

Лекция № 2

Г.С. Баронин.

Введение в твердофазную технологию переработки полимеров.

Все возрастающий объем производства пластических масс требует дальнейшего совершенствования существующих и разработки новых высокопроизводительных технологических процессов переработки полимеров. Дальнейший прогресс в области переработки пластических масс связан с резким повышением производительности перерабатывающего оборудования, сокращением трудоемкости в производстве изделий и повышением их качества. Решение поставленных задач невозможно без применения новых прогрессивных методов переработки, к числу которых относятся различные виды обработки полимеров давлением в твердом агрегатном состоянии (объемная и листовая штамповка, твердофазная и гидростатическая экструзия, прокатка и др.).

Технологические методы обработки полимеров давлением в твердом агрегатном состоянии известны сравнительно недавно. В настоящее время нет единой сложившейся терминологии. В работах разных авторов встречаются различные названия метода: «формование в твердом состоянии», «формование в твердой фазе», «пластическое деформирование (формоизменение)», «низкотемпературное формование». «переработка при температуре ниже температуры плавления или стеклования». По-видимому, следует считать, что терминология нового технологического метода сейчас только складывается и не является окончательной.

Формование ведётся в температурном интервале, заключенном между комнатной температурой и температурой стеклования (T_c) для аморфных полимеров или плавления ($T_{пл}$) для кристаллизующихся. Частным случаем метода является формование без нагрева, т.е. переработка при температуре окружающей среды. В литературе этот вид переработки термопластов носит название «холодное формование». Если комнатная температура лежит ниже температуры хрупкости полимера $T_{хр}$, то переработку ведут выше этой

температуры, что обеспечивает проведение процесса в нехрупкой области. Таким образом, температурный интервал возможного формования термопластов методами пластического деформирования $T_{xp} - T_c$.

В основе всех процессов переработки полимеров в твердом состоянии лежит пластическая (вынужденно-эластическая) деформация, которая носит обратимый характер. Вынужденно-эластические деформации в полимерах развиваются под влиянием больших механических напряжений. После прекращения действия деформирующего усилия, при температурах ниже температуры размягчения, вынужденно-эластическая деформация оказывается фиксированной в результате стеклования или кристаллизации материала и деформированное полимерное тело не восстанавливает свою исходную форму. При нагревании до температуры T_c возрастает подвижность макромолекул полимера и деформированное тело стремится восстановить свои исходные форму и размеры.

Однако физическая сущность явления вынужденной высокоэластичности в свете новых представлений о деформации полимеров при $T < T_c$ ($T_{пл}$) остается далеко неясной. Это связано, по-видимому, с тем, что вынужденно-эластические деформации в некоторых случаях не полностью обратимы. В общей деформации имеется доля необратимой деформации. Необратимые деформации свидетельствуют о процессах разрушения, протекающих при вынужденно-эластической деформации. Если же полная геометрическая обратимость вынужденно - эластической деформации и имеет место, то она не ведет к восстановлению физико-механических свойств полимеров.

Под пластичностью обычно понимают свойства твердых тел необратимо деформироваться под действием внешних сил. Однако, пластические деформации в кристаллических телах в некоторых случаях могут быть обратимыми. Известно явление упругого двойникования, которое стало общепризнанным. Такие проявления обратимой пластичности, как упругое мартенситное превращение, сверхупругость и эффект памяти формы в

основном реализуются в металлических кристаллах. Они получили широкое практическое применение в технике в виде саморазворачивающихся в космическом пространстве антенных устройств, силовых устройств в робототехнике и т.п.

Одним из основоположников исследований пластической деформации в твердых кристаллических телах, связанных с упругостью или обратимым характером двойникования, является выдающийся русский ученый В. И. Вернадский, который посвятил этому вопросу свою диссертацию (1897г.).

Таким образом, исходя из вышеизложенного, с учетом современных представлений о больших деформациях в твердых телах (в кристаллических и аморфных), под пластичностью следует понимать свойство твердых тел изменять свою форму и размеры под действием значительных нагрузок, превышающих некоторое пороговое значение.

При таком широком понимании явления пластичности твердых тел, вынужденно-эластическая деформация полимеров, так же как и упругое двойникование, упругое мартенситное превращение, сверхупругость в металлах и др., являются разновидностями пластической деформации. В данном случае мы встречаемся с процессом расширения и взаимного проникновения понятий науки, что можно считать следствием более углубленного понимания природы изучаемого объекта, а именно, пластической деформации.

В дальнейшем в ходе работы над учебным пособием по изучению нового метода переработки полимерных материалов в твердой фазе мы будем использовать понятия "пластичность" и "пластическая деформация" полимеров с учетом высказанных соображений.

Физико-химические основы твердофазной технологии переработки полимеров в изделия на базе современных физических представлений о механизмах пластического деформирования изложены в работах.

В ходе работы над физико-химическими основами твердофазной технологии переработки термопластов используются различные подходы

(теории) пластичности полимеров: молекулярно-кинетическая теория, фрактальная или кластерная концепция, феноменологический подход классической теории пластичности, а также современные представления физической механики среды со структурой (мезомеханика).

В связи с проблемой создания полимерных материалов, отвечающих требованиям процесса обработки термопластов давлением в твердой фазе, проведены исследования структуры, релаксационных и пластических свойств полимерных сплавов на основе крупнотоннажных полимеров (ПВХ, ПС, ПЭ). Полученные результаты свидетельствуют о большой перспективности использования легированных полимерных сплавов в деле создания специальных полимерных материалов для переработки их в твердой фазе.

Намечен ассортимент изделий, которые можно получать методами твердофазной технологии, а также установлены основные преимущества и недостатки указанных технологических методов переработки полимерных материалов.

В результате сравнительного анализа технико-экономических показателей новой твердофазной технологии и традиционных технологических процессов переработки полимеров, выявлены следующие качественные показатели, которые достигаются при переработке в твердой фазе легированных полимерных материалов:

- повышенные технологические показатели (низкая технологическая усадка, ниже, чем у литевых изделий подобной формы и размеров и, соответственно, высокая размерная точность изделия); повышенные показатели текучести расплава и другие реологические показатели;

- повышенные эксплуатационные характеристики: прочностные показатели при различных схемах нагружения выше исходного материала (в одном случае - в 1,5-2,0 раза, в другом - в десятки раз); теплостойкость, величина ориентационной усадки, уровень внутренних остаточных напряжений, размерная стабильность - не ниже литевых изделий;

-повышенные экономические и экологические показатели: резкое снижение материальных и энергетических затрат в результате сокращения или исключения стадий нагрева и охлаждения материала в технологическом цикле формования изделий; снижение вредных выбросов, улучшение условий труда;

- возможности применения существующего прессового оборудования для переработки пластмасс и использование более дешевой оснастки по сравнению с традиционными способами существенно увеличивают экономическую эффективность процессов в твердофазной технологии переработки полимеров;

- повышенные эстетические характеристики: в результате применения твердофазной технологии устраняются поверхностные дефекты литья (коробление, утяжки, раковины, стыки). Изделия получают с глянцевой поверхностью, в отличие от литьевых изделий, которые, как правило, все-таки матовые;

- возможность использования методов твердофазной технологии для переработки термически нестабильных полимеров, полимеров сверхвысокомолекулярной массы и высоконаполненных композиционных полимеров, которые чрезвычайно трудно или практически невозможно перерабатывать традиционными методами формования.

Основным недостатком методов твердофазной технологии является необходимость предварительной операции изготовления заготовок полимера, по форме близких к форме требуемого изделия, и вследствие этого трудность унификации оборудования и организации непрерывного технологического процесса, отвечающего требованиям современного производства.