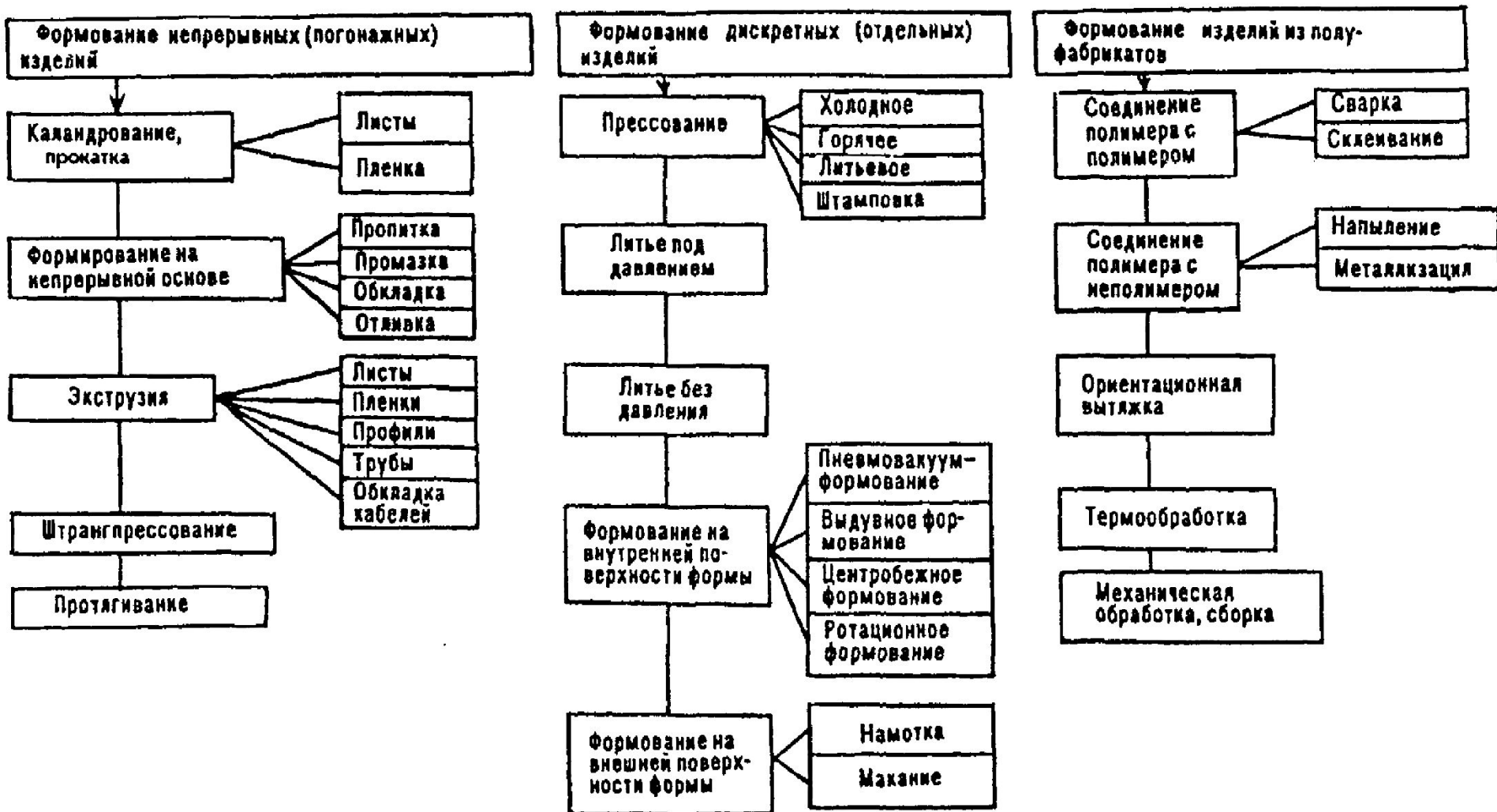


МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУФАБРИКАТОВ И ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ



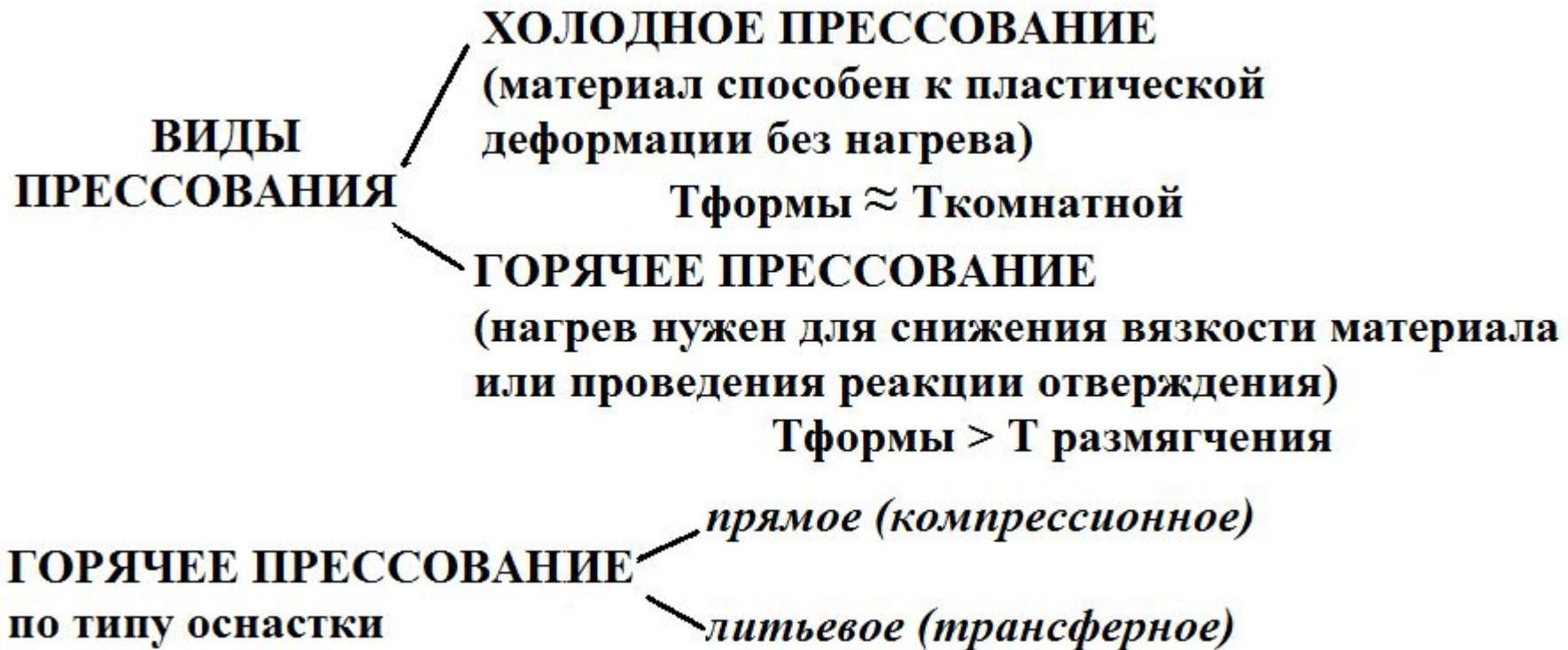
ПЕРЕРАБОТКА ПЛАСТМАСС МЕТОДОМ ПРЕССОВАНИЯ

Прессование — это технологический процесс изготовления изделий из полимерных материалов, заключающийся в пластической деформации материала при действии на него давления и последующей фиксации формы изделия.

Метод прессования применяется при переработке

• реактопластов, резиновых смесей (широко), порошков не способных

• Т

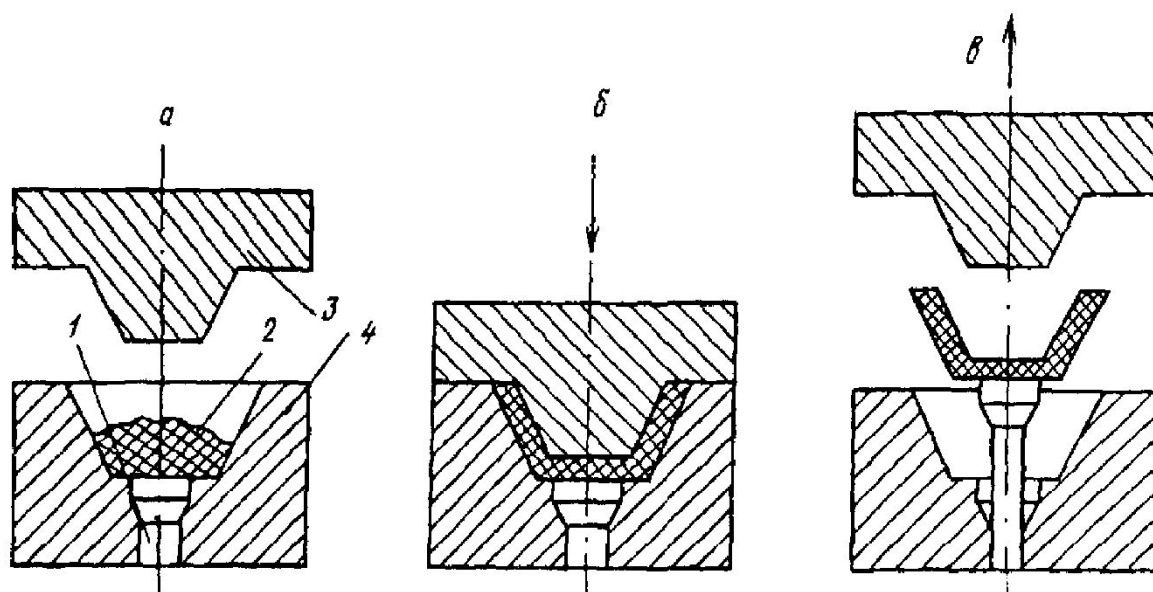


КОМПРЕССИОННОЕ ПРЕССОВАНИЕ РЕАКТОПЛАСТОВ

ОБОРУДОВАНИЕ: пресс (чаще гидравлический)

Оснастка: прессформа

Схема процесса:



*a — загрузка пресс-материала; б — смыкание пресс-формы;
в — раскрытие пресс-формы и извлечение изделия;*

1 — выталкиватель; 2 — пресс-материал; 3 — пуансон; 4 — матрица

ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СТАДИИ ПРОЦЕССА:

входной контроль сырья (*соответствие ТУ, выбор режимов*),
подготовка сырья и его дозирование,
предварительный подогрев (*чаще ТВЧ-генераторы*),
формование в пресс-форме,
контроль качества отформованного изделия,
термическая и механическая обработка изделий,
контроль готовой продукции.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЫРЬЯ

содержание влаги и летучих
гранулометрический состав
насыпная плотность,
сыпучесть (для пресс-порошков)
коэффициент уплотнения (для пресс-порошков),
таблетируемость (для пресс-порошков)
текучесть,
продолжительность вязкотекучего состояния,
скорость отверждения,
усадка

ТРЕБОВАНИЯ К СЫРЬЮ

Содержание влаги и летучих в пресс-порошках (весовой метод):
(меньше - материал плохо течет, больше - образуются вздутия и поры в отформованных изделиях): фенолоформальдегидные $2,0 \div 4,5 \%$,
аминопласты $3,5 \div 4,0 \%$

- **Гранулометрический состав:** ситовой анализ - ФФ пресс-порошки $>1 \text{ мм} — 12 \div 34 \%$; $> 0,4 \text{ мм} — 31 \div 46 \%$;
 $> 0,25 \text{ мм} — 11 \div 20 \%$. $> 0,18 \text{ мм} — 9 \div 20 \%$,

Таблетированность пресс-материалов - способность уплотняться без спекания или сплавления (при стандартном давлении, таблетки должны иметь прочность не менее 785 Н),

Текучесть - способность к заполнению формы при прессовании (по методу Рашига: фенопласты новолачного типа $35 \div 180 \text{ мм}$, резольные фенопласты $45 \div 180 \text{ мм}$, волокнит $20 \div 120 \text{ мм}$, аминопласты $50 \div 160 \text{ мм}$; по методу Канавца при 120°C на участке вязкопластичного состояния кинетической кривой),

Продолжительности вязкотекучего состояния - по методу Канавца при 170°C для фенопластов и 140°C для аминопластов,

Скорость отверждения - минимальному времени выдержки, необходимому для нагрева образца толщиной 1 мм до температуры отверждения и завершения отверждения (с/мм; мин/мм). При 170 °С без предварительного нагрева для новолачных фенопластов 40÷50, для резольных фенопластов 60÷150, для волокнита 60 с/мм; для аминопластов при 150 °С 180÷210 с/мм (образец - диск толщиной 5 мм)

По методу Канавца - время достижения напряжения сдвига для фенопластов 6 МПа при 170 °С, а для аминопластов — 4 МПа при 140 °С.

Усадка - изменение объема или линейных размеров изделия при его охлаждении. Образец - диск. Расчет по формуле:

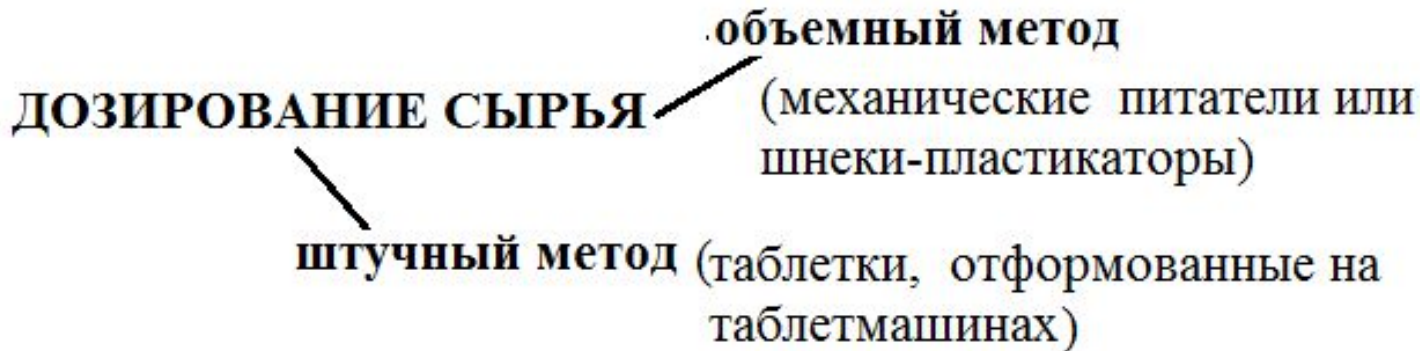
$$\gamma = \frac{D_{\phi} - D_{\text{д}}}{D_{\phi}} \cdot 100 \%,$$

где D_{ϕ} и $D_{\text{д}}$ — диаметр формы и диаметр диска соответственно, мм.

ПОДГОТОВКА СЫРЬЯ К ПРЕССОВАНИЮ

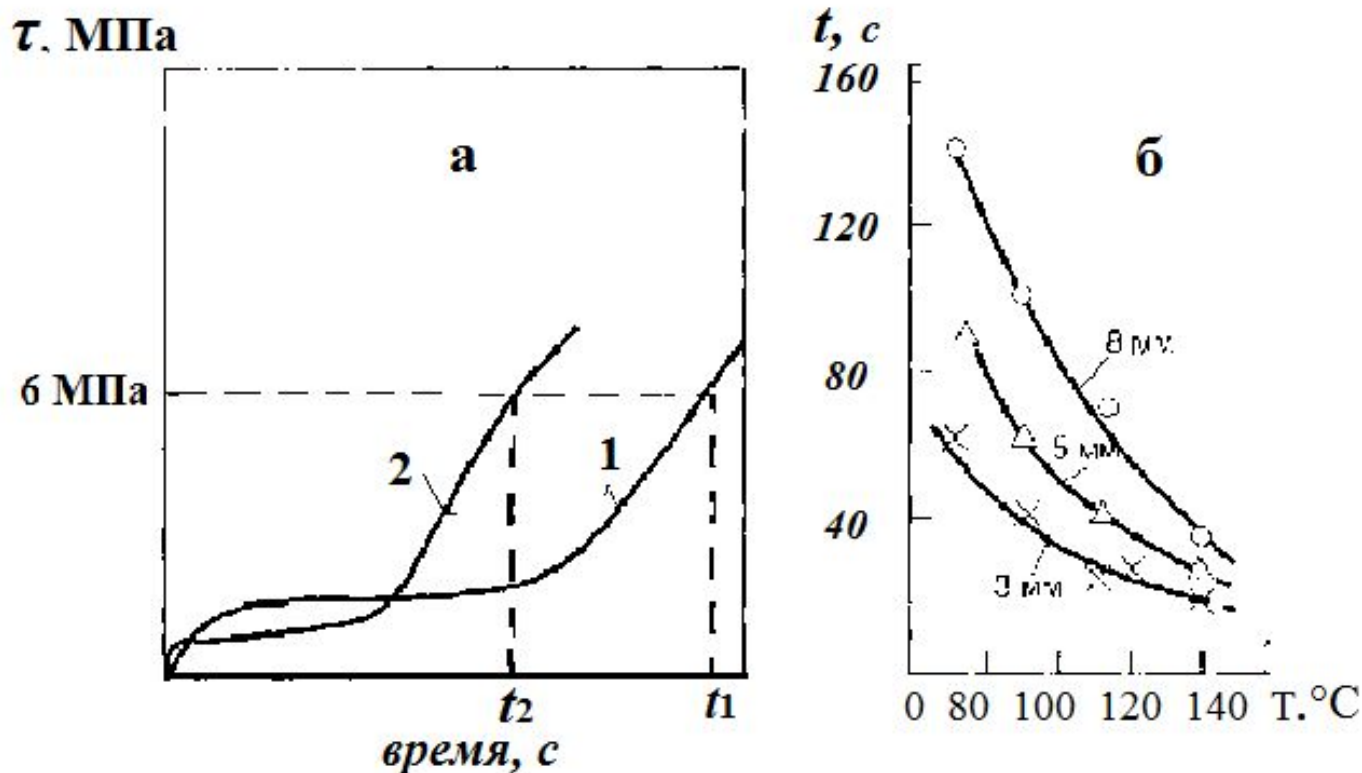
Разборка по партиям, имеющим близкие технологические показатели для сокращения времени на отработку режимов,

При необходимости – сушка (новолачные пресс-порошки 100 °С, резольные пресс-порошки и волокниты 80 °С) до требуемого влагосодержания.



ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ ПОДОГРЕВ перед подачей пресс-материалов в пресс-форму позволяет в 2÷3 раза снизить цикл прессования за счет сокращения времени нагрева в форме до температуры отверждения и снизить давление прессования в среднем на 50 %, уменьшить износ пресс-форм. Нагрев ТВЧ

Влияние температуры предварительного подогрева на кинетику (а) и продолжительность (б) отверждения изделий из фенопластов



- а:** 1- без предварительного отверждения; 2- подогревом ТВЧ;
 τ - напряжение сдвига на приборе Канавца;
б: цифры у кривых — толщина образца

Температура предварительного нагрева T_n может быть рассчитана по формуле

$$T_n \leq \frac{U}{R} \left[\ln \left(\frac{H_1}{V_1} + \frac{H_2}{V_2} + t_3 \right) - \ln A \right]$$

где H_1 и H_2 — высота опускания, V_1 и V_2 — скорость опускания плиты при холостом и рабочем ходе пресса, соответственно;

U — энергия активации процесса отверждения, R — универсальная газовая постоянная, A — предэкспоненциальный коэффициент уравнения $t_{впл} = Ae^{U/RT}$

Предварительный разогрев пресс-порошка (чаще волокнитов) можно вести и в шнековом пластикаторе, который является при этом и дозирующим устройством.

ФОРМОВАНИЕ ИЗДЕЛИЯ

Технологические параметры процесса:

давление прессования P ,

число и длительность подпрессовок,

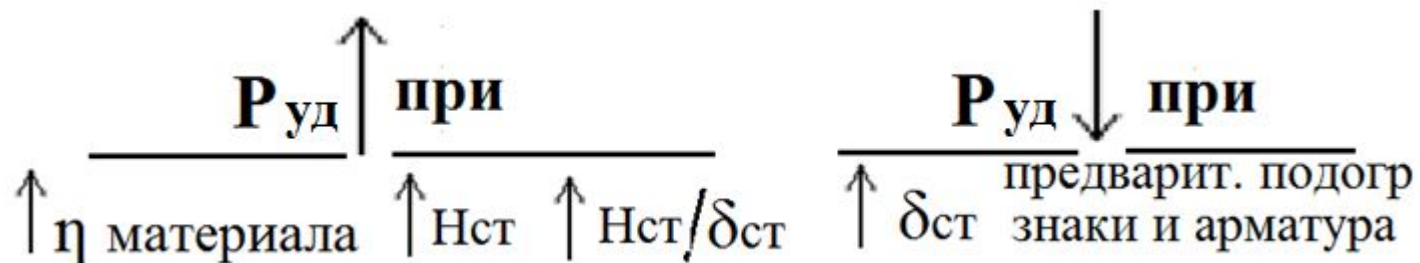
температура пресс-формы $T_{\text{ф}}$,

продолжительность отверждения изделия в пресс-форме $\tau_{\text{отв}}$,

скорость приложения давления.

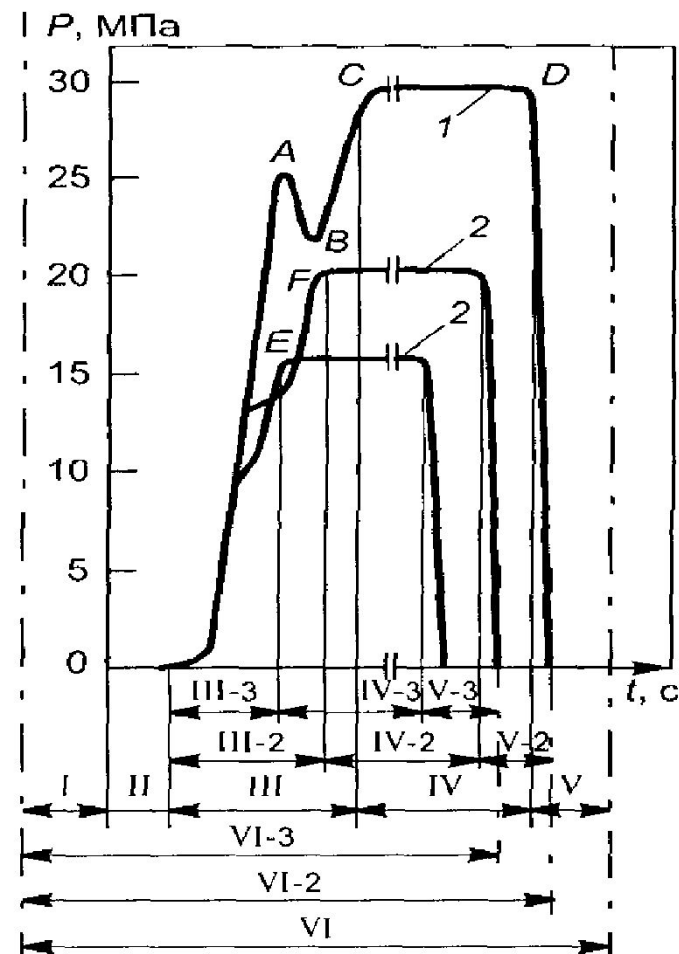
Давление прессования, действующее на материал в форме, необходимо для придания материалу конфигурации изделия и его уплотнения.

$P_{\text{уд}} = f$ (состава материала, вязкости материала, отношения высоты к толщине стенки изделия, наличия предварительного подогрева).



Изменение давления в пресс-форме в цикле формования

Загрузка материала в форму (участок I).
 Смыкание пресс-формы (участок II). При соприкосновении пуансона с материалом начинает расти давление в форме (Рф), происходят сжатие материала, его растекание по полости формы и дополнительный нагрев (участок III).
 Растекание по полости формы без подогрева ТВЧ (точка А).
 Растекание подогретого в поле ТВЧ (точка F кривой 2). Растекание подготовленного в шнеке-пластикаторе материала (точка Е на кривой 3).
 После растекания давление в форме несколько понижается (точка В на кривой 1), а подогретого остается без изменения.
 Начало отверждения материала - точка В.



Смыкание пресс-формы - рост давления до точки С, где полное смыкание формы. Отверждение материала (участок IV) заканчивается в точке D, затем давление падает из-за размыкания пресс-формы. Участок V соответствует выталкиванию изделия из раскрытой формы, съему изделия и очистке формы. Продолжительность всего процесса прессования определяет длину участка VI.

Необходимое для прессования изделия *манометрическое давление* в гидросистеме пресса (P_m) рассчитывается по формуле:

$$P_m = \frac{P_{уд} F_{изд} nk}{S_{пл}} = \frac{P_{уд} F_{изд} nk}{0,78 d_{пл}^2},$$

где N_H — номинальное усилие пресса, кН; $P_{уд}$ — удельное давление прессования материала, МПа; F — площадь изделия в плоскости разъема формы, m^2 ; n — число гнезд формы; k — коэффициент, учитывающий потери давления при прессовании ($k = 1,1 \div 1,15$); $F_{пл}$ — площадь плунжера, m^2 ; $d_{пл}$ — диаметр плунжера гидроцилиндра пресса, м.

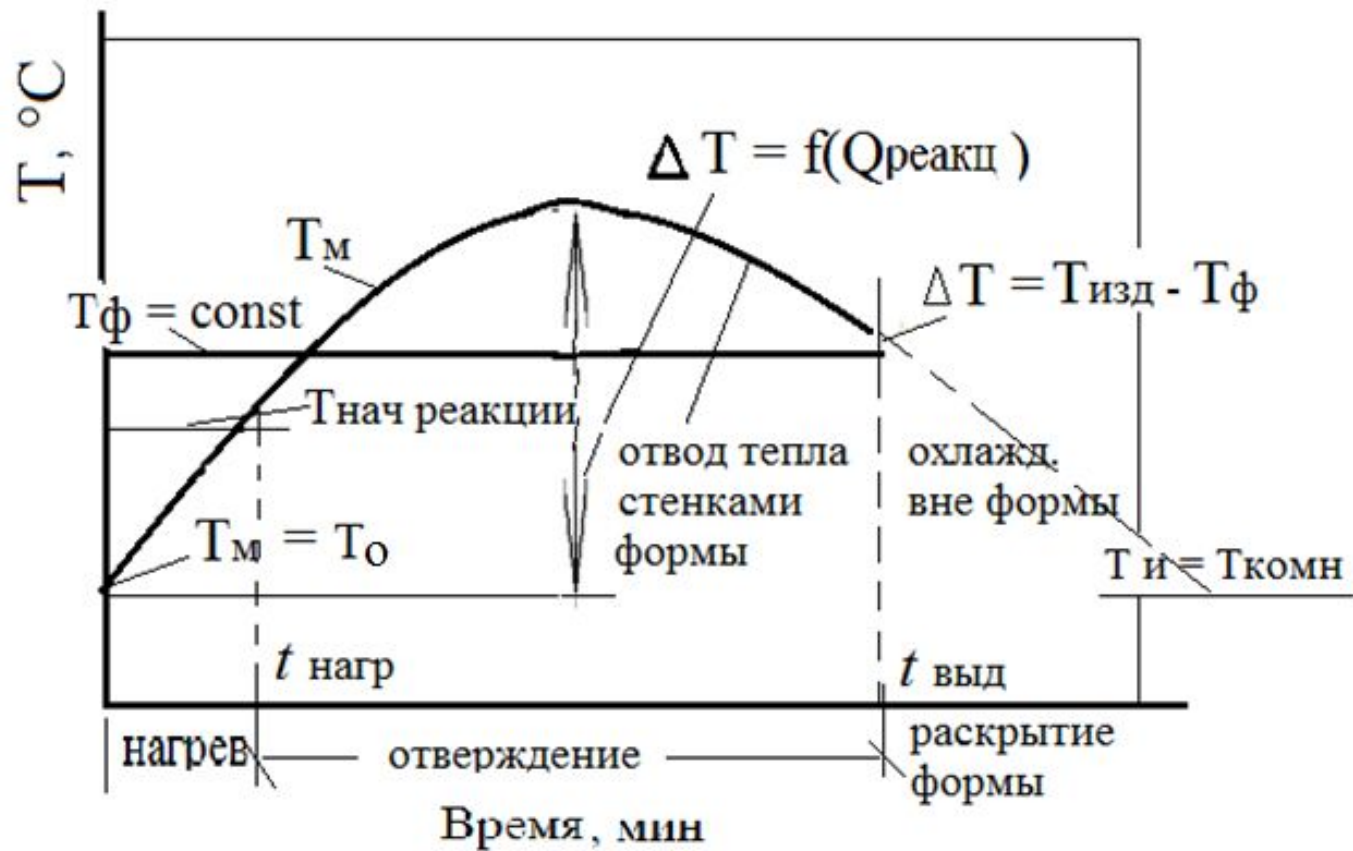
Необходимое *номинальное усилие пресса* (N) может быть рассчитано как:

$$N_H \geq P_{уд} F_{изд} nk,$$

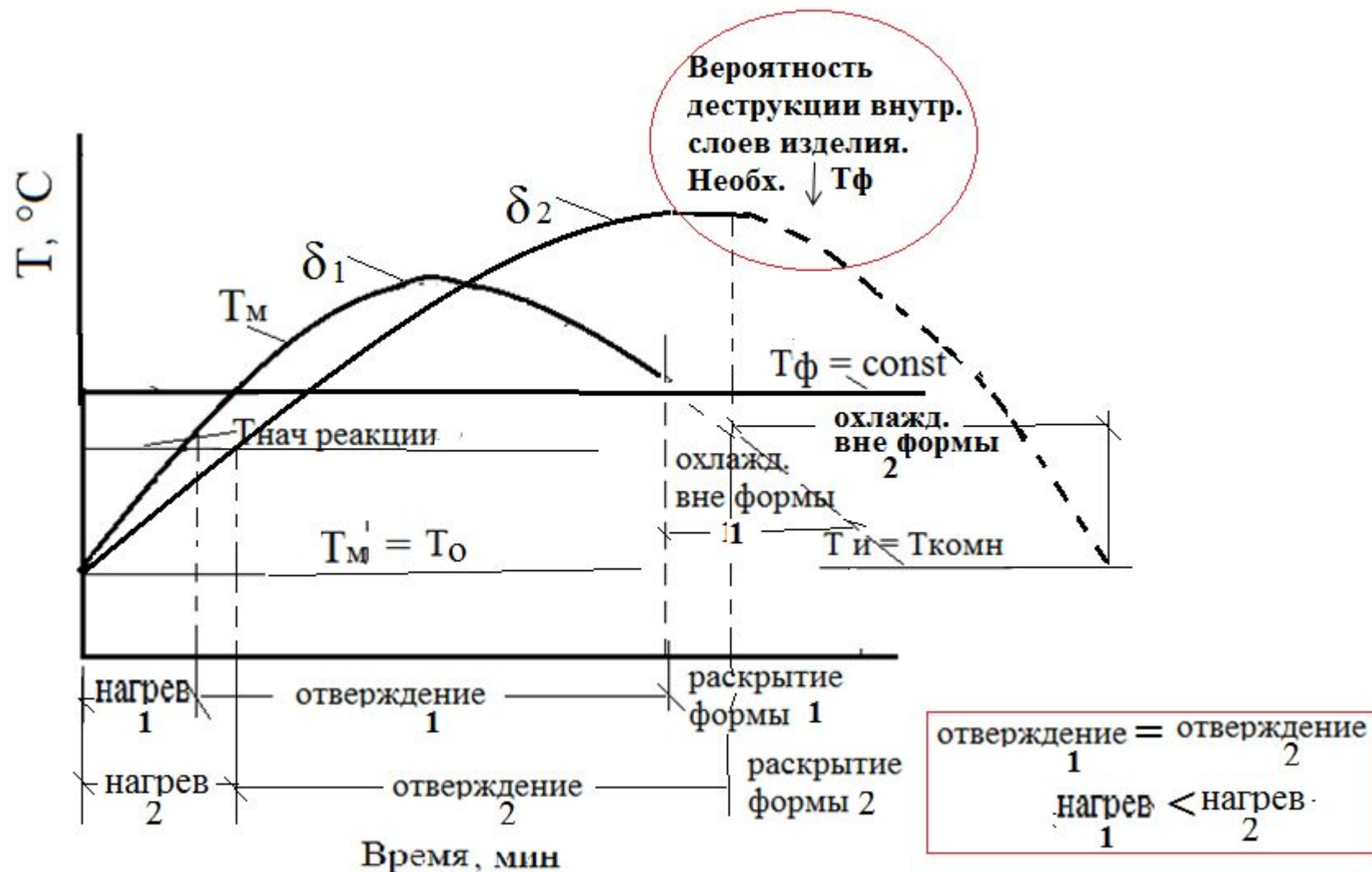
Удаление летучих веществ и водяных паров из полости пресс-формы — **подпрессовка** (сразу после полного смыкания формы пуансон поднимают до 30 мм и немедленно опускают). Из нагретого, но еще вязкопластичного материала легко удаляются газообразные продукты.

Эпоксидные и полиэфирные композиции — при отверждении нет летучих продуктов, *нет подпрессовок*.

Изменение температуры материала в форме при прессовании



Влияние $\delta_{ст}$ на изменение температуры материала при прессовании ($\delta_1 < \delta_2$)



ВЫБОР И РАСЧЕТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

$\delta_{ст}$ малая (< 5 мм): высокая $T_{ф}$, высокое $P_{уд}$.

$\delta_{ст}$ большая (> 10 мм): низкая $T_{ф}$, невысокое $P_{уд}$

$N_{ст}/\delta_{ст}$: $T_{ф}$ низкая, высокое $P_{уд}$.

Режимы компрессионного прессования изделий из реактопластов

Пресс-материал	Параметр	С предварительным подогревом	Без предварительного подогрева
Фенопласты	$T_{ф}, ^\circ C$	160 - 200	150 - 190
	$P_{уд}, МПа$	24 - 59	
Аминопласты	$T_{ф}, ^\circ C$	140 - 160	135 - 155
	$P_{уд}, МПа$	24 - 39	
Волокниты	$T_{ф}, ^\circ C$	160 - 180	150 - 180
	$P_{уд}, МПа$	29 - 59	

ВРЕМЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ

Продолжительность отверждения $t_{\text{отв}}$ определяется температурой пресс-формы в соответствии с уравнением

где B - константа материала; $T_{\text{отв}}$ - температура $t_{\text{отв}} = B e^{-\gamma T_{\text{отв}}}$,
 γ - температурный коэффициент, 1/град.

При загрузке в пресс-форму $T_{\text{м}} < T_{\text{ф}}$. Поэтому **$t_{\text{выд}}$ в форме** условно равна сумме времени нагревания материала до $T_{\text{отв}}$ ($t_{\text{н}}$) и времени протекания реакции поликонденсации ($t_{\text{отв}}$):
$$t_{\text{в}} = t_{\text{н}} + B e^{-\gamma T_{\text{отв}}}.$$

Температура отверждения в форме ($T_{\text{отв}}$): $T_{\text{отв}} = T_{\text{ф}} + Q_{\text{р}}/2c_{\text{р}}$

Температура отверждения в камере пластометра ($T_{\text{отв пл}}$): $T_{\text{отв пл}} = T_{\text{пл}} + Q_{\text{р}}/2c_{\text{р}}$

Если есть время отверждения по пластометру $t_{\text{впл.}}$, то

$$t_{\text{в}} = t_{\text{н}} + \nu(t_{\text{в.пл}} - t_{\text{н.пл}}) e^{\gamma(T_{\text{отв.пл}} - T_{\text{отв}})}$$

где ν - коэффициент, учитывающий влияние предварительный нагрева материала, 1/град (фенопласты $\nu = 0,85$, аминопласты $\nu = 0,9$);

γ - температурный коэффициент, 1/град, $t_{\text{н пл}} = 19$ с.

или по формуле:

$$t_{\text{в}} = \nu \left(\frac{\varphi_x}{\varphi_{\text{пл}}} \right) \left(\frac{2R_x}{2R_{\text{пл}}} \right)^2 t_{\text{н.пл}} + \gamma(t_{\text{в.пл}} - 19),$$

где φ_x и $\varphi_{\text{пл}}$ — коэффициенты формы для изделия и образца пластометра ($\varphi_{\text{пл}} = 1,54$); $2R_x$ — толщина изделия, мм; $2R_{\text{пл}} = 3$ мм — толщина образца пластометра.

Значения φ_x для изделий различной формы:

Плита - 1,54; Куб - 0,72; Брусok - 0,84; Шар - 0,48

Цилиндр высотой, равной диаметру - 0,64

Цилиндр бесконечной длины - 0,80

Расчет времени нагревания материала до температуры отверждения

$$t_{\text{н}} = b^2 Fo / (4a),$$

где F_0 - критерий Фурье; a - коэффициент температуропроводности; b - максимальная толщина изделия.

Время цикла прессования:

$$t_{\text{ц}} = t_{\text{загр}} + t_{\text{н}} + t_{\text{отв}} + t_{\text{разм}} + t_{\text{паузы}} + t_{\text{см}} = t_{\text{загр}} + t_{\text{выд}} + t_{\text{маш}}$$

ОТВЕРЖДЕНИЕ ПРИ ПРЕССОВАНИИ

Процесс превращения реакционноспособных олигомеров в твердые, нерастворимые и неплавкие полимеры с трехмерной структурой - *отверждение*.

Механизм: ступенчатая поликонденсация или цепной механизм (радикальная полимеризация).

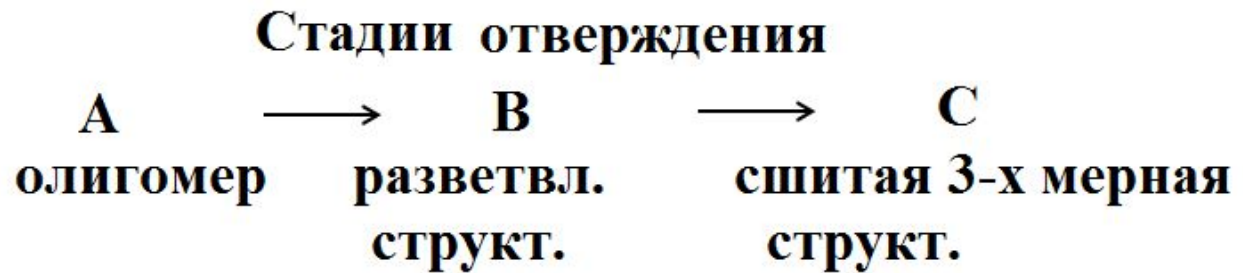
Возможность получения полимеров с пространственной структурой - наличие в сырье трех и более функциональных групп.

Степень завершенности реакции (Р) по уравнению Карозерса:

$$P = \frac{2}{f_{\text{ср}}} - \frac{2}{\bar{X}_n f_{\text{ср}}}$$

где $f_{\text{ср}}$ - суммарное число функциональных групп

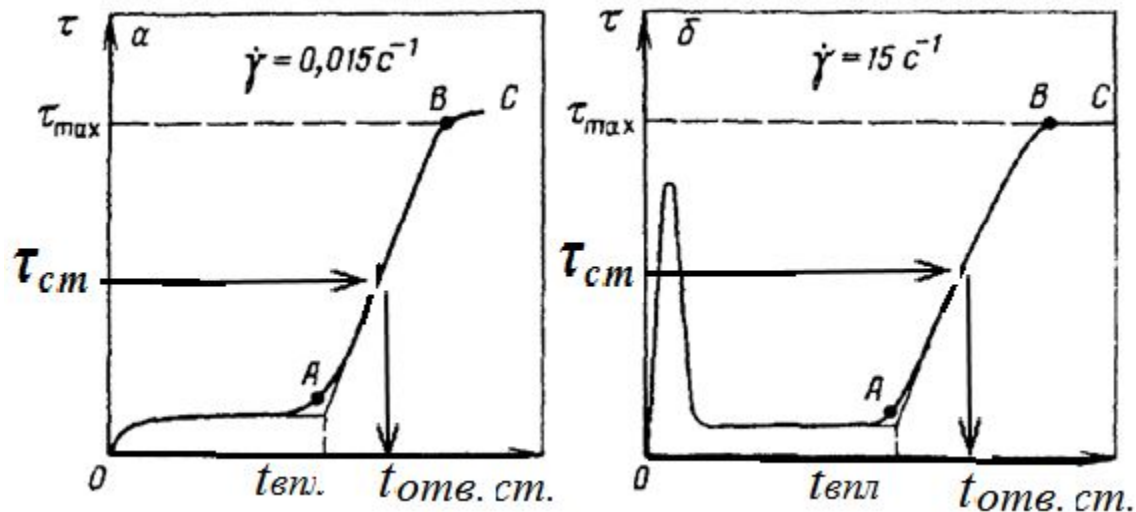
$\bar{X}_n$ - степень поликонденсации



КОНТРОЛЬ СКОРОСТИ И ГЛУБИНЫ ОТВЕРЖДЕНИЯ РЕАКТОПЛАСТОВ

В пресс-материалах структура связующего соответствует стадии В.

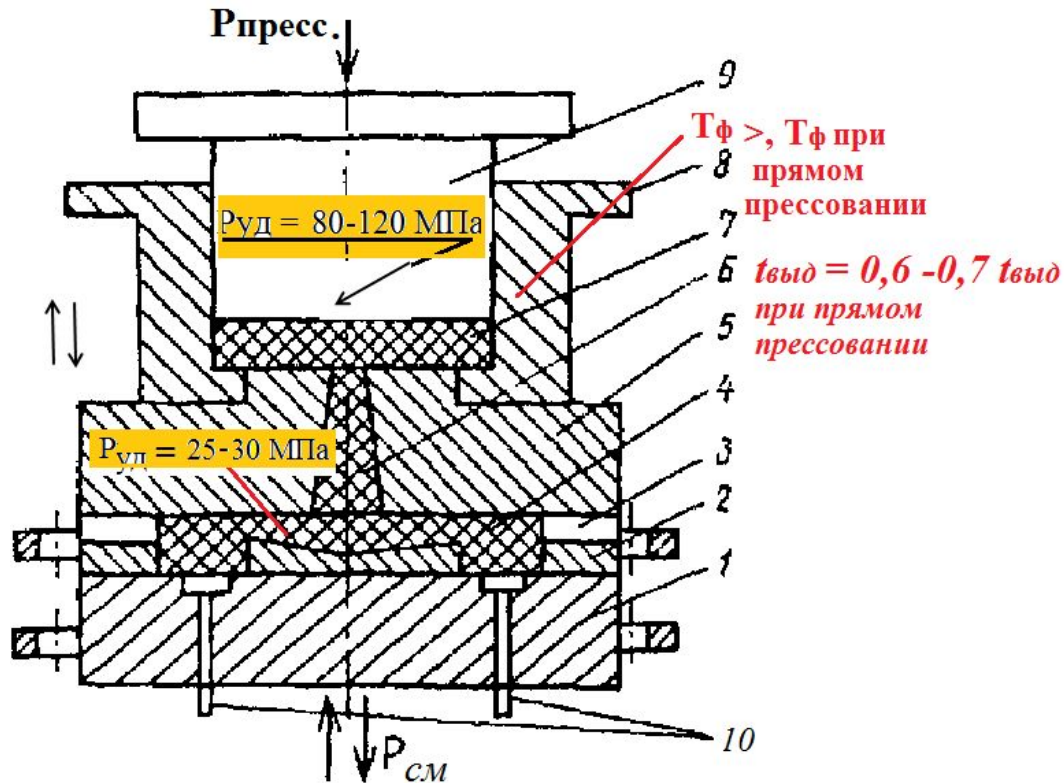
Кинетические кривые отверждения
реактопластов на пластометре Канавца



Напряжения: $\tau_{\max}, \tau_{\text{см}}$
Времена: $t_{\text{впл}}, t_{\text{отв. см.}}$

ЛИТЬЕВОЕ ПРЕССОВАНИЕ РЕАКТОПЛАСТОВ

Применяется для формования изделий сложной конструкции, имеющих тонкую сквозную арматуру для исключения перекосов и поломки армирующих элементов, а также для формования стекловолокнитов (премиксов).



Пресс-форма для литьевого прессования с верхней загрузочной камерой:

1 - нижняя плита; 2- матрица;
3 - воздушные каналы для удаления летучих; 4- изделие;
5- верхняя плита; 6 — литниковые каналы для передавливания материала; 7- пресс-остаток;
8 - загрузочная камера;
9 - шток; 10 -выталкиватели

ПРЕССОВАНИЕ ТЕРМОПЛАСТОВ

Метод используется при изготовлении небольших партий толстых листов и блоков, в том числе оптически прозрачных, некоторых изделий из вспененных термопластов, изделий из высоконаполненных абразивными наполнителями термопластических материалов с низким показателем текучести расплава, а также при переработке высоковязких, имеющих высокую температуру плавления ароматических ПА.

Химических процессов не происходит.

СТАДИИ ПРОЦЕССА:

- загрузка гранул или порошка в нагретую форму при

$$T_{\phi} = T_{\text{пл}} \text{ (или } T_{\text{тек}}) + (3 \div 5)^{\circ}\text{C};$$

- выдержка в форме для перехода в вязкотекучее состояние,

$$t_{\text{выд}} = f(\delta \text{ слоя или заготовки});$$

- заполнение формы расплавом под давлением и его уплотнение;

охлаждение изделия под давлением вместе с формой до температуры,

обеспечивающей его формоустойчивость (см. $E = f(T)$, $t_{\text{охл}} = f(\delta_{\text{изд}}, T_{\text{р}}, T_{\text{формоуст.}})$);

- извлечение изделия;

- механическая обработка.

Режимы прессования некоторых термопластов

Материал	Руд, МПа	Температура, °С			
		заго- товки	при загрузке заготовки	при прес- совании	при съеме изделия
ПЭНП	0,5 -20	80 - 90	100 - 110	120 - 140	40 - 50
ПЭВП	5 - 10	120 - 130	130 - 140	160 -180	40 - 50
ПП	7,5 – 12,5	130 - 140	150 - 170	170 - 180	80
ПС-блочн.	35 – 40	100 - 120	120 - 130	135 - 150	50 - 70
ПВХ-жестк	1 - 7	-	120 - 130	170 - 180	50 - 60
Фенилон	40 - 100	210 - 220	220 - 230	320 - 340	180 - 230