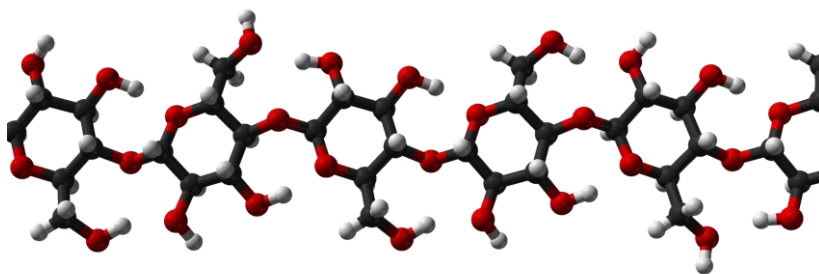


Д. О. ЗАВРАЖИН, О. Г. МАЛИКОВ,
П. С. БЕЛЯЕВ, А. А. ЧУПРИКОВА

ОСНОВЫ РЕОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ



Тамбов

• Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ» •
2025

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тамбовский государственный технический университет»**

**Д. О. ЗАВРАЖИН, О. Г. МАЛИКОВ,
П. С. БЕЛЯЕВ, А. А. ЧУПРИКОВА**

ОСНОВЫ РЕОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Утверждено Ученым советом университета
в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся
по направлениям подготовки в области материаловедения и
технологии получения переработки полимерных и
композиционных материалов

Учебное электронное издание



Тамбов

• Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ» •
2025

УДК 678(075)
ББК Л710.5я73
О-75

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры «Компьютерно-интегрированные системы
в машиностроении» ФГБОУ ВО «ТГТУ»
М. В. Соколов

Кандидат технических наук,
научный сотрудник Лаборатории пластического
деформирования материалов ФГБУН ИСМАН РАН
О. А. Аверичев

О-75 **Основы** реологии полимеров и технологические методы переработки полимерных материалов [Электронный ресурс] : учебное пособие / Д. О. Завражин, О. Г. Маликов, П. С. Беляев, А. А. Чуприкова. – 2-е изд., перераб. – Тамбов : Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2025. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Системные требования : ПК не ниже класса Pentium II ; CD-ROM-дисковод ; 1,7 Mb ; RAM ; Windows 95/98/XP ; мышь. – Загл. с экрана.
ISBN 978-5-8265-2878-5

Рассмотрены основные технологические методы переработки полимерных материалов, описано влияние реологии полимерных материалов и технологических параметров производства на свойства и качество получаемых изделий, а также на производительность оборудования.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки в области материаловедения и технологии получения переработки полимерных и композиционных материалов. Может быть полезно аспирантам и научным сотрудникам, выполняющим исследования и разработки в указанной области.

УДК 678(075)
ББК Л710.5я73

*Все права на размножение и распространение в любой форме остаются за разработчиком.
Нелегальное копирование и использование данного продукта запрещено.*

ISBN 978-5-8265-2878-5 © Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»), 2025

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы прочно закрепились в окружающем мире. Их преимущество – невысокая стоимость и высокие эксплуатационные свойства.

Большинство методов, применяемых в настоящее время в технологии переработки полимеров и композиционных материалов, являются модифицированными аналогами методов, используемых в керамической и металлообрабатывающей промышленности.

В настоящее время разработано множество технологических процессов и методов получения и переработки полимерных материалов, основными из которых являются каландрование, отливка, прямое прессование, литье под давлением, экструзия, пневмоформование, термоформование, вспенивание, формование из расплава. Наиболее технологичным методом в настоящее время является формование изделий в термопластавтоматах. Данная технология позволяет обеспечить высокую производительность при изготовлении изделий из пластмасс.

Знания в области реологии полимеров необходимы при решении практических задач, связанных с созданием новых технологических процессов переработки полимерных материалов; для проектирования, расчетов и оптимизации оборудования и технологической оснастки, а также прогнозирования и оценки эксплуатационных характеристик полимерных материалов.

Реология относится к одному из разделов механики, где изучаются закономерности течения, но постепенно это понятие приобрело более широкий смысл.

В современном представлении *реология* – это наука о законах деформации различных реальных материалов и, в частности, таких, для которых процесс течения не является определяющим.

Настоящее пособие предназначено для студентов, аспирантов, научных сотрудников и специалистов в области технологии производства и переработки полимерных материалов и эксплуатации полимер-перерабатывающего оборудования.

1. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИМЕРАХ

Полимеры (высокомолекулярные соединения) – сложные вещества с молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов, макромолекулы которых состоят из многочисленных одинаковых или различных звеньев, соединенных между собой химическими связями.

При таких больших размерах макромолекул свойства полимера определяются не только химическим составом этих молекул, но и их взаимным расположением и строением.

К полимерам относятся многочисленные природные соединения: белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, крахмал, каучук и другие органические вещества, а также соединения, синтезированные человеком, – полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, капрон, лавсан и др.

Термин «полимерия» был введен в науку И. Берцелиусом в 1833 г. для обозначения особого вида изомерии, при котором вещества (полимеры), имеющие одинаковый состав, обладают различной молекулярной массой, например этилен и бутилен, кислород и озон. Такое содержание термина не соответствует современным представлениям о полимерах. «Истинные» полимеры к тому времени еще не были известны.

Химия полимеров как наука возникла в результате создания теории химического строения А. М. Бутлеровым при изучении связи между строением и относительной устойчивостью молекул, проявляющейся в реакциях полимеризации. Дальнейшее свое развитие теория получила в связи с необходимостью синтеза искусственного каучука.

С начала 20-х годов XX века развиваются и теоретические представления о строении полимеров. Вначале предполагалось, что такие биополимеры, как целлюлоза, крахмал, каучук, белки, а также некоторые синтетические полимеры, сходные с ними по свойствам (например, полиизопрен), состоят из малых молекул, обладающих необычной способностью ассоциировать в растворе в комплексы коллоидной природы благодаря нековалентным связям (теория «малых блоков»).

Автором принципиально нового представления о полимерах был немецкий химик Г. Штаудингер. Он показал, что полимеры представляют собой соединения, состоящие из больших молекул, атомы которых связаны между собой ковалентными связями, и для описания

таких молекул ввел в науку понятие «макромолекула». Выдвинул теорию цепного строения макромолекул, которую в дальнейшем дополнил понятиями разветвленной макромолекулы и трехмерной полимерной сетки.

1.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Мономер – низкомолекулярное соединение (вещество), из которого в результате химической реакции полимеризации или поликонденсации образуется полимер. Подавляющее большинство мономеров, участвующих в полимеризации, принадлежит к одному из следующих двух классов:

1) соединения, полимеризующиеся вследствие раскрытия кратных связей $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$ и др. (олефины, диеновые и ацетиленовые углеводороды, альдегиды, нитрилы и др.);

2) соединения, полимеризующиеся вследствие раскрытия циклических группировок, например, оксиды олефинов, лактамы, лактоны.

Мономерами для поликонденсации могут быть любые соединения, содержащие в молекулах не менее двух реагирующих (функциональных) групп, например диамины, дикарбоновые кислоты, аминокислоты, гликоли. При этом из бифункциональных соединений образуются линейные полимеры, из соединений с функциональностью больше двух – разветвленные и пространственные (сетчатые) полимеры.

Примеры мономеров: этилен, пропилен, стирол, бутadiен, капролактамы.

Степень (коэффициент) полимеризации (поликонденсации) – число повторяющихся звеньев в макромолекуле.

Степень полимеризации в полимерах может быть от нескольких единиц до сотен тысяч и даже миллионов.

Зная степень полимеризации, можно определить молекулярную массу макромолекулы полимера:

$$M_{\text{м}} = nM_3, \quad (1.1)$$

где $M_{\text{м}}$ – молекулярная масса макромолекулы; M_3 – молекулярная масса структурного (мономерного) звена; n – степень полимеризации.

Структурное звено – группа атомов, многократно повторяющаяся в макромолекуле полимера.

Примеры структурных звеньев: полиэтилен CH_2 ; полистирол $\text{CH}_2\text{--CH--C}_6\text{H}_5$.

Мономерное звено – структурное звено, соответствующее строению молекулы мономера.

Примеры мономерных звеньев: полиэтилен $\text{CH}_2\text{--CH}_2$; полистирол $\text{CH}_2\text{--CH--C}_6\text{H}_5$.

Конфигурация и конформация макромолекул. Конфигурация – пространственное распределение атомов в макромолекуле, определяемое длинами соответствующих связей и значениями валентных углов. Конфигурация характеризует «химическую структуру» макромолекулы. Она не может быть изменена без хотя бы одной перестановки связей или углов, т.е. химической реакции.

Конформация представляет собой физическую характеристику макромолекулы, производную от конфигурации. Конформация – переменное расположение в пространстве атомов и атомных групп, образующих макромолекулу. Определенной конфигурации соответствует набор конформаций макромолекулы, изменяющихся непрерывным или прерывным образом только за счет внутреннего теплового движения.

Гибкость макромолекулы – способность обратимо (без разрыва химических связей) изменять свою форму. Причина гибкости – внутримолекулярное вращение по множеству σ -связей в цепной макромолекуле. В зависимости от условий и своего строения цепная макромолекула может принимать форму клубка, вытянутой цепи, спирали, складчатой ленты и т.п. Геометрическая форма макромолекул (линейная, разветвленная или пространственная (сетчатая)) при этом не изменяется.

Особое свойство полимеров, обусловленное гибкостью макромолекулы, проявляется при его деформировании. В отсутствие внешних воздействий равновесным состоянием гибкой макромолекулы является форма рыхлого клубка (максимум энтропии). При деформации полимера макромолекулы распрямляются, а после снятия деформирующей нагрузки, стремясь к равновесному состоянию, они снова сворачиваются в клубок за счет поворотов вокруг σ -связей в результате теплового движения. Таким образом, гибкость макромолекулы является причиной возникновения особого свойства полимеров – их *эластичности*, т.е. способности полимеров проявлять высокие обратимые деформации.

Различают термодинамическую и кинетическую гибкость.

Термодинамическая гибкость. Вращение звена вокруг ковалентной связи может быть представлено как его переход из одной потенциальной «ямы» в другую с преодолением энергетического барьера. Разница энергий между потенциальными «ямами» определяет термодинамическую гибкость макромолекулы, т.е. вероятность реализации той или иной конформации. Величина энергетического барьера характеризует кинетическую гибкость макромолекулы, т.е. скорость перехода из одной конформации в другую.

Если разность между минимумами потенциальной энергии $\Delta E < kT$ (kT – тепловая энергия), цепь статистически гибкая. Так как соотношения *транс*- и *гаус*-конформаций примерно одинаковы, то цепь выглядит как статистический клубок. Когда ΔE уменьшается по сравнению с kT , гибкость растет. Когда ΔE приближается по значению к kT , цепь локально становится жесткой, но на больших масштабах все равно будет выглядеть как клубок.

Если игнорировать детали размером меньше некоторой характерной длины l_p , то макромолекула будет выглядеть как непрерывная гибкая цепь (рис. 1.1). Параметр l_p – персистентная длина цепи. Для полиэтилена

$$l_p = l_0 \exp(\Delta E / kT), \quad (1.2)$$

где l_0 – величина в несколько ангстрем.

В персистентном механизме гибкости полимерной цепи поворотная изомеризация не существенна, и изменение конформации осуществляется за счет деформации валентных углов.

Кинетическая гибкость. Как было сказано выше, соседние углеродные связи одна относительно другой могут занимать *транс*- или *гаус*-положение. Время τ_p , которое требуется для перехода из одного энергетического состояния в другое, зависит от высоты энергетического барьера U , разделяющего эти состояния. Если U чуть больше kT – барьер не играет существенной роли, и изомеризация (переход из *транс*-конформера в *гаус*-конформер и обратно) происходит за время $\tau_0 \sim 10^{-11}$ с. В этом случае цепь динамически гибкая. Если $U \gg kT$, τ_p (время перехода) становится экспоненциально большим:

$$\tau_p = \tau_0 \exp(U / kT), \quad (1.3)$$

где τ_p – персистентное время; τ_0 – период колебания атомов в молекуле ($\sim 10^{-13}$ с).

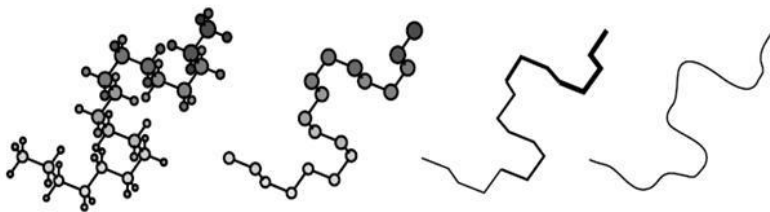


Рис. 1.1. Макромолекула

Можно найти молекулы очень гибкие со статистической точки зрения (т.е. разность между *транс*-, *гаус*-переходами $\ll kT$), имеющие высокий барьер вращения (например, макромолекулы с гибким остовом и громоздкими боковыми группами). Такие молекулы имеют вид клубка, «замороженного» в одном конформационном состоянии.

Гибкость макромолекулы зависит от химической природы ковалентных связей основной цепи и характеристик боковых групп (размера, полярности и т.п.). На основании этих факторов полимеры делят на гибко- и жесткоцепные.

Свободу внутримолекулярного вращения по σ -связям в цепных макромолекулах и, следовательно, степень их гибкости ограничивают внутри- и межмолекулярные взаимодействия (водородные связи, диполь-дипольные взаимодействия и т.п.), а также объемные заместители (R).

Для полимера данной химической структуры гибкость определяется молекулярной массой и длиной макромолекул, возрастая по мере увеличения этих параметров.

Гибкоцепные полимеры (например, полиэтилен, полибутадиен, полиизопрен, поливинилхлорид) характеризуются широким набором возможных конформаций от свернутых до выпрямленных. Возможность перехода из одной конформации в другую определяет специфические свойства таких полимеров, в первую очередь, *высокоэластичность*, способность к ориентации и образованию надмолекулярных кристаллических структур.

Конформационный набор жесткоцепных полимеров, к которым относятся, например, полиимиды и ароматические полиамиды, ограничен стержнеобразными конформациями, в результате чего эти полимеры легко формируют анизотропные как твердые, так и жидкие системы, а также жидкокристаллическое состояние.

Количественными характеристиками гибкости служат статистический сегмент и персистентная длина.

Статистический сегмент — это минимальный отрезок цепи, на протяжении которого положение в пространстве конечного звена перестает зависеть от положения начального. Персистентная длина — это минимальный отрезок цепи с постоянной кривизной, на протяжении которого угол между *касательными* к начальной и конечной точкам становится равным 67° . Очевидно, что чем больше эти параметры, тем меньше гибкость макромолекулы. Как правило, статистический сегмент в два раза превышает персистентную длину.

Экспериментально величины статистического сегмента и персистентной длины макромолекулы определяют методами светорассеяния и вискозиметрии.

В живой природе именно за счет гибкости биополимеров возникают такие структурные образования, как α -спирали в полипептидах, двойные спирали в *нуклеиновых кислотах* и т.д., которые лежат в основе жизнедеятельности растительных и животных организмов.

1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Существует несколько видов классификации полимерных материалов:

- по происхождению;
- по химическому составу;
- по числу мономерных звеньев;
- по составу главной цепи макромолекулы;
- по структуре макромолекулы;
- регулярного и нерегулярного строения.

По происхождению полимеры делятся на:

- природные;
- искусственные;
- синтетические.

Природные образуются в результате жизнедеятельности растений и животных и содержатся в древесине, шерсти, коже (например, протеин, целлюлоза, крахмал).

Искусственные полимеры получают путем обработки природных полимеров при их выделении, очистке, модификации, при этом структура основных цепей остается неизменной (например, целлулоид, представляющий собой нитроцеллюлозу, пластифицированную камфорой для повышения эластичности).

Природные и искусственные полимеры сыграли большую роль в современной технике, а в некоторых областях остаются незаменимыми и до сих пор, например в целлюлозно-бумажной промышленности.

Синтетические полимеры получают в результате синтеза из низкомолекулярных веществ. Они не имеют аналогов в природе (например, полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, фторопласт и др.).

По химическому составу все полимеры подразделяются на органические, элементоорганические, неорганические.

Органические полимеры образованы с участием органических радикалов (CH_3 , C_6H_5 , CH_2). Это смолы и каучуки.

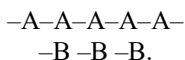
Элементоорганические полимеры содержат в основной цепи органических радикалов неорганические атомы (Si, Ti, Al), сочетающиеся с органическими радикалами. В природе их нет. Искусственно полученный представитель – кремнийорганические соединения.

Неорганические полимеры состоят из оксидов Si, Al, Mg, Ca и др. Углеродородный скелет отсутствует. К неорганическим полимерам относятся керамика, слюда, асбест.

По числу мономерных звеньев в цепи полимеры классифицируют на гомополимеры и сополимеры. Гомополимеры состоят из одинаковых звеньев (например, $-A-A-A-$), а сополимеры – из двух или более звеньев (например, $-A-B-C-$).

Сополимеры подразделяют на статистические $-A-B-B-A-B-A-A-A-B-B-$ (имеют нерегулярное расположение звеньев) и чередующиеся $A-B-A-B-$ (имеют регулярное расположение звеньев).

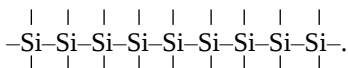
Различают блок-сополимеры и привитые сополимеры. Блок-сополимеры имеют длинные последовательности звеньев каждого типа $\sim AAAAAVBVVVAAAAA \sim$ и в названии указываются составляющие звенья [например, поли (стирол–блок–метилакрилат)]. Привитые сополимеры основную цепь имеют из звеньев одного мономера, а боковую – из звеньев другого мономера



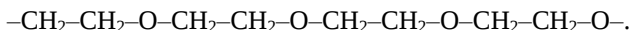
По составу главной цепи макромолекулы полимеры делятся на гомоцепные и гетероцепные. Гомоцепные полимеры имеют главную цепь, состоящую из одинаковых атомов. Если она состоит из атомов углерода, то такие полимеры называют карбоцепными (полиэтилен, полистирол и др.):



Если главная цепь состоит из атомов кремния, то полимеры называют кремнийцепными:



Гетероцепными называют полимеры, главная цепь которых состоит из разных атомов. К гетероцепным полимерам относятся простые эфиры, например полиэтиленгликоль



По структуре макромолекулы полимеры делятся на линейные, разветвленные, сетчатые или пространственные. Макромолекулы линейной структуры представляют собой совокупность мономеров, соединенных ковалентными связями в длинные цепи. Молекулы таких полимеров химически инертны по отношению друг к другу и связаны между собой лишь силами Ван-дер-Ваальса. При нагревании вязкость

таких полимеров уменьшается, и они способны обратимо переходить сначала в высокоэластическое, а затем и в вязкотекучее состояния. Поскольку единственным следствием нагрева является изменение пластичности, линейные полимеры называют термопластичными. Не следует думать, что термин «линейные» обозначает прямолинейные, наоборот, для них более характерна зубчатая или спиральная конфигурация, что придает таким полимерам механическую прочность. Термопласты можно как расплавить, так и растворить, это связано с разрывом связей Ван-дер-Ваальса под действием реагентов.

Если в основной цепи макромолекулы возникают боковые ответвления более короткие, чем основная цепь, но состоящие из повторяющихся мономерных звеньев, то такие структуры называют разветвленными (полимеры акриловой и метакриловой кислот, поливинилхлорида и др.). Возникновение боковых ответвлений цепи объясняется появлением свободных валентностей. Как правило, с повышением температуры полимеризации разветвленность макромолекулярных цепей увеличивается.

Иногда боковые ответвления в макромолекулах расположены редко, имеют большую длину и состоят из звеньев, одинаковых со звеньями основной цепи. Такие полимеры называют привитыми полимерами. Прививка осуществляется к макромолекуле готового полимера. Однако прививка часто существенно отличается по характеру звеньев от структуры исходного полимера. В этом случае полимеры называют привитыми сополимерами.

Разветвленные (привитые) полимеры более прочны, чем линейные. Контролируемое разветвление цепей служит одним из основных промышленных методов модификации свойств термопластичных полимеров.

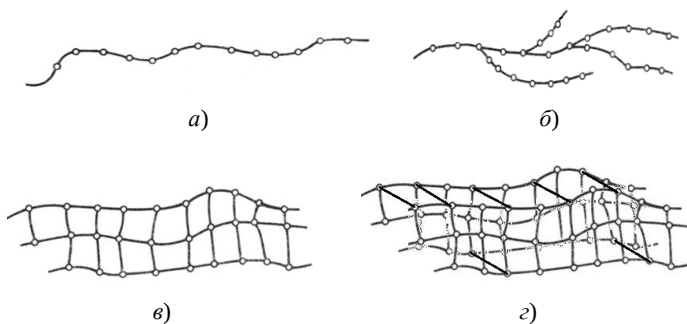


Рис. 1.2. Химические структуры полимеров:

а – линейная; *б* – разветвленная; *в* – сетчатая; *г* – пространственная

Цепи макромолекул в пространственных полимерах связаны между собой силами основных валентностей с помощью поперечных мостиков, образованных атомами или группами атомов. Даже при редком расположении полимерных связей эти полимеры не способны растворяться в органических растворителях, но набухают в них. Значительно меньше и пластичность таких полимеров при повышенной температуре по сравнению с пластичностью линейных полимеров. Эти полимеры носят название сетчатых полимеров, в отличие от трехмерных полимеров с частым расположением большого количества поперечных мостиков. Различие между сетчатыми и трехмерными полимерами в основном сводится к плотности сшивок.

Сетчатая структура характерна тем, что цепи связаны друг с другом, а это сильно ограничивает движение и приводит к изменению как механических, так и химических свойств. Обычная резина мягка, но при вулканизации серой образуются ковалентные связи типа S–O, и прочность растет. Полимер может приобрести сетчатую структуру и спонтанно, например, под действием света и кислорода произойдет старение с потерей эластичности и работоспособности. Наконец, если молекулы полимера содержат реакционноспособные группы, то при нагревании они соединяются множеством поперечных прочных связей, полимер оказывается сшитым, т.е. приобретает пространственную структуру. Таким образом, нагрев вызывает реакции, резко и необратимо изменяющие свойства материала, который приобретает прочность и высокую вязкость, становится нерастворимым и неплавким. Вследствие большой реакционной способности молекул, проявляющейся при повышении температуры, такие полимеры называют *термореактивными*. Нетрудно представить, что их молекулы активны не только по отношению друг к другу, но и к поверхностям инородных тел. Поэтому термореактивные полимеры, в отличие от термопластичных, обладают высокой адгезионной способностью даже при низких температурах, что позволяет использовать их в качестве защитных покрытий, клеев и связующего компонента в композиционных материалах.

Полимеры бывают *регулярного* и *нерегулярного* строения. Если в цепи полимера наблюдается монотонное чередование звеньев, т.е. соблюдается дальний порядок звеньев по цепи, то полимер построен регулярно. Нарушение этого порядка ведет к нерегулярности строения цепи полимера. Различают *структурную регулярность* и *стереорегулярность*. Структурная регулярность имеет место у полимеров, все звенья и все заместители которых расположены в пространстве в определенном порядке. Например, если звено полимера содержит

заместитель (X), то возможны следующие варианты присоединения звеньев друг к другу, обеспечивающие структурную регулярность или нерегулярность цепи (рис. 1.3):

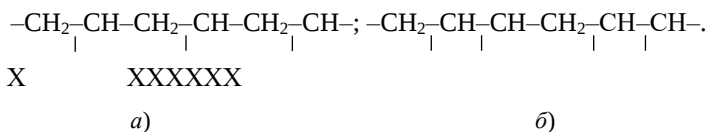


Рис. 1.3. Структурная регулярность цепи

Вариант (а) называют «голова к хвосту», а вариант (б) – «голова к голове». Если звенья вдоль цепи соединены друг с другом только определенным образом (или а, или б), то полимер является структурно-регулярным, если же соединение звеньев произвольное, то полимер – нерегулярный.

Стереорегулярными называют полимеры, у которых все заместители расположены в пространстве определенным образом. Например, в полимерной цепи возможна *ld*-оптическая изомерия, обусловленная наличием асимметрических (хиральных) атомов углерода. Возможно существование регулярных изотактических (а) и синдиотактических (б) полимеров (рис. 1.4).

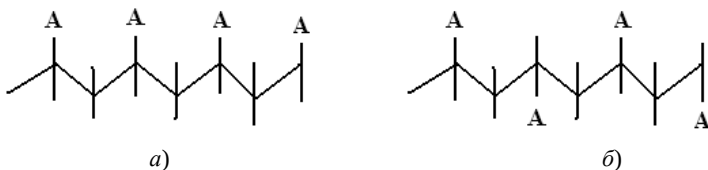


Рис. 1.4. Структура стереорегулярных полимеров

Если же расположение заместителей произвольное, то полимер является нерегулярным, такие полимеры называют атактическими.

Другой случай стереорегулярности – существование *цис*- (а) и *транс*-полимеров (б) (заместитель – группа CH₃) (рис. 1.5).

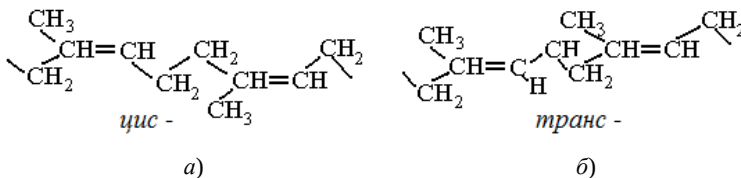


Рис. 1.5. Структура *цис*- и *транс*-полимеров

Если все заместители вдоль цепи расположены в *цис*-положении или в *транс*-положении, то полимер имеет стереорегулярное строение, если же положение заместителей произвольное, то полимер – нерегулярный.

Структура макромолекул определяется способом производства полимера. При обработке полимеров (нагрев, растворение и т.д.) структура макромолекул почти не изменяется, и нельзя, например, нерегулярный полимер сделать регулярным.

В зависимости от способов получения все высокомолекулярные вещества (полимеры) подразделены на 4 класса: А, Б, В и Г. Полимеры класса А получают полимеризацией, класса Б – поликонденсацией, класса В – модификацией природных полимеров, класса Г – деструктивной и простой перегонкой находящихся в природных условиях органических веществ.

Высокомолекулярные вещества класса Г – это природные и нефтяные битумы, каменноугольные или торфяные дегти, пеки и масла. Они являются сложной смесью высокомолекулярных соединений. Поэтому в настоящем пособии вещества класса Г не рассматриваются.

Полимеры класса В имеют сравнительно ограниченное применение для изготовления строительных пластмасс в силу ряда отрицательных свойств. Особую группу составляют полимеры, получаемые методом химической модификации природных полимеров (целлюлоза, казеин, каучуки, растительные масла) для улучшения их свойств. Под модификацией в данном случае понимают целенаправленное изменение структуры полимера путем изменения состава его функциональных групп, образования дополнительных боковых цепей и сшивок, изменения полярности и фазового состава. Практически этот метод получения полимеров используется при переработке целлюлозы (получение нитроцеллюлозы и карбоксиметилцеллюлозы) и растительных масел (олифы).

Большой интерес представляют два основных класса синтетических полимерных веществ – А и Б, на использовании которых базируется современное производство пластических масс. Эти два ведущих класса синтетических полимеров обладают большим разнообразием технических свойств, чрезвычайно ценных для их строительного применения, и имеют практически не ограниченную сырьевую базу для их производства.

В зависимости от своей конечной формы и назначения полимеры делятся на пластмассы, эластомеры, волокна и жидкие смолы. Пластмассы формируют жесткую и прочную форму изделия под действием температуры и давления, например полиэтилен, полистирол, полипропилен.

Для получения эластомеров необходимо провести вулканизацию каучуковых продуктов. Такие материалы (например, каучуки) обладают хорошей деформируемостью и высокой прочностью.

Вытяжкой получают волокнистые материалы, при этом длина волокон в 1000 раз превышает их диаметр (например, лавсан).

Жидкие смолы представляют собой растворы полимера и используются в качестве адгезивов, герметиков, уплотнителей и т.д. (например, промышленные эпоксидные адгезивы и полисульфидные уплотнители).

1.4. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ

Различают кристаллические и аморфные структуры полимеров. Кристаллические полимеры обладают дальним порядком расположения молекул, а аморфные имеют только ближний порядок расположения атомов и молекул.

Свойства полимеров зависят в том числе от его надмолекулярной структуры, которая формируется различными способами упаковки макромолекул в пространственно-выделенных элементах.

Структура аморфных полимеров. Структура аморфных полимеров первоначально описывалась моделью Вайнштейна, схематически представленной на рис. 1.6.

Согласно этой модели, аморфный полимер состоит из участков размером 20...40 Å с почти правильной (параллельной) укладкой макромолекул.

Позднее на основании электронно-микроскопических исследований была создана модель аморфных полимеров Иеха. Согласно этой модели, аморфный полимер – это совокупность доменов (кластеров) диаметром 40...100 Å, в центре которых находятся наиболее упорядоченные области 20...40 Å; пограничные области протяженностью 10...20 Å содержат концы полимерных цепей, складки и петли.



Рис. 1.6. Модель Вайнштейна структуры аморфного полимера

Пространство между доменами ($10...50 \text{ \AA}$) заполнено проходными цепями (т.е. участками макромолекул, принадлежащих одновременно двум или более доменам) и клубками макромолекул.

Между описанными моделями имеется определенное сходство. И в первой, и во второй моделях структурная организация аморфных полимеров имеет два основных признака: *1 – наличие упорядоченных областей, чередующихся с областями беспорядка, и 2 – малые размеры упорядоченных участков.*

Структура кристаллических полимеров. Кристаллическое состояние получается в процессе кристаллизации жидкого полимера (раствора или расплава), макромолекулы которого имеют *регулярное строение*. Такие полимеры называют *кристаллизующимися* (т.е. они могут легко кристаллизоваться). Все звенья и все заместители в таком полимере расположены в пространстве в определенном порядке. Кристаллические полимеры обычно содержат как кристаллическую, так и аморфную фазы. Многие свойства полимеров зависят от соотношения аморфной и кристаллической фаз – *степени кристалличности*.

Согласно проведенным исследованиям, основным признаком структурной организации кристаллических полимеров являются *пластинчатые монокристаллы – ламели*, в которых макромолекулы укладываются перпендикулярно широкой плоскости кристаллов. Толщина ламели обычно составляет $100...150 \text{ \AA}$, а ширина и длина могут достигать нескольких микрометров.

Длина кристаллизующейся макромолекулы намного превышает толщину ламели и, чтобы уложиться в кристалл, макромолекула должна многократно сложиться. В зависимости от температуры, концентрации полимера и природы растворителя (при кристаллизации из раствора), молекулярной массы полимера складывание макромолекул происходит по-разному (рис. 1.7).

При регулярном складывании (рис. 1.7, *а*) цепь макромолекулы после выхода из ламели сразу же возвращается обратно в соседнее положение, образуя на поверхности правильную петлю, содержащую 5–6 атомов цепи. В этом случае растут идеальные (совершенные) монокристаллы (рис. 1.7, *в*).

Однако в реальных кристаллах складывание макромолекулы в ламелях происходит нерегулярно (рис. 1.7, *б, г*): на поверхности ламели образуются петли различной длины, возвращение молекулы в ламель происходит в любой ее точке (даже на других гранях). Часть макромолекул вообще не возвращается в ламель, а составляет аморфную фазу на ее поверхности или переходит в соседние ламели, соединяя их между собой связками – *проходными цепями*.

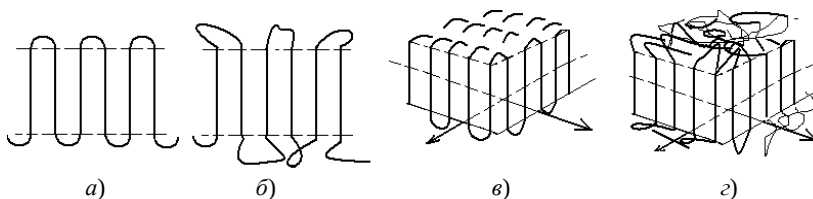


Рис. 1.7. Складывание макромолекул в ламелях:

а, в – регулярное; б, г – нерегулярное

Связь между ламелями может осуществляться и за счет зацепления двух петель от разных ламелей.

Кристаллизация полимеров в условиях, близких к равновесным, или в условиях, когда складывание цепей подавляется, приводит к формированию монокристаллов, построенных из выпрямленных цепей – *пакетных кристаллов*. В них макромолекулы уложены «как карандаши в коробке».

В *глобулярных монокристаллах* узлы решетки образуются отдельными макромолекулами в свернутых конформациях – *глобулами*. Обязательным условием кристаллизации таких структур является одинаковый размер свернутых молекул. По этой причине формирование глобулярных кристаллов характерно только для биополимеров, которые как раз и отличаются монодисперсностью. Примером глобулярных монокристаллов может служить вирус табачной мозаики.

1.5. ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ АМОРФНОГО ПОЛИМЕРА

Твердому агрегатному состоянию полимера могут соответствовать два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное. Кристаллическое состояние получается в процессе кристаллизации *регулярного* полимера. При охлаждении же расплавленных полимеров, макромолекулы которых имеют нерегулярное строение (некристаллизующиеся полимеры), образуется твердое аморфное состояние, которое называют *стеклообразным состоянием полимера*. Находясь в нем, полимер напоминает по виду и свойствам обычное силикатное (оконное) стекло: отсюда и название – *органическое стекло*.

Стеклообразное состояние является единственным возможным твердым состоянием для некристаллизующихся полимеров. Процесс стеклования происходит не при строго определенной температуре (как кристаллизация), а в некоторой температурной области, охватывающей диапазон в 5...10 °С. В ней у полимера постепенно теряются свойства, характерные для жидкого состояния, и приобретаются свой-

ства твердого тела. Среднюю температуру этой области называют *температурой стеклования* $T_{ст}$.

Процесс кристаллизации полимеров должен происходить очень медленно, так как требуется определенное время для укладки макромолекул в ту или иную кристаллическую решетку. Если *кристаллизующийся полимер* охлаждать быстро, то он не успевает закристаллизоваться и переохлаждается. При дальнейшем охлаждении такой полимер также переходит в стеклообразное состояние, при этом $T_{ст} < T_{кр}$, где $T_{кр}$ – температура кристаллизации.

У полимера в стеклообразном состоянии возможны лишь колебательные движения атомов, входящих в состав цепи (валентные и деформационные). Вращение звеньев и перемещение цепей как единого целого отсутствуют.

При нагревании полимера выше $T_{ст}$ начинает проявляться внутреннее вращение звеньев вокруг С–С-связей, цепи макромолекул приобретают способность под действием теплового движения или внешней нагрузки скручиваться и раскручиваться (менять свои конформации). Такое состояние аморфного полимера называют *высокоэластическим*. Полимеры в высокоэластическом состоянии (каучуки, эластомеры) способны к очень большим (до 700%) обратимым деформациям под действием относительно небольших нагрузок – *высокоэластическим деформациям*.

При дальнейшем нагревании линейного полимера (цепи такого полимера не «сшиты» поперечными связями – сеткой) реализуется подвижность цепей как единого целого. Макромолекулы приобретают способность при действии самой малой нагрузки перемещаться друг относительно друга, т.е. течь. Полимер переходит в *вязкотекучее состояние*. Такой переход осуществляется в некоторой области температур, среднюю температуру которой называют *температурой текучести* T_t .

Указанные три состояния аморфных полимеров называют физическими состояниями. Они отличаются друг от друга не характером взаимного расположения макромолекул (структурой), как отличаются друг от друга фазовые состояния, а лишь характером теплового движения частиц, составляющих полимер: атомов, звеньев, макромолекул. В стеклообразном состоянии возможны лишь колебательные движения атомов. В высокоэластическом состоянии, наряду с колебаниями, становится возможным и вращение звеньев вокруг σ -связей. И, наконец, в вязкотекучем состоянии реализуется возможность перемещения макромолекул относительно друг друга.

1.6. РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Одним из основных параметров при выборе технологического процесса переработки полимеров являются его реологические свойства, которые характеризуются вязкоупругими и высокоэластическими свойствами расплавов и растворов полимеров.

Реология изучает текучесть и деформацию материалов под воздействием приложенных сил. Реологические свойства полимерных материалов (вязкость и вязкоупругость) исследуют с помощью ротационных или капиллярных вискозиметров, определяя скорость деформации или течения образца.

Реологические свойства материалов можно измерить следующими методами:

- определение профиля вязкости неньютоновских жидкостей с зависимостью от сдвига для моделирования условий технологических процессов или использования;
- определение вязкоупругости для классификации материала по степени твердо- или жидкоподобного поведения;
- оптимизация стабильности дисперсных систем;
- влияние молекулярной структуры полимеров на вязкоупругость в приложениях переработки и конечного использования;
- полная характеристика отверждаемости связующих и гелеобразующих систем.

Реологические свойства материалов зависят от его состояния и условий нагружения, поэтому целесообразно определить основные свойства для каждого конкретного случая.

Основными реологическими свойствами материалов являются: *упругость, вязкость, пластичность, прочность и твердость.*

Различают также *сдвиг, мягкость, хрупкость, адгезию и липкость.*

Особое место среди структурно-механических свойств занимают *поверхностные свойства* (адгезия, когезия, коэффициент трения). Они характеризуют усилие взаимодействия между рабочими поверхностями оборудования и перерабатываемого продукта при отрыве или сдвиге.

Течение и вязкость эмульсий (смесей полимеров) имеют свои особенности. Разбавленные эмульсии демонстрируют ньютоновское течение с постоянной вязкостью. При увеличении объемной концентрации течение становится неньютоновским.

Вязкость эмульсий зависит от размера частиц: чем меньше размер частиц, тем больше вязкость и стабильность эмульсии. Концентрированные эмульсии обычно очень вязкие.

С точки зрения гидродинамики вязкость объясняется так: длинноцепочечные молекулы растворённого полимера оказывают сопротивление течению жидкости. Если под влиянием давления скорость течения раствора увеличивается, то длинные молекулы ориентируются по направлению потока и оказывают меньшее сопротивление течению жидкости, следовательно, и вязкость раствора становится меньше.

Также вязкость эмульсий может быть анизотропной, т.е. неодинаковой в различных направлениях. Вязкость раствора с вытянутыми и ориентированными хаотично макромолекулами выше вязкости раствора с макромолекулами в форме клубков и глобул.

Вязкость смесей по всем данным зависит от среднего диаметра молекул. Поэтому вязкость жидкости сильно изменяется в присутствии небольших количеств коллоидов, частицы которых значительно больше молекул самого растворителя. В разбавленных суспензиях, эмульсиях и коллоидных растворах вязкость линейно возрастает с увеличением объемного заполнения $V_2/V_1 = \omega$ среды и не зависит от размеров частиц (V_1 – объем дисперсионной среды, V_2 – объем дисперсной фазы).

Вязкость однофазных смесей полимеров зависит от их соотношения. Как правило, вязкость расплава смеси полимеров определяется в стационарном режиме течения, когда капли дисперсной фазы заметно деформированы. На вязкость влияют следующие факторы:

- 1) вязкость матрицы и фазы (капли). Чем ближе друг к другу эти значения, тем больше вытягивается последняя в направлении потока;
- 2) форма частиц. Чем больше она отклоняется от сферической, тем больше протяжённость межфазного слоя;
- 3) плотность упаковки и межмолекулярное взаимодействие. Меньшая плотность упаковки и меньшее межмолекулярное взаимодействие приводят к понижению вязкости расплавов смеси полимеров.

1.7. НЕНЬЮТОНОВСКИЕ ЖИДКОСТИ

В промышленности по переработке полимерных материалов большое внимание уделяется гидромеханическим, тепловым и диффузионным процессам, которые протекают в растворах и расплавах полимеров и других дисперсных системах (наполненные твердые полимеры, эмульсии, пены, и др.).

Характерной особенностью течения большого числа жидкотекущих дисперсных систем (при постоянных температуре и гидростатическом давлении) является неподчинение их уравнению Ньютона, когда принимается, что вязкость $\eta = \text{const}$. В таких случаях принято говорить об аномалии вязкости и, соответственно, об аномально-вязких средах или *неньютоновских жидкостях*.

Разделение жидкотекучих сред на аномально-вязкие и упруго-вязкие жидкости является весьма условным, так как реальные аномально-вязкие среды, помимо аномалии вязкости, обладают еще и упругостью.

Для математического описания процессов переработки полимерных материалов обычно приходится упрощать и схематизировать их поведение, используя реологические модели, обладающие в каждом конкретном случае максимальным соответствием свойств перерабатываемому материалу. В качестве таких моделей для описания течения расплавов полимеров и других дисперсных систем большей частью используется ньютоновские, аномально-вязкие и упруговязкие жидкости.

Влияние температуры на реологические свойства расплавов. Вязкость полимеров сильно зависит от температуры. Нахождение температурной зависимости вязкости в сколько-нибудь широком интервале температур является трудной задачей, но чрезвычайно важной с практической точки зрения.

Из релаксационной теории вязкости следует, что повышение температуры пропорционально уменьшает все времена релаксации релаксационного спектра. Воспользуемся уравнением (1.4) в форме

$$a_T = \frac{\tau}{\tau_s} = \frac{\eta_0}{\eta_{0s}}, \quad (1.4)$$

где τ , τ_s – время релаксации; η_0 и η_{0s} – ньютоновские вязкости расплава соответственно при температурах приведения T и T_s .

Зная коэффициент a_T , который зависит от T и имеет одинаковое математическое выражение для всех полимеров, можно рассчитать вязкость η_0 при любом значении T :

$$\eta_0 = a_T \eta_{0s}. \quad (1.5)$$

Для нахождения a_T предложены различные аналитические приемы.

Рассмотрим простейший из них, когда η_0 выражается широко-известным уравнением для низкомолекулярных соединений

$$\eta_0 = A e^{\frac{U}{RT}}, \quad (1.6)$$

где A и U – постоянные величины в узком интервале температур; U – есть энергия активации, необходимая для перескока кинетиче-

ской единицы (сегмента, молекулы) из одного равновесного положения в другое.

В широком интервале температур зависимость $\ln \eta_0 - \frac{1}{T}$ имеет вид кривой линии (рис. 1.8), т.е. $U = U(T)$ и $A = A(T)$.

После логарифмирования уравнения (1.6) получим

$$\ln \eta_0 = \ln A + \frac{U}{R} \frac{1}{T}, \text{ и}$$

$$U(T) = R \frac{d \ln \eta_0}{d \frac{1}{T}}. \quad (1.7)$$

Определим a_T для зависимости (1.6).

Из формулы (1.4) имеем

$$\ln a_T = \ln \frac{\eta_0}{\eta_{0S}} = \frac{U}{RT} - \frac{U}{RT_S} = \frac{U}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_S} \right),$$

или

$$\ln a_T = - \frac{U}{RT_S} \frac{T - T_S}{T}. \quad (1.8)$$

Применение этой зависимости, как и (1.6), для полимеров имеет ограниченный характер, так как $U = U(T)$, но для низкомолекулярных соединений это выражение находит широкое распространение.

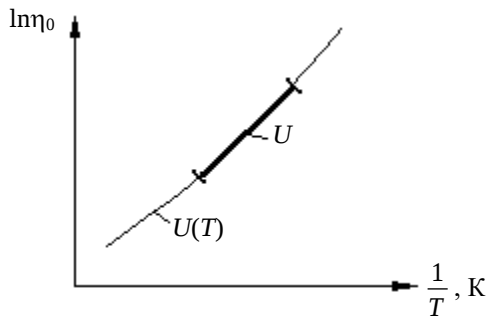


Рис. 1.8. Зависимость вязкости от температуры для низкомолекулярных жидкостей

Для полимеров было предложено другое выражение a_T в виде уравнения ВЛФ. Оно показывает, что время релаксации или вязкость описываются более точным уравнением

$$\eta_0 = Ae^{\frac{U_\infty}{R(T-T_\infty)}}. \quad (1.9)$$

Графически уравнения (1.6) и (1.9) представлены на рис. 1.9.

Из рисунка 1.9 видно, что температура T_∞ является температурой, при которой вязкость $\eta_0 \rightarrow \infty$.

Решая уравнение (1.9), можно прийти к следующему выражению для a_T :

$$\ln a_T = -\frac{U_\infty}{R(T_S - T_\infty)} \frac{(T - T_S)}{(T - T_\infty)}. \quad (1.10)$$

Оно эквивалентно уравнению ВЛФ при обозначении

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{U_\infty}{2,3R(T_S - T_\infty)}, \\ C_2 &= T_S - T_\infty. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Если за температуру приведения T_S взять температуру стеклования T_C , то

$$C_1 = 17,44, \quad C_2 = 51,6. \quad (1.12)$$

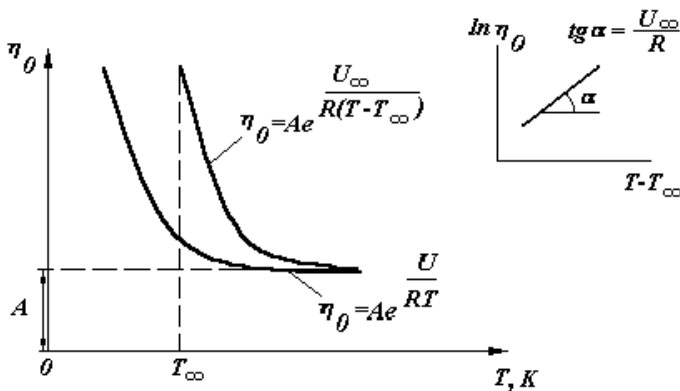


Рис. 1.9. Зависимость вязкости от температуры для низкомолекулярных и высокомолекулярных полимерных соединений

Вычислим U_{∞} из выражения (1.11) с учетом (1.12)

$$U_{\infty} = 2,3RC_1C_2 = 2,3 \cdot 1,98 \cdot 10^{-3} \cdot 17,44 \cdot 51,6 = 4,12 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}.$$

Найдем зависимость между $U(T)$ и U_{∞} :

$$\ln \eta_0 = -2,3C_1 \frac{T - T_S}{T - T_{\infty}} + \ln \eta_{0S},$$

$$U(T) = R \frac{d \ln \eta_0}{d \frac{1}{T}} = -RT^2 \frac{d \ln \eta_0}{dT};$$

так как $d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2}dT$,

$$U(T) = 2,3RC_1T^2 \frac{(T - T_{\infty}) - (T - T_S)}{(T - T_{\infty})^2} = 2,3RC_1T^2 \frac{T_S - T_{\infty}}{(T - T_{\infty})^2} = 2,3RC_1C_2T^2.$$

Подставляем вместо C_1 и C_2 их значения из выражения (1.11) и получаем окончательное соотношение

$$U(T) = U_{\infty} \frac{T^2}{(T - T_{\infty})^2}. \quad (1.13)$$

Если энергия активации U принимается постоянной, то при сравнении формул (1.6) и (1.9) имеем

$$U = U_{\infty} \left(\frac{T}{T - T_{\infty}} \right). \quad (1.14)$$

Формулу ВЛФ значительно чаще используют для оценок температурной зависимости вязкости, но она имеет силу лишь до температуры $T_C + 100$ °С. Выше этих температур можно рекомендовать [12] эмпирическую формулу

$$\lg a_T = C - \frac{B}{T^{1+\alpha}}, \quad (1.15)$$

где C, B и α – константы, значение α находится в пределах от 1 до 2.

Неньютоновская вязкость η_a является не только функцией температуры, но и функцией состояния сдвига (так как характеризуется значениями $\dot{\gamma}$ или σ). В общем случае температурные зависимости η_a и η_0 полностью определяются уравнениями (1.11) и (1.12), соответственно, для этого лишь надо знать релаксационный спектр при заданной температуре.

Вязкость можно определять на приборах, работающих в режимах либо $\dot{\gamma} = \text{const}$, либо $\sigma = \text{const}$.

Оказывается, что в области неньютоновского течения для псевдопластичных жидкостей температурные коэффициенты вязкости $\left(\frac{\partial \eta_a}{\partial T}\right)$, полученные по данным измерений $\dot{\gamma} = \text{const}$ и $\sigma = \text{const}$, не равны [4, 9].

Покажем, что

$$\left(\frac{\partial \eta_a}{\partial T}\right)_{\sigma} > \left(\frac{\partial \eta_a}{\partial T}\right)_{\dot{\gamma}}, \quad (1.16)$$

так как $\eta_a = \eta_a(\sigma, T)$ и $\eta_a = \eta_a(\dot{\gamma}, T)$. (1.17)

Считая, что η_a является полным дифференциалом параметров σ и T , имеем

$$d\eta_a = \left(\frac{\partial \eta_a}{\partial T}\right)_{\sigma} dT + \left(\frac{\partial \eta_a}{\partial \sigma}\right)_T d\sigma. \quad (1.18)$$

Для процесса, протекающего при постоянной скорости сдвига, уравнение (1.18) может быть записано так:

$$\left(\frac{\partial \eta_a}{\partial T}\right)_{\dot{\gamma}} = \left(\frac{\partial \eta_a}{\partial \sigma}\right)_T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{\dot{\gamma}} + \left(\frac{\partial \eta_a}{\partial T}\right)_{\sigma}, \quad (1.19)$$

а после преобразования

$$\frac{\left(\frac{\partial \eta_a}{\partial T}\right)_{\sigma}}{\left(\frac{\partial \eta_a}{\partial T}\right)_{\dot{\gamma}}} = 1 - \left(\frac{\partial \eta_a}{\partial \sigma}\right)_T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \eta_a}\right)_{\dot{\gamma}}. \quad (1.20)$$

Преобразуя выражение (1.20), получаем

$$\frac{\left(\frac{\partial \eta_a}{\partial T}\right)_\sigma}{\left(\frac{\partial \eta_a}{\partial T}\right)_{\dot{\gamma}}} = 1 - \dot{\gamma} \left(\frac{\partial \eta_a}{\partial \sigma}\right)_T. \quad (1.21)$$

По определению, для псевдопластичной жидкости η_a уменьшается при увеличении σ , следовательно, величина $\left(\frac{\partial \eta_a}{\partial \sigma}\right)_T$ отрицательна, и правая часть уравнения (1.21) будет больше единицы.

Таким образом, неравенство (1.16), доказано.

Предполагая, что температурная зависимость η_a может быть выражена через уравнение типа (1.6), имеем

$$\eta_a = Ae^{\frac{U_\sigma}{RT}}, \quad (1.22)$$

$$\eta_a = Ae^{\frac{U_{\dot{\gamma}}}{RT}}.$$

Получим частные производные:

$$\left(\frac{\partial \eta_a}{\partial T}\right)_\sigma = -\eta_a \frac{U_\sigma}{RT^2}, \quad (1.23)$$

$$\left(\frac{\partial \eta_a}{\partial T}\right)_{\dot{\gamma}} = -\eta_a \frac{U_{\dot{\gamma}}}{RT^2},$$

и подставляя их в уравнение (1.21), получим выражение

$$\left(\frac{U_\sigma}{U_{\dot{\gamma}}}\right) = 1 - \dot{\gamma} \left(\frac{\partial \eta_a}{\partial \sigma}\right)_T, \quad (1.24)$$

которое показывает, что $U_\sigma = U_{\dot{\gamma}}$ при $\dot{\gamma} = 0$.

Для ньютоновских жидкостей $U_\sigma = U_{\dot{\gamma}}$ при любых условиях, так как $\left(\frac{\partial \eta_a}{\partial \sigma}\right)_T$ равна нулю.

Если жидкость подчиняется степенному закону, то можно показать, что U_{σ} и $U_{\dot{\gamma}}$ связаны между собой простым соотношением

$$\frac{U_{\sigma}}{U_{\dot{\gamma}}} = \frac{1}{n},$$

или
$$U_{\dot{\gamma}} = nU_{\sigma}. \quad (1.25)$$

Так как для псевдопластичных жидкостей $n < 1$, то индекс течения n показывает, во сколько раз $U_{\sigma} > U_{\dot{\gamma}}$.

При расчетах необходимо учитывать влияние температуры на реологические параметры K и n . Можно считать, что n не изменяется при перепаде температур в пределах 30...50 °С. Величина K гораздо более чувствительна к температуре и обычно проявляет падающую экспоненциальную зависимость.

1.8. ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ

Изменение свободного объема связано не только с температурой, но и с давлением. Увеличение давления вызывает уменьшение свободного объема в полимерах и, как следствие, к увеличению вязкости. Учитывая, что гидростатическое давление в процессах переработки термопластов достигает значительных величин (30...200 МПа), следует подробно остановиться на зависимости между реологическими свойствами расплава и давлением.

Заметим, что по отношению к всестороннему сжатию полимеры ведут себя как вязкоупругие тела.

Влияние давления на вязкость, сильнее всего, проявляется в области ньютоновского течения. Для этого режима течения пьезокоэффициент вязкости $\frac{\partial \eta_0}{\eta_0 \partial p} = \beta_{\eta}$ имеет наибольшее значение и не зависит от того, измеряется ли он при постоянном напряжении или скорости сдвига ($\sigma = \text{const}$, $\dot{\gamma} = \text{const}$).

Из интерпретации температурной зависимости вязкоупругих свойств с помощью свободного объема следует, что уменьшение свободного объема под действием внешнего давления должно приводить к увеличению всех времен релаксации и, соответственно, к увеличению вязкости.

По аналогии с температурно-временной суперпозицией, пьезоэффект подчиняется пьезовременной суперпозиции. Это означает, что влияние гидростатического давления на вязкость η_0 может быть представлено по аналогии с уравнением ВЛФ

$$\lg a_P = \frac{1}{2.3} \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_0} \right), \quad (1.26)$$

где $a_P = \frac{\eta_0(P)}{\eta_0(P=0)}$ – отношение вязкостей (или времен релаксации) при давлении P и при нулевом или атмосферном давлении, а f и f_0 – доли свободного объема соответственно при P и $P=0$.

Связь вязкости и давления определяется по формуле

$$\eta_0(P) = \eta_0 e^{\beta \eta P}. \quad (1.27)$$

Величина пьезокоэффициента кажущейся вязкости η_a зависит от условий его определения.

Пьезокоэффициенты, измеренные при $\sigma = \text{const}$, мало различаются между собой, а определенные при $\dot{\gamma} = \text{const}$ зависят от значений скорости сдвига, уменьшаясь с их ростом. Поэтому пьезокоэффициент η_a при постоянных σ может быть выше, чем при постоянных $\dot{\gamma}$. Соответственно, и вязкость, измеренная при высоких давлениях и постоянных напряжениях сдвига σ , может быть значительно выше ее значения при постоянной скорости сдвига $\dot{\gamma}$.

Влияние давления на вязкость уменьшается с повышением температуры и увеличивается с возрастанием степени разветвленности макромолекул.

В заключение приведем примеры количественных значений величин изменения вязкости в зависимости от давления.

Так, при изменении гидростатического давления в интервале 35...175 МПа η_a ПЭНП при $T = 150^\circ\text{C}$ и $\dot{\gamma} = 500 \text{ с}^{-1}$ увеличивается в 5,6 раза, а вязкость ПС при 190°C и $\dot{\gamma} = 70 \text{ с}^{-1}$ при повышении давления с 14 до 175 МПа увеличивается в 135 раз [4, 10, 11].

1.9. МИКРОРЕОЛОГИЯ

Микрореология устанавливает взаимосвязь между внутренней структурой расплавов и растворов полимеров с их реологическими характеристиками. Теоретической основой микрореологии является статистическая физика. В последние годы все большее применение находят методы анализа реологических данных, основанные на молекулярных теориях. При этом математические модели учитывают не только структуру макромолекул, но и их поведение в гидродинамическом поле.

Сложность реологических свойств полимерных систем и разнообразие их проявлений обусловлены наличием большого числа факторов, от которых зависит поведение полимера. К числу таких факторов относятся: временная шкала режима деформирования; температура; степень полимеризации или молекулярная масса и размеры мономерного звена; молекулярно-весовое распределение; концентрация, качество и вязкость растворителя (последние три параметра относятся только к растворам полимеров).

Зависимость реологических свойств полимерных систем от режима деформирования и температуры нами уже рассмотрены с позиций механики сплошной среды с набором времен релаксации. В этом параграфе в основном будет обращено внимание на влияние концентрации и молекулярной массы на реологические свойства растворов и расплавов полимеров [3, 4, 12].

1.10. ВЯЗКОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Поведению разбавленных полимерных растворов уделяют большое внимание, поскольку их вязкость связана со структурой и конформацией полимерной цепи. В теории разбавленных растворов пользуются целым набором понятий вязкости (относительная, удельная, приведенная, характеристическая и др.).

Относительная вязкость $\eta_{sr} = \frac{\eta_0}{\eta_{sol}}$ – вязкость раствора η_0 ,

поделенная на вязкость чистого растворителя η_{sol} .

Вязкости η_0 и η_{sol} имеют ньютоновский характер и измеряются на одном и том же капиллярном вискозиметре, при одинаковом коли-

честве раствора и растворителя, постоянной температуре и относительно низких скоростях сдвига.

$$\text{Удельная вязкость } \eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_{sol}}{\eta_{sol}} = \eta_{sr} - 1 \quad - \text{ относительная вяз-}$$

кость минус единица.

$$\text{Приведенная вязкость } \frac{\eta_{sp}}{C} \quad - \text{ удельная вязкость, отнесенная}$$

к концентрации.

$$\text{Характеристическая вязкость } [\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right) \quad - \text{ предел, к кото-}$$

рому стремится значение приведенной вязкости при бесконечном разбавлении раствора. Она имеет размерность удельного объема и служит мерой энергетических затрат на вращение частиц в жидкой среде.

Введем понятие мощность течения N и определим работу по преодолению внутреннего трения на площади в 1 см^2 (рис. 1.10).

$$dA = \sigma dx_1,$$

$$dx_1 = dV_1 t = \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_2} \right) t dx_2 = \dot{\gamma} t dx_2.$$

Удельную величину работы, т.е. N , можно вычислить делением работы $dA = \sigma \dot{\gamma} t dx_2$ на объем слоя $dV = 1 dx_2$ и на промежуток времени t , в итоге получим

$$N = \sigma \dot{\gamma}. \quad (1.28)$$

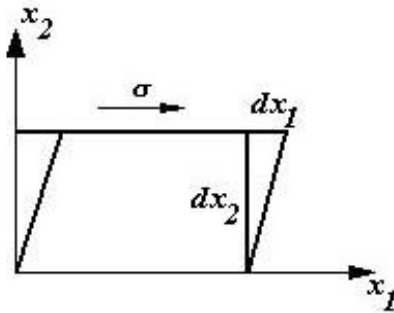


Рис. 1.10. Схема для определения работы внутреннего трения в слое жидкости

Выбирая простейшее реологическое уравнение в виде закона Ньютона, получим следующее выражение для мощности течения (энергии направленного движения, превращаемой в тепло за единицу времени в 1 см^3):

$$N = \eta \dot{\gamma}^2 \quad (1.29)$$

или
$$N = \varphi \sigma^2, \quad (1.30)$$

где $\varphi = \frac{1}{\eta}$ – текучесть. Из равенств (1.29) и (1.30) вытекают важные следствия.

1. Вязкость – есть мера рассеянной в тепломеханической энергии N движущейся жидкости и, наоборот, величина N определяется текучестью среды.

2. Коэффициент вязкости – величина скалярная и всегда принимает положительные значения. Она зависит не от $\dot{\gamma}$ или σ , а от квадратов этих переменных.

3. Мощность, необходимая для получения заданного касательного напряжения, тем больше, чем выше текучесть среды φ .

4. Мощность, затрачиваемая на поддержание постоянной скорости сдвига в жидкости, тем больше, чем выше вязкость η (меньше текучесть).

В однородных средах (расплав полимера, низкомолекулярная жидкость) мощность N расходуется на преодоление внутренних сопротивлений, обусловленных молекулярным движением. При этом энергия расходуется на преодоление сил взаимодействия между отдельными молекулами, атомами и надмолекулярными структурами.

В простейших дисперсных системах значительная часть энергии рассеивается за счет взаимодействия взвешенных частиц (макромолекул) с дисперсионной средой. В более концентрированных дисперсных системах, где имеет место образование агрегатов частиц, напряжения сдвига непрерывно разрушают эти агрегаты.

В общем случае однородные системы являются микрогетерогенными. Например, низкомолекулярные и высокомолекулярные жидкости (расплавы полимеров) имеют ячеистое, гетерогенное строение из-за наличия ассоциатов (надмолекулярных структур). Однако во многих моделях чистых жидкостей эта физическая структура не учитывается.

Следует помнить, что деление полимерных систем на однородные (расплавы) и дисперсные (растворы) является весьма условным.

В качестве первого приближения полимерные растворы рассматривают как двухкомпонентные системы (рис. 1.11), состоящие из дискретных макромолекул и сплошной окружающей их среды (растворителя). Предполагается, что на полимерную молекулу в растворителе действуют те же силы, что и на малую частицу, находящуюся в суспензии. Эта полезная и наглядная модель тем не менее принципиально ошибочна, так как взаимодействия молекул растворителя с полимерными звеньями нельзя в действительности отождествлять с взаимодействиями сплошной среды с твердыми частицами, поскольку размеры молекул растворителя сравнимы с размерами мономерных звеньев.

Несмотря на принципиальную ошибочность предложенной модели двухкомпонентной системы, на ее основе было успешно развит ряд теорий.

Поведение суспензий также представляет значительный интерес, но в настоящем изложении эта проблема упоминается лишь в связи с тем, что имеет непосредственное отношение к вязкости растворов полимеров.

Следует отметить, что неясные моменты остаются даже при рассмотрении поведения суспензии твердых макроскопических частиц в ньютоновской жидкости. Эта классическая проблема была сформулирована и частично решена Эйнштейном в 1905 г. при рассмотрении возмущения, вносимого в простое сдвиговое течение единичной твердой сферы (плотность одинакова с плотностью жидкости).

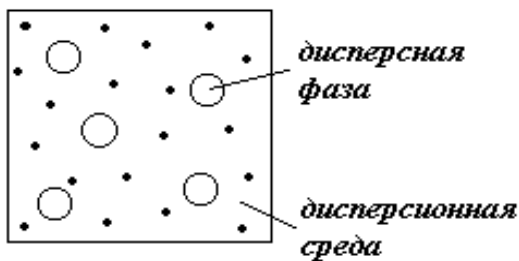


Рис. 1.11. Схематическое изображение двухкомпонентной дисперсной системы

Возмущение потока при течении вызывает дополнительную диссипацию энергии, которую можно рассматривать как эквивалентное возрастание вязкости суспензии. Для разбавленной суспензии справедливо предположение, что каждая из частиц вносит свой вклад в общий эффект независимо от других.

Эйнштейн вывел формулу для относительной вязкости суспензии

$$\eta_{sr} = 1 + 2,5\Phi \quad (1.31)$$

или

$$\eta_{sp} = 2,5\Phi, \quad (1.32)$$

где Φ – объемная доля.

Как видно из полученных формул, вязкость дисперсии не зависит от размера твердых частиц. Это справедливо до тех пор, пока они много меньше размеров аппарата и значительно превышают поперечник молекул растворителя. Экспериментальная проверка показала, что закон Эйнштейна применим при $\Phi < 1\%$. Для больших значений Φ взаимодействие частиц в форме сфер вносит заметный вклад в общий эффект, и вязкость начинает возрастать при увеличении Φ более интенсивно, чем по линейному закону.

Для концентрированных суспензий были предложены следующие формулы:

$$\eta_{sr} = 1 + 2,5\Phi + 7,35\Phi^2, \quad (1.33)$$

$$\eta_{sr} = \exp \frac{2,5\Phi}{1 - K\Phi}, \quad (1.34)$$

где K – коэффициент, учитывающий эффекты взаимного перекрытия и гидродинамического взаимодействия частиц.

При значениях $\Phi \rightarrow 0$ формула (1.34) переходит в закон Эйнштейна. Наиболее вероятное значение K при этом 1,35, что соответствует плотной упаковке сферических частиц (при объемном содержании 74,1%). Значение $K=1$ соответствовало бы стопроцентному содержанию твердых сферических частиц, т.е. случаю, практически не реализуемому.

Теория Эйнштейна может быть использована для анализа поведения разбавленных растворов полимеров, хотя получаемые при этом теоретические соотношения плохо согласуются с опытными данными.

Дебай одним из первых произвел приближенный количественный анализ проблемы предсказания вязкости разбавленных полимерных растворов [12]. Он рассмотрел изолированную полимерную молекулу в простом сдвиговом поле (рис. 1.12) при следующих допущениях.

1. Отдельные мономерные звенья не взаимодействуют друг с другом и не возмущают поле скоростей вблизи звеньев. Эти молекулы назвали свободнопроницаемыми.

2. Инерция мономерных звеньев не учитывается.

3. Если при течении мономерное звено отстает от растворителя, то значение силы сопротивления пропорционально относительной скорости.

При равновесии центр тяжести молекулы перемещается со скоростью жидкости в этой точке, но на точки, удаленные от центра, действует момент, вызывающий вращение всей молекулы вокруг центра тяжести с $\omega = \frac{1}{2} \dot{\gamma}$.

В ходе вычислений была получена формула

$$[\eta] = K_m M, \quad (1.35)$$

где M – молекулярная масса; K_m – коэффициент, зависящий от типа полимера, вязкости растворителя и коэффициента трения (ζ) между мономерным звеном и растворителем. K_m – является функцией конформации полимерной цепи.

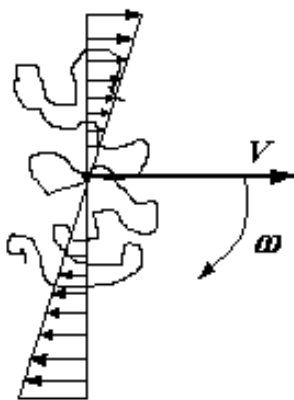


Рис. 1.12. Схема поведения изолированной полимерной макромолекулы в простом сдвиговом поле (по Дебаю)

Выражение (1.35) называют законом Штаудингера. Между формулами (1.32) и (1.35) имеет место соответствие, поскольку физические идеи, заложенные при их выводе, очень близки. Достаточно в формуле (1.32) заменить Φ на произведение MC , а 2,5 на эмпирический коэффициент K , то получим

$$\eta_{sp} = KMM \quad (1.36)$$

или $\frac{\eta_{sp}}{C} = KM$. Экстраполируя отношение $\frac{\eta_{sp}}{C}$ к нулевой концентрации, получим *характеристическую вязкость* $[\eta]$.

На практике в большинстве случаев наблюдаются отклонения от закона Штаудингера, обусловленные тем, что на самом деле макромолекулы не являются клубками, в которые может свободно проникать растворитель.

Обычно зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы имеет вид

$$[\eta] = K_m M^a, \quad (1.37)$$

где a – коэффициент, характеризующий форму молекул.

Для случая сферической частицы $a = 0$ и формула (1.37) переходит в закон Эйнштейна–Штаудингера. Для жестких палочек $a = 2$, а для гибких цепей $a \approx 1$. Практически a меняется от 0,5 до 1,5.

Концепция свободно проникаемого макромолекулярного клубка представляет интерес вследствие своей простоты, но недостаточно отражает реальную картину. Более тщательный анализ приводит к несколько отличным от изложенных выше представлений о возмущении потока при внесении в него мономерных звеньев. Кроме того, вводится понятие об экранирующем эффекте, согласно которому предполагается, что мономерные звенья, находящиеся на поверхности макромолекулярного клубка, обладают способностью экранировать внутренние звенья от действия потока. В этом суть поправки коэффициента a .

Величины K_m и a приводятся в таблицах в зависимости от природы полимера, величины молекулярной массы, типа растворителя и температуры. Поскольку коэффициент a зависит от степени растяжения или сжатия макромолекулы в растворе, то понятна его зависимость от природы растворителя. Так, в плохих растворителях, где полимерные цепи стремятся свернуться в клубок, наблюдаются низкие значения a , а в хороших, в которых макромолекулы распрямляются, следует ожидать высоких значений коэффициента a .

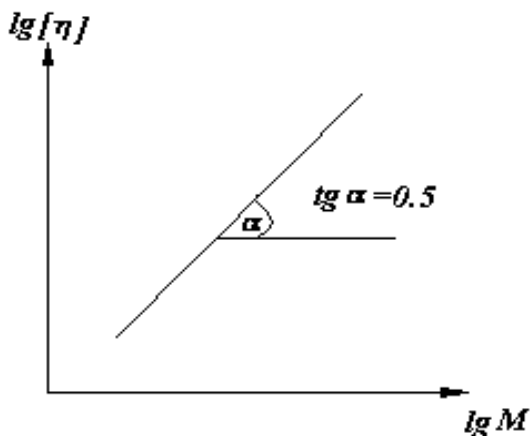


Рис. 1.13. Зависимость вязкости раствора от молекулярной массы для θ -растворителей

Для большинства линейных полимеров можно подобрать растворители, для которых при определенной температуре выполняется соотношение

$$[\eta] = K_0 M^{0.5}. \quad (1.38)$$

Их называют θ -растворителями, а температуру, при которой наклон зависимости $lg[\eta]$ от $lg M$ составляет 0,5, называют θ -температурой (рис. 1.13).

В θ -условиях полимерные звенья стремятся снизить число контактов с молекулами плохого растворителя и возникает конформация плотноупакованного клубка, заэкранированного от влияния потока.

Выражение (1.38) справедливо для монодисперсных полимеров. Для полидисперсных образцов по характеристической вязкости можно определить некоторую среднюю молекулярную массу. Различают среднечисловой M_n , средневесовой M_w и средневязкостный M_v молекулярные веса:

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}, \quad (1.39)$$

где n_i – число молекул с молекулярным весом M_i ;

$$M_w = \sum W_i M_i, \quad (1.40)$$

где $W_i = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i}$ – весовая доля молекул с молекулярным весом M_i ;

$$M_v = \left[\sum W_i M_i^a \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (1.41)$$

Для полидисперсных полимеров $M_w > M_v > M_n$, причем величина M_v ближе к значению M_w , чем к M_n [12]. Степень неоднородности полимера U принято оценивать по величине отношения M_w к M_n :

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1. \quad (1.42)$$

Для моодисперсных полимеров $U = 0$, поскольку независимо от методов измерения M его значение остается одинаковым.

Величину M_n определяют эбулиоскопическим или осмометрическим методами, а M_w – методом светорассеяния. Что касается M_v , то для его определения поступают следующим образом.

Постоянные уравнения (1.37) K_m и a определяют, измеряя $[\eta]$ не менее чем пяти узких фракций исследуемого полимера, молекулярный вес которого (в зависимости от метода определения) обозначают M_n или M_w . По значениям K , a и характеристической вязкости $[\eta]$, найденной по графику зависимости приведенной вязкости $\frac{\eta_{sp}}{C}$ от концентрации C (рис. 1.14) из (1.37), получают M_v .

Интересно, что согласно закону Эйнштейна приведенная вязкость в области разбавленных растворов не зависит от концентрации (1.38), однако опыт показывает, что она увеличивается с ростом концентрации.

В общем случае можно указать на две причины возрастания вязкости с повышением концентрации:

1) контактные взаимодействия макромолекул, приводящие к их физическому переплетению, структурированию и т.д.;

2) гидродинамическая интерференция близкорасположенных частиц, т.е. возмущение потока, создаваемое одной частицей, меняет характер обтекания соседних, и наоборот.

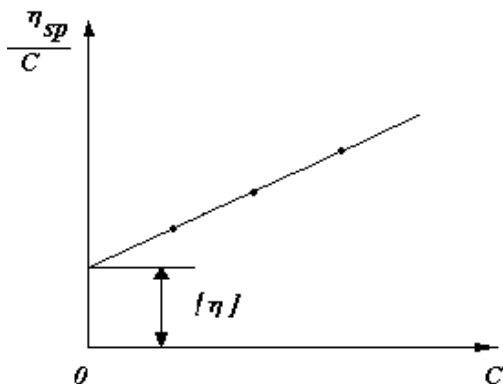


Рис. 1.14. Зависимость приведенной вязкости разбавленных растворов от их концентрации

График зависимости приведенной вязкости от концентрации, изображенной на рис. 1.14, описывается уравнением

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K_H [\eta]^2 C, \quad (1.43)$$

где K_H — константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие макромолекул с растворителем.

Расчеты вязкости, проводимые по формуле (1.43), довольно точны для разбавленных растворов полимеров.

Названные выше теории вязкости разбавленных растворов не предсказывают влияния скорости сдвига на вязкость. Относительно успешный анализ поведения полимерных молекул в сдвиговом поле был проведен Бики, который исходил из представлений Дебая о свободнопроницаемых макромолекулярных клубках, вращающихся в потоке относительно центра масс.

1.11. ВЯЗКОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

Граница между разбавленными и концентрированными растворами условна и зависит от того, с какой целью эта граница проводится. Мы будем считать раствор концентрированным, если раствор полимера, как и расплав, проявляет свойство эластичности. Это свойство

является настолько характерным, что позволяет применять молекулярные модели одновременно и к расплавам, и к растворам. Молекулярный механизм течения концентрированных растворов и расплавов полимеров еще не совсем ясен, поэтому нет теории вязкости этих систем, основанной на молекулярных моделях течения.

Обсудим различные подходы к вычислению вязкости растворов. Для этой цели предложен широкий ряд эмпирических формул. Большой интерес представляет степенная зависимость вязкости от концентрации

$$\eta_{sr} = 1 + Ac + Bc^2 + Cc^3 + \dots \quad (1.44)$$

Формула (1.44) обобщает закон Эйнштейна (1.31) путем добавления членов высшего порядка и генетически связана с формулой (1.43).

Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости (η_0) от концентрации для растворов полимеров ниже и выше температуры стеклования представлена на рис. 1.15.

Резкое увеличение вязкости раствора, когда полимер находится в стеклообразном состоянии ($T < T_c$), обусловлено интенсивным структурообразованием и формированием различных надмолекулярных структур вследствие сильного взаимодействия макромолекул.

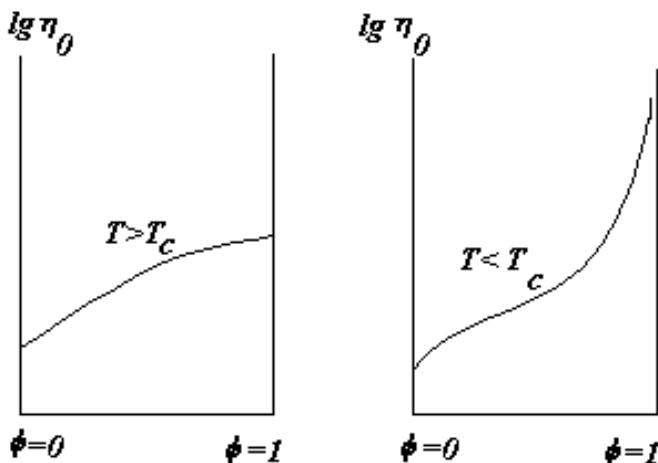


Рис. 1.15. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости (η_0) от концентрации растворов полимеров для температур ниже и выше температуры стеклования

В плохом растворителе это явление наблюдается более ярко, так как интенсивный рост вязкости наблюдается при более низкой концентрации полимера, чем в хороших растворителях. Плохие растворители, как правило, независимо от температуры в концентрированных растворах, повышают вязкость, а в разбавленных – понижают.

Чем жестче цепь растворенного полимера и чем ближе температура опыта к температуре стеклования раствора, тем сильнее проявляется влияние растворителя.

В концентрированных растворах или расплавах полимеров уже не представляется возможным рассматривать полимерные молекулы как свободно вращающиеся клубки.

По современным представлениям главную роль здесь начинает играть особый вид взаимодействия, вызванный зацеплениями макромолекулярных цепей и приводящий при течении к дополнительной диссипации энергии, а, следовательно, повышению вязкости. Понятно, что степень зацепления увеличивается с повышением концентрации полимера и молекулярной массы. Зацепления, которые непрерывно образуются и разрушаются, действуют как временные поперечные связи. Это является причиной тиксотропии полимерных систем. На степень зацепления, помимо концентрации и величины молекулярной массы, оказывают влияние температура и природа растворителя.

Молекулярная модель течения концентрированных растворов и расплавов полимеров, основанная на представлении о зацеплении макромолекул, удовлетворительно объясняет уменьшение вязкости при высоких скоростях сдвига.

Структура растворов и расплавов полимеров оценивается не только в терминах флуктуационной сетки зацеплений, но и в терминах свободного объема системы. Повышение концентрации полимера в растворе связывают с уменьшением относительного свободного объема системы при введении полимера, свободный объем которого меньше свободного объема растворителя – в результате вязкость растет. Согласно положениям теории свободного объема для характеристики индивидуальных цепей не остается места; предложены уравнения, основанные на аддитивности свободных объемов растворителя и полимера.

Лучшее совпадение теории с опытом отмечается при температурах выше температуры стеклования растворенного полимера, а наблюдаемое расхождение результатов связывают с неправильным допущением об аддитивности свободных объемов компонентов раствора.

При обсуждении результатов реологических исследований концентрированных растворов используют одновременно понятия: свободный объем системы, плотность флуктуационной сетки зацеплений, высокоэластичность и релаксационные спектры. Однако только при комплексном изучении можно понять структуру, свойства и механизм течения. Как показали исследования концентрированных растворов, их свойства мало отличаются от свойств блочных полимеров, которые можно рассматривать как частный случай концентрированного раствора с объемной долей полимера Φ , равной единице.

Изучение свойств концентрированных растворов помогает лучше разобраться в свойствах блочных полимеров, и наоборот.

Поскольку форма релаксационного спектра для блочных полимеров в расплавленном состоянии не зависит от природы полимера, то следовало ожидать, что и форма релаксационных спектров концентрированных растворов не будет зависеть от концентрации растворителя и природы полимера. Исследования подтверждают этот вывод. Существенным является лишь влияние этих факторов на фундаментальные характеристики η_0 и G_∞ , а через них на характерное время релаксации, которые связаны с положением спектров времен релаксации по временной шкале.

Модуль эластичности G_∞ присущ растворам с той концентрацией полимера, при которой образуется непрерывная связанная структура макромолекулярных цепей.

С повышением молекулярного веса полимера вязкость его растворов увеличивается, что объясняется увеличением числа зацеплений макромолекул. Зависимость между вязкостью η_0 и молекулярной массой M в логарифмических координатах представлена на рис. 1.16.

Из рисунка 1.16 видно, что эта зависимость представлена двумя пересекающимися прямыми. Точка пересечения отвечает критической молекулярной массе $M_{кр}$, при которой формируется флуктуационная сетка зацеплений. С уменьшением концентрации точки пересечения прямых смещаются в область больших значений $M_{кр}$, однако произведение $M_{кр}C = \text{const}$. Оно зависит от природы полимера, растворителя и температуры. Постоянное значение этого произведения означает, что интенсивное структурообразование в растворе начинается в случае, когда чем меньше концентрация, тем больше длина цепи.

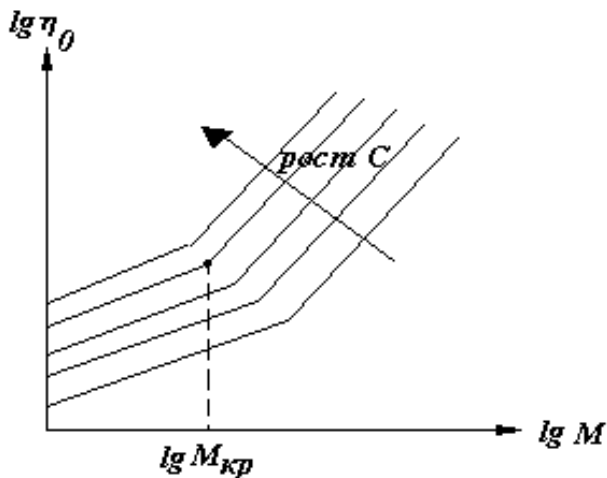


Рис. 1.16. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости растворов полимеров от молекулярной массы

При $M > M_{кр}$ зависимость вязкости η_0 от M и c описывается уравнением

$$\eta_0 = K' (cp)^\alpha M^\beta, \quad (1.45)$$

где ρ – плотность раствора; K' – константа, зависящая от температуры; α и β – константы, универсальные значения которых лежат около 5 и 3,5 соответственно, причем $\frac{\beta}{\alpha} = a$, т.е. константе в выражении (1.37). Концентрация C в этом уравнении выражена в весовых процентах. Для расплавов полимеров имеем

$$\eta_0 = K'' M^\beta, \quad (1.46)$$

где K – константа для каждого полимера, зависящая от температуры и давления.

Перейдем к объяснению молекулярного механизма снижения вязкости с ростом скорости сдвига. Аномалию вязкости можно объяснить следующими причинами: понижением плотности сетки, развитием высокоэластической деформации и образованием кластеров. В основе всех этих причин лежат реальные молекулярные модели течения.

Предложены и другие модели молекулярной структуры расплавов и растворов полимеров, однако теории, основанные на этих моделях, не позволяют описать ряд аномальных явлений при течении.

Для дальнейшего изложения материала необходимо конкретизировать молекулярную модель зацепления. Тщательный анализ всех свойств и аномалий поведения растворов и расплавов полимеров привел к выявлению двух основных свойств длинных цепей:

- быстрая диффузия сегментов цепей около друг друга по всей длине цепи;
- образование нескольких зацеплений каждой цепью в том случае, когда препятствия приводят к относительно низкой скорости проскальзывания одной цепи относительно другой.

Рассмотрим с точки зрения этих свойств цепей вышеуказанные причины аномалии вязкости.

Чем выше градиент скорости, тем быстрее молекулы движутся друг относительно друга и, значит, в одном объеме довольно длительное время будет находиться меньшее число молекул, что приведет к снижению плотности зацепления. Цепи как бы растаскиваются, а флуктуационная сетка расплетается.

При сдвиге, вследствие наличия сетки зацеплений, макромолекулы ориентируются. Течение такой ориентированной сетки сопровождается меньшей диссипацией энергии. Чем выше скорость сдвига, тем более ориентированы макромолекулы, тем меньше энергия диссипации и, следовательно, ниже вязкость. Потеря энергии происходит в виде тепла в местах зацеплений при проскальзывании. Число проскальзываний при возрастании ориентации уменьшается.

С увеличением скорости сдвига вначале распадаются узлы с малым временем релаксации. По мере возрастания скорости течения остаются узлы с большим временем релаксации, благодаря чему сетка зацеплений находится в ориентированном состоянии, т.е. раствор приобретает эластичность. Последняя причина является обобщением первых двух и находится на более высоком уровне представлений о структуре текущего полимерного раствора (расплава).

Согласно природе сдвигового течения каждая частица жидкости вращается. Опыты с дисперсиями масляных капель в другой жидкости показали, что такие капли при сдвиге принимают эллипсоидальную форму, повернутую под определенным углом к направлению сдвига

так, что масло циркулирует внутри этих эллипсоидов. Если представить изолированную макромолекулу в виде отдельной фазы в фазе растворителя, то она также примет эллипсоидальную форму, следовательно, цепь будет растянута (рис. 1.17).

Поскольку происходит вращение полимерного клубка вокруг центра тяжести, то клубок (макромолекула) подвергается периодическому растяжению и сжатию по синусоидальному закону. Отсюда следует, что сдвиговое течение является аналогом динамической деформации, о чем уже упоминалось выше.

Зацепления макромолекул в расплаве или растворе распределяются более или менее произвольно по всему объему. При возрастании скорости сдвига независимо от скорости проскальзывания в местах зацеплений более прочно перепутанных молекул, группы этих молекул (надмолекулярные структуры) образуют устойчивые в течение некоторого промежутка времени кластеры (ассоциаты). Кластеры принимают форму эллипсоида, внутри которого макромолекулы вращаются и деформируются. Кластеры движутся как более или менее самостоятельные единицы. Их можно уподобить маленьким пушистым мягким шарикам или эллипсоидам, диспергированным в относительно маловязкой жидкости, которую подвергают сдвигу.

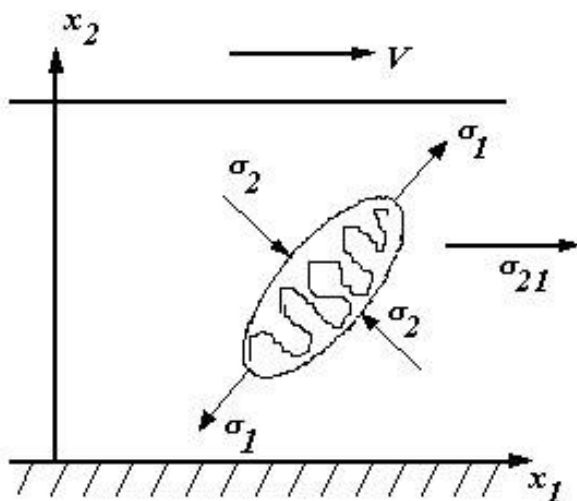


Рис. 1.17. Схема поведения макромолекулярного клубка при сдвиговом течении раствора или расплава полимера

С повышением скорости сдвига увеличивается число или объем кластеров, при этом система становится более текучей, чем в отсутствии кластеров. Ось эллипсоидных кластеров (изолированных макромолекул) при течении расположена под углом X к направлению течения (рис. 1.18).

Величина угла X для растворов и расплавов полимеров определяется формулой

$$\operatorname{ctg} 2X = \frac{\sigma_{n'}}{2\sigma}, \quad (1.47)$$

Для чисто ньютоновских жидкостей, для которых $\sigma_{n'} = 0$, угол $X = 45^\circ$. Под таким углом находится касательное напряжение σ_{12} относительно главных напряжений σ_1 и σ_2 . Ньютоновские вязкоупругие жидкости (разбавленные растворы), поскольку не обладают эластичностью, при течении дают ориентацию растянутых под углом 45° макромолекул. Как только макромолекулы переходят в связанное состояние либо за счет повышения концентрации, либо повышения молекулярной массы, сразу возникают нормальные напряжения, и угол X становится меньше 45° . В результате этого возникает высокоэластическая деформация, характеризуемая величиной γ_∞ . Следовательно, с повышением скорости сдвига эллипсоиды типа кластеров поворачиваются, и их большая ось начинает располагаться вдоль оси сдвига.

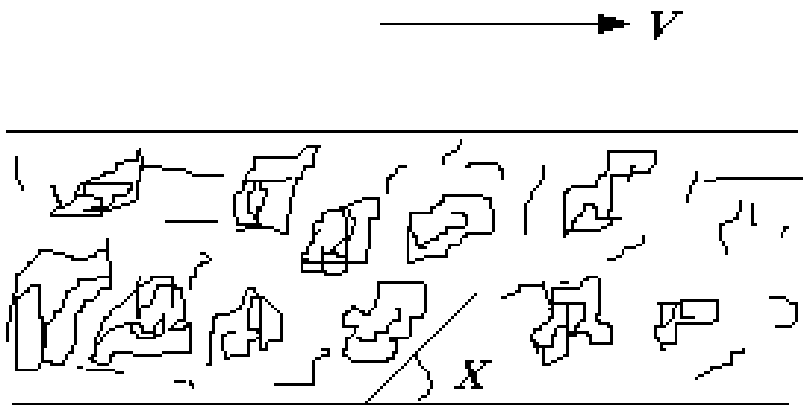


Рис. 1.18. Схема движения кластеров при сдвиговом течении растворов полимеров

Гидродинамическое обтекание системы повернутых эллипсоидных частиц будет более гидродинамически выгодным и в результате этого вязкость уменьшится.

Что касается развития высокоэластической деформации внутри кластера, то здесь надо рассматривать кластер, как сетку с очень прочными узлами, которая подвергается периодическому растяжению и сжатию. В этом случае диссипация энергии будет происходить в меньшей степени по сравнению с сеткой со слабыми узлами.

Более длинные молекулы образуют кластеры и обнаруживают неньютоновскую вязкость при гораздо меньших скоростях сдвига, чем короткие молекулы.

Этот эффект практически всегда наблюдается при исследовании полимеров с узким молекулярно-весовым распределением. При сравнении полимеров с широким и узким молекулярно-весовыми распределениями, но с одинаковым средним молекулярным весом, первые содержат больше молекул с высоким молекулярным весом. Поэтому следует ожидать, что этот образец проявит неньютоновские свойства, или течение с образованием кластеров наступит при более низких скоростях, чем для образца с узким молекулярно-весовым распределением. При дальнейшем увеличении скорости сдвига вязкость образца с широким молекулярно-весовым распределением не может уменьшаться так быстро, как вязкость полимера с узким молекулярно-весовым распределением. В связи с этим форма зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига является мерой молекулярно-весового распределения.

Можно ожидать, что при очень высоких скоростях сдвига большинство молекул связываются в кластеры. Деформации и потеря энергии зависят от числа и вида зацеплений и размера кластера больше, чем от размера молекул, входящих в него. Поэтому при очень высоких скоростях сдвига должна наблюдаться тенденция ослабления зависимости вязкости от молекулярного веса. Все сказанное выше подтверждается многочисленными экспериментами.

При больших скоростях сдвига в гомогенных исходных растворах наблюдается образование гелеобразных частиц, и структура раствора становится гетерогенной. Это объясняется тем, что в результате образования кластеров раствор становится состоящим из гелеобразных частиц, диспергированных в растворе малой концентрации.

В заключение обсудим методы обобщения экспериментальных данных по зависимости вязкости растворов полимеров от молекулярного веса и концентрации в области неньютоновского течения.

Один из методов заключается в использовании формулы (1.45), полученной для концентрированных растворов в области $M > M_{кр}$ (рис. 1.16). Представим графики зависимости $\lg \eta_0 - \lg M$ и $\lg \eta_0 - \lg C$, отражающие экспериментальные данные в широком интервале концентраций и молекулярного веса (рис. 1.19).

$$\beta = \frac{d \lg \eta_0}{d \lg M} \text{ при } C\rho = \text{const};$$

$$\alpha = \frac{d \lg \eta_0}{d \lg C\rho} \text{ при } M = \text{const}.$$

По материалам рисунков запишем

$$\lg \eta_{0M} = \lg \eta_{0C} = K'(C_0\rho_0)^\alpha M_0^\beta = K'(C\rho)^\alpha M^\beta,$$

где M_0 – значение молекулярного веса полимера, раствор которого при концентрации $C_0\rho_0$ обладает вязкостью $\eta_{0M} = \eta_{0C}$.

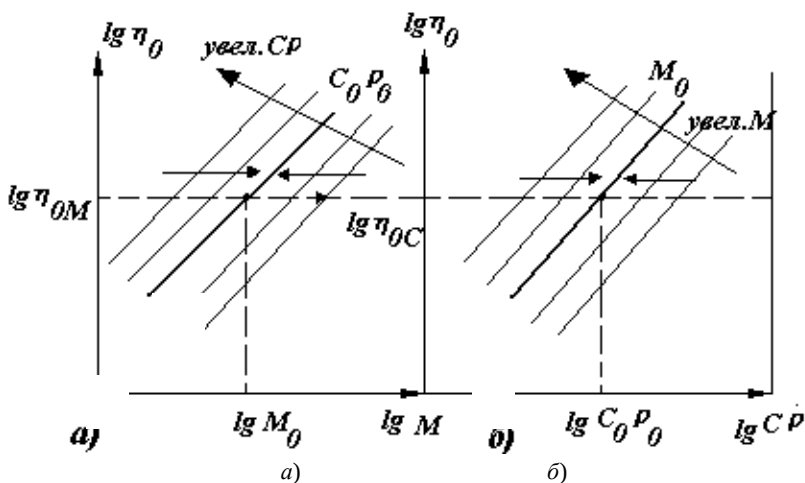


Рис. 1.19. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости η_0 от молекулярной массы (а) и приведенной концентрации $C\rho$ (б)

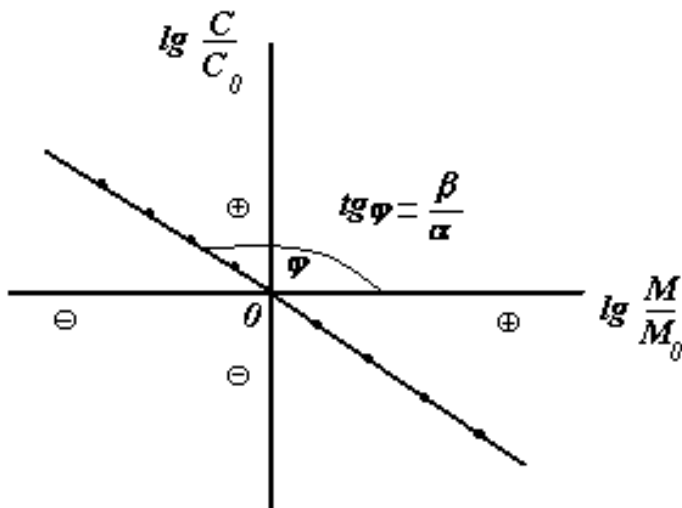


Рис. 1.20. График зависимости приведенной концентрации от приведенной молекулярной массы в логарифмических координатах

Из уравнения следует, что

$$\lg(c\rho/c_0\rho_0) = -(\beta/\alpha)\lg(M/M_0). \quad (1.48)$$

Представим уравнение (1.48) в виде графика (рис. 1.20).

Получить этот график можно путем сдвига кривых $\eta_0 = \eta_0(M)$ к приведенной концентрации $C_0\rho_0$, или кривых $\eta_0 = \eta_0(C\rho)$ к приведенному молекулярному весу M_0 . Сдвиг в обоих случаях ведется параллельно оси абсцисс. Например, величина $\lg M/M_0$ соответствует тому расстоянию, на которое надо сдвигать экспериментально определенные зависимости $\eta_0 = \eta_0(M)$ (полученные при фиксированном значении $C\rho$) до их совмещения при произвольном выборе $M = M_0$. В итоге получаются обобщенные зависимости либо $\lg \eta_0$ от $\lg M$, либо $\lg \eta_0$ от $\lg C\rho$.

Можно получить обобщенные зависимости вязкости от молекулярного веса и концентрации одновременно (рис. 1.21).

Координаты выбирают исходя из уравнения (1.48).

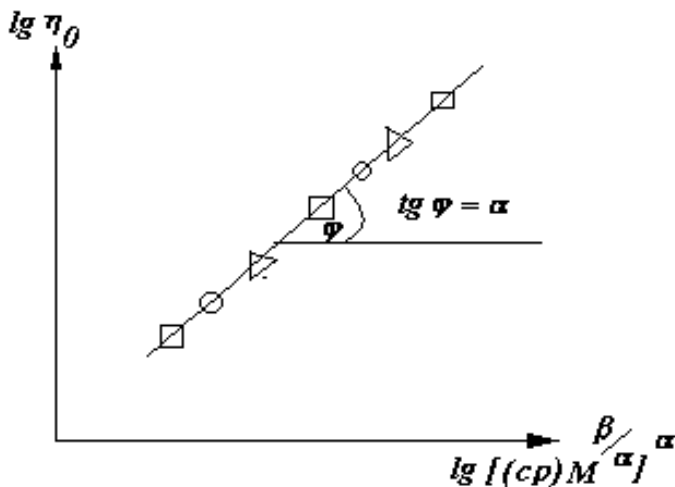


Рис. 1.21. Обобщенная зависимость наибольшей ньютоновской вязкости η_0 растворов полимеров от молекулярной массы и концентрации

Рассмотрим еще один метод обобщения с использованием уравнения Мартина [3, 4]

$$\frac{\eta_{sp}}{C[\eta]} = \exp(K_M C[\eta]), \quad (1.49)$$

где K_M – константа Мартина, теоретически равная константе Хаггинса K_H , K_M определяется по начальному углу наклона зависимости

$$\ln \frac{\eta_{sp}}{C[\eta]} \text{ от } C[\eta];$$

K_M характеризует взаимодействие сегментов цепи $C[\eta]$ и имеет смысл приведенной концентрации.

С использованием координат $\frac{\eta_{sp}}{C[\eta]}$ и $K_M C[\eta]$, где характерные параметры $[\eta]$ и K_M определяются для области малых концентраций, достигается обобщенная характеристика вязкости, инвариантная относительно молекулярного веса и природы растворителя (рис. 1.22).

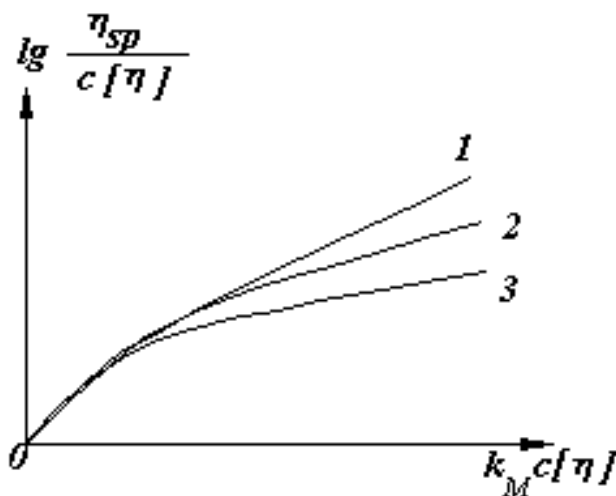


Рис. 1.22. Зависимость вязкости растворов полимеров от концентрации согласно уравнению Мартина:
1 – 3 – разные полимеры

Обобщенные характеристики вязкости растворов различных полимеров тоже различны. Это объясняется тем, что при их сравнении не обеспечивается условие представления результатов в соответствующих температурных состояниях относительно температур стеклования растворов.

2. ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Переработка полимерных материалов – это совокупность технологических процессов, обеспечивающих получение изделий – деталей с заданными конфигурацией, точностью и эксплуатационными свойствами.

Для получения высококачественного изделия необходимо правильно выбрать материалы и технологию изготовления в соответствии с требованиями к эксплуатационным характеристикам изделия (прочности, твердости, химической стойкости, плотности и т.д.).

2.1. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Свойства полимеров, определяющие качество в процессе переработки:

- реологические;
- вязкостные, определяющие процесс вязкого течения с развитием пластической деформации;
- высокоэластичные, определяющие процесс развития и накопления обратимой высокоэластичной деформации при формовании;
- релаксационные, определяющие релаксацию (уменьшение) касательных и нормальных напряжений, высокоэластичной деформации и ориентированных макромолекулярных цепей;
- стойкость полимеров к термоокислительной, гидролитической и механической деструкции в процессе формования под действием температуры, кислорода, влаги, механических напряжений;
- теплофизические, определяющие изменение объема, нагрев и охлаждение изделия в процессе формования и фиксирования формы и размеров;
- влажность, определяющая текучесть материала при формовании и качество изделия (вызывает гидролитическую деструкцию при формовании);
- объемные характеристики сыпучих материалов в твердом состоянии (насыпная масса, сыпучесть, гранулометрический состав).

Вязкостные свойства расплава полимеров. Формование изделий из полимеров осуществляют в процессе их вязкого течения, сопровождающегося пластической деформацией. При этом тонкий слой мате-

риала, соприкасающийся с неподвижной стенкой инструмента, из-за прилипания к ней имеет нулевую скорость смещения (неподвижен), средний слой – наибольшую скорость смещения V ; в режиме установившегося течения связь между напряжением сдвига t и скоростью сдвига g линейная (закон Ньютона для вязких жидкостей): $t = hg$, где h – коэффициент вязкости или вязкость. Характер зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига представляет кривую течения, на которой выделяют участки: 1 – участок линейной зависимости, характерный только для низких напряжений сдвига; 2 – участок с нелинейной зависимостью, для которого характерно уменьшение вязкости при повышении напряжения сдвига; 3 – участок с высоким напряжением сдвига.

Улучшению течения материала способствуют:

- увеличение температуры, увеличение напряжения сдвига;
- повышение количества влаги, снижение давления и уменьшение молекулярной массы расплава.

Многие свойства полимерных материалов в изделиях зависят от структуры, которую формирует процесс переработки. В зависимости от полимера и условий переработки в изделиях возникает аморфная или кристаллическая структура.

Структура изделия с аморфным полимером характеризуется определенной степенью ориентации участков цепных макромолекул и расположением ориентированных областей по сечению изделия вдоль направления сдвига (течения) материала. Это приводит к анизотропии свойств.

Структуру изделия с кристаллическим полимером характеризуют определенная степень кристалличности (от 60 до 95%) и неравномерность кристаллических областей по сечению. Свойства таких изделий, полученных в разных условиях переработки, несмотря на морфологическую схожесть структуры, различны.

Механические свойства – прочность, ударная стойкость, деформация, жесткость, теплостойкость – зависят от надмолекулярной структуры, а коэффициент трения и износостойкость, стойкость к горению зависят от химической структуры и модификации.

Эксплуатационные свойства – размерная точность и размерная стабильность – зависят как от химической структуры, молекулярных характеристик, технологических свойств, так и от технологии переработки и технологичности конструкции.

Термостабильность полимеров. Основным показателем в этом случае является деструкция.

Деструкция полимеров – это изменение строения макромолекул. Деструкция может протекать под действием тепла, кислорода, химических агентов (в том числе воды), света, излучений высокой энергии, механических напряжений и тому подобного, как от отдельного, так и от совокупности параметров. Она сопровождается уменьшением молекулярной массы, выделением газообразных и низкомолекулярных продуктов, изменением окраски и появлением запаха.

Деструкция может сопровождаться не только разрушением макромолекул, но и сшиванием их (структурированием), что вызывает увеличение массы и вязкости расплава. Следствием этого является нарушение всех свойств материала, снижение стабильности свойств изделий.

При переработке полимеров может происходить как термоокислительная, так и механическая деструкция, а у гигроскопических материалов еще и гидролиз.

2.2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Технологические свойства пластмасс влияют на выбор метода их переработки. К технологическим свойствам пластмасс относят: текучесть, влажность, время отверждения, дисперсность, усадку, таблетуемость, объемные характеристики.

Текучесть характеризует способность материала к вязкому течению полимера, выдавливаемого в течение 10 мин через стандартное сопло под давлением определенного груза при заданной температуре. Так, для литья под давлением используют материалы и режимы переработки, при которых текучесть расплава находится в пределах 2...20 г/10 мин, для выдувного литья в форму 1,5...7,0 г/10 мин, для экструзии труб и профилей 0,3...1,0 г/10 мин, для экструзии пленок – 1...4 г/10 мин, для ламинатов 7...12 г/10 мин. Текучесть реактопласта равна длине стержня в миллиметрах, отпрессованного в подогреваемой пресс-форме с каналом уменьшающегося поперечного сечения. Этот показатель текучести, хотя и является относительной величиной, позволяет предварительно установить метод переработки: при текучести по Рашигу 90...180 мм применяют литьевое прессование, при текучести 30...150 мм – прямое прессование.

Усадка характеризует изменение размеров при формировании изделия и термообработке:

$$\begin{aligned} Y &= (L_{\text{ф}} - L_{\text{и}}) / L_{\text{ф}} \cdot 100\%; \\ Y_{\text{д}} &= (L - L_{\text{т}}) / L_{\text{ф}} \cdot 100\%, \end{aligned} \quad (2.1)$$

где Y – усадка после формирования и охлаждения; $Y_{\text{д}}$ – дополнительная усадка после термообработки; $L_{\text{ф}}$, $L_{\text{и}}$ – размер формы и размер изделия после охлаждения; L , $L_{\text{т}}$ – размер изделия до термообработки и после охлаждения.

Усадка изделий из реактопластов зависит от способа формирования изделия и вида реакции сшивания: полимеризации или поликонденсации. Причем последняя сопровождается выделением побочного продукта – воды, которая под действием высокой температуры испаряется. Процесс усадки протекает во времени: чем больше время выдержки, тем полнее протекает химическая реакция, а усадка изделия после извлечения из формы меньше. Однако после некоторого времени выдержки усадка при дальнейшем его увеличении остается постоянной. Влияние температуры на усадку: усадка увеличивается прямо пропорционально увеличению температуры. Усадка после обработки также зависит от влажности материала и времени предварительного нагрева: с увеличением влажности усадка увеличивается, а с увеличением времени предварительного нагрева – уменьшается.

Усадка изделий из термопластов после формирования связана с уменьшением плотности при понижении температуры до температуры эксплуатации.

Усадка полимера в различных направлениях по отношению к направлению течения для термо- и реактопластов различна, т.е. полимеры имеют анизотропию усадки. Усадка термопластов больше усадки реактопластов.

Содержание влаги и летучих веществ. Содержание влаги в пресс-материалах и полимерах увеличивается при хранении в открытой таре из-за гигроскопичности материала или конденсации ее на поверхности. Содержание летучих веществ в полимерах зависит от содержания в них остаточного мономера и низкокипящих пластификаторов, которые при переработке могут переходить в газообразное состояние.

Оптимальное содержание влаги: у реактопластов 2,5...3,5%, у термопластов – сотые и тысячные доли процента.

Гранулометрический состав оценивают размерами частиц и однородностью. Этот показатель определяет производительность при подаче материала из бункера в зоны нагрева и равномерность нагрева материала при формовании, что предупреждает вздутия и неровности поверхности изделия.

Объемные характеристики материала: насыпная плотность, удельный объем, коэффициент уплотнения. (Удельный объем – величина, определяемая отношением объема материала к его массе; насыпная плотность – величина, обратная удельному объему). Этот показатель определяет величину загрузочной камеры пресс-формы, бункера и некоторые размеры оборудования, а при переработке пресс-порошков с большим удельным объемом уменьшается производительность из-за плохой теплопроводности таких порошков.

2.3. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТМАСС

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

При охлаждении большого количества полимеров протекает процесс кристаллизации.

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

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

В зависимости от способа переработки отверждение совмещается с формированием изделия (при прессовании), происходит после формирования изделия в полости формы (литьевое прессование и литье под давлением реактопластов) или при термической обработке сформованной заготовки (при формировании крупногабаритных изделий, например, листов гетинакса, стеклотекстолита и др.). Полное отверждение реактопластов требует в некоторых случаях нескольких часов. Для увеличения съема продукции с оборудования окончательное отверждение может производиться вне формующей оснастки, так как устойчивость формы приобретается задолго до завершения этого процесса. По этой же причине изделие извлекают из формы без охлаждения.

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

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

Неоднородность свойств материала (по указанным причинам) не всегда допустима и часто приводит к браку (по нестабильности физических свойств, размеров, короблению, растрескиванию). Снижение неоднородности молекулярной структуры и внутренних напряжений удастся достигнуть термической обработкой готового изделия. Однако более эффективно использование методов направленного регулирования структур в процессах переработки. Для этих целей в полимер вводят добавки, оказывающие влияние на процессы образования надмолекулярных структур и способствующие получению материалов с желаемой структурой.

2.4. ВЫБОР ПЛАСТМАСС

Основными признаками выбора пластмасс являются эксплуатационные и технологические свойства. Для ускорения процесса выбора материала используют специальные таблицы, в каждой из которых приведены марки материалов в порядке снижения среднего значения представляемого эксплуатационного свойства.

Порядок и алгоритм выбора пластмасс. Пластмассы выбирают исходя из требований к эксплуатационным свойствам и геометрическим параметрам изделия. Поэтому сначала выбирают вид пластмассы на основе требований к ее эксплуатационным свойствам, а затем базовую марку и марку с улучшенными технологическими свойствами, которую можно эффективно переработать выбранным способом.

Существует два метода выбора вида пластмасс:

- метод аналогий – качественный;
- количественный метод.

Метод аналогий применяют при невозможности точного задания параметров эксплуатационных свойств пластмассы. В этом случае используют для выбора характерные параметры эксплуатационных свойств, назначение, достоинства, ограничения, рекомендации по применению и способам переработки; также могут быть использованы рекомендации по применению пластмасс в других типах изделий, работающих в аналогичных условиях.

Порядок выбора пластмасс количественным методом по комплексу заданных значений эксплуатационных свойств сводится к следующему:

- выявление условий эксплуатации изделия и соответствующих им значений параметров эксплуатационных свойств пластмасс при основных условиях работы изделия;
- подбор пластмассы с требуемыми параметрами эксплуатационных свойств;
- проверка выбранной пластмассы по другим параметрам, не вошедшим в основные.

2.5. ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ТЕРМОПЛАСТОВ

Основные стадии процесса. Процесс литья под давлением является циклическим. Цикл состоит из следующих стадий:

- загрузка сырья в пластикационный цилиндр литьевой машины и подготовка расплава (пластикация);
- смыкание формы;
- заполнение формы расплавом, выдержка под давлением в форме, выдержка без давления в форме;
- раскрытие формы и извлечение изделия.

Загрузка сырья проводится через загрузочный бункер и окно в цилиндре литьевой машины. В пластикационном цилиндре проводятся нагрев материала до перехода в вязкотекучее состояние, уплотнение и гомогенизация расплава. Под гомогенизацией понимается перемешивание, приводящее к равномерному распределению темпера-

туры по массе, что обеспечивает равномерную плотность и вязкость расплава. Условия пластикации не должны приводить к заметной деструкции материала.

Необходимая температура расплава создается за счет двух источников тепла внешнего обогрева цилиндра и перехода в тепло работы сил трения, возникающих при деформировании материала вращающимся шнеком. Температура расплава должна обеспечивать необходимую вязкость для заполнения формы, но при этом не должна протекать деструкция материала. Обычно вязкость расплава, необходимая для литья под давлением, достигается у аморфных полимеров при температуре на 100...150 °С выше температуры стеклования, а у кристаллических полимеров, как правило, при температурах, на несколько градусов превышающих температуру плавления. Максимально возможной является температура расплава на 30...40 °С ниже, чем температура деструкции. Чем выше вязкость расплава материала, тем больше разница между температурой деструкции и предельной температурой расплава, так как процесс пластикации вызывает дополнительный прогрев.

Примерные данные о температурных интервалах литья под давлением термопластов приведены в табл. 2.1. Разница между температурой нагревателей по зонам пластикационного цилиндра (обычно термостабильность расплава ПК и СФД) составляет 10...20 °С, увеличиваясь от зоны загрузки к соплу. Для низковязких материалов температура сопла устанавливается ниже, чем в зоне дозирования, чтобы предотвратить вытекание расплава. Поскольку с ростом температуры снижается термостабильность расплава, то необходимо учитывать, что продолжительность пребывания материала в пластикационном цилиндре не должна быть больше времени термостабильности расплава при данной температуре.

Нагнетаемый шнеком расплав при закрытом сопле накапливается в зоне дозирования, и за счет развивающегося в материале давления шнек перемещается назад. Скорость отхода шнека регулируется путем создания в гидроцилиндре узла впрыска противодавления. Чем больше противодавление, тем выше плотность расплава и более однородна его температура. Кроме того, с ростом противодавления увеличивается нагрев материала в зоне дозирования за счет сдвиговых деформаций. Однако с ростом противодавления уменьшается пластикационная производительность литейной машины, т.е. уменьшается количество материала, переводимого в расплав в единицу времени.

2.1. Температурные интервалы литья под давлением термопластов (в °С)

Полимер	Температура стеклования или плавления	Термостойкость	Теоретический интервал переработки	Температура разложения при литье	Практический интервал переработки
ПС	100	310	100...310	280	170...250
ПВХ	87	170	87...170	–	170...190
ПММА	105	280	105...280	280	180...240
ПК	150	380	150...380	343	270...320
ПЭВП	136	320	136...320	296	220...280
ПП	176	300	176...300	278	200...300
ПА-6	255	360	225...360	303	230...290
ПА-6,6	255	360	255...360	315	260...280
ПЭТФ	255	380	255...380	300	260...280

Если пластикационная производительность литьевой машины невелика, то за счет увеличения времени подготовки новой дозы расплава приходится увеличивать время пребывания отливки в форме, что снижает производительность оборудования.

Заполнение формы расплавом (впрыск) начинается после подготовки необходимой дозы расплава и смыкания формы. Под действием усилия, развивающегося в гидроцилиндре узла впрыска, шнек движется вперед, и через сопло и литниковую систему подает расплав в формирующую полость.

Создаваемое наконечником шнека давление затрачивается на вязкое течение расплава и входные эффекты, обусловленные вязкоупругими свойствами расплавов полимеров. Поэтому давление в форме существенно ниже, чем давление, развиваемое шнеком.

Температура расплава, поступающего в форму при впрыске ($T_{РВ}$), выше, чем температура в сопле ($T_{СПЛ}$) из-за диссипации энергии вязкого течения. Степень перегрева пропорциональна сумме перепадов дав-

лений в каналах сопла и литниковой системы, обратно пропорциональна теплоемкости (c_p) и плотности расплава (ρ_p):

$$T_{\text{РВСПЛ}} = T + \frac{\sum \Delta P_{\text{СПЛ}} + \sum \Delta P_{\text{Л}}}{c_p \rho_p}. \quad (2.2)$$

В формующей полости давление снижается по мере удаления от места впуска расплава. На рисунке 2.1 показано изменение давления на входе в формующую полость и в точке, максимально удаленной от впуска, в течение цикла литья. Обе кривые имеют одинаковый характер, однако давление в конце формующей полости создается только после ее заполнения, поэтому на кривой 2 т. a_2 совпадает с т. b_2 . Давление, возникающее при течении полимера в полости формы, расходуетсЯ лишь на преодоление сопротивления при его течении. Разность между давлением в начале формы P_1 и в конце формующей полости определяет величину потерь давления в форме при ее заполнении.

На начальном участке кривой 1 в период времени t_1 (участок a_1b_1) давление в форме на входе увеличивается по мере поступления расплава в формующую полость. К моменту b расплав достигает конца формующей полости, и там также начинается рост давления. Но на участке bc скорость роста давления существенно выше, так как происходит уплотнение расплава, продолжающееся до тех пор, пока давление в гидроцилиндре узла впрыска не достигнет заданного значения P_L (точка c).

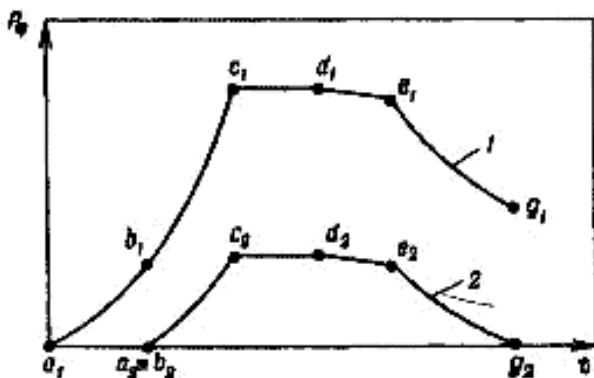


Рис. 2.1. Изменение давления на входе в формующую полость (1) и у ее дальней стенки (2) в течение цикла литья под давлением термопласта

Заполнение формы может характеризоваться двумя режимами:

- режим постоянной скорости течения и увеличивающегося давления на входе в сопло;
- режим убывающей скорости течения.

На рисунке 2.2 приведена зависимость давления на входе в сопло $P_{СПЛ}$ от времени: I – режим постоянной объемной скорости течения; II – режим постоянного давления на входе в сопло (кривая 1), давления на входе в форму $P_{Ф}$ (кривая 2) и объемной скорости течения Q (кривая 3) от времени. Первоначально расплав течет с постоянной объемной скоростью (кривая 3), при этом давление на входе в сопло и в форму растет, что соответствует первому режиму (участок I). По достижении в сопле максимального давления $P_{СПЛ}^{max}$, определяемого величиной $P_{Л}$, объемная скорость течения начинает уменьшаться, так как увеличивается длина течения при постоянном перепаде давлений, наступает второй режим – режим постоянного давления на входе в сопло и убывающей скорости течения (участок II). В этом режиме давление на входе в форму постоянно растет за счет снижения потерь давления в сопле и в литниковой системе, так как скорость течения в них уменьшается.

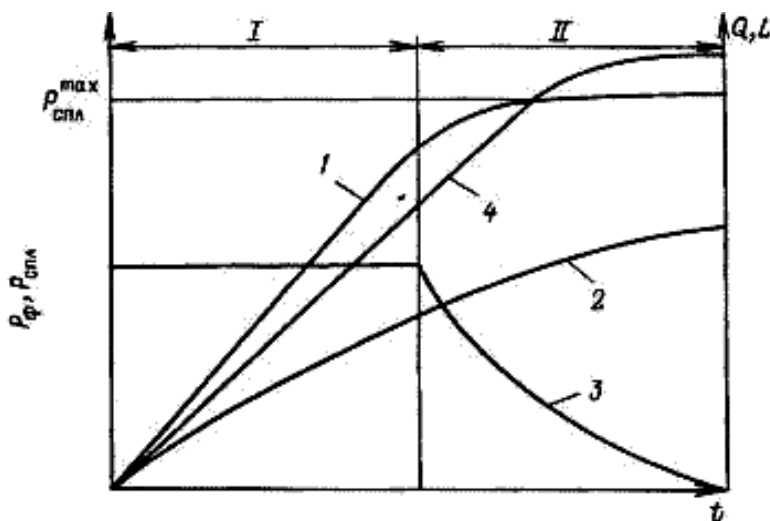


Рис. 2.2. Зависимость давления на входе в сопло РСПЛ (1), давления на входе в форму $P_{Ф}$ (2), объемной скорости течения Q (3) и длины затекания расплава в форму L (4)

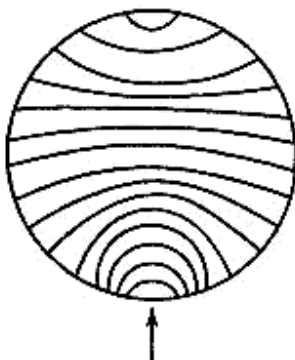


Рис. 2.3. Схема перемещения фронта потока при заполнении формы типа «диск»

В режиме $Q = \text{const}$ заполнение формы идет за счет перепада давлений по длине формы. Расплав заполняет свободную часть формы.

Движение расплава термопласта в полости формы сопровождается охлаждением расплава при соприкосновении со стенкой, так как температура его выше, чем температура формы. На стенках формы образуется канал с толщиной стенок δ из высоковязкого неподвижного материала (рис. 2.3). Внутри этого канала течет расплав. По мере заполнения толщина пристенного слоя в ранее заполненной части формы постоянно возрастает. В режиме $P = \text{const}$ неподвижный слой имеет большую толщину, чем при заполнении в режиме $Q = \text{const}$, но в обоих случаях вблизи литника толщина пристенного слоя мало меняется по мере поступления расплава, так как температура расплава на входе в форму высокая. Характер движения расплава по формующей полости связан с конструкцией формы. При литье плоских изделий с постоянной толщиной через литник, лежащий в плоскости формы, заполнение идет последовательным движением расплава по уровням, равноудаленным от литника (рис. 2.4). Искажение концентрической формы окружностей на противоположном от впуска конце формующей полости связано с влиянием стенок на распределение скоростей в потоке. При заполнении формы поток перемещается последовательным растягиванием фронтальной пленки (рис. 2.5) и продвижением новых порций вдоль неподвижных слоев уже застывшего полимера на стенке формы. Скорость частиц в центре (точка K) потока полимера выше, чем скорость его фронта. Частицы полимера входят в форму с большей скоростью, чем движется фронт потока.

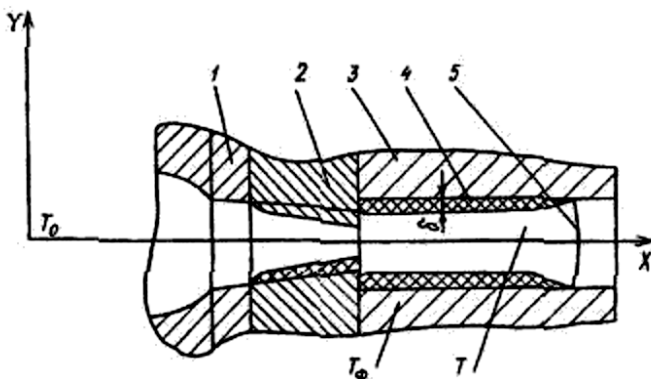


Рис. 2.4. Схема формирования пристенного слоя при заполнении формы расплавом:

1 – сопло; 2 – литниковая втулка; 3 – форма;
4 – пристенный слой полимера; 5 – фронт течения расплава

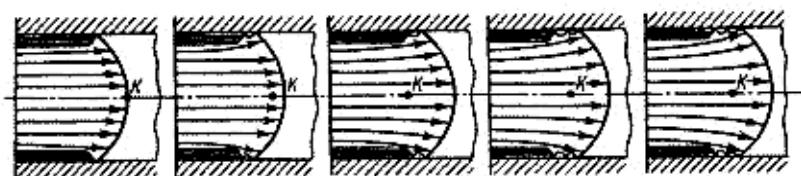


Рис. 2.5. Схема движения полимера при заполнении формы во фронтальном режиме

При приближении к фронту потока скорость частиц, движущихся параллельно общему направлению течения, постепенно снижается, а при достижении фронта становится равной его скорости. Частица смещается по линии фронта к стенке формы; соприкасаясь с ней, затормаживается и некоторое время скользит вдоль стенки, увлекаемая движением вышележащих слоев. По-видимому, этот эффект и приводит к ориентации пристенного слоя в направлении заполнения формы расплавом. Продвижение фронта потока по форме сопровождается нарастанием давления на тех участках формы, которые поток прошел, что приводит к разглаживанию волн, образовавшихся на поверхности. Если скорость заполнения формы мала, то поверхностные слои могут охладиться до того, как волны разгладятся, и на поверхности изделия останутся их следы.

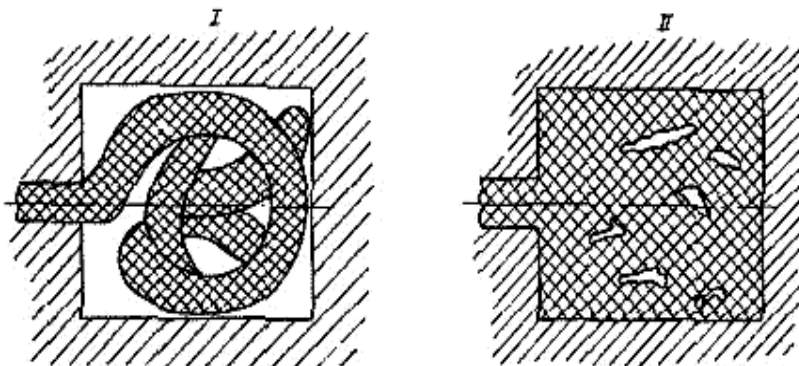


Рис. 2.6. Стадии заполнения формы при струйном режиме:

I – укладка струи в полости формы;

II – уплотнение отрезков струи в полости формы

Если толщина впуска литникового канала намного меньше толщины изделия (точечные впуски), то процесс заполнения идет с высокой скоростью, и расплав полимера поступает в полость формы в виде отдельной непрерывной струи, которая, хаотически пульсируя, продвигается вперед (рис. 2.6). Поверхность струи похожа на поверхность экструдата, выдавливаемого из капиллярного вискозиметра при высоких скоростях сдвига.

Струйное заполнение формы отражается на качестве поверхности изделия и на его свойствах: плохая свариваемость струи с последующим потоком расплава приводит к образованию поверхностных дефектов и непрочных мест в изделии. Струйный эффект снижается при увеличении температуры расплава или формы.

Если на пути потока расплава встречается препятствие в виде вставки в форму, выступа и т.д., то поток расщелняется на отдельные потоки (рис. 2.7). При слиянии образовавшихся потоков возникают стыковые швы, прочность которых ниже, чем в монолитном изделии. В процессе заполнения формы температура расплава меняется как по сечению канала, так и по его длине. Процесс имеет неизотермический характер. Это отражается на длине затекания расплава в формующую полость как в режиме постоянного давления на входе в сопло, так и в режиме постоянной скорости течения, если она невелика.

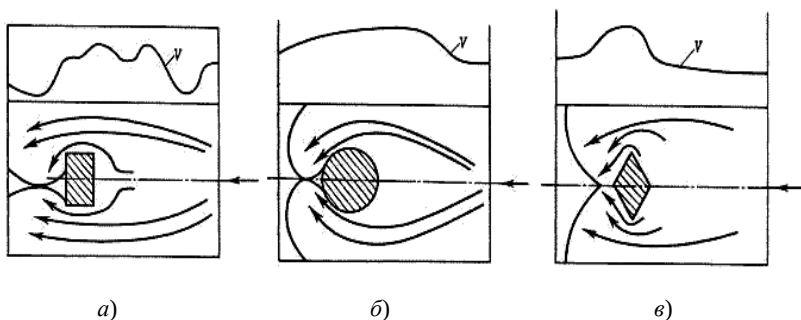


Рис. 2.7. Изменение скорости течения расплава в форме при обтекании препятствий прямоугольной (а), цилиндрической (б) и ромбовидной (в) формы

Предельная длина течения расплава в форме при постоянном давлении на входе в сопло составляет

$$L = \frac{2\omega_0\theta}{BH_0(n+3)(n+4)}, \quad (2.3)$$

где ω_0 – объемная скорость заполнения в начальный момент времени, м/с; B – ширина канала формы, м; H_0 – высота канала формы, м; n – показатель степени в реологическом уравнении для формуемого материала; θ – определенное время течения расплава, с.

Значение θ определяют по формуле

$$\theta = \frac{H^2}{8a} \left(\frac{T_0 - T_T}{T_{T\phi} - T_p} + \frac{q}{c_T(T_{T\phi} - T)} + 0,5 \right), \quad (2.4)$$

где T_0 , $T_{T\phi}$, T_T – температуры расплава, формы и текучести материала соответственно, °С; q – теплота плавления материала, кДж/кг; c_T – удельная теплоемкость материала, кДж/(кг·град); a – коэффициент температуропроводности материала, м²/с.

Масса материала, поступившая в формующую полость формы с начала цикла до завершения выдержки под давлением, не меняется после затвердевания литника. Поэтому плотность и объем готового изделия определяются средней температурой и давлением в полости формы к моменту завершения выдержки под давлением. Соотношение

между плотностью (удельная объемом), температурой и давлением для расплава полимера описывается уравнением состояния расплава Спенсера–Джилмора, являющегося видоизмененным уравнением Ван-дер-Ваальса

$$(v - \omega)(P + \pi) = \frac{RT}{M}, \quad (2.5)$$

где n – удельный объем полимера при T и P , м³/кг; P – давление, МПа; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ кДж/(моль·К)); M – молекулярная масса структурного звена полимера, кг/моль; ω – объем, занимаемый собственно молекулами полимера, м³/кг; π – внутреннее давление, МПа.

Экспериментально определенные значения констант π и ω полимеров в расплаве приведены в табл. 2.2. Уравнение состояния позволяет рассчитать среднюю температуру расплава в формующей полости в зависимости от давления в ней в период выдержки под давлением и с учетом этого – время выдержки под давлением, необходимое для застывания литника.

2.2. Значения постоянных в уравнении состояния (2.5)

Термопласт	π , МПа	$\omega \cdot 10^3$, м ³ /кг	$(R/M) \cdot 10^2$, Дж/(кг·К)
ПС	180	0,822	7,98
ПК	67	0,61	3,27
ПММА	210	0,734	8,3
ПЭВП	677	1,11	29,7
ПЭНП	320	0,875	29,7
ПП	160	0,620	19,7
ПА-12	71,7	0,78	4,21
ПА-6	150	0,722	7,33
Сополимер- формальдегида	566	0,599	29,7

Температура расплава в форме $T_{p\phi}$ составит

$$T_{p\phi} = \frac{1}{\beta c_p} \left(\frac{RT_2}{M\pi} + \Phi\omega \right) (1 - e^{-\beta P\phi}) + \frac{T_2 + T_1}{2} - \frac{RT_2}{Mc_p} \ln \left(\frac{P + \pi}{\pi} \right), \quad (2.6)$$

где β – коэффициент сжимаемости расплава, МПа^{-1} ; c_p – удельная теплоемкость расплава, $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$; T_1 и T_2 – температура расплава перед входом в сопло и в формирующей полости после впрыска, К; P_ϕ – среднее давление в полости формы на стадии подпитки, МПа; R , ω , π , M – константы материала.

Выдержка под давлением. Время выдержки под давлением (включающее в себя и время заполнения формы) для цилиндрического впускного литника можно рассчитать по формуле

$$t_B = \frac{K_L r^2}{5,76a} \ln \frac{1,6 \cdot (T_{p\phi} - T_\phi)}{T_{T\phi} - T}. \quad (2.7)$$

Для прямоугольного впускного литника – по формуле

$$t_B = \frac{K_L S^2 h^2}{\pi^2 a (S^2 + h^2)} \ln \frac{16 \cdot (T_{p\phi} - T_\phi)}{\pi^2 (T_{T\phi} - T)} \quad (2.8)$$

и для центрального впускного литника с радиусом, бóльшим, чем половина толщины изделия, – по формуле

$$t_B = \frac{\delta^2}{\pi^2 a} \ln \frac{4 \cdot (T_{p\phi} - T_\phi)}{\pi (T_{T\phi} - T)}, \quad (2.9)$$

где r , δ , a , S – размеры впускных литников, м (м^2); T_T – температура текучести (или плавления), К; T_ϕ – температура формы, К; K_L – коэффициент, учитывающий течение расплава во время подпитки:

$$K_L = \xi \frac{\Delta V}{V_L}.$$

Здесь ΔV – объем расплава, нагнетаемый в форму при выдержке под давлением, м^3 ; V_L – объем впускного литника, м^3 ; ξ – коэффициент формы для литника (для цилиндрического $\xi = 2$, для щелевого и кольцевого $\xi = 1,5$).

Охлаждение без давления завершает процесс формирования структуры изделия в форме (см. рис. 2.1, участок *eg*). На этой стадии скорость охлаждения выше, чем в период выдержки под давлением. Причем чем длительнее выдержка под давлением, тем меньше разница в скорости охлаждения на последней стадии. Давление в форме на участке *eg* также падает более интенсивно, так как процесс тепловой усадки уже не компенсируется новыми порциями расплава, но к моменту раскрытия формы и извлечения охлажденного изделия в форме сохраняется сравнительно большое остаточное давление.

Если продолжительность выдержки под давлением сократить до времени t_2 , меньшего, чем время затвердевания литника t_3 (рис. 2.8, кривая 2), то произойдет вытекание расплава из формирующей полости через незатвердевший литник. Давление резко снижается до такого значения P_2 , при котором прекращается истечение полимера из формы (т. K_2). Значение P_Φ зависит от средней температуры в объеме полимера, достигнутой к моменту отвода сопла от литника. Дальнейшее охлаждение происходит без изменения массы изделия, и давление изменяется только за счет понижения температуры (кривая 3). При этом в форме к моменту раскрытия сохраняется меньшее остаточное давление P_5 , чем при длительной выдержке под давлением (t_3 и P_4 соответственно).

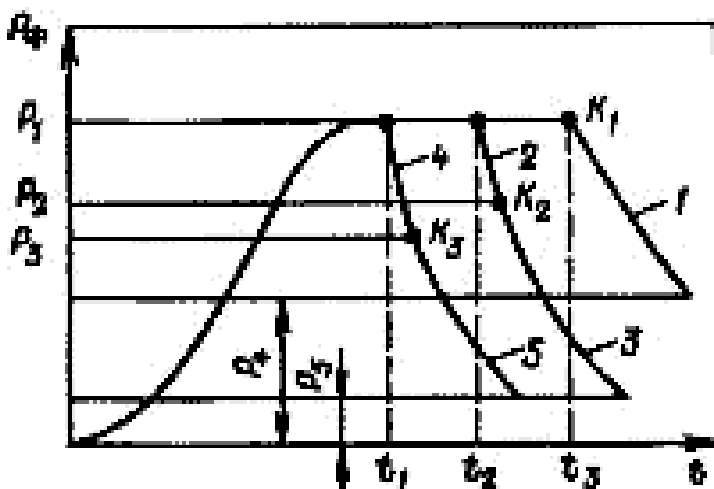


Рис. 2.8. Диаграмма «давление P_Φ —время t » при разной продолжительности выдержки полимера в форме под давлением

Если продолжительность выдержки составит $t_1 < t_2 < t_3$, то спад давления до прекращения истечения расплава из формы составит $P_3 < P_2$, так как среднеобъемная температура полимера к моменту t_1 выше. Снижение давления без изменения массы изделия идет по кривой 5 до значения P_5 . В этом случае после извлечения изделие может покоробиться.

Продолжительность охлаждения изделия в форме связана с толщиной изделия и его формой, температуропроводностью полимерного расплава, перепадом температур T_p и T_Φ , а также с температурой в центре изделия в момент его извлечения из формы $T_{и}$.

Полная продолжительность охлаждения изделия в форме $t_{охл}$ представляет собой сумму времени охлаждения под давлением (т.е. времени выдержки под давлением t_b) и охлаждения без давления и может быть рассчитана с учетом ряда допущений по формуле

$$t_{охл} = \ln \left(A \frac{T_0 - T_\Phi}{T_{и} - T_\Phi} \right) \frac{\delta^2}{Ca}, \quad (2.10)$$

где T_0 , T_Φ , $T_{и}$ – температуры расплава, формы и изделия соответственно в момент съема, К; δ – толщина охлаждаемого изделия, м (для плоского изделия $\delta = h$, для цилиндрического $\delta = r$); A и C – коэффициенты, определяемые формой изделия (для плоского изделия $A = 1,27$ и $C = \pi^2$, для цилиндра $A = 1,6$ и $C = 5,76$).

Время охлаждения может быть определено и графоаналитическим методом по значению критерия Фурье и средней относительной температуре θ .

Продолжительность охлаждения без давления определяет уровень остаточного давления в форме $P_{ост}$. Если величина $P_{ост}$ превышает прочность материала в момент съема изделия с температурой $T_{и}$, то при раскрытии формы может произойти деформация (и даже поломка) изделия.

Расчет процесса литья под давлением термопластов. Расчет проводят, задавая температуру расплава материала T_p , температуру формы T_Φ и объемную скорость впрыска Q (или время заполнения). При этом исходят из требований, предъявляемых к качеству изделий по показателям размерной точности, прочностным свойствам и внешнему виду.

Температура изделия в момент извлечения из формы должна быть не выше температуры стеклования ($T_{и} \leq T_c$) для аморфных полимеров

и теплостойкости по Мартенсу ($T_{\text{и}} \leq T_{\text{М}}$) для кристаллических полимеров, чтобы обеспечивалась достаточная жесткость изделий при раскритии формы.

Температура формы в соотношении с температурой расплава ($T_{\text{р}} - T_{\text{ф}}$) влияет на скорость охлаждения расплава, поступающего в форму. Это сказывается как на ориентации полимеров в поверхностном слое при заполнении формы, так и на условиях кристаллизации при литье кристаллизующихся полимеров.

Расчет давления литья $P_{\text{л}}$, необходимого для заполнения формы и формования в ней изделия с требуемой плотностью, проводится исходя из значения давления в форме $P_{\text{ф}}$ и суммы потерь давления $\Delta P_{\text{М}}$ – в цилиндре литьевой машины; $\Delta P_{\text{СПЛ}}$ – при течении полимера через сопло, $\Delta P_{\text{ЛС}}$ – при течении полимера по литниковым каналам и $P_{\text{ф}}$ – при заполнении формы полимером

$$P_{\text{л}} = \sum \Delta P + P_{\text{ф}}, \quad \Delta P = \Delta P_{\text{М}} + \Delta P_{\text{СПЛ}} + \Delta P_{\text{ЛС}}. \quad (2.11)$$

Давление в форме, необходимое для формования изделия с заданной плотностью, может быть найдено путем совместного решения уравнений состояния для термопласта, находящегося при комнатной температуре и при температуре расплава [см. уравнение состояния расплава Спенсера–Джилмора].

Потери давления $\Delta P_{\text{М}}$ в цилиндре литьевой машины определяются коэффициентом потерь $K_{\text{П}} = 1,00 \dots 1,12$; потери давления в сопле $\Delta P_{\text{СПЛ}}$, литниковых каналах и при заполнении формы могут быть рассчитаны для цилиндрического канала по формуле

$$\Delta P = 2\tau \frac{l + mR}{R}.$$

Для прямоугольного – по формуле

$$\Delta P = 2\tau \frac{(l + mh)(b + h)}{hb}, \quad (2.12)$$

где l – длина канала, м; h и b – глубина и высота прямоугольного канала, м; m – входовой поправочный коэффициент; τ – напряжение сдвига при $T_{\text{р}}$ и скорости сдвига, реализуемой в канале, МПа.

Скорость сдвига может быть рассчитана для цилиндрического канала по формуле (2.13), для прямоугольного – по формуле (2.14):

$$\gamma = \frac{3n+1}{n} \frac{Q}{\pi R^3 c}, \quad (2.13)$$

$$\gamma = \frac{2 \cdot (2n+1)}{n} \frac{Q}{(h+b)h^2 c}, \quad (2.14)$$

где Q – объемный расход расплава через канал, м³/с; n – показатель степени в уравнении течения расплава; c – число параллельных каналов на расчетном участке.

В том случае, если рассчитанное давление литья $P_{\text{л}}$ превышает номинальное для используемой машины не более чем на 30%, проводится корректировка температуры материала и объемной скорости впрыска. Если расчетное давление литья превышает номинальное больше, чем на 30%, выбирают марку материала с меньшей вязкостью.

Расчет усадки литевых изделий проводится исходя из размеров оформляющей полости ($l_{\text{ф}}$) и соответствующих размеров изделия ($l_{\text{и}}$). Абсолютная усадка $Y_{\text{А}}$ равна

$$Y_{\text{А}} = l_{\text{ф}} - l_{\text{и}}. \quad (2.15)$$

А относительная усадка $Y_{\text{О}}$ равна

$$Y_{\text{О}} = \frac{l_{\text{ф}} - l_{\text{и}}}{l_{\text{ф}}}. \quad (2.16)$$

Предварительный расчет усадки может быть проведен с использованием уравнения состояния расплава. Объемная усадка материала в изделии Y_{V} составит

$$Y_{\text{V}} = \frac{V_{\text{Р}} - V_{\text{К}}}{V_{\text{Р}_{\text{ф}_{\text{max}}}}} = \frac{RT_{\text{Р}_{\text{ф}}} (P_{\text{ф}_{\text{max}}} + \pi) - RT_{\text{и}} (P_{\text{АТМ}} + \pi)}{M\omega + RT_{\text{Р}_{\text{ф}}} (P + \pi)},$$

где $V_{\text{Р}}$ – удельный объем расплава материала в момент окончания заполнения формы и сжатия до $P_{\text{ф}}$ максимального; $V_{\text{К}}$ – удельный объем материала в изделии при комнатной температуре $T_{\text{к}} = 298 \text{ К}$; $T_{\text{Р}_{\text{ф}}}$ – температура расплава в форме к моменту достижения $P_{\text{ф}}$ максимального, К; π , M , ω – константы материала.

Время выдержки под давлением рассчитывается по уравнениям (2.7) – (2.9) с учетом формы литниковых каналов.

Особенности литья под давлением аморфных термопластов.
При литье под давлением аморфных термопластов их переход в твер-

дое состояние происходит без изменения фазового состояния. Основным параметром изменения надмолекулярной структуры при формировании таких материалов является степень ориентации. Ориентация полимеров происходит в процессе течения при заполнении формы и обусловлена высокоэластической деформацией участков макромолекул $\gamma'_{в.э}$ под действием сдвиговых напряжений τ . Степень ориентации зависит как от высокоэластических свойств полимера, так и от параметров формования: скорости сдвига, температуры материала, давления литья.

Высокоэластическая деформация носит обратимый характер, но релаксационные процессы идут интенсивно лишь при $T_M > T_C$. Поэтому в полимере сохраняется остаточная деформация $\gamma'_{э,о}$, связанная с «замораживанием» частично ориентированных полимерных цепей в неравновесном состоянии.

Скорость охлаждения полимера при заполнении формы неодинакова по сечению образца: быстрее охлаждаются пристенные слои, примыкающие к ним слои формируются при течении по охлажденной оболочке, что вызывает развитие в них наибольшей ориентации. Затем ориентация уменьшается, но в центральной части образца, заполняющейся при подпитке, ориентация вновь возрастает (рис. 2.9).

Неравномерное распределение ориентации материала наблюдается и по длине образца (в направлении заполнения формы). Около литника степень ориентации ниже, так как поток расплава расширяется на выходе из литника.

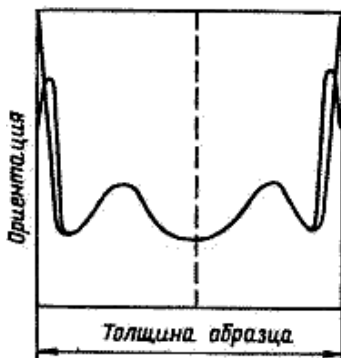


Рис. 2.9. Изменение ориентации полимера по толщине литьевых изделий в поперечном сечении

Снижение ориентации по длине образца связано с уменьшением давления в форме. Ориентация имеет двойственное влияние на эксплуатационные свойства изделий из аморфных полимеров. В направлении ориентации прочность повышается, а в перпендикулярном направлении снижается. Кроме того, образующиеся при ориентации неравномерно распределенные внутренние напряжения приводят к растрескиванию изделий под действием тепла, растворителей, появлению «серебрения», микротрещин, снижению стабильности размеров, короблению изделий.

За меру средней ориентации полимера в изделии принимают изменение его размеров при прогреве выше T_c , т.е. тепловую усадку. Тепловая усадка Δ характеризуется соотношением

$$\Delta = \frac{l - l_H}{l}, \quad (2.17)$$

где l и l_H – длина детали до и после нагревания.

Влияние технологических параметров процесса литья под давлением на степень ориентации в изделии определяется их связью с величиной $\gamma'_{в.з}$, накапливаемой при течении, и характерными временами их релаксации Θ . Чем выше скорость релаксации (или меньше γ'), тем быстрее уменьшается высокоэластическая деформация и ниже уровень остаточной ориентации.

С ростом температуры расплава в процессе течения накапливается меньшая деформация и снижается время релаксации. Кроме того, продолжительность охлаждения материала растет (при постоянной T_f), что приводит к увеличению продолжительности релаксации накопленной деформации.

Остаточная ориентация уменьшается, это проявляется в снижении тепловой усадки с ростом температуры расплава (рис. 2.10). Аналогично влияют на тепловую усадку понижение скорости охлаждения (меньшая разница между T_r и T_f) и рост толщины образца. С ростом давления литья замедляется процесс релаксации, увеличивается продолжительность подпитки, что приводит к росту деформации сдвига в процессе охлаждения, и, следовательно, увеличивается остаточная деформация. Ориентация однозначно определяет прочностные свойства литьевых изделий из аморфных полимеров. Так, зависимость разрушающего напряжения при растяжении σ_p от величины тепловой усадки Δ описывается уравнением

$$\sigma_p = \sigma_{p_0} + D_1 \Delta^{D_2}. \quad (2.18)$$

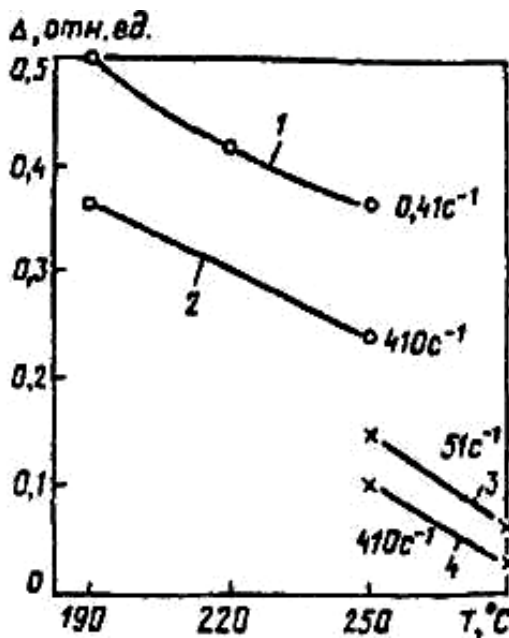


Рис. 2.10. Зависимость тепловой усадки (Δ) ПС (1, 2) и ПК (3, 4) от температуры материала T и скорости сдвига γ' (числа у кривых) при заполнении формы:

1, 3, 4 – образец № 1; 2 – образец № 2

Для ПС: $\sigma_{p0} = 35$ МПа, $D_1 = 2,92$, $D_2 = 1$; для ПК: $\sigma_{p0} = 36$ МПа, $D_1 = 0,995$, $D_2 = 0,61$.

Изменением конструкции изделия и формы (размещения литников, соотношения периметра и площади сечения изделия) можно обеспечить создание повышенной ориентации в направлении действия нагрузки, повышая тем самым прочностные показатели изделия. Однако в агрессивных средах такие изделия проявляют склонность к растрескиванию.

Усадка литневых изделий из аморфных термопластов определяется временем выдержки под давлением и коэффициентом объемного термического расширения. При малых временах выдержки усадка существенно зависит от толщины изделия. Для аморфных термопластов наблюдается снижение усадки с уменьшением температуры формы, ростом давления литья.

Особенности литья под давлением кристаллизующихся полимеров. При литье под давлением расплав кристаллизующегося полимера охлаждается в результате теплопередачи к более холодным стенкам литейной формы. В различных слоях по поперечному сечению детали эффективная скорость охлаждения расплава от температуры расплава T_p до температуры кристаллизации $T_{кр}$ различна. Скорость охлаждения уменьшается от стенок формы к центру детали.

Скорость охлаждения при кристаллизации оказывает существенное влияние на структурообразование полимеров. При высоких скоростях охлаждения ($v_{охл}$) – больших, чем критическая скорость v_2 (рис. 2.11, участок I), – кристаллизация идет с образованием только зачатков кристаллических форм (кристаллиты и ламеллярные образования). В этом случае оптические методы анализа не показывают наличия в твердом материале признаков структурных образований. При охлаждении со скоростью, меньшей, чем v_1 (участок III на рис. 2.11), в полимере образуются развитые сферолиты. Охлаждение со скоростью, лежащей в интервале $v_1 \dots v_2$, приводит к формированию сферолитов, размеры которых пропорциональны скорости охлаждения.

Охлаждение расплава в форме сопровождается наличием сдвигового течения, интенсивность которого характеризуется напряжением сдвига, оказывающим влияние на формирование структуры полимера (рис. 2.12).

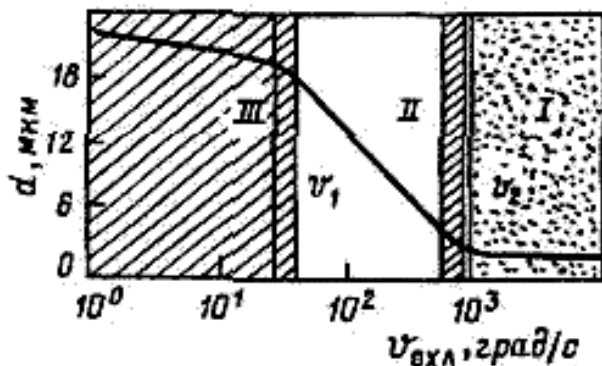


Рис. 2.11. Влияние скорости охлаждения $v_{охл}$ на форму и размеры структурных образований d :

I – ламеллярные кристаллиты;

II – деформированные (неразвитые) сферолиты;

III – сферолиты

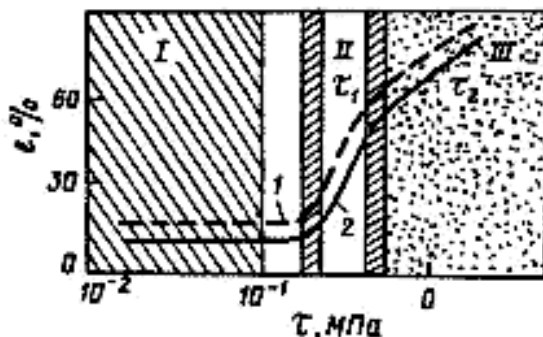


Рис. 2.12. Влияние напряжения сдвига τ на ориентацию I' :
 I – изотропные сферолиты; II – деформированные (неразвитые) сферолиты;
 III – сноповидные образования. Скорость охлаждения $v_{\text{охл}}$, град/с:
 100...150 (1) и 20...50 (2)

Охлаждение при малых скоростях, меньших чем v_1 , не вызывает деформации образующихся сферолитов. В сформованном изделии сохраняются симметричные сферолитные структуры. Если охлаждение сопровождается действием, больших, чем v_1 , – происходит сильная ориентация кристаллизующегося полимера, формируются вытянутые в направлении течения потока сноповидные или стержневые образования, а сферолиты не формируются. При промежуточных напряжениях сдвига образующиеся сферолиты деформированы. Степень ориентации зависит от прилагаемого сдвигового напряжения.

В результате сочетания различных скоростей охлаждения и сдвиговых напряжений на каждой из стадий процесса формования изделия образуется неоднородная структура изделия. Можно выделить три характерные структурные области, формирующиеся в каждом из периодов процесса литья под давлением.

Механические свойства изделий из кристаллических полимеров связаны со слоевой структурой, образующейся при их формовании. В качестве критерия, характеризующего эксплуатационные свойства изделий из кристаллических полимеров, принимаются отношения площади отдельных структурных слоев и зон к площади поперечного сечения детали. В соответствии с таким подходом можно выделить три группы изделий, различающихся отношением площади поперечного сечения центрального слоя к площади сечения изделия ($S_{\text{ф}}/S$), а внутри каждой группы – по три подгруппы изделий, характеризующихся

разной величиной отношения площади поперечного сечения зоны сноповидных образований к площади сечения изделия (S_{Co}/S). Такое подразделение дает возможность прогнозировать работоспособность изделий на основе анализа их диаграмм «напряжение–деформация».

При нагружении образец или изделие проходит три стадии (рис. 2.13): упругая деформация и начало развития шейки, затем переход образца в шейку и на последней стадии – удлинение и ориентирование шейки до разрушения материала.

Чем выше напряжение при пределе текучести σ_T и относительное удлинение при разрыве ϵ_p , тем надежнее изделие в условиях эксплуатации. Поэтому при направленном создании структуры изделий из полимерных материалов следует стремиться к тому, чтобы предел текучести при растяжении и относительное удлинение при разрыве были наибольшими.

Разрушение изделий с большой долей центрального слоя ($S_{\Phi}/S > 0,35$), независимо от размеров поверхностного и среднего слоев, начинается с развития дефектов в этом слое. После разрушения центрального слоя нагрузка ударно переходит на поверхностный слой, и изделие разрушается (рис. 2.14, а). Момент разрушения соответствует второму участку диаграммы «напряжение–деформация».

Для изделий с малой долей центрального слоя ($S_{\Phi}/S < 0,25$) характер разрушения и уровень механических свойств определяются структурой и размерами поверхностного слоя. Чем больше доля зоны с ориентированными сноповидными образованиями, тем выше предел текучести при растяжении и разрушающее напряжение при растяжении.

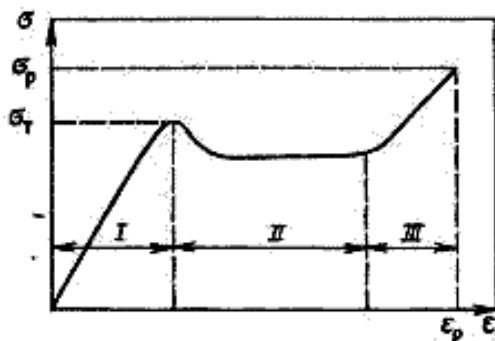


Рис. 2.13. Диаграмма «напряжение–деформация» для полимерного материала

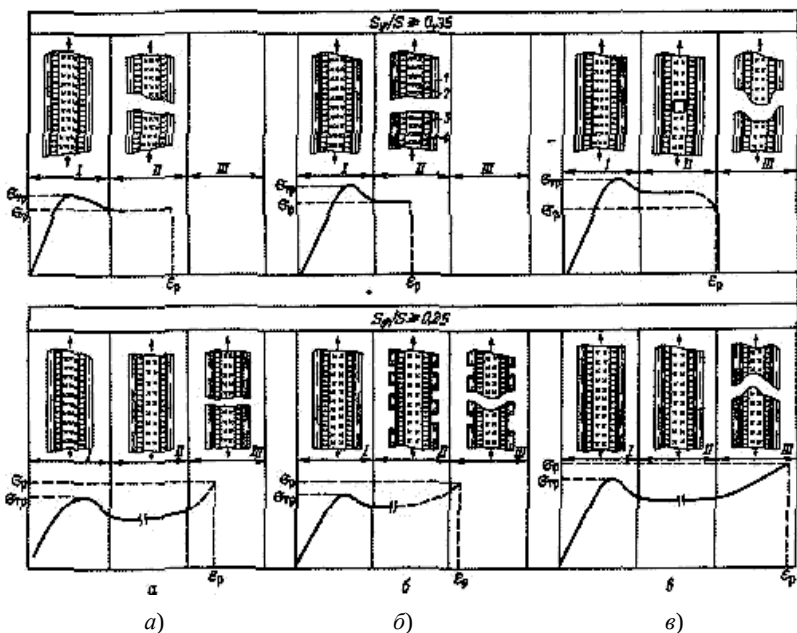


Рис. 2.14. Диаграммы растяжения и механика разрушения литевых изделий
(--- области разрушения изделий):

1 – поверхностная оболочка; 2 – центр; 3 – средний слой;
4 – зона сноповидных образований; I, II, III – стадии деформирования;
а – $S_{C0}/S = 0$; б – $0 < S_{C0}/S < 0,25$; в – $S_{C0}/S \geq 520$

Если $S_{C0}/S < 0,25$, то основная нагрузка при деформировании воспринимается поверхностным слоем. В результате его разрушения образуются концентраторы напряжения, приводящие к разрушению всего изделия. Но для эластичных материалов, например ПО, при разрушении оболочки изделие продолжает деформироваться вплоть до третьего участка кривой «напряжение–деформация» (рис. 2.14, б).

При условии $S_{C0}/S < 0,25$, а $S_{C0}/S > 0,28 \dots 0,3$ полимер имеет высокий предел текучести при растяжении, а напряжение при разрыве увеличивается по сравнению с паспортным более чем в 1,5–2 раза.

Если $S_{C0}/S \approx (0,9 \dots 1,0)$, то изделия характеризуются высокими напряжениями при пределе текучести, при разрыве и высокой ударной прочностью. В этом случае на кривой «напряжение–деформация» практически отсутствует второй участок.

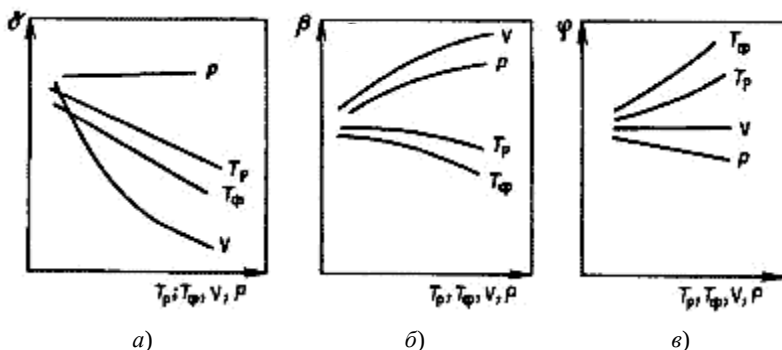


Рис. 2.15. Влияние температур расплава T_p и формы $T_ф$, скорости течения расплава v и давления P на толщину поверхностного слоя d (а), среднего слоя b (б) и центрального слоя ϕ (в)

Такая структура образуется при формировании тонкостенных изделий с высокими скоростями впрыска и при больших скоростях охлаждения.

Влияние технологических параметров литья под давлением на слоевую структуру изделий проявляется в изменении характера структурных образований, размеров слоев и зон, а в результате – и во влиянии на свойства изделий. Толщина поверхностного слоя δ уменьшается с ростом температуры расплава и температуры формы; увеличение времени заполнения формы приводит к ее росту (рис. 2.15, а). Толщина среднего слоя β уменьшается с повышением температуры расплава, температуры формы и времени ее заполнения. Повышение давления и времени выдержки под давлением приводит к увеличению толщины среднего слоя (рис. 2.15, б).

Центральный слой φ увеличивается с ростом температуры материала и формы, практически не зависит от времени заполнения формы (рис. 2.15, в). Давление почти не влияет на толщину этого слоя.

Размеры зон поверхностного слоя также связаны с технологическими параметрами. Толщина зоны ламеллярных кристаллитов $\delta_{л.к}$ уменьшается с повышением температуры расплава и формы, но практически не зависит от других параметров. Размер зоны сноподвидных образований $\delta_{с.о}$ уменьшается при увеличении температуры расплава и температуры формы, растет с увеличением времени впрыска и слабо зависит от давления (рис. 2.16).

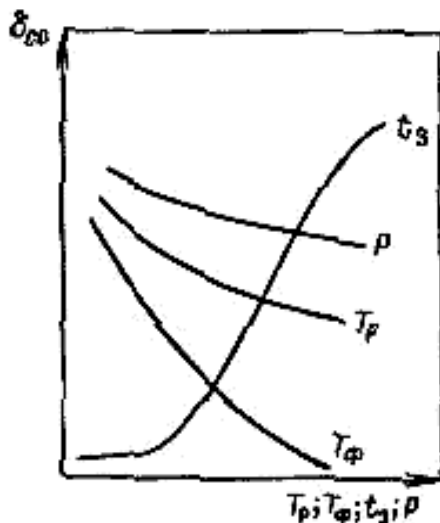


Рис. 2.16. Влияние температур материала T_p и формы T_ϕ , времени заполнения формы t_3 и давления P на толщину зоны сноподобных образований $\delta_{сф}$

2.6. ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ РЕАКТОПЛАСТОВ

Литье под давлением реактопластов является более прогрессивным методом переработки по сравнению с компрессионным и литьевым прессованием, однако требует наличия материалов, обладающих необходимыми технологическими свойствами, в частности, меньшей вязкостью и более длительным временем вязкотекучего состояния.

Технологическая схема процесса аналогична переработке литьем под давлением термопластов, как и основные стадии процесса формования. Специфика переработки реактопластов связана с протеканием в период формования изделия не только процессов массопереноса и теплообмена, но и химических взаимодействий, в результате которых происходит образование трехмерной сетчатой структуры термореактивных связующих. Этот фактор предъявляет более жесткие требования к выполнению технологических условий переработки, в первую очередь, температурно-временных параметров процесса, а также исключению возможности образования застойных зон в материальном цилиндре литьевой машины.

При литье реактопластов применяют как плунжерные, так и червячные литьевые машины. Формование может осуществляться в инжекционном или интрузионном режиме в зависимости от габаритных размеров формируемого изделия.

Контроль качества сырья. Литьем под давлением перерабатывают фенопласты с различными наполнителями, аминопласты, композиции на основе полиэфирных, эпоксидных и других смол. Наиболее предпочтительны для переработки гранулированные материалы. При дозировании порошков и кусочков волокнистых композиций (премиксов) возможно наличие неравномерной подачи материала из-за его застревания в бункере.

Оптимальным для обеспечения сыпучести литьевых реактопластов и исключения попадания частиц материала в зазор между гребнем шнека и цилиндром, что приводит к перегреву материала и износу оборудования, является размер гранул 0,16...1,0 мм. При размере >1 мм повышается анизотропия свойств литьевых изделий.

Содержание влаги и летучих в литьевых реактопластах должно составлять 2...4%. При меньшем содержании влаги ухудшается текучесть материала, а при избытке ее снижаются диэлектрические, физико-механические показатели, возрастает пористость изделий, усадка, коробление.

К технологическим свойствам литьевых реактопластов относятся время вязкопластического состояния, время отверждения и вязкость материала на стадии вязкопластического состояния. Эти показатели определяются на пластометре Канавца при стандартных условиях. Определение вязкости и времени вязкопластического состояния проводят при 120 °С и скорости сдвига 15 с^{-1} , времени отверждения – при той же скорости сдвига, но температуре 170 °С для фенопластов и 150 °С для аминопластов. По технологическим свойствам условно фенопласты и аминопласты могут быть разделены на три группы (табл. 2.3):

2.3. Вязкопластичные состояния полимеров

Группа	Вязкость в вязкопластическом состоянии, Па·с	Время вязкопластического состояния, с
I	$2 \cdot 10^4 \dots 6 \cdot 10^4$	20...140
II	$2 \cdot 10^3 \dots 2 \cdot 10^4$	40...140
III	$2 \cdot 10^3 \dots 10^4$	60...140

Материалы I группы целесообразно перерабатывать на плунжерных литьевых машинах, материалы II группы успешно перерабатываются на литьевых машинах с червячной пластикацией, с незапирающимся соплом и объемом пластикационного цилиндра до 250 см^3 , а для материалов III группы рекомендуется использовать реактопластавтоматы с объемом пластикации свыше 250 см^3 , снабженные устройствами, предотвращающими утечку материала при впрыске.

Формование. Литье под давлением реактопластов, как и другие методы формования изделий из них, основывается на использовании способности этих материалов при нагревании переходить в вязкопластическое состояние. Одновременно с переходом в вязкопластическое состояние интенсифицируются процессы химического взаимодействия, что ведет к быстрому нарастанию вязкости материала и потере им текучести, т.е. формруемости. Таким образом, процесс нагрева материала, транспортировка его к формующей полости и заполнение формующей полости должны быть осуществлены в течение времени вязкопластического состояния перерабатываемого реактопласта.

Пластикация материала в цилиндре литьевой машины осуществляется непосредственно после его загрузки. В машинах плунжерного типа пластикация обеспечивается в результате сжатия реактопласта в камере материального цилиндра плунжером, развивающим давление до $140 \dots 160 \text{ МПа}$. Нагрев материала при пластикации в плунжерной машине происходит как за счет внешнего обогрева от стенок цилиндра, так и за счет диссипации энергии трения частиц материала при их деформации плунжером.

При использовании литьевых машин со шнековой пластикацией нагревание, уплотнение и гомогенизация материала обеспечиваются при транспортировке его шнеком в переднюю часть цилиндра. При этом до 75% тепла, подводимого к материалу, образуется в результате диссипативного тепловыделения при сдвиговом деформировании материала в канале шнека.

В результате нагрева до температуры размягчения реактопласт переходит в вязкопластическое состояние и постепенно перемещается по каналам шнека в зону дозирования. Накапливающийся в зоне дозирования материал уплотняется, и в результате возникающего давления шнек отходит назад. Скорость отхода шнека регулируется величиной противодействия, создаваемого в гидроцилиндре литьевой машины. При пластикации реактопластов создание противодействия необходимо не только для регулирования плотности материала, но и для

предотвращения выделения в самостоятельную фазу летучих продуктов, образующихся в результате химической реакции, протекающей в связующем параллельно с пластикацией.

На уровень температуры материала в рабочем цилиндре существенное влияние оказывают скорость вращения шнека и величина противодавления, так как основной нагрев осуществляется за счет диссипативных потерь в деформируемом материале.

Технологические параметры на стадии пластикации устанавливают таким образом, чтобы на выходе из цилиндра температура материала не превышала 80...100 °С.

Для исключения отверждения материала в цилиндре набираемая доза материала должна соответствовать объему впрыска. Дозирование обеспечивается осевым перемещением шнека, составляющим при литье реактопластов не более двух-трех диаметров шнека. Кроме того, пластикация материала должна проводиться таким образом, чтобы ее завершение совпадало с моментом впрыска материала в форму.

Впрыск подготовленной дозы в форму проводится так же, как и при литье термопластов, но возникающий при впрыске перепада давлений в системе «сопло–форма» существенно выше из-за большей вязкости реактопластов. Это приводит к тому, что поступающий в полость формы материал имеет температуру на 15...20 °С выше, чем в зоне дозирования. Если впрыск ведется при высокой температуре и давлении литья, то температура материала к концу стадии впрыска может стать выше температуры формы. Аналогичное явление наблюдается при литье тонкостенных изделий.

Время заполнения формы определяется средней скоростью впрыска, которая снижается с уменьшением давления литья, увеличением вязкости материала (т.е. уменьшением T_m и t_3) и ростом суммарного сопротивления перемещению шнека.

Сопротивление возрастает в основном из-за роста давления в форме при ее заполнении, которое передается через литниковую систему и сопло в цилиндр. Характер изменения давления в форме в течение цикла литья под давлением реактопласта приведен на рис. 2.17.

Характер заполнения формы может быть струйным или фронтальным, в зависимости от соотношения площадей поперечных сечений впускного литника и формующей полости, аналогично наблюдаемым при литье термопластов. Заполнению формы и уплотнению расплава соответствует участок 1 – 3 на рис. 2.17.

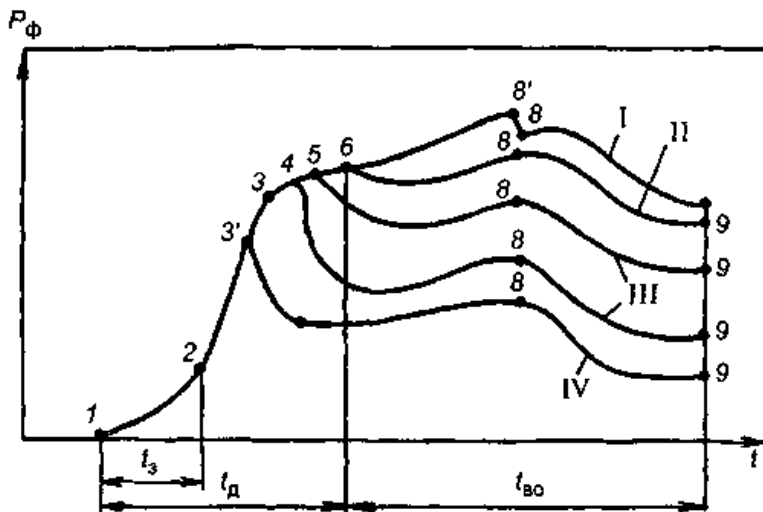


Рис. 2.17. Изменение давления в форме P_{Φ} при литье реактопласта:
 I – ход кривой при недостаточном усилии смыкания на стадии выдержки на отверждение; II – при нормальном проведении процесса литья;
 III – при малой длительности выдержки под давлением;
 IV – при недостаточном усилии смыкания на стадии уплотнения расплава в форме при выдержке под давлением

Выдержка под давлением проводится после заполнения оформляющей полости материала. В этот период цикла литья через систему «сопло–литниковая система формы» шнек продолжает нагнетать материал в оформляющую полость, что приводит к росту давления в форме.

Во время выдержки под давлением (t_d) течение материала через сопло, литники и по оформляющей полости не прекращается, но скорость его намного ниже, чем на стадии впрыска. Это приводит к снижению сопротивления перемещению шнека в цилиндре и потере давления в литниковых каналах формы. Поэтому на стадии выдержки под давлением целесообразно регулировать давление на материал, находящийся в зоне дозирования материального цилиндра (давление подпитки), что предусматривается конструкцией современных реактопластавтоматов. Использование повышенных давлений на этой стадии при литье реактопластов приводит к деформированию пристенных слоев изделия, в которых уже частично произошло отверждение при

контакте с горячей стенкой формы, к образованию морщин, складок на поверхности изделия, его короблению.

Кроме того, высокое давление подпитки может приводить к частичному размыканию полуформ и истечению материала из полости формы (образованию облоя). Давление в форме при этом резко падает (см. рис. 2.17, участок 3' – 7) вплоть до момента до отверждения материала.

Продолжительность выдержки под давлением связана со временем отверждения материала в литнике. Если формируется толстостенное изделие, то отверждение материала в литнике завершается гораздо раньше, чем в оформляющей полости, так как время прогрева до температуры отверждения в литнике намного меньше. При формировании тонкостенных изделий потеря текучести материала в изделии может наступить одновременно с литником, а иногда и раньше. В этом случае продолжительность выдержки под давлением определяется временем, в течение которого материал практически теряет текучесть в полости формы. При малой продолжительности выдержки под давлением после отвода сопла происходит истечение материала из полости формы через литниковую систему (точки 4, 5 на рис. 2.17), что приводит к образованию пористости изделия у впускного литника, а для толстостенных изделий – к образованию в этом месте пустот. При завышенной продолжительности выдержки под давлением, особенно, если литье ведется при высоком давлении подпитки, а литники имеют малую длину и большой диаметр, материал продолжает поступать в полость даже при частичном отверждении. Это приводит к появлению дефектов поверхности в виде складок, морщин.

После отверждения материала в литниковой системе и прекращения течения сопло отводится от формы, и выдержка под давлением завершается (рис. 2.17, точка 6 на кривых I и II).

Изменение температуры реактопласта, находящегося в форме, в течение цикла показано на рис. 2.18.

Приведенная зависимость отражает нагрев материала за счет:

- 1) теплопроводности от стенок горячей формы;
- 2) диссипативных потерь в результате вязкого течения;
- 3) теплового эффекта реакции отверждения.

Выдержка на отверждение в форме проходит при постоянной массе изделия. Основное назначение этой стадии цикла литья – обеспечить необходимую и одинаковую по всему объему изделия степень отверждения. Выдержка на отверждение завершается при достижении

материалом определенной степени отверждения, при которой обеспечиваются эксплуатационные требования, предъявляемые к изделию. Для изделий общетехнического назначения, изготавливаемых из фенопластов, рекомендуется вести процесс отверждения в течение времени, обеспечивающего прочность при сдвиге 6 МПа, из аминопластов – 4 МПа. Для изделий электротехнического назначения рекомендуется более продолжительная выдержка на отверждение.

Чем больше толщина изделия, тем сложнее обеспечить одинаковую степень отверждения по его объему, так как в первую очередь прогреваются до температуры формы пристенные слои, и отверждение в них начинается быстрее. Поэтому увеличение длительности выдержки на отверждение в целях обеспечения полноты отверждения внутренних слоев может привести к «переотверждению» внешних слоев, что приводит к снижению усталостной выносливости изделия, маслоустойчивости и других показателей.

В процессе выдержки на отверждение продолжается прогрев материала от стенок формы, и в результате теплового расширения материала повышается давление в форме. С другой стороны, в результате протекания реакции отверждения наблюдается объемная усадка материала, несколько запаздывающая по времени относительно прогрева.

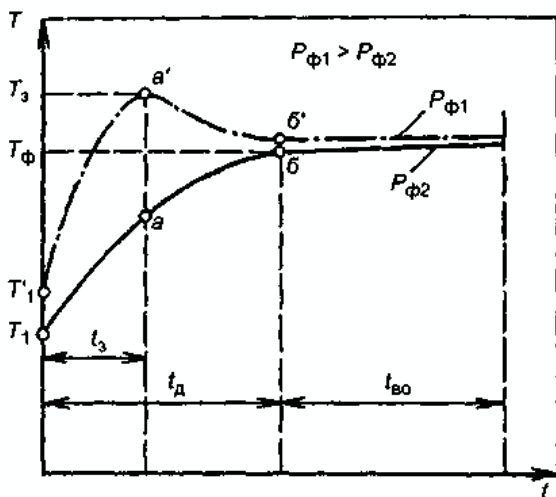


Рис. 2.18. Изменение температуры реактопласта в литьевой форме в течение цикла литья под давлением:

1 – литье при повышенных P_d и T_r ; 2 – литье при низких P_d и T_r

На начальной стадии процесса выдержки на отверждение преобладает расширение материала, сопровождающееся ростом давления (участок 6 – 8 на кривых рис. 2.17), а преобладание второго процесса (усадки) приводит к медленному снижению давления в форме (участок 8–9 на рис. 2.17).

Максимальное давление $P_{\max}$, развивающееся в оформляющей полости, определяет минимальное усилие, необходимое для запираания формы. Если давление в форме на стадии отверждения превышает усилие запираания, то форма частично раскрывается, и давление в полости формы падает (участок 8 – 8' на кривой 1 рис. 2.17). Это приводит к снижению стабильности размеров изделий.

Чем выше температура материала, впрыскиваемого в форму, тем меньше тепловое расширение при нагреве до температуры формы, а, следовательно, уменьшается максимальное давление в форме.

К концу выдержки на отверждение в форме действует давление P_k , влияющее на размерную точность изделий и их склонность к короблению. При раскрытии формы в момент окончания выдержки на отверждение давление снижается от P_k до атмосферного P_A .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии рассмотрены вопросы, связанные с технологией переработки полимерных материалов, представлено описание реологических аспектов поведения расплавов и растворов полимеров в процессе переработки. Проиллюстрированы влияния различных факторов на вязкостные свойства полимерных систем и закономерности их течения в каналах различной формы.

Рассмотренные вопросы имеют важное значение для понимания процессов, связанных с технологией и оборудованием переработки полимерных материалов.

Пособие будет полезно студентам, аспирантам, научным сотрудникам и специалистам в области технологии производства и переработки полимерных материалов и эксплуатации полимер-перерабатывающего оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Современные** технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов : учебное пособие / В. Е. Галыгин, Г. С. Баронин, В. П. Таров, Д. О. Завражин. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 180 с.
2. **Реология** полимерных систем: избранные главы / П. С. Беляев, А. С. Клинков, Е. В. Минкин и др. – М. : Спектр, 2010. – 247 с.
3. **Панова, Л. Г.** Способы, технологии и оборудование переработки полимерных композиционных материалов методами прессования и литья под давлением: учебное пособие / Л. Г. Панова, С. Г. Кононенко, Т. П. Устинова. – Саратов : Саратов. гос. техн. ун-т, 2006. – 120 с.
4. **Семчиков, Ю. Д.** Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. – М. : Академия, 2008. – 560 с.
5. **Стрепихеев, А. А.** Основы химии высокомолекулярных соединений : учебное пособие / А. А. Стрепихеев, В. А. Деревицкая. – М. : Химия, 1976. – 436 с.
6. **Шур, А. М.** Высокомолекулярные соединения : учебник / А. М. Шур. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1981. – 656 с.
7. **Энциклопедия** полимеров. В 3 т. – М. : БСЭ, 1977. – Т. 1 – 3.
8. **Свирская, С. Н.** Строение и классификация полимеров : методическое пособие / С. Н. Свирская, И. Л. Трубников. – Ростов н/Д : Изд-во Южного федерального университета, 2007. – 22 с.
9. **Тагер, А. А.** Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М. : Научный мир, 2007. – 573 с.
10. **Кулезнев, В. Н.** Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. – М. : Колос, 2007. – 367 с.
11. **Шевченко, В. Г.** Основы физики полимерных композиционных материалов : учебное пособие / В. Г. Шевченко. – М. : Изд-во Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, 2010. – 98 с.
12. **Полимерные** композиционные материалы: структура, свойства, технология : учебное пособие вузов / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др. ; под ред. А. А. Берлина. – СПб. : Профессия, 2008. – 560 с.

13. **Мэттьюз, Ф.** Композитные материалы. Механика и технология : учебник для вузов / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс ; пер. с англ. – М. : Техносфера, 2004. – 408 с.

14. **Савельянов, В. П.** Общая химическая технология полимеров / В. П. Савельянов. – М. : Академкнига, 2007. – 336 с.

15. **Шварц, О.** Переработка пластмасс / О. Шварц, Ф.-В. Эбеллинг, Б. Фурт. ; пер. с нем. – СПб. : Профессия, 2005. – 315 с.

16. **Крыжановский, В. К.** Производство изделий из полимерных материалов / В. К. Крыжановский, М. Л. Кербер, В. В. Бурлов. – СПб. : Профессия, 2004. – 464 с.

17. **Володин, В. П.** Экструзия профильных изделий из термопластов / В. П. Володин. – СПб. : Профессия, 2005. – 480 с.

18. **Раувендааль, К.** Экструзия полимеров / К. Раувендааль ; под ред. А. Я. Малкина ; пер. с англ. – СПб. : Профессия, 2010. – 770 с.

19. **Борисенко, А. И.** Векторный анализ и начала тензорного исчисления / А. И. Борисенко, И. Е. Тарапов. – М. : Высшая школа, 1966. – 252 с.

20. **Акивис, М. А.** Тензорное исчисление / М. А. Акивис, В. В. Гольдберг. – М. : Наука, Главная редакция физ.-мат. литературы, 1969. – 352 с.

21. **Реология.** Теория и приложения / под ред. Ф. Эйриха. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1962. – 824 с.

22. **Виноградов, Г. В.** Реология полимеров / Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин. – М. : Химия, 1977. – 440 с.

23. **Беляев, Н. М.** Сопротивление материалов / Н. М. Беляев. – М. : Наука, Главная редакция физ. мат. литературы, 1976. – 608 с.

24. **Сопротивление** материалов : учебник для вузов / под ред. А. Ф. Смирнова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1975. – 480 с.

25. **Повх, И. Л.** Техническая гидромеханика / И. Л. Повх. – М. : Машиностроение, 1969. – 524 с.

26. **Лодж, А. С.** Эластичные жидкости / А. С. Лодж. – М. : Наука, Главная редакция физ.-мат. литературы. – 464 с.

27. **Мак-Келви, Д. М.** Переработка полимеров / Д. М. Мак-Келви. – М. : Химия, 1965. – 444 с.

28. **Торнер, Р. В.** Основные процессы переработки полимеров (теория и методы расчета) / Р. В. Торнер. – М. : Химия, 1972. – 456 с.

29. **Торнер, Р. В.** Теоретические основы переработки полимеров (механика процессов) / Р. В. Торнер. – М. : Химия, 1977. – 464 с.

30. **Мидлман, С.** Течение полимеров / С. Мидлман. – М. : Мир, 1971. – 259 с.
31. **Успехи** реологии полимеров / под ред. Г. В. Виноградова. – М. : Химия, 1970. – 296 с.
32. **Бакнел, К. Б.** Ударопрочные пластики / К. Б. Бакнел. – Л. : Химия, 1981. – 328 с.
33. **Реодинамика** и теплообмен нелинейно-вязкопластичных материалов / Б. М. Смольский и др. – Минск : Наука и техника, 1970. – 253 с.
34. **Соляник-Красса, К. В.** Введение в механику деформируемого твердого тела / К. В. Соляник-Красса. – Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1976. – 408 с.
35. **Реологические** испытания низковязких сред : методические указания / сост. : Б. В. Бердышев, И. В. Скопинцев, Э. А. Скуратова. – М. : МГУИЭ, 2000. – 20 с.
36. **Практикум** по химии и физике полимеров / Е. В. Кузнецов, С. М. Дивгун, Л. А. Бударина и др. – М. : Химия, 1977. – 256 с.
37. **Белкин, И. М.** Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов / И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов. – М. : Машиностроение, 1968. – 272 с.
38. **Изучение** реологических свойств полимерных материалов методом капиллярной и ротационной вискозиметрии : методические указания / сост. А. Г. Голубков. – Л. : ЛТИ им. Ленсовета, 1980. – 36 с.
39. **Гудрич, Портер.** Реологическая интерпретация результатов, полученных с помощью торсионного пластографа Брабендера / Портер Гудрич // Новое в переработке полимеров. – М. : Мир, 1969. – С. 158 – 176.
40. **Сафулин, Д. М.** Реологическая приставка к лабораторному экструдеру / Д. М. Сафулин, М. М. Балашов // Оптимизация качества изделий из полимерных материалов. – М. : НИИТЭХИМ, 1979. – С. 12 – 17.
41. **Методика** определения реологических свойств полимерных материалов на валковых машинах / Ф. С. Сакаев, А. Г. Жирнов, Ю. Б. Скробин, В. Е. Суботин // Реология, процессы и аппараты химических технологий. – Волгоград, ВПИ, 1981. – С. 91 – 97.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	4
1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИМЕРАХ	4
1.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ	5
1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ	9
1.4. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ	15
1.5. ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ АМОРФНОГО ПОЛИМЕРА	17
1.6. РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ	19
1.7. НЕНЬЮТОНОВСКИЕ ЖИДКОСТИ	20
1.8. ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ	27
1.9. МИКРОРЕОЛОГИЯ	29
1.10. ВЯЗКОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ	29
1.11. ВЯЗКОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ	38
2. ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	51
2.1. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ	51
2.2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	53
2.3. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТМАСС	55
2.4. ВЫБОР ПЛАСТМАСС	56
2.5. ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ТЕРМОПЛАСТОВ	57
2.6. ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ РЕАКТОПЛАСТОВ	80
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	88
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	89

Учебное электронное издание

ЗАВРАЖИН Дмитрий Олегович
МАЛИКОВ Олег Георгиевич
БЕЛЯЕВ Павел Серафимович
ЧУПРИКОВА Анастасия Александровна

ОСНОВЫ РЕОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Редактор Л. В. Комбарова
Графический и мультимедийный дизайнер Т. Ю. Зотова
Обложка, упаковка, тиражирование Л. В. Комбаровой

ISBN 978-5-8265-2878-5



Подписано к использованию 20.02.2025.
Тираж 50 шт. Заказ № 30

Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14
Тел./факс (4752) 63-81-08.
E-mail: izdatelstvo@tstu.ru