаются изменением физических свойств, в первую очередь объемных усадок и вязкоупругих свойств. При этом может наблюдаться уменьшение объемной усадки, обусловленное неаддитивностью объема гомогенного раствора и двухфазной системы после разделения фаз или образованием пустот в отдельных фазах или в межфазовых областях (например, в результате неплотной упаковки частиц новой фазы). Вязкость отверждающейся композиции до гелеобразования или модуль упругости после гелеобразования могут уменьшаться в момент разделения

фаз вследствие того, что компонент с большей вязкостью или большим модулем упругости выделяется в виде дисперсной фазы в менее вязкой или менее упругой непрерывной среде.

Большое влияние на кинетику разделения фаз при отверждении многокомпонентных систем оказывает снижение молекулярной или сегментальной подвижности в композиции в целом и в отдельных ее частях. Очевидно, что гелеобразование и особенно застекловывание композиции или отдельных ее компонентов могут приводить к резкому замедлению или прекращению процесса разделения фаз с образованием термодинамически неравновесной, но кинетически стабильной структуры.

После отверждения многокомпонентные системы имеют гомогенную или гетерогенную (двух- или многофазную) структуры. Гомогенная структура аморфных сетчатых полимеров, как уже говорилось, может быть микрогетерогенной (разноплотной), т.е. переходной между истинно гомогенной и гетерогенной структурами. В типично гетерогенной системе имеется граница раздела между фазами, что может быть выявлено с помощью микроскопа или по наличию индивидуальных температур стеклования, соответствующих каждой фазе.

Наиболее часто встречающимися типами фазовой структуры гетерогенных отвержденных композиций являются матричная и взаимопроникающие структуры. В матричной структуре одна из фаз, называемая дисперсной, распределена в непрерывной среде (матрице). В структуре со взаимопроникающими фазами обе фазы являются непрерывными. Фазовая структура характеризуется ее морфологией – объемными долями, формой, размерами и распределением фаз. При этом каждая фаза может находиться в стеклообразном или высокоэластическом состоянии. Свойства таких гетерогенных композиций определяются состоянием и свойствами фаз, их объемным соотношением, фазовой морфологией и взаимодействием фаз на границе раздела. Свойства гомогенных отвержденных многокомпонентных систем или отдельных фаз гетерогенных систем зависят от модифицирующих компонентов, влияющих на структуру полимерной сетки, гибкость цепей, плотность их упаковки и энергию межмолекулярных связей. Это влияние может быть различным для стеклообразного и высокоэластического состояния фаз.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ И ЛЕТУЧИХ В ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Наиболее простой и распространенный способ определения содержания влаги и летучих – высушивание материала при повышенной температуре до постоянной массы. В этом случае содержание влаги и летучих ω (%) определяется из соотношения

$$\omega = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} 100, \quad (2)$$

где m – масса бюкса, в котором находится исследуемый материал;
 m_1 и m_2 – соответственно масса бюкса с материалом до и после сушки в течение определенного времени при определенной температуре.

Условия сушки (температура, длительность) различных материалов могут несколько различаться и оговариваются стандартами или техническими условиями на материал. Так, ГОСТ 5689-73 предусматривает определение содержания влаги и летучих в навеске материала 2 г (точность взвешивания 0,0002 г), при температуре сушки 150 ± 5 °С и выдержке в течение 1 ч.

Содержание влаги и летучих в пресс-материалах принято определять на навеске материала 5 г, температура и длительность сушки 103 ± 2 °С и 30 мин соответственно.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: приобрести практические навыки определения содержания влаги и летучих в материалах.

ЗАДАНИЕ

1. Ознакомиться с методами определения содержания влаги и летучих в материалах, а также с конструкцией соответствующих приборов и оборудования.

2. Определить содержание влаги и летучих в ряде материалов (термопласты, пресс-материалы). Набор исследуемых материалов определяется в соответствии с указанием преподавателя.

3. Выполнить обработку и анализ полученных экспериментальных данных, сделав заключение о пригодности соответствующих полимерных материалов к переработке, составить отчет о работе.

ПРИБОРЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ: бюксы с притертыми крышками (3 – 5 шт.), весы аналитические (точность 0,0001 г), термошкаф (точность ± 3 °С), эксикатор с активным влагопоглотителем (хлористым кальцием), исследуемые материалы.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получить у лаборанта необходимое оборудование и материалы.
2. Включить термостат и установить в нем необходимую температуру (в зависимости от вида испытываемого материала).
3. Тщательно промыть бюксы и высушить их в термошкафу при установленной в нем температуре до постоянной массы.
4. Взвесить в бюксе с точностью до 0,0002 г около 5 г испытываемого материала и равномерно распределить по дну бюкса встряхиванием последнего. Аналогичные операции выполнить для всех исследуемых материалов.
5. Открытые бюксы с крышками поместить на полку термошкафа, покрытую асбестовым картоном. Бюксы располагают не ближе 25 мм от стенок шкафа.
6. По истечении определенного времени (назначается в зависимости от вида материала) бюксы извлечь из термошкафа, закрыть крышками и поместить на 25 – 30 мин для охлаждения в эксикатор над хлористым кальцием.
7. По окончании охлаждения бюксы взвесить.
8. Для каждого из материалов необходимо провести три параллельных испытания (расхождение между результатами испытаний не должно превышать 0,3 %). Результаты измерений занести в табл. 4.

9. По окончании экспериментальной работы убрать рабочее место, сдать лаборанту оборудование, представить преподавателю записи в рабочем журнале.

Таблица 4

Материал	Номер бюкса	Масса пустого бюкса, г	Масса бюкса с материалом, г		ω , %	$\omega_{\text{ср}}$, %
			до сушки	после сушки		
	1					
	2					
	3					

Обработка экспериментальных данных должна включать:

1. Расчет содержания влаги и летучих в испытываемых материалах по формуле (2).
2. Оценку величины случайной ошибки измерений.
3. Анализ полученных данных, заключение о пригодности данного материала к переработке.

Лабораторная работа № 7

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ПО МЕТОДУ МАРТЕНСА

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: приобрести практические навыки определения теплостойкости реактопластов по методу Мартенса.

ЗАДАНИЕ

1. Ознакомиться с теоретическими основами данной работы и сущностью метода определения теплостойкости пластмасс по Мартенсу.
2. Используя прибор для определения теплостойкости пластмасс по Мартенсу, определить теплостойкость полимерного материала.
3. Обработать и проанализировать полученные экспериментальные данные.
4. Составить отчет по работе.

ПРИБОРЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ: прибор для определения теплостойкости по мартенсу, термошкаф, образцы.

Прибор для определения теплостойкости по Мартенсу состоит из зажимного устройства, указателя деформации, термошкафа с системой регулирования и измерения температуры. Зажимное устройство обеспечивает закрепление и нагружение вертикально установленного образца (рис. 10). Расстояние между продольными осями указателя деформации и испытуемого образца l_1 должно быть равно 240 мм.

К образцу прикладывают нагрузки, создаваемые указателем деформации P_1 рычагом и верхней зажимной головкой P_2 и устанавливаемым на рычаге подвижным грузом $P_3 = 6,4 \text{ Н}$ ($0,65 \text{ кгс}$) так, чтобы максимальное изгибающее напряжение в образце составляло $4,9 \pm 0,05 \text{ Н/мм}^2$ ($50 \pm 0,5 \text{ кгс/см}^2$). Указатель деформации фиксирует перемещение конца рычага на $6,0 \pm 0,1 \text{ мм}$.

В термошкаф устанавливают плиту с одним или несколькими зажимными устройствами, рассчитанными соответственно на один или несколько образцов.

Нагреватель термошкафа и регулятор температуры обеспечивают равномерное повышение температуры воздуха на $5 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ за 6 мин или $50 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ в 1 ч.

Температуру измеряют ртутным термометром с ценой деления шкалы не более $1 \text{ }^\circ\text{C}$. Независимо от числа испытываемых образцов для измерения температуры используют два термометра и размещают их так, чтобы шарики с ртутью находились в зоне расположения образцов.

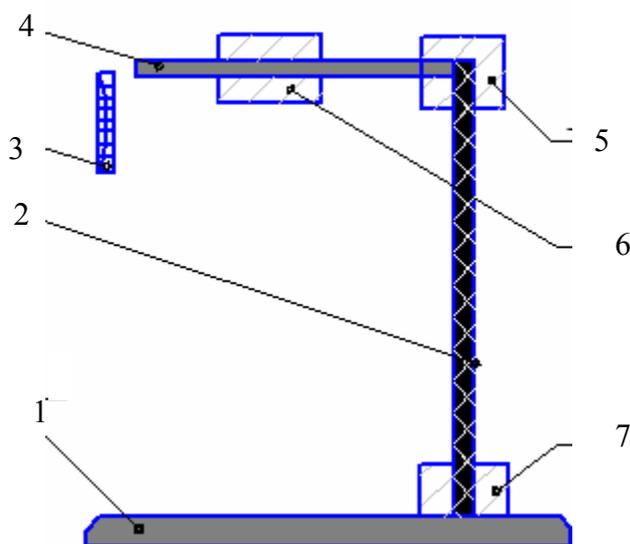


Рис. 10. Конструкция зажимного устройства:

- 1 – верхняя зажимная головка;
- 2 – подвижный груз; 3 – рычаг;
- 4 – ось указателя деформации;
- 5 – образец; 6 – нижняя зажимная головка; 7 – опорная плита

Допускается использовать термопары или другие устройства, обеспечивающие необходимую точность. Показания термометров при испытании не должны различаться более чем на 2°C . Для уменьшения перепада температур воздух в термошкафу рекомендуется перемешивать при помощи вентилятора.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получить у преподавателя уточненное задание по выполнению работы и у лаборанта – необходимое оборудование и материалы.

2. Перед испытанием образцы пластмасс кондиционируют по ГОСТ 12423-66, образцы эбонита – по ГОСТ 269-66, если в нормативно-технической документации на материал нет других указаний.

3. Длину, ширину, толщину образцов измеряют с погрешностью не более 0,1 мм.

4. Для определения положения подвижного груза на рычаге зажимного устройства для каждого образца вычисляют расстояние l_3 в миллиметрах между центром тяжести подвижного груза (центром груза) и продольной осью испытуемого образца по формуле

$$l_3 = \frac{4,9bS^2}{6 \cdot 6,4} - \frac{240P_1 + l_2P_2}{6,4},$$

где P_1 – нагрузка, создаваемая указателем деформации (для электрических указателей деформации величина P_1 может равняться нулю), Н; P_2 – нагрузка, создаваемая рычагом и верхней зажимной головкой, Н; l_2 – расстояние между центром тяжести рычага, включая верхнюю зажимную головку, и продольной осью испытуемого образца, мм; b – ширина образца, мм; S – толщина образца, мм; 4,9 – изгибающее напряжение, Н/мм²; 240 – расстояние между продольными осями указателя деформации и испытуемого образца, мм; 6,4 – нагрузка, создаваемая подвижным грузом, Н.

5. Устанавливают в нужное положение подвижный груз на рычаге зажимного устройства. Устанавливают образцы в зажимное устройство и затем помещают его в термошкаф. Перед началом испытания образец должен находиться в вертикальном положении, а рычаг зажимного устройства – в горизонтальном.

6. После установки в термошкаф зажимного устройства с образцами устанавливают термометры и включают обогрев с системой регулирования

температуры. Температура в термошкафу должна равномерно повышаться на 5 ± 1 °С за 6 мин или на 50 ± 5 °С в час. Начальная температура испытания 25 ± 2 °С.

7. В момент, когда деформация достигает $6 \pm 0,1$ мм, отмечают показания двух термометров и вычисляют среднее арифметическое значение двух показаний с округлением до целых градусов Цельсия. Вычисленная температура является теплостойкостью по Мартенсу для данного образца.

8. Если на образце после испытания обнаружались трещины, вспучивание, расслоение и др., испытание считают недействительным и проводят испытание на другом образце.

Обработка экспериментальных данных должна включать определение теплостойкости по Мартенсу в целых градусах Цельсия как среднего арифметического значения теплостойкости трех испытанных образцов.

Лабораторная работа № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕКУЧЕСТИ РАСПЛАВОВ РЕАКТОПЛАСТОВ

Среди методов оценки текучести пресс-материала наибольшее распространение в России получил метод определения текучести пресс-материала на пресс-форме Рашига. Соответствующее испытание проводится по ГОСТ 5689-73 и ГОСТ 9359-73 и сводится к прессованию пробного образца в специальной пресс-форме при строго определенных стандартных условиях.

Этот метод удобен для оценки и сравнения технологических свойств различных марок реактопластов в стандартных условиях. Он прост, не требует сложной аппаратуры и длительной обработки экспериментальных данных. Однако метод Рашига недостаточно корректен, так как на точность определения текучести в значительной степени влияют колебания давления и температуры формования, состояние поверхности канала формы и другие факторы.

Пресс-форма Рашига состоит из обогреваемой обоймы 4, в которой расположены стакан 2 и две полуматрицы 3 (рис. 11). Матрица имеет су-

жающийся сверху вниз канал эллиптического сечения 5, сообщающийся с атмосферой.

При испытании используют навеску пресс-материала массой 7,5 г,

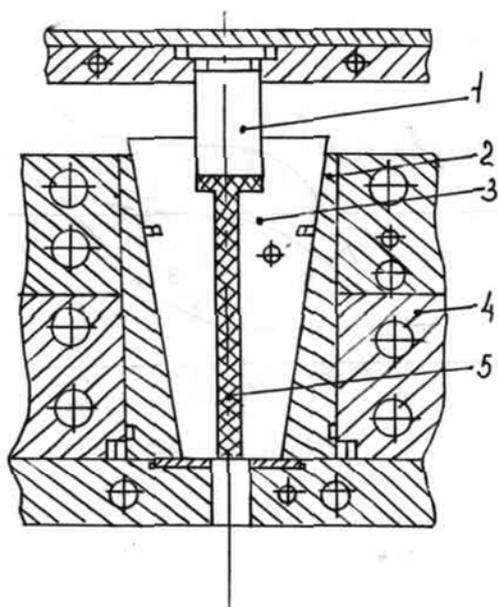


Рис. 11. Пресс-форма для определения текучести пресс-материалов по методу Рашига: 1 – пуансон; 2 – стакан; 3 – полуматрица; 4 – обойма; 5 – канал, заполненный пресс-материалом

и вынимают изделие. Длина стержневой части (стрелы) отпрессованного и охлажденного изделия является мерой текучести исследуемого материала (рис. 12).

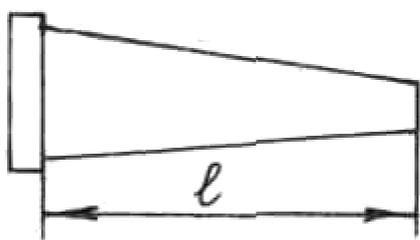


Рис. 12. Общий вид изделия, полученного в пресс-форме Рашига

предварительно спрессованную в виде таблетки диаметром 28 мм при удельном давлении 500 МПа и температуре 20 ± 5 °С. Допускается определение текучести на нетаблетированном материале. Навеску помещают в загрузочную камеру пресс-формы, нагретую предварительно до 143 ± 2 °С для аминопластов и всех марок фенопластов.

Затем проводят смыкание формы и формируют изделие при давлении прессования $30 \pm 2,5$ МПа и времени выдержки 3 мин. Время с момента загрузки материала в матрицу и до достижения требуемого давления не должно превышать 20 с. После выдержки форму размыкают, извлекают матрицу из формы, разбирают ее

и вынимают изделие. Длина стержневой части (стрелы) отпрессованного и охлажденного изделия является мерой текучести исследуемого материала (рис. 12). За результат испытания принимают среднеарифметическое значение из результатов двух определений. Пресс-материалы считают пригодными к переработке, если их текучесть, определенная по методу Рашига, лежит в следующих пределах: для фенопластов – 35 – 180 мм, аминопластов – 50 – 120 мм.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: приобрести практические навыки определения текучести пресс-материалов по методу Рашига.

ЗАДАНИЕ

1. Изучить теоретические основы данной работы, ознакомиться с методами определения текучести пресс-материалов по методу Рашига и конструкцией соответствующего оборудования.

2. Определить текучесть ряда пресс-материалов. Виды материалов и условия испытания определяют в соответствии со стандартами и указаниями преподавателя. По специальному указанию преподавателя в качестве дополнительного задания может быть предусмотрено изучение текучести пресс-материала в зависимости от температуры, содержания в нем влаги и летучих, от времени выдержки материала при повышенной температуре, а также от величины указанной температуры при постоянном времени выдержки.

3. Обработать и проанализировать полученные экспериментальные данные, сделав, в частности, заключение о пригодности соответствующих материалов к переработке методом прессования, составить отчет по работе.

ПРИБОРЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ: пресс гидравлический, пресс-форма Рашига, исследуемые материалы, измерительные линейки, секундомер, весы (точность 0,1 г).

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получить у лаборанта необходимые оборудование и материалы.

2. Пользуясь лабораторными весами (точность 0,1 г), приготовить навески исследуемых пресс-материалов массой 7,5 г.

3. Не выключая обогрева формы, отпрессовать в загрузочной камере пресс-формы Рашига (при закрытом металлическим диском канале формы) таблетки исследуемых пресс-материалов при условиях: температура 20 ± 2 °С, давление прессования 50 МПа. При этом величину давления рабочей жидкости в главном плунжере пресса, необходимую для обеспечения заданного давления, оценить из соотношения

$$P_M = \frac{P_{\text{пр}} S_{\text{з.к}}}{S_{\text{пл}}} = \frac{P_{\text{пр}} d_{\text{з.к}}^2}{d_{\text{пл}}^2}, \quad (3)$$

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

Необходимую величину P_M устанавливают специальным регулировочным клапаном, расположенным в узле гидропривода пресса.

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

5. По окончании процесса прессования разомкнуть форму, извлечь из формы и разобрать разъемную матрицу, охладить изделие. Пользуясь измерительной линейкой с точностью до 0,5 мм, измерить длину отпрессованного стержня (см. рис. 12). Указанные операции выполнить для каждого исследуемого материала; каждый материал подвергают испытанию трижды, за результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов трех испытаний.

6. В соответствии со специальными указаниями преподавателя аналогичным образом определить текучесть пресс-материала, подвергнутого специальной предварительной обработке (увлажнению, предварительному нагреву определенной длительности при различных температурах или при постоянной температуре в течение различного времени), или текучесть материала в зависимости от температуры (120, 160, 180 °С). Вводить в материал определенное количество воды следует до операции таблетирования, предварительному нагреву следует подвергать таблетированный материал (нагревать в термошкафу).

7. Результаты испытаний занести в таблицу в рабочем журнале и представить преподавателю. По окончании работы убрать рабочее место и сдать лаборанту оборудование.

Выводы по работе должны содержать заключение о степени технологичности испытываемого материала.

В случае изучения зависимости величины текучести пресс-материала от различных факторов (содержания влаги, температуры или длительности предварительного подогрева) графически представить в отчете соответствующие зависимости, проанализировать наблюдаемые закономерности проведения пресс-материала.

3. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Композиционные материалы (КМ) – это материалы, состоящие из двух или более компонентов (отдельных волокон или других армирующих составляющих и связующей их матрицы) и обладающие специфическими свойствами, отличными от суммарных свойств их составляющих компонентов. Компоненты композитов не должны растворяться или иным способом поглощать друг друга. Они должны быть хорошо совместимы. Свойства КМ нельзя определить только по свойствам компонентов, без учета их взаимодействия.

Термин «композиционные материалы», или «композиты», появился, когда потребовалось наиболее емкое название нового класса материалов, состоящих из армирующего компонента и связующего. КМ часто называют армированными (АМ), или наполненными, пластиками. Однако название «наполненные пластики» чаще применяют к дешевым материалам, хотя на сегодня невысока стоимость и ряда конструкционных АП (например на основе меламинов), наполненных стекловолокнами или альфа-целлюлозой. В последнее десятилетие термин «наполненные пластики» стал также довольно часто употребляться, как и АП. Существующая смысловая разница между терминами «армированные» и «наполненные» пластики перекрывается функциональным назначением последних.

Композиционные материалы классифицируют обычно по виду армирующего наполнителя: волокнистые (армирующим компонентом служат волокнистые структуры); слоистые; наполненные пластики (армирующим компонентом являются различные частицы). В свою очередь, армированные пластики могут быть разделены на насыпные (гомогенные) и скелетные (начальные структуры, заполненные связующим). Армирующие компоненты могут представлять собой различные волокна, порошки, микрофферы, кристаллы и «усы» из органических, неорганических, металлических материалов или керамики. Наиболее распространены следующие связующие, используемые в АП: полиэфир, фенолы, эпоксидные компаунды, силиконы, алкиды, меламины, полиамиды, фторуглеродные соедине-

ния, поликарбонат, акрилы, ацетали, полипропилен, акрилонитрилбутадиенстирольный сополимер (АБС), полиэтилен и полистирол. Связующие могут быть разделены на термопласты (способные размягчаться и затвердевать при изменении температуры) и реактопласты, или терморезактивные смолы (связующие, в которых при нагревании происходят необратимые структурные и химические превращения). В настоящее время наибольшее распространение получили терморезактивные связующие.

При разработке и изготовлении новых композиционных материалов, а также при создании конструкций из них приходится учитывать влияние внешних условий (температуру, высокую влажность) на эти материалы. Необходимо учитывать и ряд специфических свойств композиционных материалов. Так, учет ползучести, которая является характерным свойством многих композиционных материалов, заставляет проектировщиков отказываться от целого ряда традиционных решений.

Целью создания композиционного материала является объединение схожих или различных компонентов для получения материала с новыми заданными свойствами и характеристиками, отличными от свойств и характеристик исходных компонентов. С появлением такого рода материалов возникла возможность селективного выбора свойств композитов, необходимых для нужд каждой конкретной области применения. КМ, оказавшиеся и экономичными, и удобными в проектировании, сегодня используются везде – от производства игрушек и теннисных ракеток до применения в космических аппаратах (теплоизоляция, микросхемы и др.).

Армирующие компоненты могут быть включены в состав АП для изменения свойств термо- или реактопластов. Современная промышленность КМ широко варьирует различные сочетания армирующих компонентов и связующих, выбор которых определяется как техническими параметрами, так и ценой. АП наиболее часто используются в двух видах: листовый материал (типичные примеры таких материалов – бумага, пропитанная меламинофенольным связующим, или стекловолоконные маты, пропитанные полиэфирным связующим) и прессованные пластики (чаще всего используются пропитанные фенольным или другим связующим минеральные, хлопковые и другие волокна). Большинство свойств полученных КМ оказывается более высокими, нежели свойства исходных компонентов. К композитам следует также отнести и различные материалы, конструктивное назначение которых то же, что и одного из компонентов. Такого рода

материалами являются, например, покрытые поливиниловой пленкой изделия, используемые в летательных аппаратах; ламинированные металлопластиковые облицовки и т.д.

Лабораторная работа № 9

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ОДНООСНОЙ И ДВУХОСНОЙ НАПРАВЛЕННОСТЬЮ ВОЛОКНА

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить методы получения композиционных материалов.

ЗАДАНИЕ

Ознакомиться с методикой получения композиционных материалов с одноосной и двухосной направленностью волокна.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получить по одной пластине размерами 320×200 мм и толщиной 3 мм прессованием пакетов однонаправленно расположенных волокон (стеклянных и углеродных с различной обработкой поверхности, а также ароматических полиамидных волокон), пропитанных связующим ЭДТ-10.

Для этого на лабораторной установке для полунепрерывной пропитки жгутов получить полуфабрикат (препрег) в виде ленты из пропитанных жгутов на барабане. Барабан с лентой выдерживать в термошкафу, нагревая от 20 до 30 °С в течение 30 мин. После сушки связующего ленту разрезать в местах контакта пропитанных жгутов с образующими барабана на четыре части, размерами 320×200 мм. Для прессования ленты собрать в пакеты. Толщину пакета выбрать в зависимости от диаметра жгута и количества связующего с таким расчетом, чтобы толщина отпрессованной пластины не превышала $3 \pm 0,5$ мм. Например, в случае стекложгутов пакет должен содержать восемь слоев. Пакет аналогичных размеров из борных волокон получить ручной укладкой и пропиткой волокон. Пакет уложить на нижней плите пресса при поднятой верхней плите, установить металлические ограничители, препятствующие нарушению ориентации жгутов во-

локон и определяющие толщину пластины. Обогрев плит пресса при этом должен быть отключен. После размещения пакета на нижней плите сомкнуть плиты пресса и включить их обогрев. Довести температуру плит пресса до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 45 мин. Создать удельное давление 1 кгс/см^2 ($0,1\text{ МПа}$), выдержать при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Увеличить давление прессования до $2 - 3\text{ кгс/см}^2$ ($0,2 - 0,3\text{ МПа}$), повысить температуру от 100 до $160 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч.

Прессовать при $160 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $2 - 3\text{ кгс/см}^2$ ($0,2 - 0,3\text{ МПа}$) с выдержкой под давлением в течение 10 мин на 1 мм толщины прессуемой пластины, но не менее 45 мин. Выключить обогрев плит пресса. После охлаждения до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ включить водяное охлаждение плит пресса, после охлаждения до $30 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ снять давление и извлечь пластину из пресса.

Поместить отпрессованные пластины в термошкаф. Нагреть термошкаф до $180 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $50 - 60\text{ }^{\circ}\text{C/ч}$, выдержать пластины при $180 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ из расчета $15 - 20$ мин на 1 мм толщины, но не менее 3 ч. Охладить термошкаф до $30 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью не менее $2\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$.

Из плит ленточной или дисковой пилой вырезать по шесть образцов размерами $55 \times 15 \times 3$ мм для определения модуля упругости и прочности при изгибе, размеры $50 \times 6 \times 3$ мм для определения ударной вязкости и $6 \times 6 \times 3$ мм – для определения плотности.

2. Аналогичным образом изготовить по одной плите размерами 160×100 мм и толщиной 12 мм. Из плит вырезать по 12 образцов размерами $65 \times 15 \times 12$ мм для определения межслоевой прочности при сдвиге изгибом толстых образцов.

3. Изготовить по одной пластине размерами 320×200 мм и толщиной 3 мм чередованием в пакете лент из стеклянных и борных, стеклянных и углеродных, стеклянных и ароматических полиамидных волокон с одним видом обработки поверхности. Из пластин вырезать по шесть образцов размерами $55 \times 15 \times 3$ мм для определения модуля упругости и прочности при изгибе, $50 \times 6 \times 3$ мм – ударной вязкости и $6 \times 6 \times 3$ мм – плотности.

4. Изготовить по две пластины размерами 200×200 мм и толщиной 3 мм с чередованием в пакете лент с ортотропной ориентацией жгутов по слоям: 1 : 1 (ориентацию жгутов в пакете менять на перпендикулярную через один слой) и 3 : 1 (ориентацию жгутов в пакете менять на пер-

пендикулярную через три слоя). Вырезать по шесть образцов размерами 55×15×3 мм для определения модуля упругости и прочности при изгибе, 50×6×3 мм – ударной вязкости и 6×6×3 мм – плотности.

5. Определить плотность образцов флотационным методом.

6. Определить содержание связующего в образцах.

7. Определить ударную вязкость образцов.

8. Определить модуль упругости E и разрушающее напряжение $\sigma_{и}$

при изгибе образцов, рассчитать удельный модуль $\frac{E}{\rho}$ и удельную проч-

ность $\frac{\sigma_{и}}{\rho}$ материалов.

9. Определить межслоевую прочность при сдвиге изгибом толстых образцов.

Полученные данные свести в табл. 5.

Таблица 5

Тип наполнителя	Характер обработки поверхности волокон	Распределение волокон в материале	Содержание связующего в материале	Плотность, кг/м ³	Модуль упругости, МПа		Разрушающее напряжение, МПа		Ударная вязкость, Дж/м ²	Межслоевая прочность при сдвиге, МПа
					E	$\frac{E}{\rho}$	$\sigma_{и}$	$\frac{\sigma_{и}}{\rho}$		

Лабораторная работа № 10

СКЛЕЙКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Склеивание – метод создания неразъемных соединений элементов конструкций при помощи клеев.

Прочность клеевого соединения обусловлена адгезионным взаимодействием склеиваемых поверхностей с клеевой прослойкой, а также когезионной прочностью прослойки и соединяемых материалов. Создание высо-

копрочного соединения зависит от типа выбранного клея, оптимальных условий склеивания, формы и размера клеевого шва.

Работы по дозировке, смешению и использованию клеев производят на лабораторных столах, оборудованных местной вытяжной вентиляцией (наряду с общеобменной вентиляцией). При попадании клеев на кожный покров их удаляют бумагой, тканью или тампоном, смоченными спиртом или ацетоном, а загрязненное место промывают теплой водой с мылом.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: определить зависимости технологических характеристик клея и свойств клеевого соединения от состава клея, условий склеивания и конструкции соединения.

ЗАДАНИЕ

Изучить характеристики клеевых композиций различного состава.

ПРИБОРЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ: испытательные машины типов ИМ-4р и ИМ-0,5 с термокамерами. Окулярмикрометр. Измеритель толщины ИЗВ-1. Профилометр М-201. Термошкаф. Аналитические весы. Прибор для определения остаточных напряжений. Конус погружения НИИЛК. Прибор для определения времени гелеобразования клея. Приспособление для склеивания образцов, их испытания нанесения клея. Штангенциркуль. Эксикаторы. Фарфоровые чашки. Кисти для очистки поверхностей и нанесения клея. Деревянные линейки.

Типовые клеевые композиции и образцы

Реакционноспособный олигомер	55 г
Модификатор	2 г
Отвердитель	6,6 г
Разбавитель	20,0 мл
Алюминиевая пудра марки ПАП-1	9,0 г
Кварцевая мука ПК-2 или ПК-3	9,0 г
Стекловолоконное волокно длиной 500 мкм	9,0 г
Образцы размерами 0,1×15×90 мм из стали марки 12х18Н9	10 шт.
Образцы размерами 2×20×60 мм из алюминиевого сплава Д-16	10 шт.
Стальные образцы типа «грибок»	20 шт.

Образцы размерами 2×20×60 мм:	
– из стеклотекстолита КАСТ-В	10 шт.
– полипропилена ПП-5	10 шт.
– пентапласта	10 шт.
– алюминиевого сплава Д-16	10 шт.
– стали	10 шт.
– стеклотекстолита ЭДТ-10	10 шт.
Стальные образцы типа «грибок»	20 шт.
Клей марки ВК-5	50 г
Клей марки ВК-3 (пленочный)	100 см ²
Наполненный эпоксидно-полиамидный клей	25 г
Растворитель	100 мл
Раствор № 1: концентрированная серная кислота (92 мас. ч.), бихромат калия (2 мас. ч.), дистиллированная вода (5 мас.ч.)	100 мл
Раствор триметилентриэтоксикаминосилана	50 мл
Наждачная бумага № 100 или 120 и 300	
Образцы склеиваемого листового материала (тип, размеры и количество задаются преподавателем):	
Полимерный клей	50 г
Наждачная бумага № 100 или 120	

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для улучшения технологических и эксплуатационных свойств терморезистивных клеев в них вводят различные модификаторы: эластификаторы (термопласты или каучуки) и порошкообразные или волокнистые (преимущественно минеральные) наполнители.

1. Влияние количества эластификатора на клеящие свойства реактопласта изучают на эпоксидной смоле марки ЭД-20 путем ее модификации различными каучуками, например полисульфидом марки НВБ-2.

Приготавливают композиции из 10 г эпоксидной смолы и 0, 20, 35, 50 и 60 % модификатора. Компоненты тщательно перемешивают стеклянной палочкой в фарфоровой чашке и после получения однородной массы добавляют отвердитель – полиэтиленполиамин (12 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы) и снова перемешивают в течение 3 мин.

Определяют влияние эластификатора на остаточные напряжения в клеевых прослойках консольным методом (ГОСТ 13036-67), основанным на измерении отклонения свободного конца консольно закрепленной упругой подложки вследствие усадки отверждающегося на ней клея.

Образцы-подложки из стали марки 12х18Н9 (по три образца на каждую клеевую композицию) нумеруют и с помощью штангенциркуля измеряют их толщину в трех-пяти местах. Образцы обезжиривают растворителем (только на участке нанесения клея). После фиксирования начального положения образцов в держателях прибора на очищенные поверхности с помощью кисти наносят равномерный слой клея толщиной около 100 мкм. Отверждение всех приготовленных клеев проводят при комнатной температуре в течение 3 сут. После замера отклонения h свободного конца образцов снимают их с держателя и с помощью прибора ИЗВ-1 измеряют толщину клеевой пленки.

Остаточные напряжения $\sigma_{\text{ост}}$ (в МПа) с точностью до 1 % рассчитывают по формуле

$$\sigma_{\text{ост}} = \frac{Eht^3}{3l^2(t + \Delta t)\Delta t},$$

где E – модуль упругости образца (подложки) при растяжении (для стали 12х18Н9 $E = 2 \cdot 10^5$ МПа); l – длина консоли образца, см; t – толщина стальной подложки, см; Δt – толщина клеевой пленки, см.

Среднеарифметические значения $\sigma_{\text{ост}}$ вносят в табл. 6. Строят график зависимости величины остаточных напряжений от количества эластификатора в эпоксидном клее.

Эластичность отвержденных клеевых пленок, содержащих различное количество эластификатора, определяют на образцах, полученных при выполнении предыдущего эксперимента. Эластичность клеевых пленок, отвержденных на стальных подложках, оценивают по числу изгибов до момента растрескивания пленок.

Образец фиксируют между двумя деревянными линейками (выдвинув его на 20 мм) и периодически изгибают выдвинутую часть образца относительно его полоски на угол 1,57 рад. Образец изгибают до тех пор, пока в клеевой пленке на месте изгиба появятся трещины. Так же проверяют другие участки образца, выдвигая его каждый раз еще на 20 мм. Результаты испытаний вносят в табл. 6.

Определяют влияние количества эластификатора на прочность и теплостойкость клеевых соединений. Для этого с помощью клеевой композиции каждой рецептуры склеивают по шесть пар стальных цилиндрических образцов (рис. 13) и по три пары образцов в форме пластинок из алюминиевого сплава (рис. 14).

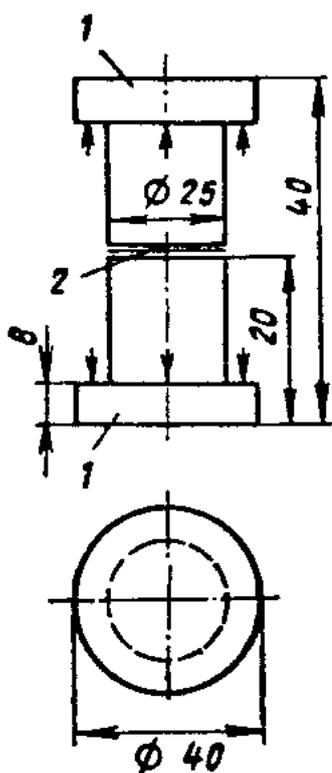


Рис. 13. Образец для испытания клеевых соединений при равномерном отрыве: 1 – грибок; 2 – клеевая прослойка

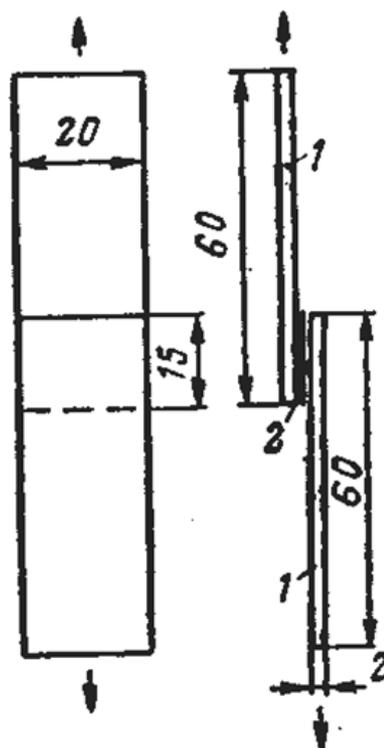


Рис. 14. Образец для испытания клеевых соединений при сдвиге: 1 – пластинка; 2 – клеевая прослойка

Предварительно соединяемые поверхности образцов зашкуривают и обезжиривают перхлорэтиленом. Свежеприготовленные композиции наносят стеклянной лопаточкой слоем толщиной 300 мкм. Склеивание производят без открытой выдержки под давлением 0,05 МПа. Для этого образцы запрессовывают в приспособлении с помощью винтового подпружиненного прижима. Аналогично производят склеивание пластин, соединяемых внахлестку.

Образцы выдерживают при температуре 20 °С не менее 3 сут.

Прочность при равномерном отрыве при 20 и 80 °С (последняя характеризует теплостойкость клеевого соединения) определяют как отношение разрушающей нагрузки, перпендикулярной плоскости клеевого соединения, к площади склеивания (измеряемой с точностью до 0,01 мм²).

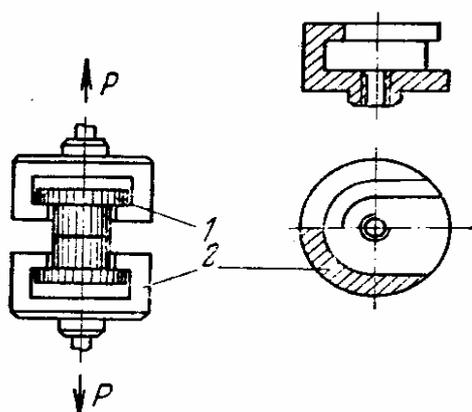


Рис. 15. Схема приспособления для испытания на равномерный отрыв склеенных цилиндрических образцов: 1 – образец; 2 – захват

До нагружения при 80 °С образцы выдерживают в течение 20 мин в термокамере, установленной на испытательной машине. Цилиндрические образцы (см. рис. 13) закрепляют на испытательной машине, на которой их испытывают на растяжение со скоростью 10 мм/мин, и измеряют величину нагрузки (с точностью до 1 %) с помощью приспособления, показанного на рис. 15.

Каждое клеевое соединение испытывают не менее чем на трех образцах при 20 и при 80 °С.

Перед испытанием образцов на сдвиг (см. рис. 14) при 20 °С измеряют штангенциркулем ширину и длину нахлестки с точностью до 0,01 мм и рассчитывают площадь склеивания. Образцы закрепляют в зажимах испытательной машины типа МР-0,5 при расстоянии между зажимами 50±2 мм. Скорость нагружения должна равняться 10 мм/мин.

Разрушающее напряжение при сдвиге $\tau_{сдв}$ (в МПа) клеевого соединения рассчитывают по формуле

$$\tau_{сдв} = \frac{P}{S},$$

где P – разрушающая нагрузка, МН; S – площадь склеивания, м².

Результаты испытаний вносят в табл. 6.

Строят графики зависимостей остаточных напряжений, эластичности и разрушающих напряжений при равномерном отрыве и при сдвиге от содержания эластификатора.

Анализируют результаты испытаний и сопоставляют изменение остаточных напряжений с изменением эластичности и прочности, а изменение эластичности с изменением прочности и теплостойкости.

Таблица 6

Соотношение эпоксидной смолы и полисульфида	Остаточное напряжение, МПа	Эластичность, максимальное число перегибов	Разрушающее напряжение, МПа, при температуре, С			Примечания (характер разрушения, сплошность шва и т.д.)
			при равномерном отрыве		при сдвиге	
			20	80		

Определяют оптимальный состав клеевой композиции, обеспечивающей максимальную прочность при 20 °С, и состав композиции, обеспечивающей сочетание максимальной теплостойкости и эластичности по месту соединения.

2. Влияние количества наполнителя на технологические и прочностные характеристики клея изучают на примере клеевой композиции на основе смолы ЭД-20, отвержденной полиэтиленполиамином (12 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы). В качестве наполнителя используют алюминиевую пудру марки ПАП-1, кварцевую муку ПК-2 или ПК-3 и стеклянное волокно длиной 500 мкм. В клеевые составы вводят 0, 5, 10, 25 и 50 % наполнителя в расчете на 100 г эпоксидной смолы. Для этого навеску смолы нагревают до 60 °С, смешивают с соответствующим количеством наполнителя до получения однородной массы и после охлаждения смеси вводят отдельными порциями отвердитель в течение 3 мин.

Определяют условную вязкость клеев с различной степенью наполнения на вискозиметре НИИЛК (конус погружения).

Строят график зависимости клеев от степени их наполнения.

Для оценки изменения качества клеев в период их жизнеспособности, склеивают цилиндрические образцы (см. рис. 13). Образцы (по три пары на каждый вариант наполнения) помещают в специальное приспособление и выдерживают при условиях, указанных ниже. Склеенные образцы испытывают на прочность при равномерном отрыве при 20 °С и сравнивают полученные показатели с показателями прочности склеивания образцов свежеприготовленными клеевыми композициями.

Влияние содержания наполнителей на величину остаточных напряжений в отвержденных клеевых пленках определяют консольным методом.

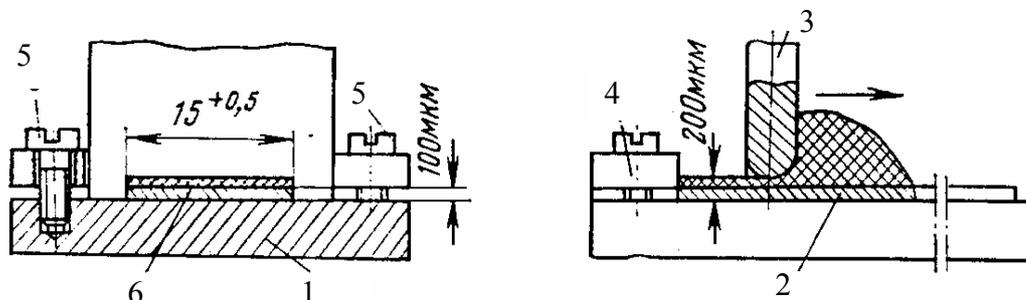


Рис. 16. Схема приспособления для нанесения клеевой пленки равномерной толщины (стрелкой показано направление движения шпателя): 1 – основание; 2 – образец из стали 12x18Н9; 3 – шпатель из фторопласта; 4 – прижимная пленка; 5 – винты; 6 – пленка клея

На стальные подложки с помощью приспособления, показанного на рис. 16, наносят ровный слой клеевой композиции толщиной около 100 мкм. Каждую клеевую композицию наносят не менее чем на три образца.

Клеи отверждают при комнатной температуре в течение не менее 3 сут, после чего производят все необходимые измерения. Строят график зависимости остаточных напряжений от количества каждого типа наполнителя в клеевой композиции.

Определяют влияние количества наполнителя на прочность и теплоустойчивость клеевых соединений. Для этого с помощью клеевой композиции каждой рецептуры склеивают по шесть пар стальных цилиндрических образцов. Подготовку образцов и нанесение клеев производят так, как описано выше.

Склеивание производят без открытой выдержки под давлением 0,05 – 0,1 МПа (для ненаполненного клея) и 0,1 – 0,15 МПа (для наполненных клеев).

Запрессованные образцы выдерживают при 20 °С не менее 3 сут и производят испытания. Теплоустойчивость клеевых соединений определяют по методике, описанной выше.

Среднеарифметические значения трех измерений на каждой рецептуре клеевой композиции вносят в табл. 7. Строят графики зависимости прочности клеевых соединений при равномерном отрыве от количества наполнителя в клеевой композиции.

Таблица 7

Тип и количество наполнителя, %	Условная вязкость, мм	Жизнеспособность при 20 °С, мин	Продолжительность отверждения при 100 °С, мин	Остаточное напряжение, МПа	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа, при температуре, °С	
					20	80

На основе анализа полученных данных определяют клеевые композиции с оптимальными технологическими свойствами, обеспечивающие наиболее высокие прочностные показатели клеевых соединений.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ НАБЛЮДЕНИЙ

При проведении большинства работ проводится не одно, а несколько исследований. Полученные результаты нуждаются в математической обработке.

Математическая обработка результатов наблюдений позволяет формально повысить их точность, дать оценку точности и отбросить заведомо неправильные данные.

Условно ошибки опыта можно разделить на систематические и случайные. К систематическим следует отнести ошибки, которые вносятся в любое определение, например неисправность весов или плохая калибровка разновеса или мерной колбы, неправильные, т.е. завышенные или заниженные, показания пирометрического гальванометра и т.д.

К случайным следует отнести ошибки, возникающие вследствие трения в механической части вполне исправного прибора (его инерционность), ошибки, вносимые экспериментатором при отсчете времени, взвешивании, загрязненности реактивов и т.д. В сумме случайные и систематические ошибки дают общую ошибку.

При большом количестве измерений, при отсутствии систематических ошибок среднее значение опытных данных будет приближаться к истинному значению измеряемой величины или будет равно ему. При наличии систематических ошибок среднее значение опыта даже при большом количестве измерений будет больше или меньше истинного значения. Систематические ошибки устраняют, главным образом, калибровкой приборов.

Рассмотрим метод обработки на конкретном примере. Допустим, что 12 студентов получили следующие данные о выходе какого-либо продукта (табл. 8). Выход в процентах обозначен через $\bar{ВП}$. Отсюда среднее значение $\bar{ВП}$ равно 66,2. В третьей графе приведены положительные и отрицательные отклонения от среднего значения, которые характеризуют ошибку определения.

Таблица 8

Номер опыта	X_i ВП	$\bar{X} - X, \text{ВП} - \bar{ВП}$	$(\bar{X} - X_i)^2, (\bar{ВП} - \text{ВП})^2$
1	55,0	- 11,2	125,4
2	61,0	- 5,2	27,0
3	62,0	- 4,2	17,6
4	64,0	- 1,2	4,80
5	64,0	- 1,2	4,80
6	65,0	- 2,2	1,40
7	67,0	+ 0,8	0,6
8	68,0	+ 1,8	3,2
9	68,0	+ 1,8	3,2
10	70,0	+ 3,8	14,4
11	71,0	+ 4,8	23,0
12	80,0	+ 13,8	179,6
Сумма	795		405,0

$$\sum X_i = 795,$$

$$k = n - 1 = 11.$$

$$\sum (X - \bar{X})^2 = 405,0.$$

Среднее значение ВП равно сумме ряда вариантов (полученных данных), деленной на число наблюдений или в общем случае

$$X = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n} = \frac{\sum_1^n X_i}{n}.$$

Отдельные данные могут иметь отклонения от среднего значения. Отклонения определяются выражением $\bar{X} - X = \text{ВП}_1 - \bar{\text{ВП}}$, $\bar{X} - X_2 = \text{ВП}_2 - \bar{\text{ВП}}$ и т.д. или в общем случае $X - X_i$. Отклонения характеризуют ошибку определения; когда конкретные данные больше среднего значения, ошибка считается положительной, и наоборот.

Для характеристики разброса (рассеяния) ошибок обычно вычисляют среднеквадратичную ошибку отдельного определения S , которая при n измерениях равна:

$$S = \sqrt{\frac{(\bar{X} - X_1)^2 + (\bar{X} - X_2)^2 + (\bar{X} - X_i)^2 + \dots + (\bar{X} - X_n)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{X} - X_i)^2}{n-1}}.$$

Для расчета величины стандартного отклонения S сначала вычисляют выборочную дисперсию S^2 , характеризующую рассеяние случайной величины относительно среднего и равную

$$S^2 = \frac{\sum^n (\bar{X} - X_i)^2}{n-1}. \quad (4)$$

Как видно из табл. 8, величины $(\bar{X} - X_i)^2$

$$\sum_1^n (\bar{X} - X_i)^2 = 405,0.$$

Для расчета S^2 используем соотношение (4):

$$S^2 = \frac{\sum^n (\bar{X} - X_i)^2}{n-1} = \frac{405,0}{11} = 36,8.$$

Отсюда величина S будет равна:

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{36,8} = 6,06.$$

Зная X_i , X , n , S , можно определить точность прямого измерения (ϵ_α):

$$\epsilon_\alpha = t_{\alpha,k} \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (5)$$

где α – надежность. Обычно используют α с надежностью 0,95 и реже 0,99; 0,999; $t_{\alpha k}$ – коэффициент нормированных отклонений (коэффициент Стьюдента) находят из табл. 9. Значения индексов α , где $k = n - 1$, даны в табл. 9.

Таблица 9

Коэффициент нормированных отклонений	Надежность			
	0,95	0,98	0,99	0,999
2	12,7	31,8	63,7	636,6
3	4,3	7,0	9,9	31,6
4	3,2	4,5	5,8	12,9
5	2,8	3,7	4,5	8,6
6	2,6	3,4	4,0	6,9
7	2,4	3,1	3,7	6,0
8	2,4	3,0	3,5	5,4
9	2,3	2,9	3,4	5,0
10	2,3	2,8	3,3	4,8
11	2,2	2,8	3,2	4,6
12	2,2	2,7	3,0	4,5
13	2,2	2,7	3,1	4,3
14	2,2	2,7	3,0	4,2
15	2,1	2,6	3,0	4,1

Приняв $\alpha = 0,95$ и $k = n - 1 = 11$, найдем величину $t_{\alpha, k} = 2,2$, используя соотношение (5):

$$\sum_{0,95} = \frac{t_{\alpha, k} S}{\sqrt{n}} = \frac{2,2 \cdot 6,06}{3,46} = 3,8 \approx 4.$$

Вычислив точность измерений $\varepsilon_{0,95}$, находят доверительный интервал, внутри которого (с любой заданной надежностью α) лежит истинное значение определяемой величины ВП:

$$\text{ВП} = \bar{\text{ВП}} \pm \varepsilon_{0,95} = 66 \pm 4.$$

Следовательно, выход продукта в данном случае будет лежать в пределах 62 – 70 %. Данные опытов 1 и 2 ошибочны, так как полученные значения выходят за пределы доверительного интервала.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Определение понятия пластическая масса.
2. Понятие о процессе и назначении переработки пластмасс.
3. Задачи, решаемые при переработке пластмасс, и основное содержание каждой задачи.
4. Структура полимера и основные свойства материала: твердость, прочность, деформируемость, растворимость в растворителях.
5. Что такое олигомеры и с какой целью их используют?
6. По какому признаку разделяют полимеры на термо- и реактопласты?
7. Особенности макроструктуры полимерных материалов.
8. Основные реакции синтеза (отверждение олигомеров, сшивания полимеров) полимеров и их особенности.
9. Особенности строения аморфных и кристаллизующихся полимеров.
10. Основные физические состояния полимеров, их технологические и эксплуатационные свойства.
11. Особенности термохимической кривой аморфных линейных и густо-сетчатых полимеров.
12. Перечислить и охарактеризовать основные технологические свойства полимеров.
13. Реологические свойства расплава полимеров и возможные способы переработки их в изделия.
14. Деструкция полимеров: причины, протекающие процессы и явления, виды и их характеристика.
15. Виды пластмасс в зависимости от назначения и характеристика основных свойств каждого вида.
16. Основные химические процессы, протекающие при формовании полимеров.
17. Особенности кристаллизации полимеров в зависимости от состояния по отношению к деформации.
18. Можно ли с помощью отжига изменить неоднородную структуру полимера? Если да, то какие параметры изделия можно улучшить?
19. Можно ли полностью или частично каким-либо способом исключить ориентацию макромолекул полимера?
20. Основные способы и операции переработки полимеров, сущность и содержание их.

21. Основное назначение подготовки полимеров к переработке. Влияют ли сушка и влажность на качество изделия?
22. Назначение таблетирования и предварительного нагрева пластмасс перед формованием изделий.
23. Основной показатель, определяющий качество аморфных и кристаллизующихся полимеров. Для каких полимеров характерна в процессе переработки слоистая структура?
24. Особенности формования и качества изделий из аморфных полимеров.
25. Особенности формования и качества изделий из кристаллизующихся полимеров.
26. Температурно-временная область переработки полимеров и назначение марочного ассортимента полимеров.
27. Особенности литья под давлением и перерабатываемые материалы в зависимости от их технологических свойств.
28. Особенности прессования и перерабатываемые материалы в зависимости от технологических свойств.
29. Особенности, назначение и применяемые при заливке полимерные материалы.
30. Режимы переработки пластмасс. Возможно ли управлять качеством изделия с помощью изменения технологических режимов переработки пластмасс?
31. Назначение, способы и особенности механообработки и качества изделий из пластмасс.
32. Технологические требования к конструкции изделий из пластмасс.
33. Что представляют собой пресс-материалы?
34. Какие превращения испытывает пресс-материал в процессе его переработки методом прессования?
35. Что понимают под текучестью пресс-материала?
36. Почему для обеспечения оптимальных условий процесса прессования и высокого качества получаемых изделий исходный пресс-материал должен обладать определенной величиной текучести?
37. Какие существуют методы определения величины текучести пресс-материалов?
38. В чем состоит оценка технологических свойств пресс-материала?

39. В чем состоит сущность метода оценки текучести пресс-материала на пресс-форме Рашига?
40. Как будут при одинаковых условиях выглядеть зависимости величины текучести, определенной по методу Рашига, от температуры?
41. Какие особенности поведения сыпучих материалов, в том числе существенные с точки зрения их переработки, характеризуют каждый из следующих показателей: гранулометрический состав, насыпная плотность, сыпучесть, угол естественного откоса?
42. Методы определения гранулометрического состава, насыпной плотности, сыпучести, угла естественного откоса.
43. Какой материал характеризуется большим значением насыпной плотности: с размером частиц 0,2, 2,0 мм? Какой из двух вышеуказанных материалов обладает лучшей технологичностью: с узким или широким распределением частиц по размерам? Почему?
44. Как выглядит ТМК аморфного, слабо кристаллического и высококристаллического образцов одного и того же полимера?
45. Какие характерные точки можно выделить на соответствующих ТМК?
46. Почему сведения о температурных границах физических состояний полимерных материалов необходимы для правильной организации процесса их переработки и эксплуатации?
47. Как, зная характерные точки переходов на ТМК, можно определить температурные параметры процесса переработки полимерного материала методами экструзии, литья под давлением?
48. Какую информацию, существенную с точки зрения определения свойств полимерного материала и условий его эксплуатации, содержат ТМК?
49. Что понимают под температурой размягчения полимерного материала по Вика? Какую информацию содержит этот показатель?
50. Почему определение величины теплостойкости по Вика и по Мартенсу необходимо проводить при строго определенных условиях? Каких?
51. Как изменится величина теплостойкости по увеличению нагрузки? Почему?
52. Что означает понятие «теплостойкость по Мартенсу»?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Завгородний, В. Н.** Оборудование предприятий по переработке пластмасс / В. Н. Завгородний. – М. : Химия, 1972. – 260 с.
2. Энциклопедия полимеров : в 3 т. – М. : Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 1. – 1224 с.
3. **Красовский, В. Н.** Сборник примеров и задач по технологии переработки полимеров / В. Н. Красовский, А. М. Воскресенский. – Минск : Вышэйш. шк., 1974. – 286 с.
4. **Богданов, В. В.** Методы исследования технологических свойств пластмасс / В. В. Богданов. – Л. : Химия, 1978. – 328 с.
5. **Николаев, А. Ф.** Технология пластических масс / А. Ф. Николаев. – Л. : Химия, 1977. – 368 с.
6. Теплофизические и реологические характеристики полимеров : справ. / под ред. Ю. С. Липатова. – Киев : Наук. думка, 1977. – 248 с.

Оглавление

Предисловие.....	3
1. ТЕРМОПЛАСТЫ.....	4
Лабораторная работа № 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ И СЫПУЧЕСТИ МАТЕРИАЛОВ	7
Лабораторная работа № 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСПЛАВОВ ТЕРМОПЛАСТОВ	13
Лабораторная работа № 3 ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ТЕРМОПЛАСТОВ ПО МЕТОДУ ВИКА	16
Лабораторная работа № 4 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ВАЛЬЦЕВЫМ МЕТОДОМ.....	21
Лабораторная работа № 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КАПЛЕПАДЕНИЯ ПОЛИМЕРА	24
2. РЕАКТОПЛАСТЫ	26
Лабораторная работа № 6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ И ЛЕТУЧИХ В ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ	40
Лабораторная работа № 7 ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ПО МЕТОДУ МАРТЕНСА	42
Лабораторная работа № 8 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕКУЧЕСТИ РАСПЛАВОВ РЕАКТОПЛАСТОВ	45

3. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	49
Лабораторная работа № 9	
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	
С ОДНООСНОЙ И ДВУХОСНОЙ НАПРАВЛЕННОСТЬЮ	
ВОЛОКНА	51
Лабораторная работа № 10	
СКЛЕЙКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	53
4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ НАБЛЮДЕНИЙ	61
Вопросы для самоконтроля	65
Библиографический список	66

Учебное издание

ЧУХЛАНОВ Владимир Юрьевич
ПАНОВ Юрий Терентьевич

ПРАКТИКУМ ПО ОСНОВАМ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Редактор Р.С. Кузина
Технический редактор Н.В. Тупицына
Корректор Т.В. Климова
Компьютерная верстка С.В. Павлухиной

Подписано в печать 00.00.06.

Формат 60x84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.
Печать на ризографе. Усл. печ. л. 4,19. Уч.-изд. л. 4,44. Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.