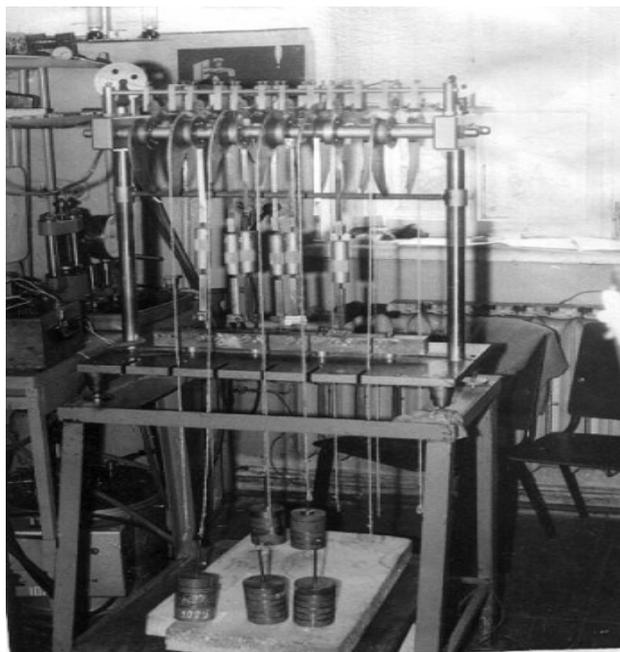


**Г.С. Баронин, М.Л. Кербер,
Е.В. Минкин, П.С. Беляев**

**ПЕРЕРАБОТКА
ПОЛИМЕРОВ
В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ

Учебное издание

БАРОНИН Геннадий Сергеевич,
КЕРБЕР Михаил Леонидович,
МИНКИН Евгений Владимирович,
БЕЛЯЕВ Павел Серафимович

**ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ
В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ**

Учебное пособие

Редактор З.Г. Чернова
Компьютерное макетирование М.А. Филатовой

Подписано к печати 23.05.2005.

Формат 60 × 84 / 16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Гарнитура Times New Roman. Объем: 5,12 усл. печ. л.; 5,05 уч.-изд. л.
Тираж 100 экз. С. 300^М

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14
Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Тамбовский государственный технический университет"

Г.С. Баронин, М.Л. Кербер,
Е.В. Минкин, П.С. Беляев

**ПЕРЕРАБОТКА
ПОЛИМЕРОВ
В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ**

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности "Машины и аппараты химических производств".



Тамбов
◆ Издательство ТГТУ ◆
2005

УДК 624.011.78(07)
ББК Л710я73-5
П27

Р е ц е н з е н т ы:

Доктор технических наук, профессор
М.А. Шерышев

Доктор технических наук, профессор
В.П. Ярцев

П27 Переработка полимеров в твердой фазе : Учеб. пособие / Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, Е.В. Минкин, П.С. Беляев. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. 88 с.

Содержит указания к выполнению лабораторных работ по изучению нового технологического процесса переработки термопластичных полимеров в твердом агрегатном состоянии методами пластического деформирования.

Предназначено для студентов 3–4 курса дневного и заочного отделений специальности 240801 при изучении дисциплин "Механика полимеров", "Технология переработки полимерных материалов" и "Детали машин".

УДК 624.011.78(07)
ББК Л710я73-5

ISBN 5-8265-0379-3

© Тамбовский государственный
технический университет (ТГТУ),
2005
© Баронин Г.С., Кербер М.Л.,
Минкин Е.В., Беляев П.С., 2005

1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ НОВОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ 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 ведется в температурном интервале, заключенном между комнатной температурой и температурой стеклования T_c для аморфных полимеров или плавления $T_{пл}$ для кристаллизующихся [2]. Частным случаем метода является формование без нагрева, т.е. переработка при температуре окружающей среды. В литературе этот вид переработки термопластов носит название "холодное формование" [3]. 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 $T_{хр} - T_c$ [2].

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 [3, 25].

Однако физическая сущность явления вынужденной высокоэластичности в свете новых представлений о деформации полимеров при $T < T_c$ ($T_{пл}$) остается далеко неясной [19]. Это связано, по-видимому, с тем, что вынужденно-эластические деформации в некоторых случаях не полностью обратимы [2]. В общей деформации имеется доля необратимой деформации, которая свидетельствует 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 [1].

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 [17]. Такие проявления обратимой пластичности, как упругое мартенситное превращение, сверхупругость и эффект памяти формы в основном реализуются в металлических кристаллах. Они получили ши-

рокое 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 (1897 г.) [2].

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 [22].

В дальнейшем в ходе работы 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 [2, 3, 22, 25 – 27].

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) [2, 20].

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) [2]. Полученные результаты свидетельствуют о большой перспективности использования легированных полимерных сплавов в деле создания специальных полимерных материалов для переработки их в твердой фазе [2, 22].

Намечен ассортимент изделий, которые можно получать методами твердофазной технологии, а также установлены основные преимущества и недостатки указанных технологических методов переработки полимерных материалов [2, 3, 25 – 27].

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 [2]:

- 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.

2 ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ И ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

При выполнении лабораторных работ необходимо оформить отчет, содержащий следующие разделы:

- 1 Название и цель работы.
- 2 Установки, приборы и материалы.
- 3 Методика проведения работы.
- 4 Результаты измерения, их обработка и наглядное представление в виде таблиц или графиков.
- 5 Выводы.

Название и цель работы указаны в описании лабораторных работ.

Установки, приборы и материалы следует описать более подробно, чем это сделано в лабораторных работах, так как конкретные виды приборов, инструментов и материалов могут изменяться. Пункт "Методика проведения работы" должен содержать краткое описание метода, который используется для изучения того или иного объекта исследования, схему установки и порядок проведения работы.

Результаты измерений являются первичными данными и представляют особую ценность. Следует твердо запомнить, что первичные данные не должны исправляться, их необходимо фиксировать в первоначальном виде, потому что не всегда можно воспроизвести условия эксперимента заново. Если возникли сомнения в правильности эксперимента, его следует повторить и по-

лучить новые данные, но не исправлять старые результаты. Протокол измерений должен быть в отчете.

Обработка результатов измерений может быть разнообразной в зависимости от цели работы. Существуют стандартные методы анализа и статистической обработки результатов наблюдений [18]. Напомним некоторые правила.

Расчет выборочного среднего проводится по формуле

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} x_i, \quad (2.1)$$

где x – выборочное среднее значение; x_i – измеряемая величина; n – число измерений.

Выражение для выборочной дисперсии среднего случайной величины имеет вид

$$s_{\bar{x}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}. \quad (2.2)$$

В качестве примера рассмотрим расчет значений долговечности $\lg\tau$ образцов ПВХ при $\sigma = 11 \cdot 10^{-7}$, Па и $T_{\text{исп}} = 298$ К после твердофазной экструзии при $T_{\text{экс}} = 333$ К и $\lambda_{\text{экс}} = 2,42$ со статистической обработкой [2, 18]. В результате испытаний получены величины $\lg\tau$ (табл. 2.1).

2.1 Результаты испытаний долговечности образцов ПВХ после твердофазной экструзии

Номер измерений	1	2	3	4	5	6	7	8
Долговечность τ , с	316	324	355	372	398	457	513	562
Логарифм долговечности $\lg\tau$	2,5 0	2,5 1	2,5 5	2,5 7	2,6 0	2,6 6	2,7 1	2,7 5

Сомнительными считаем минимальный и максимальный показатели: $\lg\tau_1 = 2,50$ и $\lg\tau_8 = 2,75$. Из оставшихся шести значений определяется ориентировочное среднее арифметическое величины логарифма долговечности: $\lg\tau_{\text{ср}} = 2,61$.

Величина ориентировочного стандартного отклонения для отдельных значений определяется по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0,0746. \quad (2.3)$$

Для проверки, охватываются ли сомнительные значения определяемых показателей допустимыми (толерантными) пределами, рассчитанными без них, вычисляем величину отклонения по формуле $\Delta\lg\tau_{\text{ср}} = t S$. Из прил. 2 ГОСТ 14359–69 для $\alpha = 0,95$ и $n = 6$ находим критерий точности $t = 2,57$. Следовательно, $\Delta\lg\tau_{\text{ср}} = 2,57 \cdot 0,0746 = 0,192$ и надежные индивидуальные значения определяемых показателей должны находиться в пределах $2,42 \leq \lg\tau_{\text{ср}} \leq 2,80$.

Обе сомнительные величины заключены в этих пределах. Поэтому они достаточно надежны и их следует включить в расчет, так что $n = 8$. Принимая, что минимальное количество параллельных испытаний, предусмотренное данной методикой, меньше восьми, определяем окончательное значение $\lg\tau_{\text{ср}} = 2,61$; $S = 0,084$; $t = 2,37$.

Доверительные пределы среднего значения вычисляются по формуле

$$\Delta \lg \tau_{\text{cp}} = \frac{0,084 \cdot 2,37}{2,83} = 0,07 .$$

Линию на графике $y = f(x)$ (рис. 2.1) наносят таким образом, чтобы она:

– проходила через отрезки, характеризующие разброс значений вокруг среднего (доверительного интервала);

– должна быть наиболее прямой, то проводят прямую, а

Этот пример дан для Аналогичной

все экспериментальные данные полимерных систем, нагружения до и после

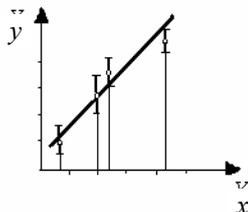


Рис. 2.1 Схема построения графика

простой (если можно провести прямую не ломанную или кривую).

значения с наибольшим разбросом.

статистической обработке подвергаются по физико-механическим свойствам полученные при различных видах обработки давлением в твердой фазе.

3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

ПЕРЕРАБОТКИ ТЕРМОПЛАСТОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Одной из важнейших проблем, которую решает современная полимерная наука, является установление взаимосвязи макроскопических физических свойств полимеров в твердом состоянии с их структурой и характером теплового движения соответствующих кинетических единиц. Понять механизм проявления тех или иных макроскопических свойств полимерных материалов – это значит получить возможность влиять на них в нужном направлении, т.е. научиться создавать полимерные материалы с заданными свойствами [4, 5, 22]. Последнее особенно важно при изучении нового технологического процесса переработки полимеров методами пластического деформирования, при определении оптимальных технологических параметров твердофазной переработки полимеров.

Наибольшую информацию для решения указанной проблемы можно получить при комплексном изучении структуры и процессов молекулярной релаксации в полимерных системах различными физическими методами [1 – 16].

С целью определения оптимального температурного режима низкотемпературного формования используются различные физико-химические методы: dilatометрический, термомеханический, измерения диэлектрических потерь, динамический механический метод и др. [2].

Важным условием практической реализации новых способов является не только определение оптимальных технологических параметров переработки термопластов в твердой фазе, но и оценка качества получаемых изделий. Температурно-силовое воздействие на полимер при получении изделий в твердой фазе приводит к сложным структурным превращениям в материале, которые определяются как природой полимера, так и конфигурацией готового изделия. Поэтому для определения оптимальных технологических параметров переработки термопластов методами пластического деформирования и оценки эксплуатационных свойств изделий не пригодны стандартные методы испытаний, использующие определенную форму образцов. В связи с этим в настоящем пособии предлагается ряд новых методов и методик получения технологических параметров и эксплуатационных характеристик готовых изделий, которые дают важную информацию, отражающую происходящие структурные изменения в полимере и коррелирующую с данными других испытаний [2, 22].

Лабораторная работа 1

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Цель работы: определение релаксационных переходов в полимерах в температурной области $T_{293} - T_c (T_{пл})$.

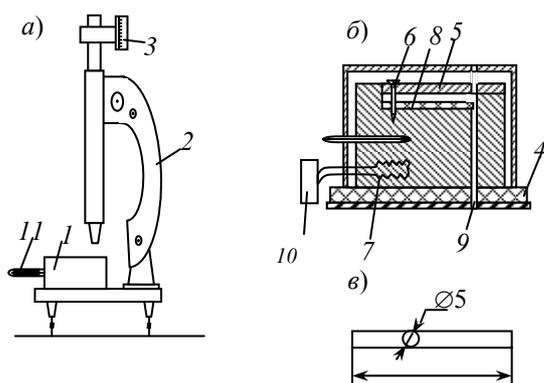
Приборы и принадлежности: оптический микроскоп, линейный dilatометр, окуляр-микрометр, ЛАТР, вентилятор, термометр, термошкаф, образцы полимера.

Методические указания

Dilatометрия основана на изменении объема тел при изменении температуры. С помощью dilatометрии изучают температурную зависимость линейного и объемного расширения полимеров, аномалии при плавлении, кристаллизации и стекловании, переходы одной кристаллической модификации в другую и конформационные переходы в твердых полимерах и их расплавах. Указанные переходы исследуют чаще всего при постоянной скорости нагрева или охлаждения при помощи dilatометров различной конструкции.

Dilatометрические исследования проводятся на оптическом dilatометре (рис. 3.1). Он состоит из криотермокамеры 1 специальной конструкции и микроскопа 2 с окулярным микрометром 3, установленных на теплоизолированном основании 4. Цена деления окулярмикрометра составляет 1/460 мм. Криотермокамера изготовлена из тугоплавкого металла. Основными ее частями являются массивный корпус с электронагревательными элементами 7 и металлическая планка 5, которая вкладывается в паз корпуса и укрепляется с помощью винта 6. Планка и паз тщательно отшлифованы.

Рис. 3.1 Общий вид dilatометра (а); схема термоячейки (б);



форма и размеры образца (в)

Образец 8 в виде цилиндрического прутка диаметром $\varnothing 5 \cdot 10^{-3}$ м и длиной $55 \cdot 10^{-3}$ м помещается в паз и закрывается планкой. Один конец его фиксируется с помощью зажимного винта 6. Для снятия внутренних напряжений образцы предварительно отжигаются в термошкафу в течение 1–2 ч с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Для наблюдения за удлинением образца на планке предусмотрена смотровая щель. Внутри корпуса под образцом для его освещения прорезан сквозной канал 9.

Линейная скорость нагрева 1...2 град/мин задается автотрансформатором 10. Она выбирается с учетом прохождения релаксационных процессов в полимерах. Температура фиксируется термометром или термопарой 11. Охлаждение образца производят вентилятором. Причем скорость охлаждения выбирается равной скорости нагрева. Дилатометрические кривые можно строить как при нагревании образца, так и при его охлаждении.

Из дилатометрической кривой (рис. 3.2) по участкам можно рассчитать коэффициент линейного термического расширения

$$\alpha_i = \Delta l_i / l_0 \cdot \Delta T_i, \quad (3.1)$$

где l_0 – первоначальная длина образца; $\Delta T_i = T_i - T_0$ – рассматриваемый интервал температур; Δl_i – удлинение образца в рассматриваемом интервале температур.

Δl

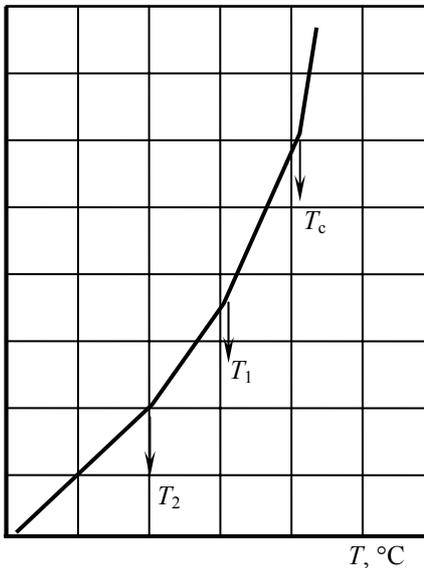


Рис. 3.2 Дилатометрическая кривая образца термопласта (схема)

Дилатометрическая кривая для образца термопласта показана на рис. 3.2. Из нее могут быть определены температуры переходов T_1 , T_2 , T_c .

Данные дилатометрических исследований позволяют определить не только температуры фазовых переходов, но и температуры структурных переходов, в том числе ближайших к $T_c(T_{пл})$, которые являются оптимальными температурами переработки термопластов в твердой фазе [2].

Порядок выполнения работы

1 С помощью преподавателя или лаборанта ознакомиться с устройством и работой оптического дилатометра. Зарисовать общий вид дилатометра, представленный на рис. 3.1, а, б.

2 По рекомендации преподавателя выбрать объект исследования (полимер) и изготовить образец согласно рис. 3.1, в.

3 Отжечь образец аморфного стеклообразного полимера при температуре стеклования T_c в термошкафу в течение 1–2 ч с последующим медленным охлаждением в выключенном термошкафу до комнатной температуры.

4 Готовый образец полимера закрепить в дилатометре при помощи металлической планки 5 и винта 6 таким образом, чтобы конец образца находился над сквозным каналом 9 дилатометра (рис. 3.1, б).

5 Для настройки микроскопа по зрению оператора следует включить его освещение и, вращая глазную линзу окуляра, получить резкое изображение окулярной шкалы.

Внимание! При работе с микроскопом очки следует снять.

Затем рукояткой грубой и тонкой настройки сфокусировать изображение конца образца и окулярной шкалы.

6 С помощью лаборанта включить скорость нагрева (1...2 град/мин) дилатометра используя командный прибор или автотрансформатор 10.

7 При помощи окуляр-микрометра подвести перекрестие и двойной визирный штрих к концу образца. Записать показания окуляр-микрометра n_0 , дел.

8 При помощи термометра или термопары 11 следить за температурой в дилатометре; через каждые 2...3 °С подводить визирный штрих к концу образца и записывать показания окуляр-микрометра n_i ($i = 1, 2, 3$ и т.д.).

Внимание! Микроскоп и окуляр-микрометр являются точными, дорогостоящими приборами. При работе с ними запрещается прикасаться пальцами к поверхности линз, разворачивать оптику, вращать винты грубой и особенно тонкой настройки рывками, с большим усилием.

9 Выключить нагрев и освещение дилатометра. Включить вентилятор для охлаждения прибора.

10 Подсчитать удлинение образца $\Delta n = n_i - n_0$ в конце каждого интервала температур ΔT_i .

11 Построить дилатометрическую кривую в виде $\Delta n = f(T)$.

12 По изломам на дилатометрической кривой идентифицировать температуры T_c или $T_{пл}$ исследуемого полимера, а также определить оптимальную температуру переработки данного полимера в твердой фазе T_1 (рис. 3.2). Проверить соотношение Бойера [2, 5]: $T_1/T_c(T_{пл}) = 0,75 \pm 0,15$.

Содержание отчета

- 1 Название и цель работы.
- 2 Схема дилатометра и порядок работы прибора.
- 3 Протокол измерений.
- 4 График дилатометрической кривой $\Delta n = f(T)$.
- 5 Результаты анализа полученной графической зависимости (значения температур T_c или $T_{пл}$, T_1 , T_2 , T_3). Проверка соотношения Бойера.
- 6 Выводы.

Контрольные вопросы

- 1 Назначение объемного и линейного дилатометров.
- 2 Как выбрать оптимальную температуру переработки T_1 в твердой фазе стеклообразного и кристаллизующегося полимера дилатометрическим методом?
- 3 С какой целью перед испытанием в дилатометре образец полимера подвергают отжигу?
- 4 Что показывает соотношение Бойера?

Литература [2, 5, 22].

Лабораторная работа 2

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ
ПОЛИМЕРОВ

Цель работы: определение оптимальной температуры переработки полимеров в твердой фазе термомеханическим методом.

Приборы и принадлежности: консистометр Хепплера, ЛАТР, контактный термометр, блок автоматического регулирования температуры, мешалка пропеллерная, выпрямитель ВСШ-6, контрольный термометр или термопара с милливольтметром, образцы полимера.

Методические указания

С целью определения оптимального температурного режима низкотемпературного формования полимеров используются различные физические методы. Однако, наиболее предпочтительным в данном случае является термомеханический метод, так как он связан с изучением деформируемости системы, т.е. характеристики наиболее важной для переработки полимеров в твердой фазе [2, 10, 22].

Термомеханический метод заключается в построении кривой зависимости деформации полимера от температуры при постоянном напряжении.

На рис. 3.3 показана типичная термомеханическая кривая ПВХ, полученная в условиях постоянного растягивающего напряжения в температурном интервале $T_{293} - T_c$. Подобный вид имеют термомеханические кривые всех исследуемых полимерных материалов в указанном температурном интервале. Из рис. 3.3 видно, что этим методом можно точно определить границы физических подсостояний полимера в стеклообразной области с различными механизмами деформационных процессов.

Температуру перехода T_1 в этом случае физически правильнее называть температурой размягчения, которая всегда ниже T_1 , определенной дилатометрическим методом (лаб. работа 1) вследствие различия физических механизмов, лежащих в основе теплового расширения и деформирования стеклообразных полимеров [10, 14].

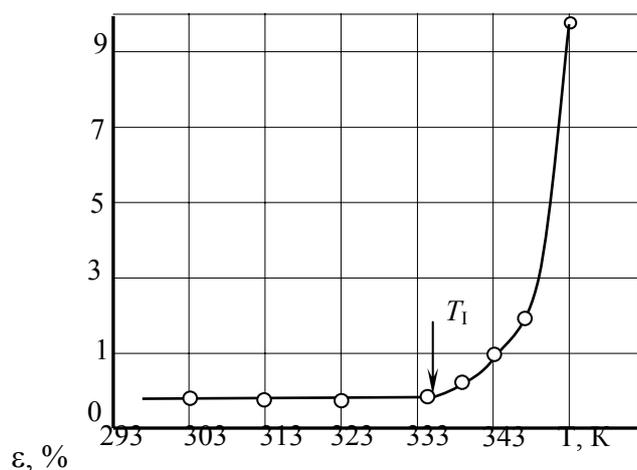


Рис. 3.3 Термомеханическая кривая ПВХ, полученная в условиях постоянного растягивающего напряжения $\sigma = 10$ МПа и скорости нагрева 1...2 град/мин

На термомеханических кривых всех полимерных материалов до температуры размягчения T_1 деформация во всех случаях почти постоянна и составляет менее 1 %. При T_1 деформация начинает возрастать. Особенно резкое увеличение деформации наблюдается при температуре, превышающей T_1 на 10...15 °С. Это явление сопровождается "побелением" образца, возникновением в нем полос скольжения и трещин "серебра". Как показано в работе [2], температуре начала трещинообразования предшествует температура размягчения полимера. С точки зрения молекулярно-кинетической теории пластической деформации этот процесс механического размягчения связан с расстекловыванием неупорядоченных областей в результате сегментальной подвижности макромолекул [6]. С точки зрения авторов работы [22] температура T_1 является оптимальной температурой низкотемпературного формования термопластичных полимеров методами пластического деформирования.

Термомеханические кривые полимеров в условиях сжимающих напряжений снимаются на консистомере Хепплера в интервале температур $T_{293} - T_c(T_{пл})$ и скорости нагрева 2 град/мин (рис. 3.4).

Нагревательный элемент прибора питается от электрической сети с напряжением 220 В через ЛАТР 2. Температура поддерживается постоянно при помощи контактного термометра и блока автоматического регулирования 3. Колебания температуры составляют $\pm 0,5$ °С. Для создания равномерного температурного поля внутри прибора установлена пропеллерная мешалка 6, двигатель которой питается через выпрямитель 5.

В качестве теплоносителя используется силиконовое масло ПМС-100. Температура в маслобаке контролируется ртутным термометром или термопарой с потенциометром ПП-63.

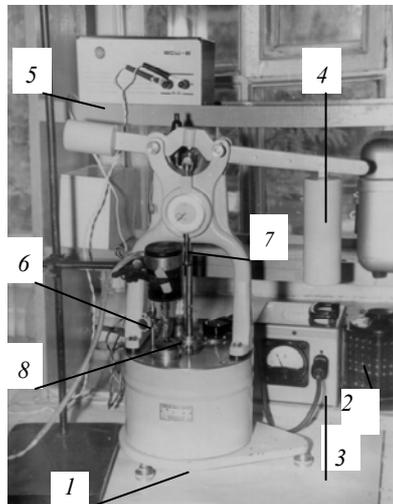


Рис. 3.4 Консистомер Хепплера:
 1 – мерный маслобак; 2 – ЛАТР;
 3 – блок автоматического регулирования температуры; 4 – нагружающее устройство; 5 – выпрямитель; 6 – мешалка; 7 – индикатор; 8 – шток с индентором

Порядок выполнения работы

1 С помощью преподавателя или лаборанта ознакомиться с устройством и работой консистомера Хепплера (рис. 3.4).

2 По заданию преподавателя выбрать полимер для испытания и вырубить из листового материала образец квадратной формы с размерами $8 \times 8 \times 2$ мм.

3 В металлический стакан консистомера вставляется специальная подставка высотой 12 мм, на которую помещается образец (рис. 3.5).

4 Стакан через отверстие в крышке консистомера опускается в маслобак.

5 В штокодержателе закрепляется шток с индентором диаметром 2 мм 8, который опускается на образец. На индикаторе часового типа фиксируется показание "0".

6 Образец нагружается при помощи нагружающего устройства грузом $P = 1,5$ кгс. Подсчитывается напряжение сжатия, действующее на образец

$$\sigma_{сж} = P/S = \frac{P}{\frac{\pi d^2}{4}} = \frac{4 \cdot 1,5 \cdot 9,8}{3,14 \cdot 2^2} = 4,68 \text{ МПа.}$$

7 Включается система обогрева маслобака с автоматическим блоком 3 линейного поднятия температуры (2 град/мин) и пропеллерная мешалка 6 рис. 3.4.

8 По истечении каждой минуты снимаются показания деформации образца полимера по индикатору часового типа h , дел. Значения деформации h и температуры T заносятся в протокол измерений.

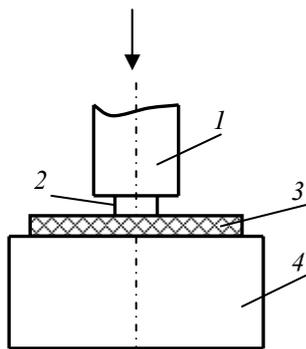


Рис. 3.5 Образец полимера на подставке в консистомере Хепплера:
 1 – шток; 2 – индикатор; 3 – образец; 4 – подставка

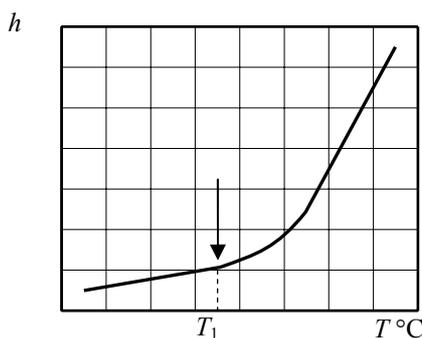


Рис. 3.6 Типичная термомеханическая кривая полимера, снятая в условиях сжимающих напряжений

9 На основе полученных данных строится термомеханическая кривая $h = f(T \text{ } ^\circ\text{C})$ при $\sigma = \text{const}$, по которой определяется оптимальная температура переработки данного термопласта в твердой фазе T_1 (рис. 3.6).

10 Проверяется соотношение Бойера $T_1 / T_c(T_{\text{пл}}) = 0,75 \pm 0,15$.

Значения T_c и $T_{\text{пл}}$ для конкретного полимера взять из лаб. работы 7, табл. 5.1.

Содержание отчета

- 1 Название и цель работы.
- 2 Описание консистометра Хепплера и порядок работы с прибором.
- 3 Протокол измерений в виде таблицы.
- 4 Построенная термомеханическая кривая $h = f(T \text{ } ^\circ\text{C})$ при $\sigma = \text{const}$.
- 5 Анализ зависимости $h = f(T \text{ } ^\circ\text{C})$, определение T_1 и проверка соотношения Бойера, сравнение полученных значений T_1 и отношения $T_1 / T_c(T_{\text{пл}})$ с результатами дилатометрических измерений для данного полимера (см. лаб. работу 1).
- 6 Выводы.

Контрольные вопросы

- 1 Дать определение понятия "термомеханическая кривая" полимера.
- 2 Как выбрать оптимальную температуру переработки полимера в твердой фазе термомеханическим методом?
- 3 Объяснить разницу в значениях температур T_1 одного и того же полимера, полученных дилатометрическим и термомеханическим методами.
- 4 Какие физические процессы протекают в стеклообразном полимере в точке T_1 при испытании материала термомеханическим методом?
- 5 Дать характеристику физическим процессам, протекающим вблизи точки T_1 для кристаллизующихся полимеров.

Литература [2, 4 – 6, 10].

Лабораторная работа 3

ИЗУЧЕНИЕ ПЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОГО НАГРУЖЕНИЯ

Цель работы: определение предела текучести полимера при различных схемах одноосного нагружения и оптимального температурного режима переработки в твердой фазе.

Установки, приборы и принадлежности: разрывная машина ЦМГИ-250, разрывная машина марки WPM-10 усилием 10 тс, консистометр Хепплера, ячейка для испытания полимеров в условиях сжатия, система автоматического регулирования температуры в консистометре Хепплера, ЛАТР, контактный термометр; контрольный термометр до 300 °С, конусный индентор, миниатюрная термоячейка, образцы полимера.

Методические указания

Идеальный полимерный материал; предназначенный для переработки методами пластического деформирования в твердой фазе, должен иметь низкий предел текучести, высокую предельную деформацию в условиях переработки и высокие физико-механические показатели в условиях эксплуатации. Анализ литературных данных показывает, что оценку пригодности полимерного материала к пластическому формоизменению следует вести по результатам изучения деформационных свойств. С этой точки

зрения наиболее технологичными являются термопласты с высокой пластичностью и низким сопротивлением пластическому деформированию при различных схемах нагружения.

На деформационные характеристики полимеров существенное влияние оказывает температура испытания. Снижение σ_T материала с повышением температуры происходит за счет увеличения кинетической энергии атомов и атомных групп, благодаря чему происходит общее ослабление взаимодействия между различными структурными образованиями полимерного материала. Особенно значительное снижение σ_T имеет место в области нехрупкого подсостояния полимера в температурном интервале $T_1 - T_c$, который является оптимальным для переработки полимеров методами пластического деформирования. Следует отметить сложный характер зависимости $\sigma_T = f(T)$ в данном температурном интервале для всех полимерных систем [2]. Нелинейный характер зависимости $\sigma_T = f(T)$ для ПВХ и ПС-систем отмечен при испытаниях как в условиях одноосного растяжения, так и в условиях индентирования (рис. 3.7 – 3.8).

Оценка пластических свойств полимеров в условиях одноосного растяжения проводится на разрывной машине ЦМГИ-250 при скорости перемещения зажимов $2,2 \cdot 10^{-3}$ м/с в температурном интервале 293...413 К. Образцами служат прутки полимера диаметром 5 мм и длиной 100 мм. Термостатирование образцов осуществляется при помощи миниатюрной термокамеры, которая одевается на образец. Таким образом нагревается лишь часть образца, находящаяся между зажимами, что обеспечивает образование шейки в заданном месте. Для получения каждой экспериментальной точки используется пять образцов.

Предел текучести при сжатии σ_T полимеров в интервале температур 293...413 К определяется на специально изготовленных образцах в виде двойного усеченного конуса, которые помещаются в обогреваемую ячейку (рис 3.9, а, б). Заданная температура в термоячейке устанавливается при помощи электронагревателя сопротивления; контролируется термопарой,

$\sigma_T \cdot 10^{-7}$, Па

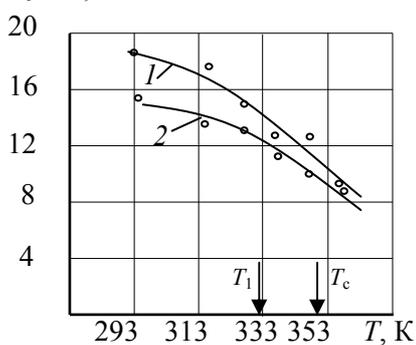


Рис. 3.7 Температурная зависимость предела текучести σ_T ПВХ (1) и ПВХ + 5 м.ч. ИСТ-30 (2), снятая при индентировании под нагрузкой $P = 58,9$ Н

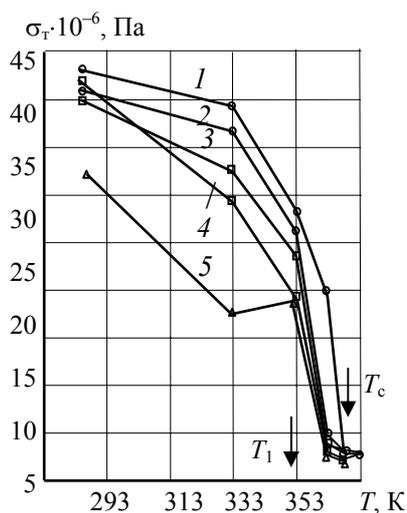


Рис. 3.8 Температурная зависимость предела текучести σ_T для ПС и материалов на его основе, снятая при одноосном растяжении образцов со скоростью $6,7 \cdot 10^{-4}$ м/с:
1 – ПС; 2 – ПС + 2 м.ч. ТЭП; 3 – ПС + 5 м.ч. ТЭП;
4 – ПС + 10 м.ч. ТЭП; 5 – ПС + 20 м.ч. ТЭП [2]

соединенной с милливольтметром. Ячейка устанавливается на разрывной машине WPM-10, усилием 10 тс, работающей на сжатие. Усилие на образец передается с помощью пуансона, перемещающегося со

скоростью $0,15 \cdot 10^{-3}$ м/с и фиксируется на ленте записывающего устройства. Предел текучести определяется делением регистрируемого усилия на площадь поперечного сечения узкой части образца ($d = 7$ мм).

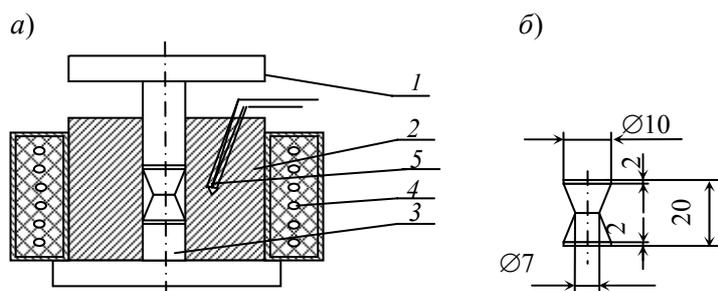


Рис. 3.9 Ячейка и образец для определения предела текучести при сжатии полимеров:

1 – пуансон верхний; 2 – матрица; 3 – пуансон нижний; 4 – нагреватель;
5 – термопара

Пластические свойства полимеров оцениваются индентированием конуса в образец полимера на консистомере Хепплера в интервале температур 293...413 К (рис. 3.10). Нагрузка на образец толщиной 2,5 мм составляет 150 Н. В качестве критерия пластичности выбирается величина, равная отношению приложенной нагрузки к площади отпечатка в момент времени $\ln t = 5$, что соответствует пределу текучести материала при заданных условиях нагружения.

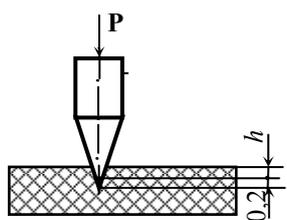


рис. 3.10

Диаметр отпечатка d связан с глубиной внедрения конуса h соотношением

$$d = (h + 0,2) \cdot 10^{-3} = h_{\text{расч}} \quad (3.2)$$

Предел текучести σ_T определяется по формуле

$$\sigma_T = \frac{4P}{\pi d^2} \quad (3.3)$$

Порядок выполнения работы

1 С помощью лаборанта ознакомиться с устройством и работой разрывных машин ЦМГИ-250, WPM-10 и консистомера Хепплера.

2 По заданию преподавателя выбрать полимер и изготовить образцы для испытаний в условиях одноосного растяжения, сжатия и индентирования (см. методические указания к работе).

3 Провести испытания образцов полимера в условиях одноосного растяжения на машине ЦМГИ-250, фиксируя максимальные значения усилия нагружения P в момент образования шейки, при различных температурах.

4 Провести испытания образцов заданного полимера в условиях одноосного сжатия на машине WPM-10 с использованием специальной испытательной ячейки и образца в виде двойного усеченного конуса

(рис. 3.9, а, б). Испытания провести при температурах, заданных преподавателем. Значения усилия P в момент образования шейки снять с записывающего устройства машины и занести в протокол измерений.

5 Подсчитать значения предела текучести σ_T полимера при всех значениях температур испытания на машинах ЦМГИ-250 и WPM-10 по формуле (3.3). В этом случае $d = 5$ мм – диаметр образца в случае одноосного растяжения и $d = 7$ мм – диаметр узкой части образца при испытаниях в условиях одноосного сжатия.

6 Провести оценку пластичности заданного полимера индентированием конуса на консистометре Хепплера. Для этого проводятся операции по пп. 2 – 8 "Порядка выполнения работы" лаб. работы 2 с использованием конического индентора и нагрузки $P = 150 \text{ Н}$ на образец диаметром 2,5 мм. Для каждой температуры измеряется глубина внедрения конуса h ко времени $\ln \tau = 5$ и рассчитывается диаметр отпечатка $d = h_{\text{расч}}$ и предел текучести σ по формулам (3.2) и (3.3).

7 Построить графические зависимости $\sigma_T = f(T)$ для каждого вида испытания заданного полимера и наметить оптимальный температурный интервал переработки полимера в твердой фазе (см. рис. 3.7 и 3.8).

Содержание отчета

- 1 Название и цель работы.
- 2 Описание работы разрывных машин ЦМГИ-250 и WPM-10, термомячейки и консистометра Хепплера.
- 3 Протокол измерений в виде таблицы.
- 4 Графические зависимости $\sigma_T = f(T)$ для трех видов испытаний.
- 5 Анализ полученных графических зависимостей с целью назначения оптимального температурного интервала переработки заданного полимера методами пластического деформирования.
- 6 Выводы. Сравнить полученные результаты испытаний (п. 5) с результатами лабораторных работ 1 и 2.

Контрольные вопросы

- 1 Дать определение предела текучести (предела вынужденной эластичности) термопластичного полимера.
- 2 Объяснить порядок выбора оптимального температурного интервала переработки полимера в твердой фазе из зависимостей $\sigma_T = f(T)$.
- 3 Дать характеристику физических процессов, протекающих в стеклообразных полимерах в момент образования шейки.
- 4 В чем особенность физических процессов в кристаллизующихся полимерах в сравнении с стеклообразными, протекающих при переходе через предел текучести σ_T ?
- 5 Назовите вид деформации, заложенной в основу технологии переработки полимеров в твердой фазе.

Литература [2, 6, 7, 14, 22].

Лабораторная работа 4

ИЗУЧЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ОБЪЕМНОГО НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Цель работы: определение физико-химических характеристик пластичности полимеров в условиях одностороннего осесимметричного сжатия.

Лабораторная установка, приборы и принадлежности. В связи с тем, что все технологические процессы переработки термопластов в твердой фазе методами пластического формоизменения (объемная и листовая штамповка, прессовая и гидростатическая экструзия, прокатка и др.) протекают в условиях сложно-напряженного состояния, при воздействии высокого давления в сочетании с деформациями сдвига (ВД+СД), необходимы лабораторные установки для изучения процессов деформации полимерных материалов в условиях сложно-напряженного состояния [1, 2, 15, 22].

Для изучения процессов пластического деформирования материала в зоне формования в условиях высокого гидростатического давления используется лабораторная установка [2] (рис. 3.11 – 3.13), которая позволяет изучать объемное напряженно-деформированное состояние полимерных материалов при

осесимметричной схеме нагружения образца в широком диапазоне температур и давлений. В качестве образцов служат монолитные таблетки термопласта диаметром 0,020 и высотой 0,030 м.

Установка представляет собой гидравлический пресс 1 нижнего давления усилием 40 тс, на нижней плите которого установлена ячейка высокого давления 2, состоящая из толстостенной матрицы 3 из стали X12М, пуансона 4 и набора сменных фильер и вкладышей 5 (рис. 3.12).

В испытательной ячейке обеспечивается возможность измерения удельных давлений на внутреннюю стенку матрицы в трех местах по высоте таблетки (рис. 3.13). Для этого в стенке матрицы просверлены три отверстия, расположенные на различных расстояниях по высоте и образующей. В отверстия вставлены притертые поршеньки, которые упираются в резьбовую пробку 7 с наклеенными тензосопротивлениями. Можно измерять удельные осевые давления, для чего к нижней части пуансона 4 прикреплен стальной колпачок 8, играющий роль датчика осевого давления. Формование материала производится с помощью пуансона, который упирается фланцем в верхнюю плиту пресса.

Тензодатчики осевого и бокового давлений собраны в электрическую мостовую схему, позволяющую измерять давления на пуансон и матрицу с помощью типовой тензометрической аппаратуры: тензоусилителя 19 (ТА-5) и осциллографа 20 (Н-700). Для тарировки тензодатчиков используется минеральное масло "Индустриальное-20"; во избежание затекания масла в тензодатчик его наливают в резиновый мешочек.

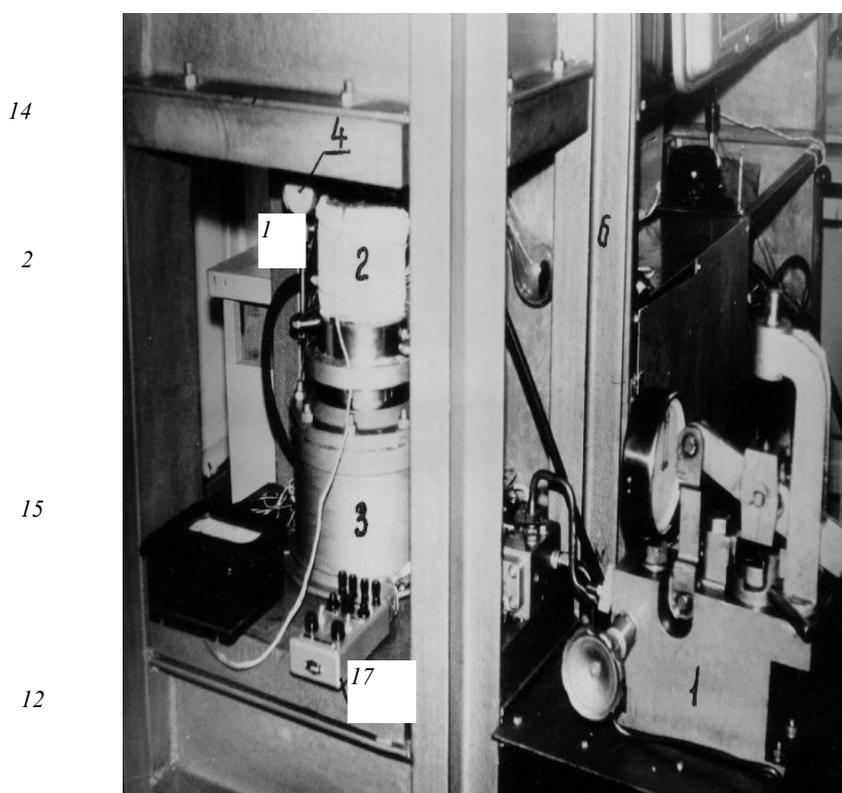


Рис. 3.11 Общий вид лабораторной установки для исследования объемного напряженно-деформированного состояния полимеров [2]

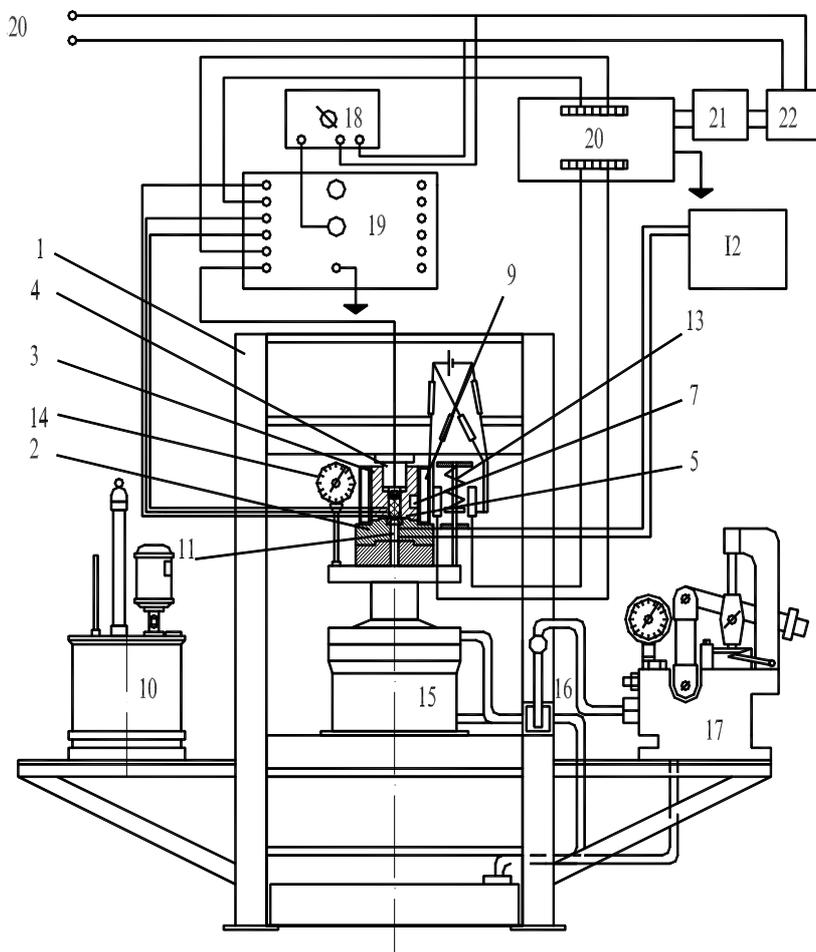
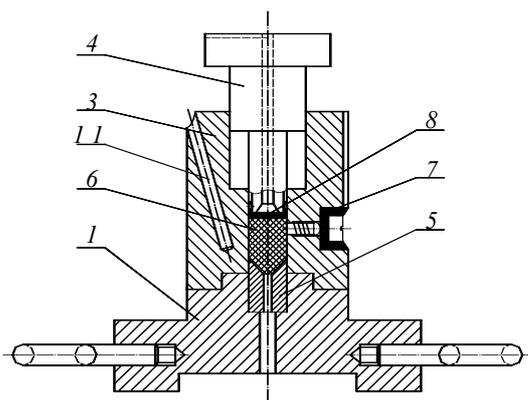


Рис. 3.12 Принципиальная схема лабораторной установки для исследования объемного напряженно-деформированного состояния полимеров [2]

Для термостатирования образца в испытательной ячейке служат жидкостная термокамера 9 и термостат 10 марки ТС-16. В качестве теплоносителя используется силиконовое масло марки ПСВ-2. Температура контролируется термопарой 11 и потенциометром 12 ПП-63. Для измерения объемной деформации образца во время испытания служит датчик перемещений 13 в виде мостовой схемы с ползунко-



вым реостатом, подключаемой к шлейфовому осциллографу. Для повышения надежности эксперимента

Рис. 3.13 Ячейка высокого давления:

- 1 – основание; 3 – матрица; 4 – пуансон; 5 – фильера; 6 – заготовка полимера;
7 – датчик бокового давления; 8 – датчик осевого давления;
11 – карман для термопары (2, 9, 10 – см. рис. 3.12)

параллельно с записью на осциллографе осуществляется дублирующее измерение объемной деформации при помощи индикатора часового типа 14 с ценой деления $0,01 \cdot 10^{-3}$ м.

В качестве источника давления, питающего гидроцилиндр 15 пресса через золотник 16, используется ручной гидронасос 17, который позволяет проводить испытания при строго определенном давлении (в нашем случае осевые давления достигают 600 МПа). Давление жидкости в гидросистеме измеряется образцовым манометром типа МКД с точностью ± 1 бар, скорость повышения давления 17 МПа/с. Скорость движения плиты пресса – 0,006 м/с. Позициями 18, 21–22 на рис. 3.12 обозначены стабилизированный источник питания, автотрансформатор и выпрямитель, соответственно.

Методические указания

Одностороннее осесимметричное сжатие полимера при нулевой боковой деформации ($\sigma_1; \sigma_2 = \sigma_3; \varepsilon_1; \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 0$) является тем видом сложно-напряженного состояния, которое возникает в прессформах компрессионного типа и моделирует процесс штамповки в твердой фазе после заполнения материалом полости прессформы.

Одностороннее осесимметричное сжатие цилиндрических монолитных образцов диаметром $20 \cdot 10^{-3}$ м и высотой $30 \cdot 10^{-3}$ м проводится на установке (рис. 3.12). Для оценки объемного напряженного состояния материала в условиях, моделирующих реальные процессы обработки полимеров давлением, замеряется осевое и боковое давления в ячейке в процессе испытания. Используется метод изотермического сжатия образца в прессформе плунжерного типа. В случае осесимметричного сжатия при нулевой боковой деформации ($\sigma_1, \sigma_2 = \sigma_3; \varepsilon_1, \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 0$) испытания проводятся следующим образом. Образец, нагретый в прессформе до 343 К и термостатируемый в течение 20 мин, ступенчато сжимается до максимального осевого давления 440 МПа. Одновременно при каждом заданном давлении замеряется деформация образца с точностью до $1 \cdot 10^{-5}$ м. При достижении максимального давления нагрузку полностью сбрасывают и снова образец подвергается сжатию. Длительность цикла сжатия, включая быструю стадию разгрузки, составляет 50...60 с. На первых циклах деформации образца при одинаковых

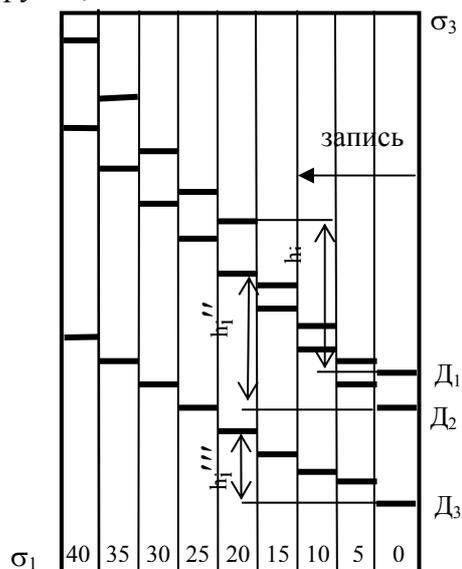


Рис. 3.14. Осциллограмма бокового давления в ячейке при ступенчатом нагружении образца в условиях осесимметричного сжатия ПВХ: h_i', h_i'', h_i''' - показания датчиков бокового давления (D_1, D_2, D_3) при каждом осевом давлении σ_1 [10].

давлениях различаются между собой. Однако на 5–6 циклах сжатия эти различия становятся пренебрежимо малыми (разница составляет не более $1 \cdot 10^{-5}$ м). Это указывает на то, что полимерная система в процессе тренировки образца достигает определенного релаксационного состояния. Запись осевого σ_1 и бокового σ_3 давлений производится на этих последних "квазиравновесных" циклах изотермического одностороннего сжатия (рис. 3.14). Подобная тренировка образцов обеспечивает однозначность полученных данных. Затем образец, не вынимая из прессформы, охлаждается без давления до заданной температуры и вновь сжимается по вышеописанной методике. Так получают значения высоты образца Δh и бокового давления σ_3 в зависимости от осевого давления σ_1 при температурах $T_{293} - T_c (T_{пл})$ полимера.

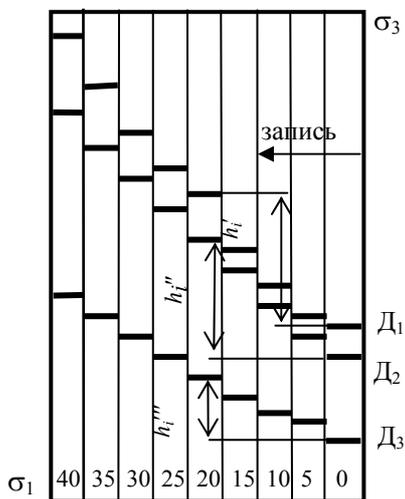


Рис. 3.14 Оциллограмма бокового давления в ячейке при ступенчатом нагружении образца в условиях осесимметричного сжатия ПВХ: h_1', h_1'', h_1''' – показания датчиков бокового давления (D_1, D_2, D_3) при каждом осевом давлении σ_1 [2, 27]

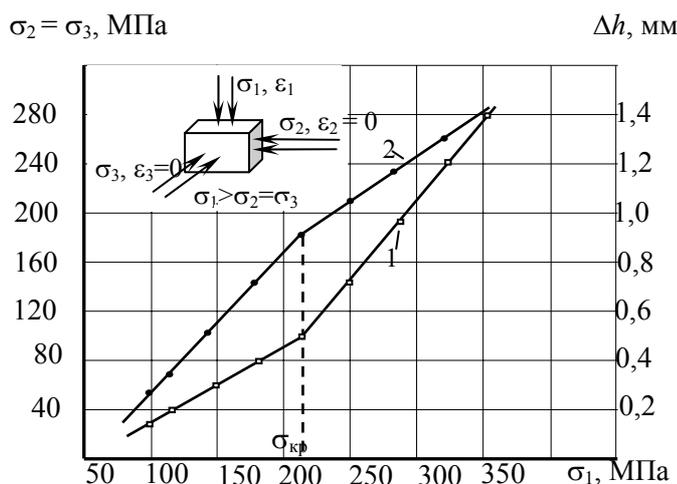


Рис. 3.15 Схема напряженно-деформированного состояния и зависимости бокового давления $\sigma_2 = \sigma_3$ (1) и высоты образца Δh (2) от осевого давления σ_1 при одностороннем осесимметричном сжатии ПВХ в ячейке высокого давления при 298 К

На рис. 3.15 показаны зависимости $\sigma_3 = f(\sigma_1)$ и $\Delta h = f(\sigma_1)$, полученные в условиях осесимметричного сжатия ПВХ [2, 27].

Характерной особенностью данных зависимостей является то, что каждая из них состоит из двух прямых, пересекающихся при одном и том же значении осевого давления $\sigma_{кр}$.

Благодаря неравномерности сжатия полимерные материалы в критической точке переходят из упругого состояния в упруго-пластическое. Такой переход при воздействии высокого давления на полимерные материалы сопровождается существенными структурными изменениями [1, 2, 3, 24].

Взаимосвязь между σ_1 и σ_3 описывается соотношением вида

$$\sigma_3 / \sigma_1 = \xi, \quad (3.4)$$

где ξ – эффективный коэффициент бокового давления, который связан с коэффициентом Пуассона μ зависимостью [9]:

$$\xi = \frac{\mu}{1 - \mu}. \quad (3.5)$$

Среднее гидростатическое давление в случае осесимметричного сжатия полимера подсчитывается по формуле [1]:

$$\sigma_0 = \frac{\sigma_1 + 2\sigma_3}{3}. \quad (3.6)$$

Критическое осевое давление $\sigma_{кр}$, так же как и коэффициенты ξ и μ , являются важнейшими структурно-чувствительными характеристиками и характеристиками пластичности полимерного материала. Коэффициент ξ , указывая на степень передачи осевого давления на боковые стенки прессформы, к тому же является еще и основным технологическим параметром объемной штамповки полимеров в твердой фазе.

Эффективный коэффициент бокового давления ξ для полимера в упругой области имеет постоянное значение, причем $\xi = \xi_{упр}$, а в пластической области начинает возрастать и по мере увеличения σ_1 стремится к значению $\xi_{пл}$, которое всегда несколько меньше единицы (рис. 3.16) [27].

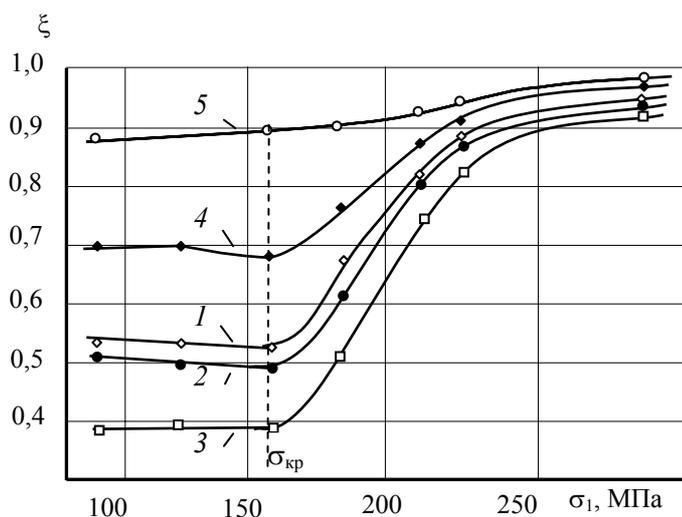


Рис. 3.16 Зависимость коэффициента бокового давления ξ от осевого давления для ПВХ при различных температурах:
1 – 298; 2 – 313; 3 – 323; 4 – 333; 5 – 343 К [2, 27]

Порядок выполнения работы

1 С помощью лаборанта ознакомиться с устройством и работой лабораторной установки и приборами для испытания полимеров в условиях циклического осесимметричного сжатия.

2 По заданию преподавателя выбрать полимер и изготовить образец в виде цилиндра диаметром 20 мм и длиной 30 мм.

3 Провести испытания по циклическому сжатию образца полимера в ячейке высокого давления в соответствии с методическими указаниями. При этом в испытательной ячейке фильера 5 должна быть заменена на заглушку (рис. 3.13). Максимальные значения температур T и осевых давлений σ_1 для испытаний принять по рекомендации преподавателя. На последнем цикле (всего 5–6) сжатия значения высоты образца Δh и бокового давления σ_3 при каждом осевом давлении σ_1 и температуры T занести в протокол измерений.

4 Построить зависимости $\Delta h = f(\sigma_1)$ и $\sigma_3 = f(\sigma_1)$ для определения значения критического осевого давления $\sigma_{кр}$ при всех температурах испытания.

5 Подсчитать значения коэффициента бокового давления в упругой $\xi_{упр}$ и упруго-пластической $\xi_{пл}$ области состояния полимера по формуле (3.4).

6 Посчитать значения коэффициента Пуассона μ в упругой и упруго-пластической области состояния при всех температурах испытания, используя формулу (3.5).

7 Построить графические зависимости $\xi = f(\sigma_1)$ и $\mu = f(\sigma_1)$ при всех температурах испытания.

8 Построить графические зависимости $\sigma_{кр} = f(T)$ для данного полимера.

9 Подсчитать величину среднего гидростатического давления в полимере σ_0 в критической точке, используя формулу (3.6).

10 Построить температурные зависимости коэффициентов ξ и μ .

Содержание отчета

1 Название и цель работы.

2 Схема лабораторной установки, описание работы приборов.

3 Протокол измерения в виде таблицы.

4 Графики зависимостей $\sigma_3 = f(\sigma_1)$; $\Delta h = f(\sigma_1)$ и определение $\sigma_{кр}$ при всех температурах испытания заданного полимера.

5 Значения коэффициентов ξ и μ в упругой и пластической области состояния полимера; значения $\sigma_{кр}$ и σ_0 в критической точке (занести в протокол измерений).

6 Графическая зависимость $\sigma_{кр} = f(T)$ для заданного полимера.

7 Анализ полученных критических параметров пластичности в условиях перехода через предел текучести полимера при одностороннем осесимметричном сжатии материала.

8 Выводы.

Контрольные вопросы

1 Нарисовать схему напряженно-деформированного состояния при одностороннем осесимметричном сжатии полимера.

2 Объяснить физический смысл напряжения $\sigma_{кр}$ на зависимостях $\sigma_3 = f(\sigma_1)$ и $\Delta h = f(\sigma_1)$.

3 Дать определение и физический смысл характеристик ξ и μ в упругой и упруго-пластической областях состояния полимера.

4 Что такое среднее гидростатическое давление σ_0 для полимера? Как оно рассчитывается?

5 Какие цели достигаются при использовании циклической схемы многократного нагружения образца полимера в условиях осесимметричного сжатия?

Литература [1, 2, 7, 27].

4 ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРУЗИЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В настоящее время проблема получения высокопрочных полимерных материалов и изделий находится под пристальным вниманием исследователей. Успешный путь решения этой проблемы связан с использованием методов пластического деформирования материалов в твердом состоянии, обеспечивающих высокую степень ориентации как аморфным, так и частично кристаллическим полимерам [1, 2, 3, 7, 15].

Существует ряд технологических процессов ориентационного пластического деформирования полимеров в твердом состоянии, т.е. при температурах ниже T_c или $T_{пл}$, а именно: холодная вытяжка, твердофазная (плунжерная) экструзия, гидростатическая экструзия и прокатка [2].

При твердофазной экструзии (прессовом или плунжерном выдавливании), в противоположность объемной штамповке, формование идет из открытой прессформы до тех пор, пока есть запас материала. В технике твердофазной экструзии металлов применяется прямое и обратное прессовое выдавливание. Использование обратного выдавливания при переработке термопластов не всегда убедительно. Лучших результатов можно достигнуть прямым выдавливанием, однако широкого распространения этот метод еще не получил [2, 23, 25 – 27].

Основной характеристикой процесса твердофазной экструзии является величина "экструзионного отношения" $\lambda_{экс}$ [26], которая равна отношению площадей поперечного сечения заготовки и формующего отверстия. Диаметр экструдата никогда точно не совпадает с диаметром отверстия в головке из-за релаксационных процессов, происходящих после выдавливания. Поэтому вводится дополнительный параметр $\rho_{экс}$, который равен отношению поперечного сечения заготовки и экструдата. Параметр $\rho_{экс}$ называется "деформационным отношением" при твердофазной экструзии полимеров.

Для некоторых полимеров (полиолефинов) при всех значениях $\lambda_{экс}$ удастся осуществить процесс прессового выдавливания. В других случаях это удастся только до определенного значения $\lambda_{экс}$, после чего образец не формуется в монолитный экструдат, а раскрашивается. Для некоторых полимеров вообще не удастся осуществить процесс твердофазной экструзии через формующее отверстие при комнатной температуре [2].

Параметрами твердофазной экструзии полимеров и факторами, эффективно влияющими на качество готового экструдата являются экструзионное отношение $\lambda_{экс}$, температура материала, необходимое давление выдавливания P_f , угол входного конуса в капилляр, длина капилляра и наличие модифицирующих добавок [2].

Лабораторная работа 5

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ТВЕРДОФАЗНОЙ (ПЛУНЖЕРНОЙ) ЭКСТРУЗИИ

Цель работы: определение основных технологических параметров твердофазной экструзии термопластов.

Лабораторные установки, приборы и принадлежности: лабораторная установка на базе гидравлического пресса усилием 4 тс с ячейкой типа капиллярного вискозиметра (рис 4.1); испытательная установка на базе машины "Инстрон", работающей на сжатие с испытательной ячейкой типа капиллярного вискозиметра (рис. 4.2); набор сменных фильер для испытательной ячейки; потенциометр ПП-63; термомпара; микрометр; микроскоп с микрофотонасадкой МФН-12; образцы полимера.

Методические указания

Опыты по твердофазной экструзии (ТФЭ) полимерных материалов при температурах ниже T_c или $T_{пл}$ проводятся на лабораторной установке с испытательной ячейкой типа капиллярного вискозиметра (рис. 4.1 – 4.2) с загрузочной камерой диаметром 5 мм и набором сменных фильер с различными геометрическими размерами капилляра (табл. 4.1).

Усилие на заготовку создается гидравлическим прессом 1, оборудованным образцовым манометром типа МКД 5 до 100 бар и индикатором часового типа 3 с ценой деления 1×10^{-5} м, с помощью которого измеряется перемещение плунжера, передающего давление на заготовку.

3

2

5

4

1

Рис. 4.1 Лабораторная установка на базе гидравлического пресса, усилием 4 тс:

- 1 – гидропресс;
- 2 – испытательная ячейка;
- 3 – индикатор часового типа;
- 4 – термокамера;
- 5 – манометр образцовый

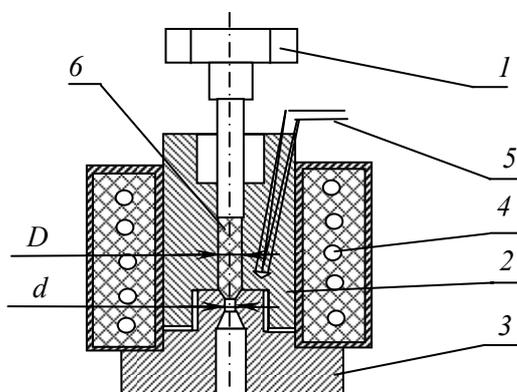
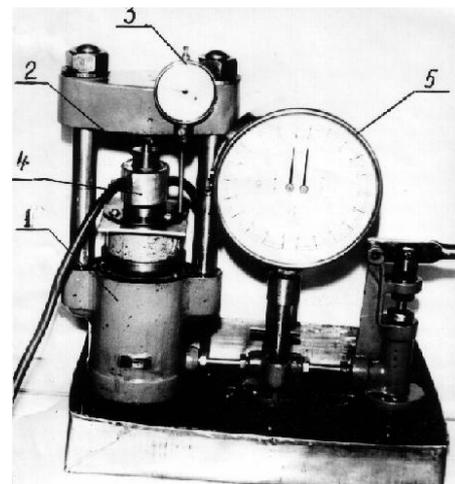


Рис. 4.2 Испытательная ячейка для твердофазной экструзии термопластов:

- 1 – пуансон; 2 – матрица; 3 – фильера; 4 – нагреватель; 5 – термопара;
- 6 – заготовка термопласта

Измерялось давление, необходимое для твердофазной экструзии исследуемых материалов в зависимости от состава, температуры и геометрических параметров зоны выдавливания. За давление формирования P_{ϕ} принимали величину удельного осевого давления, при котором имело место непрерывное выдавливание материала заготовки из капилляра; при этом давление формирования остается постоянным [2]. Для точного определения P_{ϕ} эффективное усилие пресса тарируется в зависимости от показания манометра динамометром ДОСМ-3-3.

Мерой деформируемости при твердофазной экструзии является экструзионное отношение $\lambda_{\text{экс}}$ (степень обжатия), которое равно частному от деления площади поперечного сечения загрузочной камеры на площадь поперечного сечения капилляра. Для изучения влияния геометрических размеров зоны выдавливания на P_{ϕ} использовали сменные фильеры. В табл. 4.1 приведены геометрические характеристики фильер (диаметр $D = 0,005$ м).

Заданная температура в испытательной ячейке поддерживается электронагревателем сопротивления с помощью системы автоматического регулирования и контролируется термопарой, соединенной с потенциометром ПП-63.

В качестве заготовок используются прутки из термопластов диаметром 0,005 м и длиной 0,015 м. Скорость перемещения плунжера при выдавливании составляет 0,001 м/с. Давление формирования рассчитывается как среднее арифметическое данных испытаний пяти образцов – заготовок со средней квадратичной ошибкой не более 5 %.

4.1 Геометрические параметры капилляров, используемых при твердофазной экструзии на лабораторной установке (рис. 4.1.– 4.2) на машине "Инстрон"

№ филь- ер	Диаметр капилляра $d \cdot 10^3$, м	$\lambda_{\text{экс}}$ $= \frac{D^2}{d^2}$	$\ln \lambda_{\text{экс}}$	Длина на ка- пилляра $l \cdot 10^3$, м	Угол л входа α , град
1	3,80	1,73	0,547 4	7,2	90
2	3,20	2,44	0,891 0	7,2	90
3	3,10	2,60	0,954 5	7,2	90
4	2,95	2,87	1,053 1	7,2	90
5	2,85	3,08	1,123 7	7,2	90
6	2,70	3,43	1,231 1	7,2	90
7	2,45	4,17	1,426 2	7,2	90
8	3,75	1,78	0,575 9	9,3	90
9	3,75	1,78	0,575 9	6,2	90
10	3,75	1,78	0,575 9	5,0	90
11	3,54	2,00	0,693 0	5,0	90
12	3,19	2,45	0,896 3	5,0	90
13	3,00	2,78	1,022 4	5,0	90
14	2,74	3,34	1,206 1	5,0	90
15	2,50	4,00	1,386 6	5,0	90
16	3,75	1,78	0,576 6	4,2	90
17	3,33	2,26	0,811 4	7,2	90
18	3,25	2,37	0,861 8	7,2	90
19	2,20	5,17	1,641 0	7,2	90
20	1,75	8,16	2,096 9	7,2	90
21	2,25	4,94	1,595 5	7,2	90

Опыты по твердофазной экструзии полимерных материалов при температурах $T_{293} - T_c(T_{пл})$ в интервале скоростей 0,001...0,2 м /мин проводятся на машине "Инстрон". При этом используется испытательная установка "Инстрон".

тельная ячейка типа капиллярного вискозиметра (рис. 4.2). Термостатирование образцов-заготовок осуществляется в нагревательной камере, встроенной непосредственно в машину.

Снимаются диаграммы зависимости усилия формования F_{ϕ} в зависимости от хода подвижной траверсы h машины при помощи самопишущего прибора, установленного на машине. На рис. 4.3 показана типичная зависимость F_{ϕ} от h при прессовом выдавливании материала через капилляр.

Необходимое давление формования P_{ϕ} определяется делением усилия формования F_{ϕ} на площадь поперечного сечения заготовки. Каждая экспериментальная точка рассчитывается по данным испытания пяти образцов-заготовок со средней квадратичной ошибкой менее 5 %.

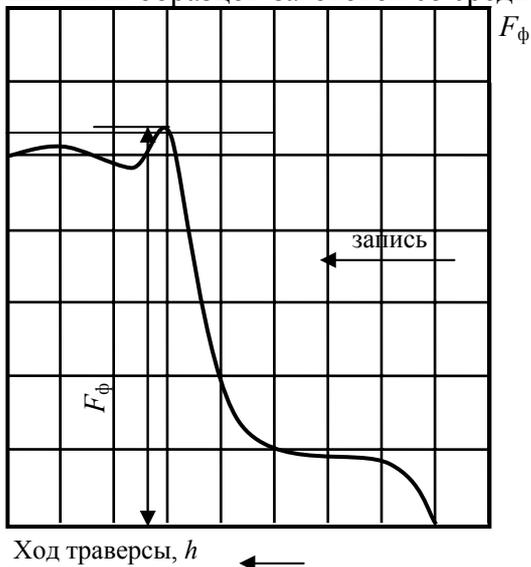


Рис. 4.3 Типичная диаграмма, полученная при твердофазной экструзии полимера на машине "Инстрон" [2]

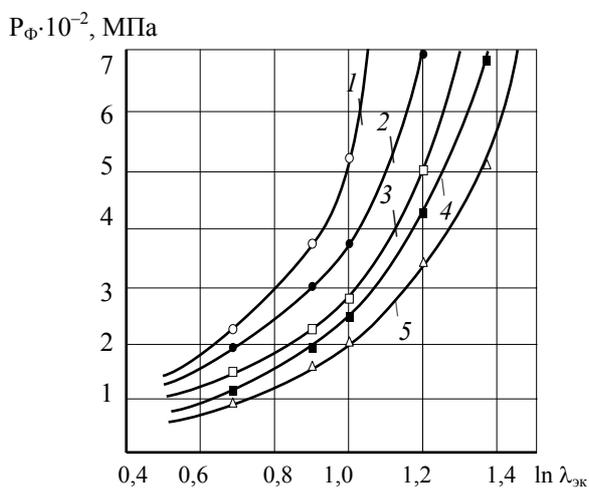


Рис. 4.4 Зависимость давления твердофазной экструзии от истинной деформации ПВХ при температурах:

1 – 298; 2 – 313; 3 – 323; 4 – 333; 5 – 343 К и скорости выдавливания 50 мм/мин

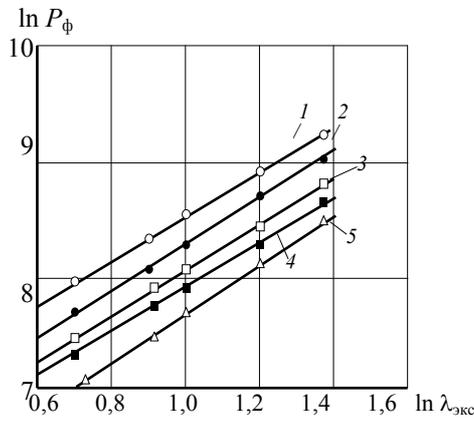


Рис. 4.5 Зависимость логарифма давления твердофазной экструзии от истинной деформации ПВХ при скорости 50 мм/мин и температурах:
1 – 298; 2 – 313; 3 – 323; 4 – 333; 5 – 343 К

После определения необходимого давления твердофазной экструзии P_ϕ на лабораторной установке (рис. 4.1), строятся графические зависимости P_ϕ от истинной (логарифмической) деформации полимера при различных температурах от T_{293} до $T_c(T_{пл})$.

На рис. 4.4 и 4.5 показаны типичные зависимости $P_\phi = f(\ln \lambda_{экс})$ и $\ln P_\phi = f(\ln \lambda_{экс})$ на примере твердофазной экструзии ПВХ [10, 28].

Как показали результаты работы [2, 26], указанные зависимости хорошо описываются уравнениями вида:

$$P_\phi = P_0 \exp n \ln \lambda_{экс}; \quad (4.1)$$

$$\ln P_\phi = \ln P_0 + n \ln \lambda_{экс}. \quad (4.2)$$

Для количественной оценки распределения степени деформации полимера по всему сечению экструдата определяется степень продольной α_1 и поперечной α_2 деформации при выдавливании заготовок-образцов с предварительно нанесенной координатной сеткой (рис. 4.6, а, б). Для этого используется лабораторная установка (рис. 3.12) с испытательной ячейкой высокого давления (рис. 3.13, лабораторная работа 4). При этом используются образцы полимера диаметром 20 мм, длиной 45 мм с конусом при вершине $\alpha = 60^\circ$.

а)

б)

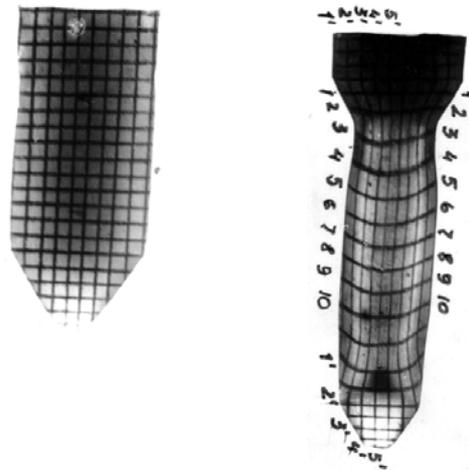


Рис. 4.6 Исходная координатная сетка образца полимера (а) и координатная сетка после обработки давлением в режиме ТФЭ (б). $T_{исп} = 293$ К; $\lambda_{экс} = 2,87$

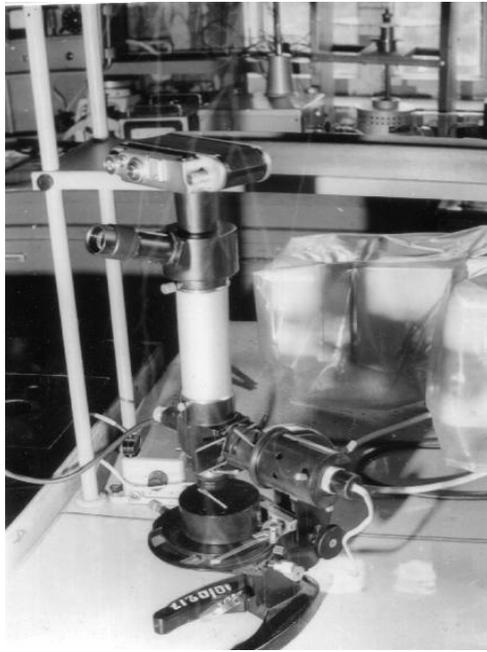


Рис. 4.7 Установка для макросъемки экструдатов с координатной сеткой после ТФЭ

Полученные результаты обрабатываются в виде графических зависимостей α_1 и α_2 по слоям экс-

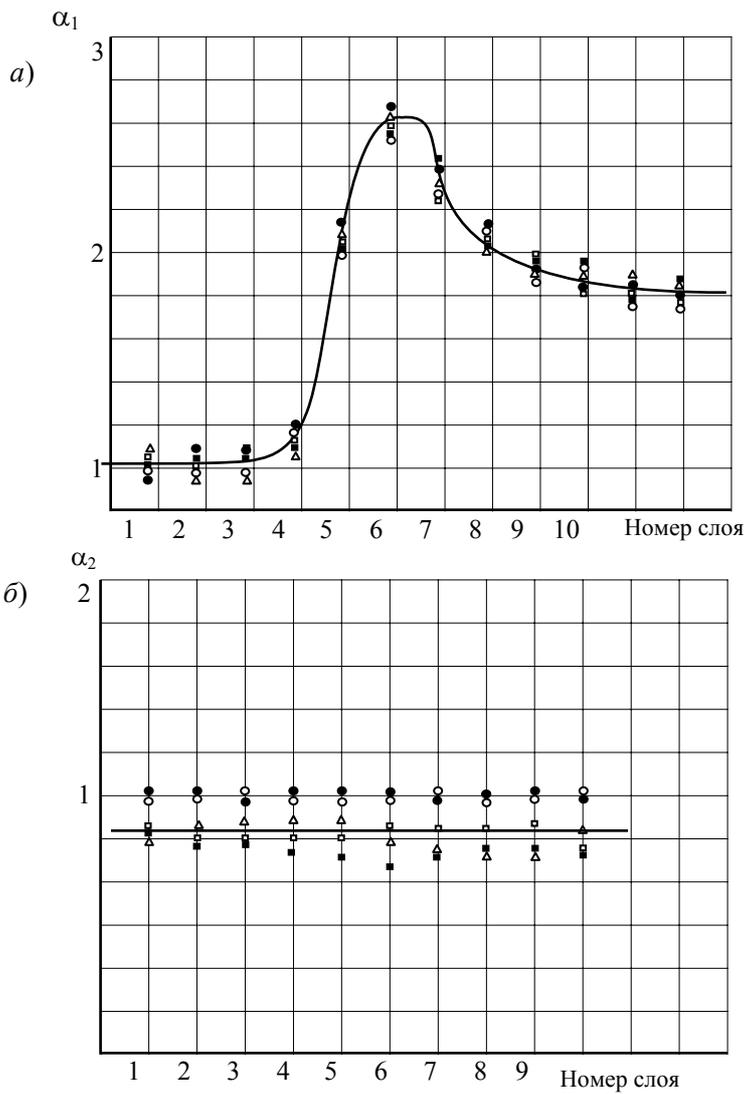


Рис. 4.8 Продольная α_1 и поперечная α_2 степень деформации координатной сетки образца полимера после выдавливания при 293 К и $\lambda_{\text{экс}} = 2,7$

трудата (рис. 4.8).

Порядок выполнения работы

1 С помощью лаборанта ознакомиться с устройством и порядком работы на лабораторных установках по твердофазной экструзии полимеров.

2 По рекомендации преподавателя выбрать полимер и приготовить необходимое количество цилиндрических образцов диаметром 5 мм и длиной 15 мм с конусом при вершине $\alpha = 90^\circ$.

3 Провести испытания по твердофазной экструзии на установке (рис. 4.1) с различными фильерами и температурами в интервале $T_{293} - T_c(T_{пл})$ (по рекомендации преподавателя). В ходе испытаний замеряется необходимое давление экструзии P_ϕ при определенных T и $\lambda_{экс}$ в соответствии с методическими указаниями к работе. Каждый образец перед выдавливанием термостатируется в испытательной ячейке в течение 20 мин. После выдавливания образцов фиксируется качество поверхности экструдатов и критические значения $\lambda_{экс}$ и T , при которых экструдаты получают разрушенными. Для получения одной экспериментальной точки используются 4–5 образцов. Результаты измерений и качество экструдатов заносятся в протокол измерений.

4 Провести испытания по твердофазной экструзии заданного полимера на установке с ячейкой высокого давления, установленной на машине "Инстрон", с целью определения основных технологических параметров процесса в зависимости от скорости перемещения нагружающего плунжера машины, длины капилляра и параметра $\lambda_{экс}$. При помощи кривой зависимости $F_\phi = f(h)$ (рис. 4.3) определяется необходимое давление выдавливания P_ϕ при каждом T и $\lambda_{экс}$. Перед выдавливанием каждый образец вместе с ячейкой термостатируется в камере машины в течение 20 мин. Полученные результаты занести в протокол измерений.

5 Построить графические зависимости $P_\phi = f(\ln\lambda_{экс})$ и $\ln P_\phi = f(\ln\lambda_{экс})$ для всех значений T и $\lambda_{экс}$ при работе на установке (рис. 4.1).

6 После анализа качества поверхности экструдатов отметить на графике $P_\phi = f(\ln\lambda_{экс})$ область качественных и разрушенных образцов полимера.

7 Построить графические зависимости $P_\phi = f(\ln\lambda_{экс})$; $P_\phi = f(V)$; $P_\phi = f(l/d)$ по данным испытаний на машине "Инстрон", где V , м/мин – скорость перемещения плунжера; l и d – длина и диаметр капилляра.

8 Приготовить образцы полимера с координатной сеткой (рис. 4.6, а). Для этого на образцы диаметром 20 мм и длиной 45 мм с углом при вершине $\alpha = 60^\circ$, разрезанные вдоль, после шлифования, наносится координатная сетка с размерами ячейки 2×2 мм.

9 Две половины образцов с координатной сеткой поместить в ячейку высокого давления (рис. 3.13, лабораторная работа 4) и выдавить через фильеру на установке (рис. 3.12) при различных значениях $\lambda_{экс}$ и T .

10 Полученные экструдаты с координатной сеткой фотографируются под микроскопом в проходящем свете при помощи микрофотонасадки МФН-12 с увеличением 5:1 (рис. 4.7).

11 Рассчитать степень продольной α_1 и поперечной α_2 деформации координатной сетки образца и построить графические зависимости α_1 и α_2 по слоям экструдата (рис. 4.8, а, б).

Содержание отчета

- 1 Название и цель работы.
- 2 Схемы установок, описание работы приборов и установок.
- 3 Протокол измерений.
- 4 Графики зависимости $P_\phi = f(\ln\lambda_{экс})$; $P_\phi = f(V)$; $P_\phi = f(l/d)$; $\ln P_\phi = f(\ln\lambda_{экс})$; $P_\phi = f(T)$; α_1 и α_2 по слоям экструдата.
- 5 Фото экструдатов с координатной сеткой в М 5:1 с указанием параметров ТФЭ ($T_{экс}$, $\lambda_{экс}$ и V).
- 6 Анализ полученных технологических параметров. Указать значения P_ϕ , $\lambda_{экс}$, $T_{экс}$ и V , при которых получают качественные экструдаты. Указать критическое значение $\lambda_{экс}$ на графиках $P_\phi = f(\ln\lambda_{экс})$

и
= $f(\ln\lambda_{\text{экс}})$ в зависимости от $T_{\text{экс}}$.

$\ln P_{\phi}$

=

7 Выводы.

Контрольные вопросы

- 1 Назовите технологические процессы полимеров, которые сопровождаются ориентационным пластическим упрочнением материала в твердой фазе.
- 2 Как определяется логарифмическая степень деформации полимера $\ln\lambda_{\text{экс}}$ в условиях твердофазной экструзии?
- 3 Почему такая деформация называется истинной деформацией?
- 4 Как определяются коэффициенты экспоненциального уравнения (4.1) P_0 и n ?
- 5 Как определяется предельная (критическая) степень деформирования в случае ТФЭ полимера?
- 6 Чем отличается твердофазная (плунжерная) экструзия от гидростатической экструзии полимеров?

Литература [2, 3, 8, 22, 23, 26].

5 ТВЕРДОФАЗНАЯ ОБЪЕМНАЯ ШТАМПОВКА ТЕРМОПЛАСТОВ

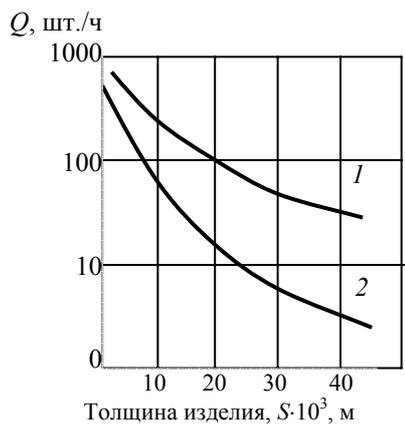
В настоящее время объемная штамповка (ОШ) термопластов в твердой фазе представляет собой технологический метод, для успешной реализации которого на практике необходимы исследования основных закономерностей процесса и разработка материалов для твердофазной штамповки, обладающих рядом специальных характеристик.

При ковке или объемной штамповке [2, 3, 22, 27] предварительно нагретая полимерная заготовка с большим усилием формируется в изделие. При этом методе переработки термопластов используются закрытые формы как наиболее выгодные, в то время как для металлов используются открытые формы. Процесс начинается с разогрева заготовки при температурах, которые достигают, например для ПП-423К, для ПЭВП-393К. Разогретая заготовка помещается в предварительно нагретую или холодную прессформу механического или гидравлического пресса. Предпочтительнее использовать пресс с гидроприводом из-за более легкого регулирования скорости движения плиты пресса, чем при механическом приводе. Кроме того, при гидравлическом приводе легко программируется время выдержки под давлением.

Важнейшими параметрами процесса являются: температура заготовки, температура формы, время выдержки под давлением, а также величина давления и скорость формования. Эти параметры зависят от материала, конфигурации изделия, его формы и размера. По сравнению с литьем под давлением, скорость производства изделий объемной штамповкой почти не зависит от толщины или общего объема изделий. Процесс объемной штамповки проводится с очень коротким циклом. Так, для изделия с толщиной стенок 65 мм время формования составляет менее одной минуты, тогда как при литье под давлением для такого изделия требуется около одного часа. Типовое время объемной штамповки более тонких изделий составляет 10...20 с [2].

Таким образом, при объемной штамповке толстостенных изделий можно получить значительный экономический эффект (рис. 5.1).

На основании экспериментальных данных рекомендуется объемная штамповка изделий из ПП, высокомолекулярного ПЭ [3], ПВХ, АБС, ПК, ПФ, ПЭТФ и некоторых стекло- и асбестонаполненных термопластов [2, 22].



**Рис. 5.1 Зависимость
производительности**

Очень важным обстоятельством является тот факт, что на процесс объемной штамповки не влияет величина молекулярной массы полимера. Поэтому особый интерес для объемной штамповки представляют полимеры с очень высокими молекулярными массами [3].

Штампованные изделия в основном используются в качестве силовых элементов машин и механизмов [2] и компонентов узлов трения, где они испытывают значительные механические нагрузки.

Для формования термопластов объемной штамповкой рекомендуются различные изделия с толщиной стенки больше 6 мм, например шкивы, зубчатые колеса, звездочки, роторы, толстостенные фланцы, фитинги и другие изделия [2, 3].

Лабораторная работа 6

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ТВЕРДОФАЗНОЙ ОБЪЕМНОЙ ШТАМПОВКИ

Цель работы: получение необходимых технологических параметров объемной штамповки при помощи изотермических кривых сжатия полимера.

Лабораторная установка, приборы и принадлежности: гидропресс усилием 10 тс, испытательная ячейка для снятия кривых изотермического сжатия полимера (рис. 5.2), система автоматического регулирования температуры в ячейке, потенциометр ПП-63, терморпара, образцы полимера.

Методические указания

Проведенные исследования по формованию изделий из термопластов объемной штамповкой показали, что модельные методы, успешно описывающие отдельные стадии процесса, не позволяют с достаточной точностью определить режимы формования реальных изделий, так как объемная штамповка представляет собой совокупность различных схем деформирования материала [2].

Основными процессами, реализующимися при объемной штамповке термопластов, являются осадка (раздавливание материала между двумя поверхностями), выдавливание в зазоры прессформы (затекание) и осесимметричное сжатие при выдержке под давлением и охлаждении.

Как показали испытания, осадка не требует применения высоких силовых воздействий. Удельные давления при этом, как правило, не превышают 50 МПа. При выдавливании материала в зазоры прессформы, наличие местных сопротивлений в виде узких каналов, резких переходов от одного размера к другому, острых углов и т.п., приводит к существенному увеличению давления формования. При этом давление, необходимое для заполнения формы, зависит как от пластических свойств материала, так и от конструктивных особенностей формы. На стадии выдержки и охлаждения изделия в форме в условиях осесимметричного сжатия требуется, как правило, высокое давление. При этом протекают сложные физико-химические процессы в полимере, обеспечивающие высокие физико-механические показатели и размерную точность изделия [19, 24].

Применение чрезмерно высоких давлений при штамповке полимеров в твердой фазе нежелательно, поскольку оно приводит к образованию в изделии значительных внутренних остаточных напряжений и растрескиванию. Процессам прессового выдавливания и осесимметричного сжатия материала в плунжерной прессформе посвящены лабораторные работы 4 и 5.

Данная методика предназначена для определения наименьших значений температуры материала и действующего на него давления, необходимых для оформления полимерной заготовки в изделие в процессе объемной штамповки. Поскольку при объемной штамповке термопластов заполнение оформляющей полости прессформы идет за счет протекания пластической деформации в условиях высокого гидростатического давления, то для выбора технологических параметров процесса необходимо знать влияние температуры и давления на закономерности развития пластической деформации полимерной заготовки в прессформе [1, 2, 22].

Для этих целей используется лабораторная установка, главной частью которой является устройство для снятия кривых изотермического сжатия (рис. 5.2). В качестве образцов служит заготовка термопласта в виде усеченного конуса с размерами: высота – 0,015 м; диаметр нижнего основания – 0,010 м; диаметр верхнего основания – 0,008 м. Сжатие конического образца проводится в плунжерной цилиндрической прессформе, которая снабжена системой термостатирования. Температура и давление должны быть такими, чтобы материал не затекал в зазор плунжерной пары. Диаметр загрузочной камеры равен 0,010 м. Максимальное усилие сжатия заготовки, развиваемое гидропрессом, составляет 10 тс.

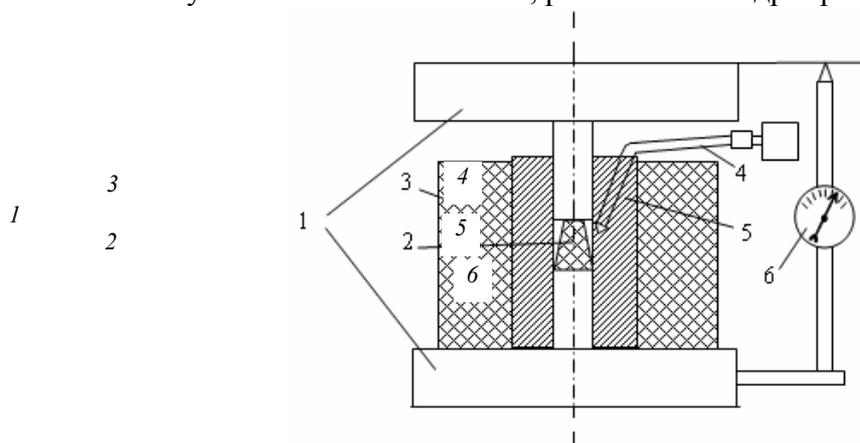


Рис. 5.2 Устройство для снятия кривых изотермического сжатия полимеров:

1 – пуансоны; 2 – образец термопласта; 3 – электронагреватель; 4 – термоматрица; 5 – матрица; 6 – индикатор часового типа

Изотермы сжатия получают следующим образом. Прессформу с образцом устанавливают на гидропресс с ручным насосом и при комнатной температуре проводят несколько циклов (3 – 5) ступенчатого нагружения образца, записывая при каждом фиксированном давлении по образцовому манометру гидропресса показания индикатора часового типа, который служит для замера изменения высоты образца в процессе сжатия. После того, как от цикла к циклу показания индикатора начинают повторяться, измерения прекращают, а последние показания берутся за расчетные. Затем сбрасывают давление в прессформе и, не вынимая образца, нагревают ее до некоторой температуры. После термостатирования при этой заданной температуре вновь повторяют ступенчатый цикл нагружения образца при тех же давлениях.

В результате получают семейство изотерм сжатия, анализ которых позволяет определить характер влияния пластической деформации на ход кривых изотермического сжатия полимера и в конечном счете установить наименьшее значение температуры T_{ϕ} заготовки и действующего на нее давления P_{ϕ} , при которых можно проводить технологический процесс объемной штамповки [2, 22, 27].

Получение необходимых технологических параметров объемной штамповки T_{ϕ} и P_{ϕ} при помощи изотермических кривых сжатия показано на примере формования фторопласта – 4 (рис. 5.3).

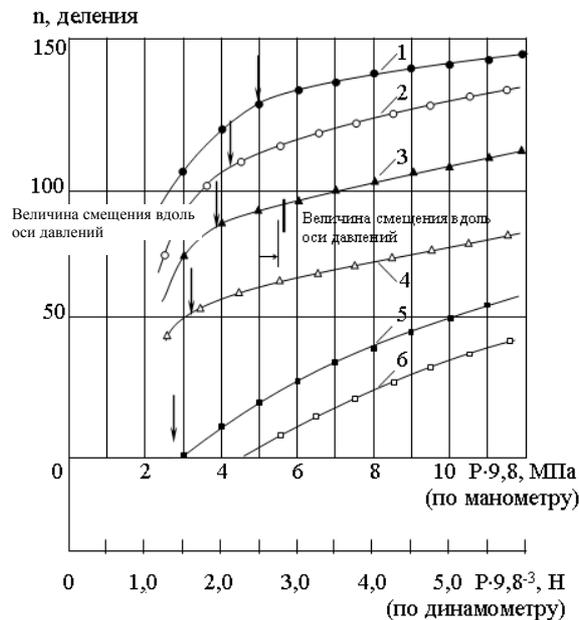


Рис. 5.3 Изотермы сжатия образцов-конусов из фторопласта-4:
 1 – 293; 2 – 338; 3 – 403; 4 – 467; 5 – 513; 6 – 553 К

Каждая изотерма, кроме кривой, полученной при 293 К, смещена относительно предыдущей изотермы вдоль оси давлений на 0,05 МПа. По оси ординат отложено абсолютное значение уменьшения высоты образца с ростом давления. Цена одного деления составляет 0,01 мм.

Весь процесс сжатия имеет две стадии. На первой стадии с ростом давления происходит одноосное сжатие образца с изменением его площади поперечного сечения. Образец при этом еще не заполняет полностью пространство оформляющей полости. Все давление расходуется на одноосную упругость и частично пластическую деформацию образца – конуса. На этой стадии небольшой перепад давлений дает заметное изменение высоты образца. Когда материал образца полностью заполняет объем полости, то наступает вторая стадия процесса сжатия. С этого момента дальнейшее приращение давления расходуется на объемное сжатие материала. Теперь уменьшение высоты образца с ростом давления происходит за счет уменьшения объема материала, а следовательно будет наблюдаться слабое изменение высоты образца от давления.

Таким образом, точка, где стыкуются криволинейный и прямолинейный участки изотерм сжатия, соответствует давлению, при котором происходит полное заполнение полости прессформы, т.е. заготовка принимает форму изделия. Из рисунка видно, что с повышением температуры это критическое давление снижается. Это происходит потому, что сопротивление одноосному сжатию с ростом температуры уменьшается. При этом изотермы сжатия постепенно распрямляются. С повышением температуры все большая часть давления производит работу объемного сжатия образца. Величина критического давления и соответствующая ему температура являются наименьшими значениями давления и температуры формования, т.е. параметры процесса объемной штамповки полимерной заготовки, но не параметры, при которых получается качественное, вполне оформленное изделие. Действительно, ни при каких температурах, указанных на рисунке, нельзя получить изделие в виде цилиндра из заготовки-конуса, так как при снятии давления цилиндр превращается в конус за счет обратного восстановления. Из этого факта можно сделать важный вывод относительно объемной штамповки Ф-4 в твердой фазе. При штамповке этого полимера, как и большинства других, необходимо, чтобы температура прессформы была значительно ниже температуры заготовки.

Порядок выполнения работы

1 С помощью лаборанта ознакомиться с устройством и работой лабораторной установки, приборами и ячейкой для снятия изотерм сжатия полимеров.

2 По заданию преподавателя изготовить образцы полимера в виде усеченного конуса с размерами диаметром 8 мм, диаметром 10 мм и высотой 15 мм.

3 Поместить образец полимера в испытательную ячейку в соответствии с рис. 5.2. Ячейку поставить на плиту гидравлического пресса.

4 Провести испытания полимера в условиях изотермического сжатия путем ступенчатого нагружения образца, начиная с комнатной температуры, строго в соответствии с методическими указаниями. Температуры испытаний выбрать по рекомендациям преподавателя. На последнем цикле нагружения записать показания высоты образца по индикатору часового типа при соответствующем показании манометра в протокол измерений.

5 Построить графические зависимости изотерм сжатия $n = f(P_M)$ для заданного полимера по примеру (рис. 5.3).

6 Обработкой изотерм сжатия определить минимальное давление (по манометру) объемной штамповки полимера для каждой температуры.

7 При помощи тарировочного графика подсчитать минимальное удельное давление объемной штамповки P_Φ и построить графическую зависимость $P_\Phi = f(T_\Phi)$ для заданного полимера.

Содержание отчета

- 1 Название и цель работы.
- 2 Описание работы установки и приборов, схема ячейки для снятия изотерм сжатия.
- 3 Протокол измерений.
- 4 Графические зависимости изотерм сжатия для заданного полимера.
- 5 Анализ полученных зависимостей $n = f(P_M)$. Указать значения минимальных удельных давлений P_Φ на изотермах для каждой T_Φ . График зависимости $P_\Phi = f(T_\Phi)$.
- 6 Выводы.

Контрольные вопросы

- 1 Назовите основные достоинства твердофазной объемной штамповки полимеров.
- 2 Какие технологические параметры объемной штамповки термопластов получают при помощи изотерм сжатия в твердой фазе?
- 3 Назовите основные технологические параметры твердофазной объемной штамповки термопластов.
- 4 Назовите основные достоинства методического приема циклического многоступенчатого нагружения образца полимера при построении изотерм сжатия.
- 5 Почему при твердофазной объемной штамповке температура формы T_Φ должна быть значительно ниже температуры заготовки полимера T_3 ?

Литература [2, 22, 27].

Лабораторная работа 7

ОБЪЕМНАЯ ШТАМПОВКА С ИЗОТЕРМИЧЕСКИМ

ОТВЕРЖДЕНИЕМ ПОЛИМЕРА ЗА СЧЕТ ВЫСОКОГО

ДАВЛЕНИЯ

Цель работы: изучение процесса твердофазной объемной штамповки с изотермическим отверждением полимера за счет высокого давления.

Лабораторная установка, приборы и принадлежности: гидравлический пресс усилием 10 тс, прессформа плунжерного типа для объемной штамповки с термокамерой, автоматическая система регу-

лирования температуры в термокамере до 300 °С, термошкаф до 300 °С, термомпара, микрометр, секундомер, штангенциркуль, потенциометр ПП-63, образцы полимера.

Методические указания

В результате работы над физико-химическими и технологическими основами переработки термопластов в твердой фазе [2] установлено, что выбор оптимальных технологических параметров процесса объемной штамповки основан на комплексном рассмотрении экспериментальных данных по структуре и релаксационным переходам, пластических свойств при различных условиях нагружения, а также исходя из анализа результатов исследований по объемной штамповке конкретных изделий. Такие исследования проведены для полимерных систем на основе ПВХ, ПЭ, ПС, ПА, Ф-4 и ПК [2, 22, 25 – 27].

Разработанные способы объемной штамповки термопластов в изделия включают стадии предварительного нагрева заготовки до температуры T_3 на (5...10) °С ниже T_c (для аморфных полимеров) или $T_{пл}$ (для кристаллизующихся термопластов), формования при давлении $P_{\phi} = 50...150$ МПа в необогреваемой прессформе или нагретой до T_{ϕ} и выдержки под давлением в течение 60...100 с [2]. Указанные способы объемной штамповки обладают тем недостатком, что уровень внутренних ориентационных напряжений в изделиях остается достаточно высоким. Кроме того, указанные методы не обеспечивают получения качественных изделий из высоковязких термопластов (например ПК), имеющих высокое межмолекулярное взаимодействие. Последние экспериментальные факты объясняются тем, что в твердом состоянии исходные гомополимеры, в частности ПК, неэффективно передают давление формования на боковые стенки прессформы.

Из формулы (3.6), лабораторной работы 4 [9]

$$\xi = \frac{\mu}{1-\mu},$$

где ξ – коэффициент бокового давления, μ – коэффициент Пуассона, следует, что при $\mu = 0,35...0,40$ (значения для твердых термопластов), коэффициенты $\xi = 0,54...0,67$, а следовательно, 35...45 % от давления формования не "доходит" до боковых стенок прессформы.

Лучших результатов можно достичь штамповкой при высоких значениях T_3 , при температурах несколько выше T_c или $T_{пл}$ с последующим отверждением материала под высоким давлением [22].

Известно, что при температурах больше T_c или $T_{пл}$ коэффициент $\mu \rightarrow 0,5$. В этом случае $\xi \rightarrow 1$, т.е. давление формования равномерно передается на все стенки прессформы. Одновременно резко уменьшается сопротивление деформированию. В результате оформление заготовки в изделие происходит при относительно низких давлениях, что приводит к существенному снижению внутренних ориентационных напряжений в материале.

Известно также, что полимер может быть переведен из высокоэластического в стеклообразное состояние при данной температуре в результате увеличения давления, т.е. в режиме изотермического отверждения [2]. Впервые указанный подход использовался авторами при разработке упрочняющей технологии объемной штамповки приводных звездочек снегохода из ПЭВП и СВМПЭ [2, 22].

Согласно данной технологии давление формования должно превышать давление, при котором происходит оформление изделия. Это необходимо для перевода материала из высокоэластического состояния в стеклообразное, что приводит к улучшению физико-механических свойств штампуемого изделия. Однако указанный технологический прием сопровождается одним нежелательным явлением, заключающимся в том, что полное затвердевание изделия под высоким давлением приводит к получению изделия с отрицательной технологической усадкой. Опыт показал, что все линейные размеры изделия, перпендикулярные направлению формования при полном затвердевании материала под высоким давлением, были заметно больше соответствующих размеров прессформы. Ясно, что извлечение такого изделия из прессформы сопровождается повреждением его поверхности.

Для устранения указанных недостатков технологии в работе используется ступенчатый метод снижения давления (рис. 5.4) [22].

Процесс объемной штамповки термопластов по данной технологии проводится следующим образом. В прессформу плунжерного типа, нагретую до температуры теплостойкости исходного термопласта, что соответствует температуре вторичного релаксационного перехода T_{β} ($T_{\beta'}$) для стеклообразного полимера или температуре предплавления T_1 – для кристаллизующегося полимера (см. лабораторные работы 1 и 2), помещают нагретую заготовку до температуры T_3 на 5...10 °С выше T_c или $T_{пл}$ и производят

смыкание формы со скоростью 100...150 мм/мин до давления 100...150 МПа. В процессе смыкания пресс-формы и выдержки под этим давлением в течение 10...15 с происходит процесс изотермического за-твердевания, когда температура материала становится ниже T_c или $T_{пл}$. После этого давление снижают до 30...50 МПа и выдерживают изделие под этим давлением 40... 120 с до извлечения из прессформы.

Применение высокого давления (100...150 МПа) в начальный период формования (рис. 5.4, опера-ция "а") позволяет перевести термопласт из высокоэластического состояния в твердое (стеклообразное или кристаллическое). Перевод материала из высокоэластического состояния в твердое дает возмож-ность сохранить те положительные эффекты, например повышение прочностных и деформационных показателей, которые присущи способу формования термопластов в твердом состоянии [2, 22].

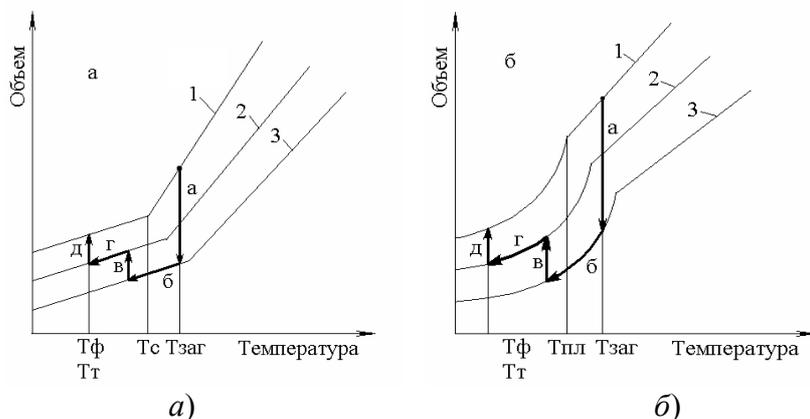


Рис. 5.4 [2] Схемы зависимостей объема от температуры и технологические операции "а–д" при объемной штамповке аморфного (а) и кристаллического (б) термопластов в режиме изотермического отверждения под высоким давлением:
 1 – 0 МПа; 2 – (30...50) МПа; 3 – (100...150) МПа

Отрицательная усадка возникает тогда, когда температурная составляющая усадки меньше усадки гидростатического давления, что характерно для высокоэластического состояния полимеров, находя-щихся под высоким давлением. Во избежание этих отрицательных явлений изделие выдерживали под высоким давлением до температуры на 2...5 °С ниже T_c или $T_{пл}$ (рис. 5.4, операция "б"), а затем умень-шали давление до среднего (30...50 МПа) (операция "в"). При последующей выдержке с охлаждением (операция "г") происходит изменение напряженного состояния формуемого изделия в сторону устране-ния отрицательной усадки. Для извлечения изделия давление сбрасывается до атмосферного (операция "д").

Выбор температуры ($T < T_c, T_{пл}$), при которой осуществляется переход от высокого давления к среднему обоснован тем, что при уменьшении давления, с одной стороны, материал будет находиться в твердом состоянии, а с другой – создаются оптимальные условия (температура, давление, время) для протекания релаксационных процессов, способствующих повышению качества изделий. При этом тем-пература прессформы T_f соответствует температуре релаксационного перехода T_1 , при котором прояв-ляется структурная подвижность материала, приводящая к снижению внутренних напряжений.

5.1 Режимы объемной штамповки с изотермическим отверждением материала, технологическая усадка и некоторые эксплуатационные свойства термопластов

Полимер	Темпе- ратура, К	Давле- ние, МПа	Время вы- держки, с	Усадка U_{L_0} , %	Эксплуатацион- ные свойства

Наименование	$T_{пл}, T_c, K$	Заготовки	Пресс-формы	Высокое ВД	Среднее СД	При ВД	При СД		$T_{пл}, K$	σ_p, MPa	σ_c, MPa	$\sigma_{ост}, MPa$
ПЭВП	410	418	318	100	30	15	85	0,50	393	60	55	0,2
ПЭ+2 м.ч. ИСТ-30	410	418	318	100	30	15	85	0,45	398	68	62	0,2
ПВХ	348	358	323	150	40	10	50	0,50	343	92	91	1,0
ПВХ+5 м.ч. ПММ А	350	360	323	150	40	10	50	0,35	343	90	88	1,1
ПС	373	383	343	150	50	10	50	0,60	363	71	68	1,0
ПММ А	373	383	343	150	30	10	40	0,30	363	115	104	0,9
ПК	423	428	380	100	50	10	60	0,50	403	108	95	1,4
ПК+3 м.ч. ПММ А	418	428	380	100	50	10	60	0,40	403	120	105	1,0
Ф-4	600	590	333	150	50	15	120	0,25	473	54	50	1,0
СВМП Э	408	415	318	100	30	15	85	0,60	393	79	72	0,3

Опыт показал, что образцы изделий, полученные штамповкой по указанной выше технологии, характеризуются стабильностью размеров в более широком интервале температур и меньшей величиной усадки, чем образцы, штампованные ниже T_c или $T_{пл}$, что связано с более полным протеканием релаксационных процессов при деформировании при повышенной температуре. Образцы таких изделий характеризуются повышенными физико-механическими показателями, которые определяются физико-химическими процессами, протекающими в материале и более упорядоченной структурой полимера [2, 8, 19, 20, 22] (табл. 5.1).

Порядок выполнения работы

- 1 С помощью преподавателя или лаборанта ознакомиться с порядком работы и устройством гидравлического пресса, пресс-формы и приборами для выполнения лабораторной работы.
- 2 В соответствии с заданием преподавателя выбрать полимер и соответствующие режимы объемной штамповки по табл. 5.1.
- 3 Изготовить образец полимера (заготовку) по размерам в соответствии с рекомендациями преподавателя.

4 Термостатировать заготовку в термошкафу и пресс-форму в течение 30 мин. при температурах, указанных в табл. 5.1. Температуру контролировать при помощи термопары и потенциометра ПП-63.

5 Поместить образец полимера в пресс-форму. Собранный пресс-форму с заготовкой поставить на плиту пресса.

6 Провести процесс объемной штамповки заданного полимера строго в соответствии с методическими указаниями и режимами, указанными в табл. 5.1.

7 Измерить три габаритных размера готового изделия и соответствующие исполнительные размеры пресс-формы. Подсчитать величину технологической усадки изделия для каждого размера по формуле

$$U_L = \frac{L_{\phi} - L_{\text{изд}}}{L_{\phi}} \cdot 100 \% . \quad (5.1)$$

8 Подсчитать среднее арифметическое значение технологической усадки \bar{U}_L изделия, сравнить с табл. 5.1.

Содержание отчета

- 1 Название и цель работы.
- 2 Описание методики процесса объемной штамповки заданного термопласта с изотермическим отверждением материала за счет высокого давления.
- 3 Схема зависимости объема от температуры и технологические операции штамповки полимера с указанием значений технологических параметров по примеру рис. 5.4.
- 4 Характеристика готового изделия с указанием качества поверхности, величины средней технологической усадки \bar{U}_L в сравнении с табличной.
- 5 Выводы.

Контрольные вопросы

- 1 Назовите основные отличительные признаки твердофазной объемной штамповки термопластов с изотермическим отверждением материала в форме за счет высокого давления.
- 2 Какие качественные показатели готового изделия достигаются в результате реализации данной технологии переработки полимеров?
- 3 Как рассчитывается средняя технологическая усадка при объемной штамповке полимера?
- 4 Назовите основные причины повышения физико-механических показателей и теплостойкости изделий из термопластов, полученных по данной технологии.
- 5 Объясните понятие "отрицательная технологическая усадка" при объемной штамповке полимера и основные способы ее устранения.
- 6 Какое свойство полимера положено в основу технологии объемной штамповки с изотермическим отверждением материала в форме за счет высокого давления?

Литература [2, 3, 8, 22, 28].

6 ТВЕРДОФАЗНАЯ ЛИСТОВАЯ ШТАМПОВКА ТЕРМОПЛАСТОВ

Листовая штамповка с глубокой вытяжкой в металлообработке является экономически выгодной. Перенос этого метода на переработку термопластов в некоторых случаях дает хорошие результаты. Экономическая эффективность листовой штамповки термопластов в твердой фазе заключается в коротком цикле формования, в малой разнотолщинности штампуемых изделий и в возможности получать заготовки для штамповки с малыми затратами [2].

Для штамповки с глубокой вытяжкой наиболее подходят термопласты из группы АБС, а также ПП, ПК [2] и ПВХ [26]. В работе [2] показано, что модификацией ПВХ удастся получить материалы, обладающие лучшей формуемостью, чем АБС.

Важнейшим параметром, влияющим на качество формируемых изделий, является давление вытяжки. Важным параметром процесса является коэффициент β . Он определяется отношением диаметра заготовки к диаметру изделия. В случае холодной (293 К) штамповки изменение размеров за счет упругих свойств материала достигает 6 % по диаметру [2].

Для осуществления процесса листовой штамповки можно использовать различные прессы. Для листовой штамповки термопластов подходят не только механические или гидравлические прессы, но и специальные машины-автоматы, которые применяются для штамповки алюминиевой тары. При этом используются формы с несколько измененной конструкцией, чем формы для металла. В работе [2] дается описание конструктивных особенностей форм для глубокой вытяжки термопластов. Величина давления для вытяжки термопластов примерно равна 0,1 величины давления для вытяжки металлов. Необходимое усилие вытяжки для пластмасс при одинаковых изделиях составляет около 40...80 % усилия для металла.

Для листовой штамповки термопластов большое значение имеют не только технологические параметры процесса, но и физико-механические свойства материала: модуль упругости, вязкость, деформируемость и прочность.

Для листовой штамповки применяются заготовки, вырубленные из листов толщиной 0,2...1 мм; штамповка ведется при 293...313 К, лишь листы толщиной более 6 мм нагреваются до 363...373 К.

Холодное формование листового ПК и ПВХ показало [2], что оба материала обладают достаточно высокой вязкостью, обеспечивающей хорошую формуемость при комнатной температуре. По сравнению с термоформованием, холодное формование характеризуется отсутствием термической деструкции материала и сокращением цикла формования.

В работе [2] представлены результаты исследований технологического процесса твердофазной листовой штамповки ПТФЭ. Известно, что существующая технология переработки данного полимера в изделия связана с большими энергетическими и материальными затратами и имеет существенные недостатки. В соответствии с разработанной методикой эксперимента, исследовано влияние температуры вытяжки, степени и глубины вытяжки на технологическую усадку и качество ПТФЭ изделий. Усадка определяется по наружному диаметру изделия при комнатной температуре по формуле (5.1).

Эксперименты по листовой штамповке ПТФЭ в данном температурном интервале проводили по трем режимам:

А – $T_3 = T_\phi = (573 - 593) \text{ К}$; $P_\phi = 20 \pm 1, \text{ МПа}$;

Б – $T_3 = T_\phi = (543 - 553) \text{ К}$; $P_\phi = 20 \pm 1, \text{ МПа}$;

В – $T_3 = T_\phi = (513 - 523) \text{ К}$; $P_\phi = 20 \pm 1, \text{ МПа}$.

Экспериментальная прессформа позволяет изменять степень вытяжки полимера α , которая определяется отношением толщины заготовки S к величине зазора в штампе δ ($\alpha = S/\delta$). Для этого используется набор пуансонов с различными диаметрами и заготовки термопласта различной толщины (рис. 6.1).

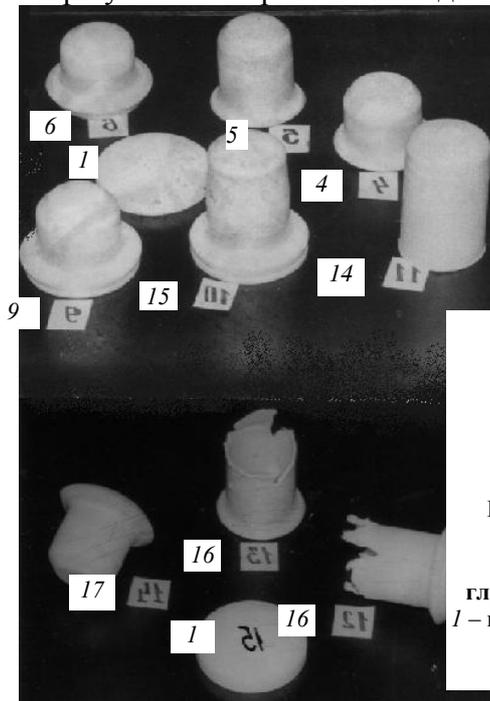


Рис. 6.1 Изделия из ПТФЭ, изготовленные листовой штамповкой с различной глубиной и степенью вытяжки:
1 – исходная заготовка; обозначения изделий соответствуют номеру опыта в табл. 6.1

6.1 Технологические параметры и качество изделий, полученных листовой штамповкой ПТФЭ

№ опыта	Режим штамповки	Толщина заготовки, $S \cdot 10^3$, м	Диаметр пуансона, $d \cdot 10^3$, м	Степень вытяжки, α	Глубина вытяжки, $h \cdot 10^3$, м	Технологическая усадка, %	Примечание по качеству
1	А	6	33,9	1,80	11	2,50	Хор.
2	А	6	33,9	1,80	21	2,50	Хор.
3	А	6	33,9	1,80	41	2,50	Хор.
4	А	6	35,9	2,60	31	1,48	Хор.
5	А	6	35,9	2,60	44	2,25	Хор.
6	А	8	34,9	2,90	31	1,72	Хор.
7	А	8	35,9	3,55	31	1,67	Трещина на дне
8	А	8	35,9	3,55	21	2,50	
9	А	8	35,9	3,55	31	1,80	
10	А	8	35,9	3,55	24	1,20	Хор.
11	А	8	34,9	2,90	54	1,93	Хор.
12	А	6	35,9	2,60	54	2,00	Хор.
13	Б	6	34,9	2,10	54	1,93	Хор.
14	В	8	34,9	2,90	84	1,43	Разрушено

							дно
15	Б	6	35,9	2,60	84	0,84	Хор.
16	В	6	35,9	2,60	84	1,11	Разрушено дно
17	В	8	34,9	2,90	41	1,43	Трещины на образующей

Как видно из представленных экспериментальных данных (табл. 6.1) температура и степень вытяжки сильно влияют на технологическую усадку и качество поверхности изделий полученных листовой штамповкой из ПТФЭ. Установлено, что усадка растет при увеличении степени вытяжки материала α свыше 2,6. При этом значения $\alpha \approx 3$ для ПТФЭ следует считать предельными при всех режимах переработки, так как при увеличении степени вытяжки $\alpha > 3$ наблюдается разрушение изделия.

Как показывает анализ полученных экспериментальных данных, наиболее существенное влияние на качество штампованных из листа ПТФЭ изделий оказывает температура вытяжки. Установлено, что из выбранных для исследования режимов штамповки А, Б и В оптимальным следует считать режим Б: $T_{\phi} = T_{заг} = 543 - 553$ К; $P_{\phi} = 20 \pm 1$ МПа; $\alpha \leq 2,6$; конечная температура штамповки после охлаждения $T_{\phi,кон} = 353 - 363$ К. Изделия, полученные по данному режиму (опыт № 15) имеют ровную блестящую поверхность с минимальной разнотолщинностью стенки и технологической усадкой, равной 0,84.

По-видимому следует считать, что листовая штамповка с глубокой вытяжкой в твердой фазе представляет интерес для термопластов, имеющих определенные трудности при переработке их в изделия по традиционной технологии [2, 22].

Лабораторная работа 8

ЛИСТОВАЯ ШТАМПОВКА ТЕРМОПЛАСТОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Цель работы: определение технологических параметров твердофазной листовой штамповки термопластов.

Оборудование и принадлежности: гидравлический пресс усилием 10 тс, испытательная ячейка (рис. 6.2) для листовой штамповки полимеров, потенциометр ПП – 63, аппаратура для автоматического регулирования температуры в ячейке, термopара, штангенциркуль, образцы полимеров.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Листовая штамповка с глубокой вытяжкой исходной заготовки термопласта обычно проводится по двум схемам: 1) свободная вытяжка, когда толщина заготовки S равна или меньше зазора $\delta = 0,5 (D_m - D_n)$ в вытяжном штампе; 2) штамповка-вытяжка с утонением стенки, при этом толщина заготовки S больше зазора в вытяжном штампе δ .

Первый способ обычно используют для изготовления менее ответственных изделий. Для второго характерны более высокая размерная точность, а также существенное упрочнение изделия за счет ориентационных процессов в полимере. Опыты по листовой штамповке в данной лабораторной работе проводятся по схеме 2.

Исходной заготовкой для штамповки изделия типа "стакан" служат диски диаметром $D_3 = 58$ мм и толщиной $S = 6 \dots 8$ мм.

Заготовка закладывается в прессформу 1 (рис. 6.1), закрепляется прижимной шайбой 2, выполняющей роль гладильного устройства, устанавливается в шайбу и матрицу вытяжной пуансон 3. Затем производится нагрев собранной прессформы. Нагрев осуществляется с помощью электрического нагревателя сопротивления до необходимой температуры, которая поддерживается с помощью автоматической системы регулирования.

Продолжительность нагрева до требуемой температуры, когда температура заготовки T_3 равна температуре прессформы T_ϕ , составляет не менее 25...30 мин. После выравнивания T_3 и T_ϕ , прессформа устанавливается на плиту гидравлического пресса усилием 10 тс и производится штамповка-вытяжка изделия. Зафиксировав вытяжной пуансон в нижнем положении, производится выдержка изделия в прессформе с одновременным охлаждением до температуры вторичного релаксационного перехода, ближайшего к T_c , – для аморфных полимеров и температуры предплавления T_1 – для кристаллизующихся полимеров. После этого размыкается прессформа и извлекается изделие.

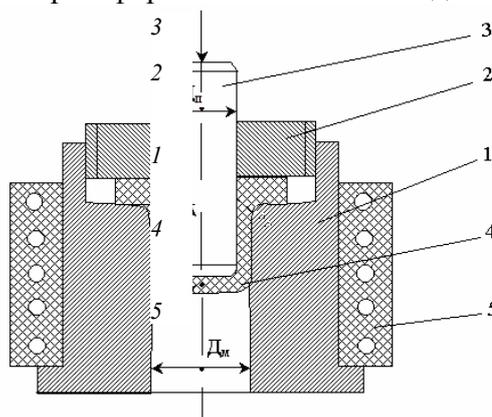


Рис. 6.2 Схема испытательной прессформы для листовой штамповки с глубокой вытяжкой термопластов:

1 – матрица; 2 – прижимная шайба; 3 – пуансон; 4 – изделие;
5 – электронагреватель

Порядок выполнения работы

1 С помощью лаборанта ознакомиться с работой пресса и испытательной ячейкой для листовой штамповки термопластов.

2 По заданию преподавателя выбрать полимер для последующей штамповки. Изготовить заготовки-диски термопласта с размерами $D_3 = 58$ мм и $S = 6$ мм.

3 По табл. 5.1 выбрать характерные температуры T_c или $T_{пл}$ для заданного полимера и подсчитать температуры:

$$T_3 = T_\phi = T_c(T_{пл}) - (5 - 7) \text{ } ^\circ\text{C}.$$

4 По рекомендации преподавателя, используя данные лаб. работ 1 и 2, назначить температуру T_1 для заданного полимера. Проверить соотношение Бойера:

$$\frac{T_1}{T_c(T_{пл})} = 0,75 \pm 0,15.$$

5 Выбрать пуансон, обеспечивающий степень вытяжки $\alpha = 1,8$.

6 Собрать испытательную ячейку с заготовкой полимера и включить нагрев термокамеры. Температуру в ячейке контролировать при помощи термопары и потенциометра ПП-63.

7 После выравнивания температуры $T_3 = T_\phi$ и термостатирования ячейки в течение 30 мин, установить пресс-форму на плиту пресса.

8 Провести штамповку – вытяжку изделий при разных значениях $\alpha = 1,8; 2,6; 2,9$ и $3,5$, меняя пуансон, строго в соответствии с методическими указаниями к работе с последующим охлаждением ячейки до температуры T_1 . Давление вытяжки обеспечить $P_\phi = 20$ МПа. Процесс штамповки – вытяжки изделия при каждом значении α проводится 3 раза.

9 После извлечения изделия и охлаждения в течение 30 мин измерить внешний диаметр "стакана" штангенциркулем, подсчитать технологическую усадку по формуле (5.1) (лабораторная работа 7).

Содержание отчета

- 5 Название и цель работы.
- 6 Описание работы установки и схемы испытательной ячейки.
- 7 Протокол измерений по примеру табл. 6.1.
- 8 Краткая характеристика внешнего вида изделия с указанием возможных дефектов поверхности.
- 9 Расчет технологической усадки U_L по формуле (5.1) для каждого значения α . Подсчитать среднеарифметическое значение усадки \bar{U}_L .
- 10 Выводы с указанием рекомендаций по качеству изделия.

Контрольные вопросы

- 1 Назовите основные технологические параметры твердофазной листовой штамповки термопластов.
- 2 Чем отличается параметр степень вытяжки α от глубины вытяжки h полимера при листовой штамповке?
- 3 Как определяется средняя технологическая усадка при листовой штамповке термопласта?
- 4 Как определяется предельная (критическая) степень вытяжки α термопласта при листовой штамповке?
- 5 Чем отличается холодная листовая штамповка от твердофазной листовой штамповки термопласта?
- 6 Как выбрать характерные температуры T_3 , T_ϕ и T_1 при листовой штамповке полимера?

Литература [2, 3, 22].

7 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Все исследуемые методы низкотемпературного формования термопластов имеют сходство в том, что механические свойства готовых изделий заметно улучшаются по сравнению с исходным материалом [2, 3, 22]. Изделия, полученные объемной штамповкой, отличаются особенно большой прочностью, твердостью, повышенным сопротивлением ползучести при сжимающих нагрузках. Изучение стойкости ПЭВП, ПЭНП, СВМПЭ и ПП к абразивному износу показало, что образцы, полученные методами твердофазной технологии, имеют большую стойкость к износу, чем образцы, полученные по традиционной технологии [2]. Зубчатые колеса, полученные этим способом, диаметром 250 мм с толщиной обода 55 мм из ПА выдерживают нагрузки в 1,5 тс.

Экспериментальные данные по изучению физико-механических свойств полимерных сплавов после твердофазной экструзии свидетельствуют о существенном увеличении прочностных показателей материалов [2, 23]. При этом отмечен анизотропный характер упрочнения. В случае твердофазной экструзии прочность материала возрастает в направлении деформирования и почти не изменяется в поперечном. Очевидно, это явление связано с интенсивным развитием ориентационных процессов при пластическом деформировании полимера в поле механических сил, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и исследованиями ориентационных явлений экструдатов методами построения диаграмм изометрического нагрева и кривых усадки при отжиге [22]. Не меньшую роль вносят и структурные превращения, протекающие в полимерах при пластическом течении в условиях высоких давлений [24].

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что предел текучести σ_T в направлении ориентации у образцов, полученных выдавливанием при $T < T_c$, возрастает незначительно (на 10...20 %) по сравнению с исходными образцами, в тоже время разрушающее напряжение при растяжении σ_p и срезе σ_c ПВХ-сплавов, прошедших твердофазную экструзию, возрастает в 2 – 2,5 раза [2].

Особенно резкий эффект упрочнения удалось обнаружить при определении ударной вязкости материалов на основе ПВХ, полученных прессовым выдавливанием при $T < T_c$ (рис. 7.1). Ударная вязкость с надрезом по Динстату образцов, вырезанных из экструдатов вдоль ориентации, увеличивается в 10 – 30 раз по сравнению с исходными образцами. Ударная вязкость образцов, вырезанных в направлении, перпендикулярном оси ориентации, практически не изменяется по сравнению с исходными, что отчетливо свидетельствует о решающем влиянии ориентационных процессов на физико-механические свойства изделий и материалов, полученных при $T < T_c$.

Изменение прочности полимера в условиях твердофазной экструзии можно объяснить с позиций развиваемых представлений о механизме пластической деформации в условиях высоких давлений, изложенных в [24]. Прочность аморфного полимера в значительной мере определяется наличием в нем различного рода дефектов (микротрещин, микропор и т.п.). Присутствие большого количества микропор в исходных литых образцах полимера и их "залечивание" при твердофазной экструзии, вероятно, объясняет характер изменения параметров σ_p , σ_c и a при различных T_3 . Эффективность залечивания дефектов увеличивается с ростом давления [2, 24], поэтому при уменьшении $T_{экс}$, которое сопровождается повышением необходимого давления выдавливания, прочностные показатели полимера увеличиваются. Таким образом, сдвиговое деформирование полимера при наложении гидростатического давления в условиях твердофазной экструзии сопровождается повышением прочности материала за счет снижения концентрации микротрещин в объеме полимера, а также за счет уменьшения дефектности структуры деформированных образцов в сравнении с обычным упрочнением материала в условиях ориентационной вытяжки [2].

Долговременная прочность σ_t и долговечность lgt экструдатов из ПВХ и ПС, полученных прессовым выдавливанием $T < T_c$, соответственно в 2 и 10 раз выше, чем у образцов, полученных по традиционной технологии через стадию расплава (рис. 7.2).

В отличие от стеклообразных полимеров, для кристаллизующихся полимерных сплавов максимальные прочностные показатели достигаются при пластическом деформировании в режиме твердофазной экструзии в области предплавления, т.е. в температурном интервале $T_1 - T_{пл}$, где создается высший организационный порядок в надмолекулярной структуре, связанный с предпереходными физико-химическими процессами в полимере, и формируется мелкокристаллитная, подвижная, механически однородная структура [2, 27].

Экспериментальными исследованиями процесса твердофазной экструзии легированных ПА и ПЭ-сплавов показано, что создание ориентационного порядка в кристаллизующихся полимерных системах заметно улучшает их прочностные и упругие свойства. Результаты исследования прочностных и упругих характеристик исходного и легированного ПЭ показали, что твердофазная экструзия приводит к увеличению модуля упругости образцов до 3,5 раз, разрывной прочности σ_p и прочности при срезе σ_c до 3–4 раз (рис. 7.3).

Образцам из исходного и легированного ПЭ присуща анизотропия прочностных свойств, которая является следствием одноосной ориентации в процессе твердофазной экструзии.

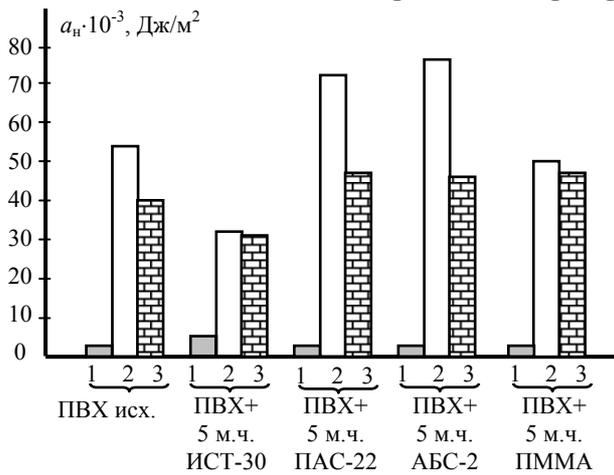


Рис. 7.1 [2] Диаграмма изменения ударной вязкости исходного (1) и экструдированных при 293 К (2) и 333 К (3) материалов на основе ПВХ. Параметр $\lambda_{\text{экс}} = 2,7$. Температура испытания – 293 К

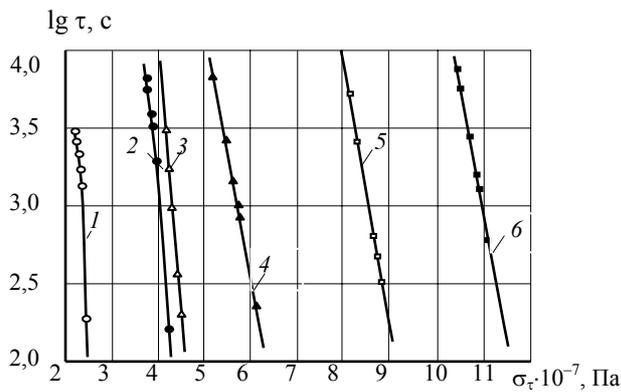


Рис. 7.2 [2] Зависимость долговечности при разрыве $\lg \tau$ от приложенного напряжения σ образцов из ударопрочного ПС (1,2), ПВХ (4,6) и системы ПВХ+ 5 м.ч. ИСТ-30 (3,5) при 298 К: 1, 3, 4 – образцы получены шнековой экструзией; 2 – образцы изготовлены экструзией при 343 К; 5, 6 – образцы изготовлены экструзией при 333 К и степени обжатия $\lambda = 2,42$

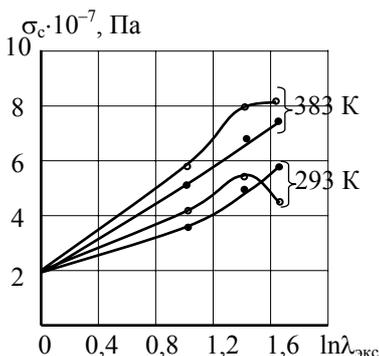


Рис. 7.3 [2] Зависимость прочности при срезе σ_c экструдатов из ПЭВП (—○—) и ПЭВП +2 м.ч. ИСТ – 30 (—●—) от истинной деформации $\ln \lambda_{\text{экс}}$ при различных температурах экструзии

Кроме улучшения физико-механических показателей, изделия, полученные объемной штамповкой, имеют незначительную усадку по сравнению с усадкой при литье под давлением. Усадка изделий, полученных методами твердофазной технологии, составляет 0,25 усадки при литье под давлением. Кроме того, такие изделия обладают более высокой размерной стабильностью.

Теплостойкость является важнейшим критерием, определяющим работоспособность полимерных изделий, полученных методами пластического деформирования. В связи с тем, что при нагревании до T_c и выше может реализоваться потенциальная возможность высокоэластического восстановления, нами оценивалась температурная область работоспособности изделий после твердофазной экструзии путем снятия кривых усадки методом линейной дилатометрии, при помощи построения диаграмм изометрического нагрева и при анализе термомеханических кривых усадки.

Построение кривых усадки образцов, прошедших твердофазную экструзию важно для понимания механизмов пластической деформации в твердой фазе в свете развиваемых представлений о процессах деформации в стеклообразных полимерах [19, 20, 22], а также о структурных превращениях в условиях ВД+СД [2].

Лабораторная работа 9

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ И УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ ТЕРМОПЛАСТОВ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ИХ ДАВЛЕНИЕМ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Цель работы: оценка прочности и ударной вязкости образцов термопласта в зависимости от параметров твердофазной экструзии.

Оборудование и принадлежности: разрывная машина ЦМГИ-250, копер для оценки ударной вязкости полимера, термометр, миниатюрная термокамера, потенциометр ПП-63, приспособление "вилка" для испытания образцов на срез, термопара, образцы полимера.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Разрушающее напряжение при разрыве σ_r определяется на разрывной машине ЦМГИ-250, оснащенной миниатюрной термокамерой в температурном интервале $T_{293} - T_c(T_{пл})$. Скорость перемещения зажимов

2,2 мм/с. Образцами служат прутки термопласта диаметром 5 мм и длиной 100 мм.

Прочность при срезающих напряжениях σ_c исходных и полученных в режиме ТФЭ полимерных экструдатов определяется на разрывной машине ЦМГИ-250 при помощи специального приспособления "вилка". Температурный интервал испытания $T_{293} - T_c(T_{пл})$. Испытывают исходные и полученный ТФЭ образцы диаметром 3 мм. Сред проводится в направлении перпендикулярном оси ориентации. Каждую экспериментальную точку рассчитывают по данным испытания пяти образцов.

Ударная вязкость a определяется на копре с максимальной энергией молота 0,49 Дж при цене деления шкалы прибора $9,8 \times 10^{-4}$ Дж. Температура испытания 298 К. Образцами служат цилиндрические прутки диаметром 5 мм и длиной 50 мм. Глубина надреза составляет 0,5 диаметра прутка. Каждую экспериментальную точку рассчитывают по данным испытания пяти образцов.

Ударная вязкость с надрезом измеряется также по стандартной методике на приборе "Динстат" после термостатирования образцов в термошкафу. Образцы размером $15 \times 10 \times 2$ мм готовятся механической обработкой исходных заготовок.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1 С помощью лаборанта ознакомиться с работой лабораторных установок по определению прочностных свойств термопластов.

2 По заданию преподавателя выбрать полимер для испытаний и изготовить образцы для оценки прочности и ударной вязкости в соответствии с методическими указаниями к работе.

3 Провести испытания по оценке прочностных свойств в условиях одноосного растяжения и срезающих напряжений исходных образцов и образцов после ТФЭ на разрывной машине ЦМГИ-250. Температуру испытания поддерживать при помощи специальной миниатюрной термокамеры, автотрансформатора, термодпары и потенциометра ПП-63. Время термостатирования образца до испытания – 15 мин. Температура испытания исходных образцов полимера и образцов, полученных при различных $\lambda_{\text{экс}}$ и $T_{\text{экс}}$, назначается по рекомендациям преподавателя.

4 Построить графики зависимостей σ_p и σ_c от $\lambda_{\text{экс}}$ и $T_{\text{экс}}$ при различных температурах испытания в сравнении с данными испытаний исходного термопласта.

5 Провести испытания по определению ударной вязкости исходных образцов и образцов термопласта после ТФЭ при различных параметрах выдавливания ($\lambda_{\text{экс}}$ и $T_{\text{экс}}$). Испытания провести на двух различных копрах строго в соответствии с методическими указаниями к работе.

6 Результаты испытаний оформить в виде циклограммы (см. рис. 7.1) зависимости ударной вязкости исходного полимера и образцов после ТФЭ при различных параметрах ($\lambda_{\text{экс}}$ и $T_{\text{экс}}$). Сравнить данные испытаний **a**, полученных на различных лабораторных установках.

Содержание отчета

1 Название и цель работы.

2 Краткое описание лабораторных установок и характеристик полимера исходного и после обработки в режиме ТФЭ с технологическими параметрами экструзии ($\lambda_{\text{экс}}$, $T_{\text{экс}}$, скорость выдавливания).

3 Протокол измерений в виде таблицы.

4 Графические зависимости $\sigma_p = f(\lambda_{\text{экс}}, T_{\text{экс}})$ и $\sigma_c = f(\lambda_{\text{экс}}, T_{\text{экс}})$, полученные при различных температурах испытания.

5 Циклограммы зависимости $a = f(\lambda_{\text{экс}}, T_{\text{экс}})$ в сравнении с данными для исходного полимера. Привести циклограммы, построенные по данным испытаний на двух различных лабораторных установках.

6 Выводы со сравнительной характеристикой показателей прочности и ударной вязкости исходных образцов и образцов термопласта, полученных методом ТФЭ.

Контрольные вопросы

1 Назовите основные физические и структурные механизмы повышения прочностных показателей стеклообразных полимеров в процессе обработки их в режиме ТФЭ.

2 Объясните роль температуры и давления в данном физическом механизме.

3 Назовите физические механизмы, лежащие в основе повышения прочностных свойств в кристаллизующихся полимерах в процессах обработки их давлением в твердой фазе.

4 В чем заключается анизотропия прочностных свойств образцов термопласта после обработке их ТФЭ?

5 Объясните характер изменения прочностных свойств термопласта в зависимости от параметра $\lambda_{\text{экс}}$ при постоянной $T_{\text{экс}}$.

Литература [1, 2, 3, 7, 22, 27].

Лабораторная работа 10

ИЗУЧЕНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ И ДОЛГОВРЕМЕННОЙ ПРОЧНОСТИ ТЕРМОПЛАСТОВ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ИХ МЕТОДАМИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Цель работы: определение долговечности и долговременной прочности образцов термопласта в зависимости от технологических параметров обработки их давлением в твердой фазе.

Лабораторные установки и принадлежности: лабораторная установка для изучения долговечности термопластов при постоянном одноосном напряжении σ , консистометр Хепплера, экспериментальная ячейка для оценки долговечности полимеров в условиях среза, система автоматического регулирования температуры в камере, потенциометр ПП-63, термopара, образцы полимера.

Методические указания

Долговечность при разрушении экструдатов полимеров изучается на многопозиционном стенде, конструкция которого описана в работах [43, 45, 51], в условиях одноосного растяжения под действием постоянных напряжений. Постоянство приложенного напряжения σ достигается за счет специальной формы рычага (улитка Журкова), на которой подвешивается груз (рис. 7.4). Температура испытания 298 К.

Для испытаний применяют образцы, выдавленные через фильеру в режиме ТФЭ, диаметром 2–3 мм. Долговечность определяется на образцах с надрезом глубиной 0,5 мм, полученных при различных $\lambda_{\text{экс}}$ и $T_{\text{экс}}$. Экспериментальные точки получают по данным испытаний 5 – 8 образцов.

Полученные результаты оформляются в виде зависимости $\lg \tau$ от σ образцов заданного полимера после обработки их в условиях ТФЭ при различных значениях $\lambda_{\text{экс}}$ и $T_{\text{экс}}$ (рис. 7.2).

Для получения надежных результатов зависимости логарифма долговечности при разрыве $\lg \tau$ от приложенного напряжения σ образцов полимера, указанные зависимости определяются не менее чем при 4 – 6 различных σ . Все полученные экспериментальные данные подвергаются статистической обработке по ГОСТ 14359–69 (см. разд. 2 "Общие методические указания...").

Долговечность и долговременную прочность заданного полимера оценивается в условиях различных срезающих напряжений σ_c в специальном приспособлении на консистометре Хепплера (рис. 7.5) [22].

Срез производится с помощью срезающего цилиндра по его образующей. Диаметр срезающего цилиндрического штока равен 5 мм. Размер образцов – (10×10×0,5) мм. Каждую экспериментальную точку рассчитывают по данным испытаний 5 – 8 образцов.

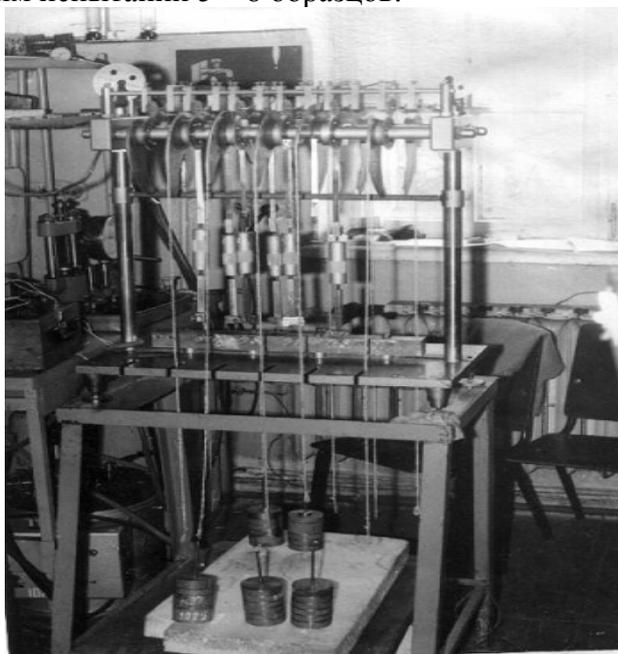


Рис. 7.4 [2] Лабораторная установка для определения долговечности полимеров в условиях одноосного нагружения

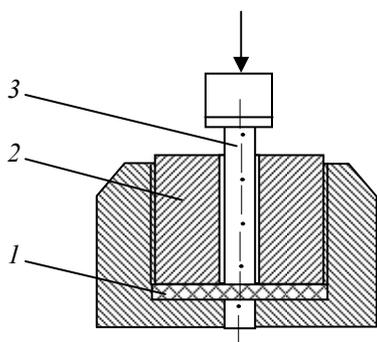


Рис. 7.5 Схема испытательной ячейки для определения долговременной прочности полимера в условиях среза:
1 – образец; 2 – форма; 3 – шток

Порядок выполнения работы

- 1 Ознакомиться с работой лабораторных установок для изучения долговечности полимеров.
- 2 По заданию преподавателя выбрать полимер для испытания и приготовить образцы в соответствии с методическими указаниями к работе.
- 3 Провести испытания на многопозиционном стенде по оценке долговечности заданного полимера в условиях одноосного растяжения при комнатной температуре. В качестве образцов использовать экструдаты термопласта, полученные при различных $T_{\text{экс}}$ и постоянном $\lambda_{\text{экс}}$ в сравнении с образцами до ТФЭ. Полученные значения $\lg \tau$ при $\sigma = \text{const}$ в зависимости от $T_{\text{экс}}$ и $\lambda_{\text{экс}}$ занести в протокол измерений.
- 4 Построить зависимости $\lg \tau$ от σ для исходных образцов и образцов термопласта после ТФЭ при различных $T_{\text{экс}}$ и $\lambda_{\text{экс}}$ по примеру рис. 7.2.
- 5 Провести испытания по измерению величины долговечности $\lg \tau$ при $\sigma_c = \text{const}$ на консистометре Хепплера при различных температурах испытания $T_{\text{исп}}$ в ячейке рис. 7.5. Для этого проводятся операции по пп. 2 – 7 "Порядка выполнения работы" лабораторной работы 2 с использованием цилиндрического штока диаметром 5 мм и различной нагрузки (по рекомендации преподавателя). Образцы с размерами $10 \times 10 \times 0,5$ мм вырезаются из готовых изделий, полученных в лабораторной работе 7.
- 6 Построить графические зависимости $\lg \tau = f(\sigma_c)$ при различных температурах испытания $T_{\text{исп}}$ для заданного исходного полимера и образцов после объемной штамповки.
- 7 Выполнить статистическую обработку результатов испытаний долговечности заданного полимера в соответствии с ГОСТ 14359–69 по примеру разд. 2 "Общие методические указания...".

Содержание отчета

- 1 Название и цель работы.
- 2 Описание лабораторных установок и порядка выполнения испытаний.
- 3 Протокол измерений в виде таблицы.
- 4 Графические зависимости $\lg \tau = f(\sigma_p)$ и $\lg \tau = f(\sigma_c)$, полученные при различных температурах испытания для исходных образцов и образцов, обработанных методами ТФЭ и ОШ.
- 5 Результаты статистической обработки полученных данных испытаний в соответствии с ГОСТ 14359–69.
- 6 Выводы с сравнительным анализом показаний долговечности и долговременной прочности образцов термопласта, прошедших обработку ТФЭ, ОШ и исходных образцов.

Контрольные вопросы

- 1 Дать определение долговечности и долговременной прочности полимеров.
- 2 Назовите физические механизмы, лежащие в основе повышения долговечности и долговременной прочности полимеров в результате обработки их в твердой фазе.
- 3 Как влияет величина $\lambda_{\text{экс}}$ на показатели долговечности полимера, прошедшего ТФЭ?
- 4 Роль температуры $T_{\text{экс}}$ в повышении долговечности аморфного и кристаллизующегося полимера?
- 5 Как влияет температура испытания на величину долговечности полимера?

Литература [2, 10, 14].

ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ И ВНУТРЕННИЕ ОРИЕНТАЦИОННЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ПОЛИМЕРЕ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Цель работы: определение теплостойкости и уровня внутренних напряжений в полимере в зависимости от технологических параметров твердофазной экструзии и объемной штамповки.

Лабораторные установки и приспособления: линейный дилатометр, консистомер Хепплера, лабораторная установка для снятия диаграмм изометрического нагрева (ДИН), потенциометр ПП-63, термopара, образцы полимера.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Теплостойкость определяется по данным изучения усадки выдавленных экструдатов при отжиге на линейном дилатометре со скоростью подъема температуры $1 - 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Кривые усадки имеют два ярко выраженных участка – термического расширения и сокращения образца за счет внутренних ориентационных напряжений (рис. 7.6).

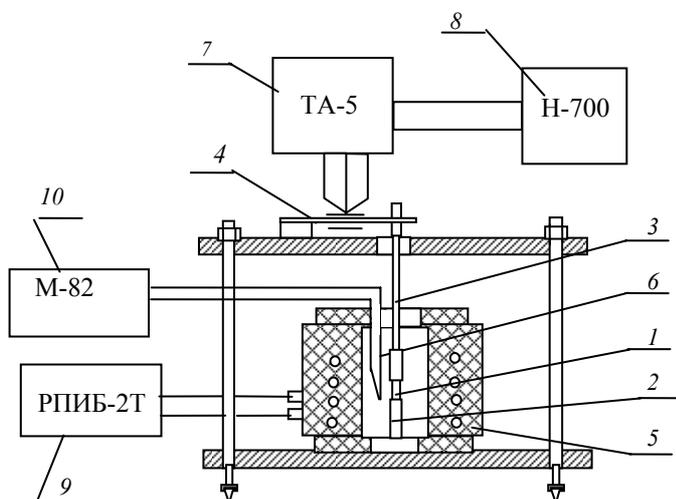
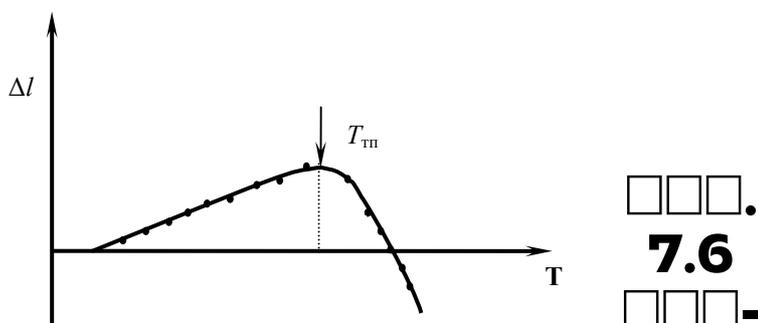


Рис. 7.7 Установка для определения внутренних ориентационных напряжений в полимерах:

- 1 – образец; 2 – зажим; 3 – тяга; 4 – упругий элемент с тензодатчиками;
5 – нагреватель; 6 – термopара; 7 – тензоусилитель; 8 – шлейфовый осциллограф;
9 – датчик температуры; 10 – милливольтметр**

За теплостойкость принимаются температура $T_{тп}$, при которой наблюдается излом кривой усадки образца в конце участка термического расширения.

Для определения внутренних ориентационных напряжений в экстудатах, полученных ТФЭ термопластов, используется метод построения диаграмм изометрического нагрева (ДИН). Испытания прово-

дятся на специально разработанной лабораторной установке [2], принципиальная схема которой изображена на рис. 7.7.

При нагреве ориентированный в режиме твердофазной экструзии образец 1 стремится сократить свою длину вследствие усадки. Упругий чувствительный элемент 4, соединенный с образцом, препятствует этому. Возникающее усилие воспринимается тензодатчиками, наклеенными на упругий элемент. Для регистрации сигнала используется типовая тензометрическая аппаратура: тензоусилитель ТА-5 и шлейфовый осциллограф Н-700 или измеритель деформации ИДЦ-1. Установка снабжена термокамерой 5 для нагрева образца со скоростью подъема температуры 4...5 °С/мин при помощи задатчика температурного режима 9 РПИБ-2Т. Перед экспериментом упругий элемент тарируется грузами известного веса. Напряжение, возникающее в образце при отжиге, определяется путем деления регистрируемого усилия на площадь поперечного сечения образца. При каждом фиксированном значении температуры в камере, которая проверяется при помощи контролирующей термопары 6, соединенной с милливольтметром 10 типа М-82, рассчитывают напряжение в образце и строят диаграмму изометрического нагрева $\sigma = f(T)$ (рис 7.8).

Для оценки величины внутренних ориентационных напряжений σ_{\max} и величины замороженной деформации ϵ_{\max} в образцах, полученных ТФЭ, используется метод построения термомеханических кривых усадки [6, 22]. На консистомере Хепплера в температурном интервале от 298 до $T_c(T_{пл})$ снимаются кривые усадки экструдатов при различных растягивающих напряжениях (рис. 7.9, а). Все кривые имеют ярко выраженный минимум, высота которого меняется с изменением приложенного растягивающего напряжения. При этом используются специально приготовленные трубчатые экструдаты, которые помещаются в испытательный стакан консистомера Хепплера (рис. 7.10).

Используя зависимости $\epsilon \% = f(T)$, строятся зависимости максимальной замороженной деформации, реализованной при определенном напряжении, от приложенного напряжения (рис. 7.9, б). Экстраполяцией на $\sigma = 0$ получают максимальную деформацию, развивающуюся в образце при твердофазной экструзии (ϵ_{\max}), а экстраполяцией на $\epsilon \% = 0$ – максимальную величину внутренних ориентационных напряжений (σ_{\max}).

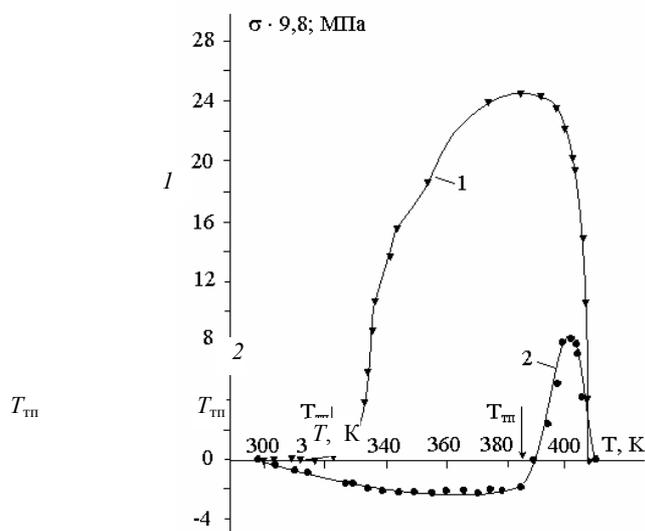


Рис. 7.8 Диаграммы изометрического нагрева образцов из ПЭВП+2 м.ч. ИСТ-30, экструдированных при $\lambda_{\text{экс}} = 4,17$ и температурах 297 (1) и 393 К (2)

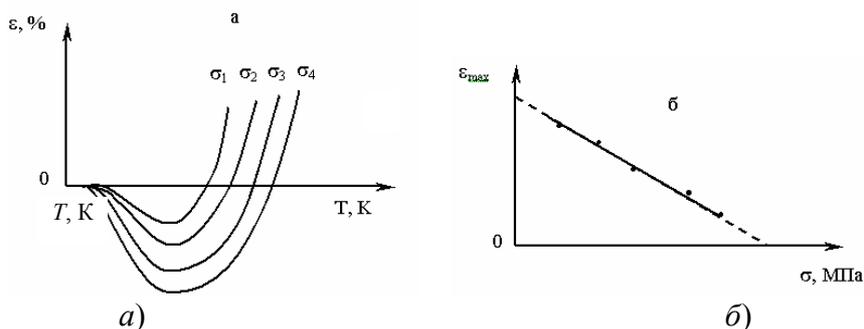


Рис. 7.9 Термомеханические кривые усадки экструдатов, снятые в направлении ориентации при различных растягивающих напряжениях ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$) (а) и зависимость усадки экструдатов, полученных твердофазной экструзией, от величины растягивающего напряжения σ (б), схема

Порядок выполнения работы

- 1 С помощью лаборанта ознакомиться с работой лабораторных установок для определения теплоустойкости и уровня внутренних напряжений в полимерах.
- 2 По рекомендации преподавателя выбрать полимер для испытания и отобрать образцы термопласта, прошедшего обработку ТФЭ.
- 3 Провести испытания по снятию дилатометрических кривых усадки образцов заданного термопласта после ТФЭ. Данные измерений занести в протокол испытаний.
- 4 Построить графические зависимости усадки полимера от температуры и определить температуру теплоустойкости в зависимости от режимов ТФЭ ($\lambda_{\text{экс}}, T_{\text{экс}}$) по примеру рис. 7.6.
- 5 Провести испытания заданного образца полимера после ТФЭ на установке по снятию ДИН (рис. 7.7) строго в соответствии с методическими указаниями к работе. Данные занести в протокол измерений.
- 6 Построить график зависимости $\sigma = f(T)$ (см. рис. 7.8) для заданного полимера и определить величины $T_{\text{тп}}$ и σ_{max} .
- 7 В соответствии с методическими указаниями, провести испытания для снятия термомеханических кривых усадки заданного термопласта в консистометре Хепплера. При испытаниях использовать величины напряжений $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$ (рис. 7.9), заданных преподавателем.
- 8 Построить графики зависимости ϵ от σ (рис. 7.9, б) и определить максимальные значения ϵ_{max} и σ_{max} для заданного образца полимера экстраполяцией прямой на оси напряжений σ и деформации ϵ .

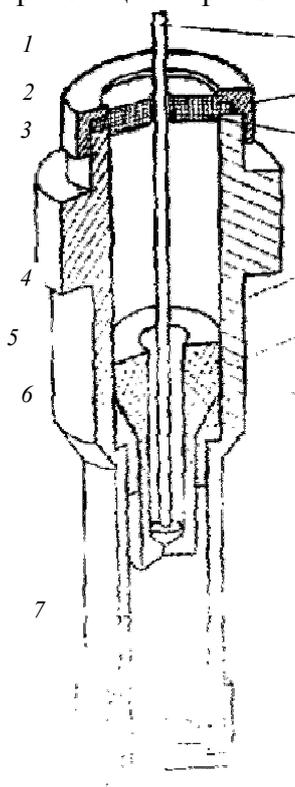


Рис. 7.10. Экспериментальная ячейка для снятия термомеханических кривых усадки экструдатов в консистометре Хепплера:

- 1 – шток; 2 – верхняя гайка; 3 – изолирующая прокладка; 4 – стакан;
5 – исследуемый образец; 6 – вкладыш; 7 – нижняя гайка

Содержание отчета

- 1 Название и цель работы.
- 2 Краткое описание лабораторных установок и порядка работы по определению температур $T_{тп}$ и уровня внутренних напряжений в полимере.
- 3 Протокол испытаний образцов полимера на трех лабораторных установках.
- 4 Графические зависимости $\Delta l = f(T)$; $\sigma = f(T)$; $\varepsilon = f(T)$; $\varepsilon_{\max} = f(\sigma_{\max})$ по примеру рис. 7.6; 7.8; 7.9.
- 5 Выводы с сравнительной характеристикой величины $T_{тп}$ и уровня внутренних ориентационных напряжений в образцах полимера, прошедшего обработку давлением в твердой фазе, полученных на различных лабораторных установках.

Контрольные вопросы

- 1 Дать определение теплостойкости полимеров.
- 2 Чем отличается технологическая усадка от ориентационной усадки в полимере?
- 3 Какие технологические параметры твердофазной обработки термопластов определяют уровень внутренних напряжений и величину теплостойкости полимера?
- 4 Назовите пути снижения уровня внутренних ориентационных напряжений и повышения теплостойкости полимера в процессах переработки в твердой фазе.
- 5 Чем отличаются понятия "теплостойкость" и "термостойкость" полимера?

Литература [4 – 6, 10, 14].

Лабораторная работа 12

ИЗУЧЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ОРИЕНТАЦИОННОЙ УСАДКИ ПОЛИМЕРНЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Цель работы: оценка влияния малых полимерных добавок на скорость релаксационных процессов ориентационной усадки образцов полимерного сплава, полученных ТФЭ.

Лабораторная установка, образцы и принадлежности: линейный дилатометр; образцы термопласта в виде экструдатов, полученных в режиме ТФЭ при одних значениях $\lambda_{\text{экс}}$ и $T_{\text{экс}}$, но с разным содержанием полимерной добавки (термоэластопласта ИСТ-30 и ДСТ-30).

Методические указания

Качественную оценку скорости протекания релаксационных процессов при введении в полимер различных легирующих добавок проводится на основании изучения ориентационной усадки экструдатов, полученных твердофазной экструзией, с применением принципа температурно-временной суперпозиции. Основанием для данного подхода служит тот факт, что усадка при отжиге является функцией не только температуры, но и времени, т.е. имеет релаксационную природу [4, 9, 14].

При отжиге проявляется обратимый характер замороженной в процессе твердофазной экструзии пластической деформации. Учитывая релаксационную природу этого явления, можно оценить легирующее действие термоэластопластов (ТЭП), построив обобщенные кривые усадки образцов, полученных твердофазной экструзией.

Кривые усадки экструдатов, полученных ТФЭ, снятые в процессе отжига образцов при различных температурах на линейном дилатометре, параллельным переносом смещаются вдоль оси $\lg t$ в одну обобщенную кривую усадки U (рис. 7.11). Для каждой разности $T - T_0$ (температура отжига и температура приведения) определяется фактор сдвига $\lg a_T$, представляющий собой отношение времени релаксации при температуре T к времени релаксации при температуре приведения T_0 [9, 22].

$$\lg a_T = \lg \frac{\tau_T}{\tau_{T_0}} = \lg \tau_T - \lg \tau_{T_0}. \quad (7.1)$$

Полученные данные используются для расчета констант C_1 и C_2 уравнения Вильямс–Лэндела–Ферри [9] для экструдированных образцов различного состава по формуле

$$\lg a_T = -\frac{C_1(T-T_0)}{C_2(T-T_0)} \quad (7.2)$$

Полученные данные обрабатываются в виде зависимостей $\lg a_T$, C_1 и C_2 от количества добавок, по которым оценивается их влияние на скорость релаксации (рис. 7.12 и 7.13).

Как известно, чем больше величина сдвига, тем в большей степени уменьшается время релаксации [9]. Из рис. 7.12 и 7.13 следует, что при введении в ПС ТЭП $\lg T \lg a_T$ увеличивается по абсолютному значению, а коэффициент C_2 уменьшается при содержании ТЭП до 5 м.ч. Это свидетельствует об увеличении скорости релаксационных процессов в легированном полимере.

Аналогичные зависимости проявления усадочных явлений отмечаются после твердофазной экструзии других стеклообразных полимеров (ПВХ, ПК) и их сплавов [22].

У, %

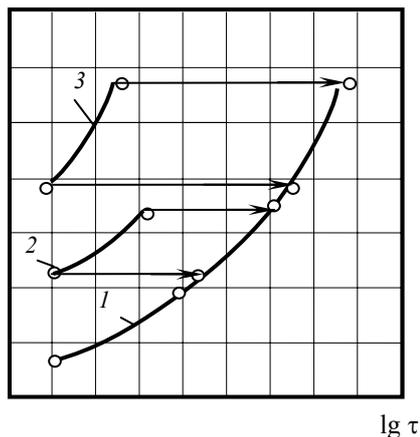


Рис. 7.11 [2, 22]. Схема построения обобщенной кривой зависимости ориентационной усадки U от $\lg \tau$ для экструдатов, полученных твердофазной экструзией из ПС при различных температурах отжига:
1 – 343 К; 2 – 353 К; 3 – 363 К.
Температура приведения – 333 К

Рис. 7.12 Зависимость коэффициента приведения $\lg a_T$ от количества вводимых в ПС добавок ТЭП

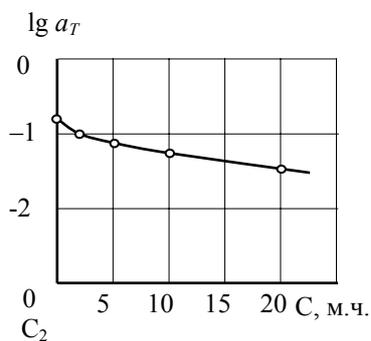
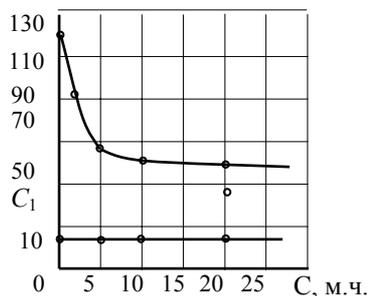


Рис. 7.13 Зависимость констант C_1 и C_2 от количества вводимых в ПС добавок ТЭП



Порядок выполнения работы

1 С помощью лаборанта ознакомиться с работой лабораторных установок по приготовлению образцов в условиях ТФЭ и снятию кривых усадки при отжиге в режиме ползучести при заданной температуре отжига.

2 По заданию преподавателя выбрать полимерную систему для испытания и записать из табл. 7.1 значения температуры приведения T_0 и температуры отжига T_1 для данной полимерной системы.

3 Провести испытания по снятию кривых усадки в режиме отжига на линейном dilatометре выбранной полимерной системы для каждой температуры отжига T_1 . При этом в качестве образцов используются экструдаты, полученные ТФЭ при одних значениях $\lambda_{\text{экс}}$ и $T_{\text{экс}}$. Для каждого образца конкретного состава полимера снимается отдельная кривая усадки в режиме ползучести (рис. 7.11).

4 Построить кривые усадки $U = f(\lg \tau)$ для каждой температуры отжига по примеру рис. 7.11 (кривые 1; 2; 3).

5 Параллельным переносом кривых 1; 2 и 3 вдоль оси $\lg \tau$ построить одну обобщенную кривую усадки $U = f(\lg \tau)$ (рис. 7.11).

7.1 Состав полимерного сплава и характерные температуры испытания, необходимые для обработки кривых усадки полимеров

п/п	Полимерная система	Содержание ТЭП				Температура испытания			
		Массовые части (м.ч.) ТЭП на 100 м.ч. полимера				0	1	1	1
	ПС + ТЭП				0	33	43	53	63
	ПЭВП + ТЭП				0	53	73	83	93
	ПВХ + ТЭП				0	23	28	38	43

Примечание: состав ТЭП – ИСТ-30 (50 м.ч.) + ДСТ-30 (50 м.ч.)

6 Для каждой кривой (1; 2; 3), т.е. для каждой разности $T_1 - T_0$ подсчитать фактор сдвига $\lg a_T$ по формуле (7.1) и коэффициенты C_1 и C_2 по формуле (7.2).

7 Построить графические зависимости $\lg a_T = f(C)$; $C_1 = f(C)$; $C_2 = f(C)$ для оценки влияния полимерных добавок на скорость релаксационных процессов ориентационной усадки экструдатов, полученных ТФЭ.

Содержание отчета

- 1 Название и цель работы.
- 2 Краткое описание порядка работы по снятию dilatометрических кривых усадки твердофазных экструдатов в режиме отжига, построению обобщенной кривой $U = f(\lg \tau)$, расчета фактора сдвига $\lg a_T$ и коэффициентов C_1 и C_2 .
- 3 Протокол измерений.
- 4 Графические зависимости: $U = f(\lg \tau)$; $\lg a_T = f(C)$; $C_1 = f(C)$; $C_2 = f(C)$.
- 5 Выводы с характеристикой полимерной системы "полимер + ТЭП" и влияния полимерных добавок на релаксационные процессы в полимерной системе.

Контрольные вопросы

- 1 Дать определение ориентационной усадки пластически деформированного полимера.
- 2 В чем заключается принцип температурно-временной суперпозиции, заложенный в основу данной лабораторной работы?
- 3 Какой физический смысл заложен в величину коэффициента приведения (фактор сдвига) $\lg a_T$?
- 4 С какой целью строится обобщенная кривая усадки $U = f(\lg \tau)$ пластически деформированного полимера?

5 Какие коэффициенты предложенной методики характеризуют скорость релаксационных процессов в полимере?

Литература [2, 4, 9, 22].

Лабораторная работа 13

ТВЕРДОФАЗНАЯ ОБЪЕМНАЯ ШТАМПОВКА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ПОДШИПНИКОВ СКОЛЬЖЕНИЯ С ОЦЕНКОЙ ИХ НАГРУЗОЧНОЙ СПОСОБНОСТИ

Цель работы: изучение процесса объемной штамповки металлополимерных подшипников скольжения и оценка их нагрузочной способности.

Оборудование, приборы и принадлежности: гидравлический пресс усилием 10 тс, экспериментальная прессформа, экспериментальная ячейка для оценки нагрузочной способности металлополимерного подшипника скольжения, термошкаф, термокамера для прессформы, потенциометр ПП-63, термopара, штангенциркуль, металлическое кольцо (поз. 1, рис. 7.14); образцы – заготовки полимера.

Методические указания

Разработка и производство современных машин и технологического оборудования невозможно без широкого использования полимерных материалов и прогрессивных технологий их переработки [2, 29].

Специфические, по сравнению с металлами, механические свойства, высокая удельная прочность, отличные антифрикционные показатели, высокая во многих случаях химическая стойкость делают полимерные материалы незаменимыми при решении ряда конструкционных проблем в различных отраслях машиностроения.

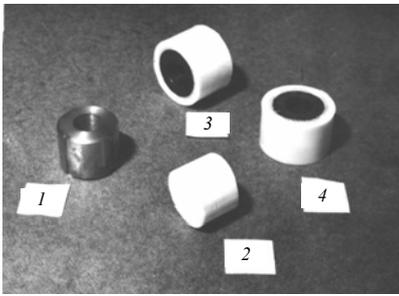
Применение современных конструкционных пластмасс и прогрессивных технологий их переработки обеспечивает не только бесшумность и безопасность конструкции, но и позволяет снизить массу машины, повысить ее долговечность и надежность и, тем самым сэкономить трудовые, топливно-энергетические и материальные ресурсы [2, 29].

Результаты исследований по объемной штамповке металлополимерных подшипников скольжения с облицовкой из фторопласта-4, коксонаполненного фторопласта Ф4К20, поликарбоната ПК и графитонаполненного ПК для оборудования производств двойного суперфосфата и серной кислоты Уваровского химического завода обобщены в работе [2]. При этом разработаны унифицированные конструкции подшипниковых узлов ленточного транспортера и карусельного вакуумфильтра с применением химически стойких термопластов. Предложенные конструкции подшипников и технология их получения объемной штамповкой позволяют существенно снизить отходы дорогостоящих полимерных материалов по сравнению с традиционной технологией.

Подшипник скольжения представляет собой металлическое кольцо с полимерной облицовкой (рис. 7.14). Такие металлополимерные вкладыши получают объемной штамповкой заготовки термопласта в прессформе, в которую предварительно помещается металлическое кольцо (рис. 7.15). Размеры заготовки зависят от размеров конкретного изделия и подбираются экспериментально. При этом объем заготовки должен быть на 5...6 % больше объема облицовки подшипника из-за объемного сжатия и уплотнения материала под высоким давлением штамповки.

Рис. 7.14 Металлополимерные подшипники скольжения с облицовкой из фторопласта-4, полученные объемной штамповкой:

- 1 – металлическое кольцо подшипника;
- 2 – исходная заготовка термопласта;
- 3–4 – металлополимерные подшипники скольжения



Процесс штамповки проводится при различных температурах заготовки, прессформы, металлического кольца, однако качественные изделия получаются при нагреве металлического кольца вместе с заготовкой в термошкафу до необходимых температур с последующей штамповкой в соответствии с режимами, указанными в табл. 5.1. (лабораторная работа 7).

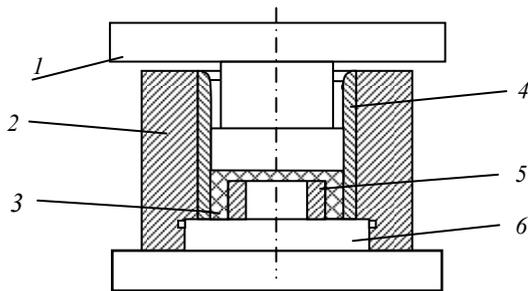


Рис. 7.15 Экспериментальная прессформа для объемной штамповки металлополимерных подшипников скольжения:

1 – верхний пуансон; 2 – матрица; 3 – полимерная облицовка подшипника; 4 – стакан; 5 – металлическая обойма подшипника; 6 – нижний пуансон

Нагрузочная способность металлополимерных подшипников скольжения оценивается по величине остаточной деформации полимерного слоя подшипника после выдержки его под определенным давлением на гидравлическом прессе. Металлополимерный вкладыш помещается между двумя полуцилиндрами и нагружается на гидравлическом прессе ТС-2165 в течение 30 с. После снятия нагрузки замеряется наружный диаметр полимерного слоя в направлении действия нагрузки и в перпендикулярном направлении. Результаты испытаний обрабатываются в виде зависимостей продольной ε_1 и поперечной ε_2 остаточных деформаций полимерного слоя от удельного давления на подшипник. Для получения сравнительных данных, аналогичные опыты проводятся с металлополимерным подшипником, у которого полимерный слой получен механической обработкой из блока термопласта и посажен на металлическое кольцо с натягом. Общий вид экспериментальной ячейки для оценки нагрузочной способности подшипника скольжения показан на рис. 7.16.

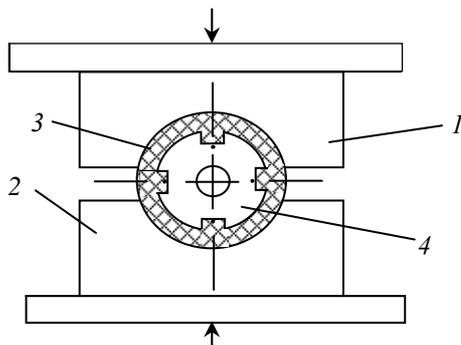


Рис. 7.16 Схема экспериментальной ячейки для оценки нагрузочной способности металлополимерного подшипника скольжения:

1 – верхнее полукольцо; 2 – нижнее полукольцо; 3 – полимерная облицовка подшипника; 4 – металлическая обойма подшипника

На рис. 7.17 показан характер изменения остаточных деформаций ε_1 и ε_2 полимерного слоя подшипников из Ф-4 и Ф4К20, полученных объемной штамповкой в твердой фазе (кривые 1–4), а также подшипников с облицовкой из Ф-4, полученной механической обработкой из фторопласта-4 в состоянии поставки (кривые 5–6), в зависимости от удельного давления испытания. Из представленных экспериментальных данных следует, что величина остаточной деформации в направлении приложения нагрузки ε_1 для штампованного Ф-4 и исходного Ф-4 в интервале удельных давлений $P_{уд}$ до 15 МПа практически одинакова и составляет около 1 % (кривые 1, 5). Дальнейшее увеличение нагрузки приводит к монотонному росту ε_1 полимерного слоя штампованного подшипника и резкому увеличению остаточной деформации ε_1 подшипника из исходного Ф-4.

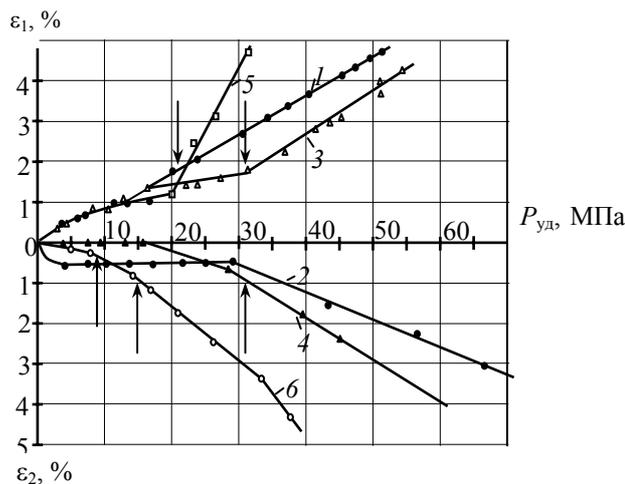


Рис. 7.17 Зависимость относительной деформации в прямом ε_1 и перпендикулярном ε_2 направлениях полимерного слоя различных металлополимерных подшипников от величины статического удельного давления:

1, 2 – штампованный подшипник из Ф-4; 3, 4 – штампованный подшипник из Ф4К20; 5, 6 – подшипник из исходного Ф-4, изготовленный механической обработкой блока полимера

При сравнении нагрузочной способности металлополимерных подшипников, полученных различными способами, следует отметить, что штампованное полимерное покрытие из Ф-4 под нагрузкой имеет более высокую нагрузочную способность (кривые 1, 2), чем покрытие из исходного Ф-4 (кривые 5, 6). На нагрузочную способность штампованного подшипника оказывает влияние эффект "обжатия" металлического кольца полимерным покрытием при ориентационной усадке внутренних слоев полимера.

В качестве критерия нагрузочной способности металлофторопластового подшипника принята величина удельного давления, соответствующая резкому увеличению деформаций ε_1 и ε_2 (показано стрелками). Как следует из рис. 7.17, таким удельным давлением для штампованного подшипника из Ф-4 является величина $P_{уд} = 20 \dots 25$ МПа, для Ф4К20 – $P_{уд} = 25 \dots 30$ МПа, а для металлополимерного подшипника из исходного Ф-4 $P_{уд} = 10 \dots 15$ МПа.

Порядок выполнения работы

1 С помощью лаборанта ознакомиться с порядком работы по изготовлению металлополимерных подшипников объемной штамповкой с изотермическим отверждением за счет высокого давления (см. лаб. работу 7), а также методикой оценки нагрузочной способности готового изделия при помощи испытательной ячейки (рис. 7.16).

2 По рекомендации преподавателя выбрать полимер антифрикционного назначения (ПТФЭ, графитонаполненный фторопласт, коксонаполненный фторопласт Ф4К20, ПП, СВМПЭ, ПК, ПА и др.) для испытания и выписать необходимые технологические параметры штамповки материала из табл. 5.1 (лаб. работа 7), а также из работы [2].

3 Провести штамповку металлополимерного подшипника скольжения из выбранного материала по режиму с изотермическим отверждением полимера за счет высокого давления строго в соответствии с методическими указаниями к работам 7 и 13.

4 С помощью лаборанта изготовить образцы металлополимерного подшипника скольжения из исходного полимера путем напрессовки полимерного кольца на металлическое кольцо (поз. 1, рис. 7.14). Температура напрессовки 293...298 К.

5 Провести испытания по снятию зависимости $\varepsilon, \% = f(p_{уд})$ на прессе усилием 10 тс в испытательной ячейке рис. 7.16 штампованного подшипника для оценки нагрузочной способности в сравнении с подшипником скольжения из исходного полимера. Температура испытания – 293...298 К. Результаты замера относительной деформации подшипника в прямом ε_1 и перпендикулярном направлениях ε_2 полимерного слоя готового подшипника занести в протокол измерений.

6 Построить графическую зависимость $\varepsilon, \% = f(p_{уд})$ для штампованного подшипника и подшипника скольжения из исходного полимера.

Содержание отчета

- 1 Название и цель работы.
- 2 Подробное описание порядка работы по изготовлению металлополимерного подшипника штамповкой с изотермическим отверждением материала за счет высокого давления. Указать технологические параметры штамповки заданного полимера.
- 3 Протокол измерений с данными технологических параметров штамповки и оценки нагрузочной способности готового подшипника
- 4 Графические зависимости $\varepsilon, \% = f(p_{уд})$ по примеру рис. 7.17.
- 5 Выводы с сравнительной характеристикой нагрузочной способности металлополимерного подшипника скольжения, полученного методами твердофазной технологии в условиях высокого давления и подшипника из исходного полимера.

Контрольные вопросы

- 1 Дать характеристику физическим процессам в полимерах, ответственным за нагрузочную способность металлополимерного подшипника, изготовленного методами пластического деформирования в твердой фазе.
- 2 Как называется параметр испытания в данной лаб. работе, по которому оценивается нагрузочная способность металлополимерного подшипника скольжения?
- 3 Назовите возможные области применения металлополимерных подшипников скольжения, изготовленных методами твердофазной технологии.
- 4 Назовите антифрикционные полимеры, которые можно рекомендовать для изготовления металлополимерных подшипников скольжения методами пластического деформирования в твердой фазе.

Литература [2, 3, 14, 15].

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

- 1 Свойства полимеров при высоких давлениях / С.Б. Айнбиндер, К.И. Алксне, Э.Л. Тюнина, М.Г. Лака. М.: Химия, 1973. 192 с.
- 2 Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы / Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, Е.В. Минкин, Ю.М. Радько. М.: Машиностроение–1, 2002. 320 с.

- 3 Будницкий Ю.М. Переработка термопластичных полимеров при температуре ниже температуры плавления или стеклования: учебное пособие. М.: РХТУ имени Д.И. Менделеева, 2003. 124 с.
- 4 Релаксационные явления в полимерах / Под ред. Г.М. Бартенева и Ю.В. Зеленева. Л.: Химия, 1972. 376 с.
- 5 Переходы и релаксационные явления в полимерах / Пер. с англ.; сост.: Р. Бойер; под ред. А.Я. Малкина. М.: Мир, 1968. 384 с.
- 6 Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с.
- 7 Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975. 358 с.
- 8 Сверхвысокомолекулярные полимеры / Пер. с англ.; под ред. А. Чиферри, И. Уорда, А.Я. Малкина. Л.: Химия, 1983. 272 с.
- 9 Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 414.
- 10 Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978. 554 с.
- 11 Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Изд-во МГУ, 1967. 232 с.
- 12 Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
- 13 Басов Н.И., Брагинский В.А., Казанков Ю.В. Расчет и конструирование формующего инструмента для изготовления изделий из полимерных материалов. М.: Химия, 1991. 350 с.
- 14 Френкель С.Я., Бартенев Г.М. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 432 с.
- 15 Пью Г.Л., Иэндлер Э.Ф. Механические свойства материалов под давлением // Успехи механики деформируемых сред. М.: Наука, 1975. 480 с.
- 16 Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 295 с.

Дополнительная

- 17 Бойко В.С., Гарбер Р.И., Косевич А.М. Обратимая пластичность кристаллов. М.: Наука, 1991. 280 с.
- 18 Пустыльник Б.И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1968. 288 с.
- 19 Новый подход к пластической деформации стеклообразных полимеров / Э.Ф. Олейник, О.Б. Саламатина, С.Н. Руднев, С.В. Шеногин // Высокомолекулярные соединения. 1993. Т. (А) XXXV, № 11. С. 1819 – 1849.
- 20 Панин В.Е. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Новосибирск: Наука, 1990. 256 с.
- 21 Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986. 240 с.
- 22 Баронин Г.С., Радько Ю.М., Кербер М.Л. Физико-химические и технологические основы переработки полимерных материалов в твердой фазе. 5. Некоторые новые методы исследований, разработанные при создании новой технологии // Химическая промышленность. 2003. № 10. С. 35 – 43.
- 23 Корчагин А.Г., Мартынов М.А., Цыганков С.А. Структура гидроэкструдированного ПЭНП // Высокомолекулярные соединения. 1985. Т. (Б) XXII. С. 335 – 337.
- 24 Жорин В.А. Процессы в полимерах и низкомолекулярных веществах, сопровождающие пластическое течение под высоким давлением (обзор) // Высокомолекулярные соединения. 1994. Т. (А) XXXVI, № 4. С. 559 – 579.
- 25 Теплостойкость и усадка изделий из ПВХ-композиций, полученных холодным формованием / Г.С. Баронин, Е.В. Минкин, М.Л. Кербер, М.С. Акутин // Пластические массы. 1982. № 5. С. 44–45.
- 26 Влияние полимерных добавок на формование ПВХ в твердом состоянии / Г.С. Баронин, Е.В. Минкин, М.Л. Кербер, М.С. Акутин // Механика полимеров. 1977. № 6. С. 1124.
- 27 Минкин Е.В., Баронин Г.С., Кербер М.Л. Одностороннее сжатие полимерных композиций в твердом состоянии // Модификация полимерных материалов: Сборник. Рига, 1985. С. 49 – 62.
- 28 Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А. Особенности физико-механического поведения полиметилметакрилата при компрессионном сжатии // Доклады Академии наук РФ. 2002. Т. 382. № 1. С. 62 – 65.
- 29 О некоторых перспективных направлениях современной науки о полимерах // Высокомолекулярные соединения. 1990. Т. (А) XXXII, № 9. С. 1795 – 1810.