

Технологические свойства термопластов (обзор)

О.Ю. Сабсай, Н.М. Чалая.

Пластические массы, 1992, № 1, с. 5-13.

Термопластичные полимерные материалы перерабатывают в изделия в расплавленном состоянии. В одном и том же технологическом процессе переработки полимер дозируют, расплавляют, транспортируют, формуют и охлаждают до твердого состояния. В процессе переработки расплавов термопластов, представляющих собой нелинейные вязкоупругие жидкости, осуществляется их течение в каналах сложной геометрии в неизотермических условиях. Поэтому к технологическим свойствам термопластов относятся их реологические и теплофизические свойства, кинетика фазовых переходов, а также объемные характеристики сыпучих материалов в твердом состоянии. Кривая течения, вязкость при фиксированной скорости сдвига и наибольшая ньютоновская вязкость используются для сравнительной характеристики сырья и математического моделирования технологических процессов, показатель текучести расплава (ПТР) - для сравнительной характеристики сырья и ориентировочного выбора способа переработки, константы и функции реологических уравнений состояния - для математического моделирования процессов, показатель текучести расплава при растяжении - для сравнительной характеристики сырья (тест на формуемость термопластов в волокна и пленки), потери давления на входе в канал - для математического моделирования процессов и сравнительной характеристики сырья, зависимость реологических свойств термопластов от температуры и гидростатического давления, функция диссипации и скорость скольжения расплава по стенке канала - для математического моделирования процессов, условия наступления неустойчивых режимов течения - для определения предельной скорости экструзии при заданных размерах формующего инструмента, кинетика фазовых переходов, температура стеклования и плавления, коэффициенты тепло- и температуропроводности, теплоемкость - для математического моделирования процессов, термостабильность расплава - для определения оптимального объема (размеров) агрегата для переработки термопластов, температурный интервал переработки - для ориентировочного выбора температурного режима переработки, допустимое содержание влаги и летучих в расплаве - для выбора режимов подготовки (сушки) сырья, плотность - для математического моделирования, насыпная плотность гранул и гранулометрический состав - для выбора дозаторов, математического моделирования, технологическая усадка - для математического моделирования, проектирования литевых форм. В данном случае термин "математическое моделирование" употребляется в широком смысле и включает любые численные оценки.

Режим переработки и конструкция оборудования должны соответствовать технологическим свойствам сырья. Развитие вычислительной техники позволяет создавать сложные математические модели, которые с достаточной точностью описывают процессы переработки полимеров и являются средством оптимизации этих процессов и конструкции оборудования. Это сравнительно новое направление в методике проектирования технологии переработки предусматривает исследование технологических свойств термопластов с целью не только контроля качества и сравнительной характеристики сырья, но и математического моделирования процессов переработки (определения исходных данных для вычислительных программ) [1].

Кривая течения [2-4] является основной реологической характеристикой термопластов, которая при постоянной температуре расплава инвариантна для данного образца.

Кривая течения - функция $\tau = f(\dot{\gamma})$ или обратная ей $\dot{\gamma} = f^{-1}(\tau)$, где $\dot{\gamma}$ - скорость сдвига, c^{-1} ; τ - напряжение сдвига в фиксированной точке потока, Па.

Кривую течения определяют с помощью вискозиметров различной конструкции - сдвиговых пластометров при низкой скорости сдвига (10^{-10} - $10^{-2} c^{-1}$), ротационных вискозиметров при средней скорости сдвига (10^{-3} - $10 c^{-1}$) и капиллярных вискозиметров при высокой

скорости сдвига ($10^{-1} - 10^5 \text{ c}^{-1}$). Во всех приборах реализуется так называемое вискозиметрическое течение, т.е. течение аналогичное в соответствующих системах координат простому плоскопараллельному сдвигу в декартовой системе координат.

Принципиально другим типом течения является течение растяжения - элонгационное течение. В общем случае свойства нелинейных вязкоупругих жидкостей при растяжении не могут быть определены экспериментальным путем при вискозиметрическом течении и наоборот.

При известной кривой течения для прямых каналов на участках установившегося течения могут быть вычислены напорно-расходные характеристики (зависимость давления, затрачиваемого на течение, от объемного расхода материала). Для круглой трубы формулы для их расчета имеют вид: $p = 2(\tau L/R)$, $Q = r \dot{\gamma}_{\text{эфф}} R^3/4$, $\lg \dot{\gamma}_{\text{эфф}} = \lg \dot{\gamma} - \lg(3 + d \lg \dot{\gamma}/d \lg \tau)$, где p - давление; Q - расход материала; L и R - длина и ширина канала соответственно; $\dot{\gamma}_{\text{эфф}}$ - эффективная (средняя) скорость сдвига; τ - напряжение сдвига на стенке канала. Формулы справедливы при $d^2 \lg \dot{\gamma}_{\text{эфф}} / d(\lg \tau)^2$.

Для трубы другой формы напорно-расходные характеристики могут быть определены путем введения эффективного гидродинамического радиуса: $R = 2A/\Pi$, где A - площадь; Π - периметр поперечного сечения трубы.

Зависящее от соответствующего аргумента отношение напряжения к скорости сдвига, т.е. вязкость (или функция вязкости) является мерой диссипации энергии при течении, а кривая течения может быть представлена в следующем виде: $\tau = \tau(\dot{\gamma})$ или $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}(\tau)$.

Вязкость расплавов термопластов и композиций на их основе - невозрастающая функция соответствующего аргумента. Первая производная этой функции характеризует аномалию вязкости, при этом чем больше данная функция по абсолютной величине, тем более аномальной жидкостью является расплав полимера. При низкой скорости сдвига ($10^{-10} - 10^{-2} \text{ c}^{-1}$) для большинства расплавов гомополимеров достигается область, в которой их вязкость перестает зависеть от скорости сдвига. Эта инвариантная константа материала - наибольшая ньютоновская вязкость (τ_n) является известной характеристикой полимера. Экспериментально и теоретически доказано, что $\tau_n \approx M^{3.5}$, где M - молекулярная масса монодисперсного образца полимера, или так называемая средневязкостная молекулярная масса полидисперсного образца. Причем $M = (\sum \omega_i M_i^{3.5})^{1/3.5}$, где ω_i и M_i - содержание и молекулярная масса i -того монодисперсного компонента полидисперсного полимера. Существует критическая молекулярная масса - постоянная для данного гомополимера (M_c), ниже которой $\tau_n \approx M^\beta$, где $\beta \leq 1$. При $M < M_c$ перерабатывается уже не полимер, а олигомер. Наличие олигомерных фракций, состав и количество которых часто не контролируется в процессе синтеза промышленных полимеров, резко изменяет технологические свойства сырья, в частности величину и аномалию вязкости.

Показатель текучести расплава [2-4]. рассмотрим установившееся течение аномально вязкой жидкости в канале длиной L и радиусом R . Пусть при объемном расходе материала Q перепад давления по длине канала L равен p . В этом случае напряжение сдвига на стенке канала $\tau_c = pR/2L$, а скорость сдвига на стенке канала

$\dot{\gamma}_c = (\dot{\gamma}_{\text{эфф}}/4) [d \ln \dot{\gamma}_{\text{эфф}}/d \ln \tau_c]$, где $\dot{\gamma}_{\text{эфф}}$ - средняя скорость сдвига, $\dot{\gamma}_{\text{эфф}} = 4Q / \pi R^3$. Последняя формула - формула Муни-Рабиновича позволяет вычислить кривую течения. При этом предполагается, что жидкость не проскальзывает по стенке капилляра.

Расход материала при фиксированном стандартном давлении в процессе течения расплава через стандартный капилляр при определенной температуре называется показателем текучести расплава (ПТР). Анализ приведенных формул показывает, что величина ПТР представляет собой одну точку на кривой течения. Этот показатель является единственной стандартизованной реологической характеристикой расплава. Согласно ГОСТ, величину ПТР определяют на специализированном капиллярном вискозиметре - экструзионном пластометре ИИРТ. Прибор состоит из цилиндра с поршнем, на выходе из цилиндра установлен капилляр. Используют капилляр длиной в мм и диаметром 2 мм, диаметр штока - 9.5 мм.

В резервуар загружают полимер, термостатируют при заданной температуре и нагружают шток стандартными грузами. Измеряют

массу m (в г) экструдированных прутков, выдавливаемых за выбранное фиксированное время τ (в с). Значения ПТР (в г/10 мин) вычисляют по формуле $ПТР = 600 m / \tau$. Для пересчета ПТР в точку на кривой течения выполняют простейшие арифметические действия и переводят массовый расход в объемный, для чего необходимо знать плотность расплава при температуре испытания.

Несмотря на условность данного показателя, по величине ПТР можно судить о консистенции материала. Если при известной фиксированной температуре переработки термопластичной композиции ПТР материала составляет 0.03 г/10 мин, его следует перерабатывать методом прессования. У экструзионных марок термопластов ПТР равен ≈ 0.3 г/10 мин (трубные марки) и 1.5 - 3.0 г/10 мин (производство пленок). Значения ПТР полимеров для литья под давлением достигают $\approx 5-20$ г/10 мин, для производства волокон - 15-30 г/10 мин.

Знать величину ПТР необходимо для контроля качества сырья. Для этого в соответствующих ГОСТ на полимеры приведены значения ПТР для данных марок полимеров и условия, при которых определяется ПТР: нагрузка и температура испытания (табл. 1).

Таблица 1. Условия определения ПТР полимеров

Полимер	Температурный интервал переработки, К	Условия определения ПТР		Температурный интервал эксплуатации, К	Энергия активации вязкого течения, кДж/моль
		нагрузка, Н	температура, К		
Полиэтилен высокой плотности (ГОСТ 16338-85)	473-533	50.0	463	173-343	25-32
Полиэтилен низкой плотности (ГОСТ 16337-77)	453-493	21.6	463	173-373	54-57
Полипропилен (ГОСТ 26996-86)	463-543	21.6	503	263-363	38-46
Полистирол (ГОСТ 20282-86)	453-513	50.0	473	233-343	96
Ударопрочный полистирол (ОСТ 6-05-406-80)	453-503	50.0	473	233-343	73
АБС-пластик (ТУ 6-05-1587-84)	473-513	216.0	483	233-343	-
Сополимеры стирола марок МС, МСН (ГОСТ 122271-76)	453-503	100.0	473	233-238	-
Полиамид ПА-6 (ТУ 6-05-4-88)	503-543	21.6	508	223-353	38-54
Полиамид ПА-610 (ГОСТ 10589-87)	493-543	21.6	508	213-343	38-46
Полиамид ПА-12 (ОСТ 6-05-425-86)	513-553	21.6	508	213-333	43-62
Поликарбонат (ТУ 6-05-1668-80)	523-563	21.6	553	173-393	110-126
Полиформальдегид, сополимеры	463-493	21.6	463	213-343	21-25

формальдегида (ТУ 6-05-1543-87)					
Полиэтилентерефталат (ТУ 6-05-1984-85)	533-543	-	-	213-443	86-107
Полибутилентерефталат (ТУ 6-05-211-1951-83)	508-533	21.6	523	233-413	71-98
Полиметилметакрилат (ОСТ 6-01-38-81)	463-503	125.0	463	223-363	-
Полисульфон (ТУ 6-05-1969-84)	553-613	21.6	573	213-423	71-77
Полиарилат (ТУ 6-58-3644-89)	553-623	-	-	213-423	-

Константы и функции реологических уравнений состояния [1, 2, 5, 6]. Для описания течения расплава термопласта в каналах оборудования для их переработки используют общие уравнения сохранения массы, импульса и энергии с соответствующими граничными и начальными условиями. Дополнительно в этой системе уравнений должна быть указана связь между силами, действующими на расплав (тензором напряжений), и его деформацией (тензором деформаций): $T = N(F)$, где T - тензор напряжений; F - тензор деформаций; N - нелинейный функционал. Последнее уравнение представляет собой наиболее обобщенную формальную запись реологического уравнения состояния. Если N - линейный функционал, то это уравнение является уравнением состояния линейных вязкоупругих сред. Если при описании течения пренебречь зависимостью плотности от давления, то данное уравнение представляет собой уравнение состояния несжимаемой жидкости. В этом случае T и F - девиаторы тензоров напряжений и деформаций соответственно.

Для описания реологических свойств расплавов термопластов необходимо конкретизировать вид функционала N . Экспериментальные и теоретические исследования направлены на определение вида связи T и F , наиболее адекватно описывающего реологические свойства реальной вязкоупругой жидкости. Формальная запись реологического уравнения состояния (без учета координат) не должна изменяться при изменении системы координат, в которой это уравнение записано. Этот принцип называется принципом "материальной объективности". Таким образом, если реологическое уравнение состояния включает определенные скаляры, векторы и тензоры, то при изменении системы координат их порядок должен сохраняться: скаляры остаются скалярами, тензоры n -ного ранга - тензорами n -ного ранга.

Независимо от конкретного вида реологического уравнения состояния оно должно описывать общие характеристики расплавов термопластов, в том числе упругость - способность расплавов под действием напряжений не только необратимо деформироваться (течь), но и накапливать обратимые деформации. Если течение установившееся, накопленная упругая деформация достигает постоянной величины. В отличие от идеально упругих сред равновесная обратимая деформация устанавливается не мгновенно, а в течение определенного времени. Поэтому такая деформация называется высокоэластической. Отношение приложенного напряжения к высокоэластической деформации - модуль высокоэластичности (G) является неубывающей функцией скорости сдвига. При низкой скорости сдвига (10^{-10} - 10^{-2} с $^{-1}$) параметр G ($\dot{\gamma}$) гомополимеров достигает постоянного значения G_0 . Для монодисперсных образцов определенного полимергомологического ряда G_0 не зависит от молекулярной массы. Величина G_0 с увеличением молекулярно-массового распределения (ММР) снижается в 5-15 раз по сравнению с G_0 монодисперсных аналогов. Варьируя ММР полимера, можно регулировать способность расплава обратимо деформироваться под действием приложенного напряжения.

Расплавы термопластов и композиций на их основе при деформировании сохраняют "память" о своем исходном напряженном

состоянии. Это означает, что напряженное состояние расплава полимера в данный момент времени зависит не только от внешних воздействий в этот момент, но и от закономерностей изменения внешних воздействий в предыдущие моменты времени. Это свойство описывает функция "памяти" - убывающая функция соответствующего аргумента, а аргументом служим разность между текущим и предыдущим моментом времени. Чем больше эта разность, тем слабее "память" и меньше влияние прошлого на настоящее.

Явление "памяти" можно описать с использованием других терминов, так как расплавы термопластов представляют собой релаксирующие вязкоупругие жидкости. Формально время релаксации - это время, за которое приложенное к жидкости напряжение снижается в e раз (e - основание натурального логарифма). Расплавы полимеров имеют спектр времен релаксации, который представляет собой функцию распределения этих времен. Удобной мерой "памяти" служит наибольшее время релаксации $\Theta_0 = \eta_0/G_0$.

Для воды $\Theta_0 \approx 10^{-9}$ с, для стали $\Theta_0 \approx 10^{60}$ с, поэтому воду, как правило, можно рассматривать как жидкость, а сталь - как идеально упругое тело, поскольку при реальной скорости внешних воздействий напряжения в воде релаксируют очень быстро, а в стали практически не релаксируют. Скорость внешних воздействий в реальных процессах переработки соизмерима с временем релаксации расплавов, а при течении, например, в литниковых каналах она значительно выше. Процессы переработки термопластов являются кинетически неравновесными.

При сдвиговом течении вязкой несжимаемой жидкости имеется одна не равная нулю компонента девиатора напряжений (тензора напряжений за вычетом гидростатического давления) - касательное напряжение τ_{12} . При течении расплавов полимеров диагональные компоненты (нормальные напряжения) не равны нулю. Следовательно, для описания движения расплавов полимеров даже при одномерном сдвиговом течении недостаточно знания кривой течения, необходимо описать также зависимость нормальных напряжений от скорости сдвига: $\sigma_{11}(\dot{\gamma})$, $\sigma_{22}(\dot{\gamma})$, $\sigma_{33}(\dot{\gamma})$. При этом $\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} = 0$ и, следовательно, достаточно знать только две функции. Принято: $\sigma_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}$ - первая разность нормальных напряжений; $\sigma_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33}$ - вторая разность нормальных напряжений.

По аналогии с вязкостью можно ввести первый и второй коэффициенты нормальных напряжений: $\xi(\dot{\gamma}) = \sigma_1/2\dot{\gamma}^2$, $\beta(\dot{\gamma}) = \sigma_2/2\dot{\gamma}^2$.

Наличие не равных нулю нормальных напряжений обуславливает значительные эффекты при течении расплавов полимеров. Так, если расплав поместить между двумя вращающимися относительно друг друга дисками, возникает сила, раздвигающая диски. Если плоскости дисков фиксировать, полимер подавать с торца дисков, а выпускное отверстие сделать в центре одного из дисков, расплав будет транспортироваться через это отверстие. Такое устройство называется дисковым экструдером и широко применяется при переработки полимеров.

Экспериментально доказано, что $\sigma_2 \ll \sigma_1$. Поэтому для описания вискозиметрического течения используют, как правило, только две функции - вязкость и первую разность нормальных напряжений.

При низкой скорости сдвига параметр ξ достигает постоянного значения ξ_0 ($\xi_0 = \eta_0/G_0$). Величина ξ_0 зависит от молекулярной массы термопласта в седьмой степени.

Растяжение расплавов полимеров [2, 7, 8]. Течение растяжения (элонгационное течение) - особый тип течения, реализуемый в производстве волокон и пленок. Формально доказано, что в общем случае невозможно описать растяжение на основании результатов вискозиметрических экспериментов. Поэтому реологическое уравнение состояния, предложенное для описания любых типов течения, нуждается в проверке его адекватности в условиях как вискозиметрического, так и элонгационного течения.

Экспериментально установлено, что могут существовать расплавы полимеров с одинаковыми кривыми течения и

одним и тем же характером зависимости вязкости от температуры, но обладающие различными свойствами при растяжении. В связи с этим разработан специальный тест на растяжение расплавов, характеризующий способность полимеров к формованию в волокна и пленки - показатель растяжения расплава (ПРР). Эксперимент проводят по следующей методике. В ванну с термостатирующей жидкостью помещают цилиндрический образец полимера. Один конец образца закрепляют неподвижно, а к другому прикладывают постоянную нагрузку. За величину ПРР принимают время, за которое образец растягивается до заданной длины при фиксированной нагрузке. Для каждой марки полимера следует выбирать определенную длину образца и нагрузку. В этом случае можно оценить разброс значений ПРР различных партий полимера одной марки, который может достигать несколько порядков. Этот метод позволяет по импортному аналогу выбрать тип отечественного сырья, а также контролировать его качество при поставке разных партий сырья одной марки, предназначенного для получения пленок или волокон.

При термоформовании или раздувном формовании важным свойством расплавов термопластов является прочность. При большой скорости деформирования напряжения в расплаве не успевают релаксировать и полимер приобретает способность разрушаться по механизму разрушения сшитых каучуков - резин.

Условия разрушения при одноосном растяжении (соотношение между прочностью при разрыве и обратимой деформацией при разрушении) не зависят от приложенной нагрузки и могут быть определены на приборах для измерения ПРР. В зависимости от реологических свойств расплавов возможно несколько условий разрушения: достижение критической обратимой деформации (поликарбонаты); достижение критической накопленной энергии разрушения (расплавы, содержащие дисперсный наполнитель); более сложное условие:

$$\sigma_p / (\varepsilon_p - \varepsilon^*) = \text{const} \quad (\varepsilon_p > \varepsilon^*)$$

где σ_p , ε_p - прочность при разрыве и обратимая деформация при разрушении соответственно; ε^* - "критическая" обратимая деформация, ниже которой вероятность разрушения равна нулю (ударопрочный полистирол, полибутадиев, полиизопрен).

Во всех случаях тест, определяющий прочность расплавов при одноосном растяжении характеризует возможность переработки данного термопласта методом термоформования и аналогичными методами. С его помощью можно определить условия при которых листовая заготовка будет формоваться без трещин.

Потери давления на входе в канал [6]. каналы перерабатывающего оборудования имеют конечную длину, т.е. при определении потерь давления на течение в таких каналах нельзя пренебрегать потерями давления на входе в канал и выходе из него. Рассмотрим прямой канал, состоящий из цилиндрического резервуара диаметром D и капилляра $d < D$. При течении любой жидкости с постоянным расходом через такой канал в зоне его сужения затрачивается дополнительная кинетическая энергия, необходимая для измерения средней скорости течения и профиля скоростей.

Поскольку расплавы термопластов представляют собой упругие жидкости, при их течении в зоне сужения канала необходимы затраты дополнительной энергии на обратимое деформирование жидкости. Как правило, для расплавов термопластов эта энергия значительно больше кинетической поправки. Потери давления на входе в канал ($p_{вх}$) составляют основную долю общих потерь давления при течении расплавов полимеров через фильеры, в точечные впуски литьевых каналов.

Для измерения величины $p_{вх}$ проводят серию экспериментов на капиллярном вискозиметре с фиксированным диаметром резервуара и различными капиллярами диаметром d и длиной l_i . Из общего массива данных выбирают результаты экспериментов, соответствующих фиксированному значению \dot{V}_0 и для этих результатов строят график зависимости $p = p(l_i/d)$, где p - полные потери давления. Тогда величина $p(l_i/d = 0)$ является функцией $p_{вх}(\dot{V}_0)$. Строя аналогичные графики для

другой скорости сдвига, можно определить функцию $p_{вх}(\dot{\gamma})$.

При фиксированном значении $\dot{\gamma}$ величина $p_{вх}$ зависит от соотношения D/d . При $D/d = 1$ $p_{вх} = 0$, а при $D/d = \infty$ $p_{вх} = p_{вх}(\infty)$. Зависимость $p(D/d)$ описывается выпуклой кривой. Как правило, при $D/d \geq 6$ $p_{вх} \approx p_{вх}(\infty)$.

Поскольку $p_{вх}$ зависит от упругих свойств расплава, функция $p_{вх}(\dot{\gamma})$ является сравнительной характеристикой технологических свойств сырья, т.е. два образца могут иметь одинаковые кривые течения, но разные функции $p_{вх}(\dot{\gamma})$.

Зависимость реологических свойств термопластов от температуры и давления [2, 4, 9, 10]. текучесть жидкостей обусловлена наличием в них свободного объема. Приближенное выражение (формула Дулитла) для ее описания имеет вид: $\eta_n = A \exp(BV/V_f)$, где F и B - константы; V - удельный объем расплава; V_f - свободный объем. Полагают, что при изменении температуры и давления изменяется только свободный объем, а занятый макромолекулами полимера объем остается постоянным. Зависимость η_n от температуры и давления получают путем конкретизации функции $V_f = V_f(p, T)$. Как видно из формулы Дулитла, значения η_n снижаются с повышением температуры и возрастают с увеличением гидростатического давления, поскольку величина V_f является возрастающей функцией температуры и убывающей функцией давления. Конкретный вид функции $V_f(p, T)$ можно определить на основании зависимости плотности полимера от температуры и давления. Полагают, что V_f не изменяется при температуре ниже температуры стеклования (T_c) и линейно увеличивается с повышением температуры выше T_c в соответствии с выражением: $V_f = V_{f,c} [1 + \alpha_0 (T - T_c)]$, где $V_{f,c}$ - свободный объем полимера при T_c ; $\alpha_0 = \alpha_f - \alpha_c$ - разность коэффициентов линейного теплового расширения при температуре ниже T_c (α_c) и выше T_c (α_f).

Подставляя выражение для описания зависимости V_f от температуры в уравнение Дулитла, получим формулу Вильямса-Ланделла-Ферри:

$$\ln \eta_n(T) = \ln \eta_n(T_c) + \frac{C_{1c}(T - T_c)}{C_{2c}(T - T_c)}$$

где C_{1c} и C_{2c} - константы, которые выражаются через коэффициент линейного теплового расширения и свободный объем полимера; $\ln \eta_n(T)$ - ньютоновская вязкость при температуре стеклования.

Для большой группы термопластов константы C_{1c} и C_{2c} универсальны и равны 17.44 и 51.6 К соответственно. Вместо T_c можно использовать любую другую температуру приведения. Пусть температура приведения $T_n = T_c + \delta$. Тогда:

$$\ln \eta_n(T) = \ln \eta_n(T_n) + \frac{C_{1n}(T - T_n)}{C_{2n}(T - T_n)}$$

$$C_{1n} = \frac{C_{1c} C_{2c}}{C_{2c} + \delta}, \quad C_{2n} = C_{2c} + \delta$$

Перепишем формулу Вильямса-Ланделла-Ферри в виде:

$$\ln \eta_n(T) = [\ln \eta_n(T_g) + C_{1c}] - \frac{C_{1c} C_{2c}}{T - (T_g - C_{2c})}$$

Обозначим $[\ln \eta_n(T_g) + C_{1c}] = A$, $C_{1c}C_{2c} = -B$, $T_g - C_{2c} = T_0$ и получим другое известное выражение для описания зависимости η_n от температуры - формулу Фалчера-Таммана: $\ln \eta_n(T) = A + (B/T - T_0)$. При $T \gg T_0$ получим формулу Аррениуса: $\eta_n(T) = K e^{E/RT}$, где R - универсальная газовая постоянная; E - энергия активации вязкого течения (см. табл. 1).

Анализ приведенных формул показывает, что при $T \gg T_g$ зависимость $\ln \eta_n$ от T^{-1} становится линейной. Так, T_g полиэтиленов ниже 173 К (табл. 2), их температура кристаллизации - ≈ 373 К, а температура переработки - ≈ 473 К. Следовательно, для полиэтиленов характерна аррениусовская зависимость η_n от температуры. Определение констант уравнения Вильямса-Ланделла-Ферри или Фалчера-Таммана из вискозиметрических данных невозможно, так как степень отклонения зависимости $\ln \eta_n(T^{-1})$ от линейной значительно меньше точности эксперимента. В то же время такие термопласты, как полистирол и сополимеры на его основе, имеют нелинейный характер этой зависимости в области температур переработки. В узком интервале температур эту зависимость можно считать линейной только приближенно. Величина E полимеров, у которых $M > M_c$, не зависит от их молекулярной массы. Для данного гомополимера этот показатель является константой. С уменьшением молекулярной массы ниже M_c значение E снижается. Следовательно, наличие в полидисперсном образце олигомерных фракций существенно изменяет характер зависимости η_n термопласта от температуры.

Рассмотрим две кривые течения одного и того же образца термопласта при температуре T и T_0 . Используем кривую течения вида $\eta = \eta(\tau)$. В двойных логарифмических координатах одна кривая может быть совмещена с другой путем плоскопараллельного сдвига вдоль осей $\ln \eta$ и $\lg \tau$. Этот принцип суперпозиции выполняется для расплавов промышленных термопластов. Сдвиг по оси $\ln \eta$ равен логарифму изменения η_n при изменении температуры от T до T_0 , сдвиг по оси $\lg \tau$ - $\approx \lg(T/T_0)$. В узком интервале температур переработки этот сдвиг довольно мал. Экспериментально установлено, что величина E при произвольном фиксированном значении τ - $E(\tau)$ отличается от величины $E(0)$, определенной для ньютоновской области, не более чем на 4 кДж/моль. Для оценки E при фиксированной скорости сдвига - $E(\dot{\gamma})$ используют формулу Бестула-Белчера:

$$E(\tau) / E(\dot{\gamma}) = 1 - \dot{\gamma} (\partial \eta / \partial \tau)$$

где

$$E(\tau) = \left. \frac{\partial \ln \eta}{\partial (T^{-1})} \right|_{\tau = \text{const}}; \quad E(\dot{\gamma}) = \left. \frac{\partial \ln \eta}{\partial (T^{-1})} \right|_{\dot{\gamma} = \text{const}}$$

Более простую формулу можно получить при описании кривой течения степенным законом: $\tau = k \dot{\gamma}^n$, $E(\dot{\gamma}) = n E(\tau)$.

Потери давления на входе в канал и первая разность нормальных напряжений зависят от температуры в большей степени. В этом случае возможно использование приведенных формул Аррениуса и Бестула-Белчера с формальной заменой параметра η_n на $p_{вх}$ или ξ

Расплавы термопластов являются малосжимаемыми средами. Поэтому из уравнения Дулитла следует:
 $\eta_n(p) = \eta_n(0)e^{\beta p}$, где β - пьезокэффициент вязкости; p -гидростатическое давление. Экспериментально доказано, что
 $p_{вх}(p) = p_{вх}(0)e^{2\beta p}$. Величина β - константа для рассматриваемого полимергомологического ряда и мало изменяется в зависимости от τ . Учет зависимости вязкости и потерь давления на входе в канал от гидростатического давления необходим при анализе процессов литья при высоком давлении и расчете точечных впусков.

Влияние давления на реологические свойства полистирола, поликарбоната и полисульфона становится достаточно значительным при $p > 30$ МПа, полиэтилена - при $p \geq 100$ МПа. Так, при общем перепаде давления в канале ($L/D = 100$), равном 90 МПа, вклад величины $p_{вх}$ составляет 70 МПа. Значения β определяют на специальных капиллярных вискозиметрах с противодавлением методом Вистовера, функции $\eta(p)$ и $p_{вх}(p)$ - на капиллярных вискозиметрах с датчиками давления, расположенными вдоль оси капилляра.

Таблица 2. Теплофизические свойства полимеров

Полимер	c , кДж/кг К	λ , Вт/м К	a , 10 м/с	$T_{пл}$, К	T_c , К	Теплота плавления, кДж/моль
Полиэтилен высокой плотности	1.8 - 2.4 2.5 - 4.3	293-373 К 0.4 - 0.50	1.9 - 2.5 1.0 - 1.3	393-404	143	7.54 - 8.38
Полиэтилен низкой плотности	2.0 - 3.5 2.4 - 4.0	293-343 К 0.29 - 0.42 0.28 - 0.38	1.4 - 1.6 1.1 - 1.2	376-388	138	-
Полипропилен	1.7 - 1.9	293-403 К 0.12 - 0.25	1.3	433-445	277	8.79 - 10.89
Полистирол	1.2 - 1.8	293-368 К 0.14 - 0.18	1.1 - 1.3	-	373	8.38 - 10.00
Полиамид ПА-6	1.7 - 2.5	293-423 К 0.27 - 0.28	1.0 - 1.6	488-501	223	21.78 - 23.46
Полиамид ПА-610	1.8 - 2.0	293-423 К 0.19 - 0.20	1.0 - 1.6	486-495	-	54.47 - 56.56
Полиамид ПА-12	1.9 - 2.0	293-423 К 0.27 - 0.28	0.9 - 1.3	451 - 453	-	-
Полиамид ПА-66	-	293-423 К 0.25	2.4	540	214	44.40 - 46.00
Поликарбонат	1.2 - 2.4	293-423 К 0.20 - 0.28	1.5 - 2.7	493 - 513	416 - 424	-
Полиформальдегид и сополимеры формальдегида	1.2 - 2.3	293-423 К 0.18 - 0.30	0.8 - 1.4	446 - 453	151	7.12
Полиэтилентерефталат	1.0 - 2.3	293-513 К 0.21 - 0.28	1.0 - 1.6	498 - 540	347	22.62 - 24.30
Полибутилентерефталат		293-473 К			316	-

	2.2 - 2.6 2.7 - 3.5	0.25 - 0.30 0.29 - 0.34	1.1 - 1.3 1.1 - 1.4	496 - 500		
Полиметилметакрилат	1.3 - 1.7	293-360 К 0.19 - 0.20	0.9 - 1.1	-	368 - 378	-
Полисульфон	2.5 - 4.0	293 К 0.20 - 0.22	0.6 - 1.7	-	463 - 468	-

Условия наступления неустойчивых режимов течения [2, 5]. При большой скорости деформирования напряжения в расплаве не успевают релаксировать, что обуславливает неустойчивость течения в каналах перерабатывающего оборудования, отличающуюся от явления турбулентности, наблюдаемого при течении низкомолекулярных жидкостей. Такая неустойчивость течения наступает при числе Рейнольдса (Re) на несколько порядков меньше критической величины Re при переходе от ламинарного режима течения к турбулентному.

При достижении неустойчивого режима течения в процессе переработки термопластов качество экструдата резко снижается, наблюдаются колебания давления и расхода материала, а также другие нежелательные явления. Критическая скорость наступления неустойчивого режима течения определяет верхний допустимый предел скорости экструзии при заданных размерах формирующего инструмента.

Возможны два принципиально различных типа неустойчивого течения. Первый - "срыв" течения связан с переходом полимера в вынужденное высокоэластическое состояние под действием больших скоростей и напряжений сдвига. Критерием оценки неустойчивости такого типа является критическое напряжение сдвига ($\tau_{кр}$). В этой точке на кривой течения появляется разрыв. Наблюдается резкое повышение скорости деформирования (на несколько порядков) в узком интервале скоростей сдвига. Расплав полимера не течет в канале, а скользит по его стенкам, что характерно для монодисперсных полимеров. В этом случае величина $\tau_{кр}$ является константой для данного полимергомологического ряда и равна значению динамического модуля упругости на плато высокоэластичности. Как правило, $\tau_{кр} = 10^5 - 10^6$ Па. Явление "срыва" наблюдается также при течении наполненных термопластов и переработке концентрированных растворов полимеров.

При "мокроем" смещении, например, твердых ингредиентов в растворителе в процессе синтеза полиимидов при напряжении на лопастях мешалки выше $\tau_{кр}$ перемешивание прекращается и лопасти мешалки проскальзывают по неподвижному раствору. Автоматическое регулирование таких процессов следует осуществлять по максимальному крутящему моменту, а не максимальной скорости вращения.

При $\tau < \tau_{кр}$ расплавы термопластов характеризуются, как правило, высокой адгезией к внутренним поверхностям перерабатывающего оборудования. Исключение составляют наполненные термопласты, а также термопласты, содержащие остаток растворителя после синтеза или олигомерные фракции, например, полипропилен, из которого не полностью удалены изопропиловый спирт и (или) изотактическая фракция. При переработке смеси двух полимеров, значительно различающихся по вязкости, маловязкий компонент (плохой растворитель, олигомерная фракция или полимер с низкой вязкостью) отжимается к стенке канала, а более вязкий компонент в потоке расплава не только течет, но и проскальзывает вдоль стенки канала.

Рассмотрим нормированную напорно-расходную характеристику круглого канала: $\dot{V}_{эф} = 4Q/\pi R^3 = 4v_{ж}R$; $\tau = pR/2L$; p - потери давления на течение в канале, $p = p_{общ} - p_{вх}$; $v_{ж}$ - средняя скорость жидкости. При отсутствии проскальзывания по стенке канала зависимость $\dot{V}_{эф}(\tau)$ одинакова для всех круглых каналов. Примем, что скорость проскальзывания ($v_{ст}$) не равна нулю. Тогда полный расход материала ($Q_{п}$) можно вычислить по уравнению:

$$Q_n = \pi R^2 v_{ст} + \frac{\dot{\gamma}_{эф} \pi R^3}{4}$$

Первый член правой части этого уравнения описывает движение расплава как целого, второй член - течение расплава. Преобразуя уравнение, получим:

$$\frac{4v_{ст}}{R} = \frac{4Q_n}{\pi R^3} - \dot{\gamma}_{эф}$$

Из левой части последнего уравнения следует, что при бесконечно большой поверхности канала ($R \rightarrow \infty$) проскальзывание исключается и $Q_n = Q$.

Таким образом, при любом фиксированном значении τ и построении зависимости $\dot{\gamma} = 4Q_n/\pi R^3$ от $1/R$ получим, что $\dot{\gamma}_n(0) = \dot{\gamma}_{эф}$ при соответствующей величине τ . Зная $\dot{\gamma}_{эф}$, можно вычислить $v_{ст}$ при заданных значениях R и τ . Таким путем удалось доказать, что в условиях "срыва" течения $\dot{\gamma}_{эф} = 0$ и расплав не течет, а скользит по стенке канала.

Возможен также другой тип неустойчивости - разрушение расплава. Под действием растягивающих напряжений на входе в канал расплав разрушается по механизму, описанному в разделе "растяжение расплавов полимеров". При этом поток жидкости теряет сплошность. При постоянном объемном расходе наблюдается колебание давления и из канала выходит негладкий экструдат. Для оценки наступления нерегулярного режима течения этого типа следует использовать поправку $e = r_{вх}/2 \tau$. Критическая величина входовой поправки ($e_{кр}$) не зависит от температуры расплава, гидростатического давления, объемного содержания дисперсного наполнителя в расплаве, условий затекания расплава в каналы разной геометрической формы и определяется только типом полимера матрицы. Значение $e_{кр}$ составляет, как правило, 6-7.

Теплофизические свойства расплавов термопластов [3, 4, 11]. Процессы переработки термопластов являются неізотермическими процессами, для описания которых необходимо знание теплофизических свойств расплавов термопластов.

Теплоемкость (c) термопластов близка по порядку величины для большинства термопластов (см. табл. 2). Для практической оценки можно считать, что величина c не зависит от гидростатического давления, незначительно увеличивается (на 15-30 %) с возрастанием температуры на 373 К в областях выше и ниже областей температурных переходов и резко повышается (в 5-10 раз) в области плавления полимера.

Коэффициенты теплопроводности (λ) и температуропроводности (a) также имеют близкие значения для большинства промышленных полимеров (см. табл. 2). Величина λ термопластов в стеклообразном состоянии увеличивается с повышением температуры, а у расплавов термопластов она практически не изменяется. У поликристаллических полимеров значения λ снижаются с возрастанием температуры. Чем меньше степень кристалличности полимера, тем ниже его λ . Во всех случаях величина λ изменяется на 30-40%.

При ориентации полимеров λ становится анизотропной величиной. Значение λ твердых термопластов возрастает в направлении ориентации в 5-10 раз по сравнению с λ неориентированного образца и снижается на 20-30% в направлении, перпендикулярном ориентации. Полагают, что аналогичное явление должно наблюдаться в расплавах полимеров, т.е. величина λ должна зависеть от накопленной обратимой деформации. Однако это предположение экспериментально не доказано из-за отсутствия приборов для измерения анизотропии теплопроводности в расплавах термопластов.

Для термопластов $a = \lambda/\rho C$, где ρ - плотность расплава полимера.

Приближенные значения коэффициентов сжимаемости расплавов и теплового линейного расширения составляют $1.5 \cdot 10^{-9} \text{ Па}^{-1}$ и $5 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ соответственно, поэтому ошибки, вносимые предположением о постоянстве ρ термопластов в расплавленном состоянии и независимости этой величины от гидростатического давления и температуры, малы. Значения ρ ряда термопластов в блоке приведены в таблице 3.

Кинетика и температура фазовых переходов [1, 3, 4, 11-13]. Температура плавления ($T_{пл}$) и T_c имеют строгий физический смысл температурных точек фазовых переходов первого и второго рода соответственно, если их определять следующим образом. Измерим T_c или $T_{пл}$, снижая температуру с постоянной скоростью v (град/мин), и построим зависимость $T_c(v)$ или $T_{пл}(v)$. Тогда $T_c = \lim_{v \rightarrow 0} T_c(v)$ и $T_{пл} = \lim_{v \rightarrow 0} T_{пл}(v)$. Полученные значения T_c и $T_{пл}$ приведены в таблице 2.

При определении T_c необходимо учитывать и другие факторы. Вследствие релаксационной природы полимеров их T_c зависит не только от скорости сканирования температуры, но и от приложенного напряжения. За величину T_c следует принимать $\lim_{\sigma \rightarrow 0} T_c(\sigma)$, где σ - напряжение. При температуре несколько выше T_c вязкость термопластов очень высока и деформации, развивающиеся в полимерах, практически полностью обратимы. Такое состояние термопласта называется высокоэластическим. Температурный интервал, в котором термопласт находится в высокоэластическом состоянии, не может быть точно определен, поскольку он зависит от приложенного напряжения - скорости деформирования, однако именно в этом интервале осуществляется ориентация волокон и пленок. На практике этот температурный интервал целесообразно определять термомеханическим методом. Образец нагружают (возможно приложение растягивающих напряжений) или вдавливание твердого индентора в поверхность образца под действием постоянного груза) и повышают температуру, например с постоянной скоростью. Измеряют деформацию образца в зависимости от температуры. На кривых полученных зависимостей имеются две характерные температурные точки: точка расстекловывания полимера и точка его размягчения. В частности, при вдавливании индентора наблюдается резкое увеличение угла наклона кривой в первой точке, во второй точке кривая проходит через максимум (индентор начинает вдавливаться в поверхность образца).

Величина $T_{пл}$ также зависит от напряженного состояния полимера. Она возрастает с увеличением обратимой деформации в расплаве (e). При этом $T_{пл} = T_{пл}(e)$. Для оценки величины $T_{пл}(e)$ можно использовать выражение: $\Delta S \cdot T_{пл}(e) = \text{const}$, где ΔS - удельный прирост энтропии расплава за счет обратимой деформации. При температуре выше $T_{пл}$ или $T_{пл}(e)$ и ниже T_c кристаллизация полимера невозможна. Температурный интервал кристаллизации ($\Delta T_{кр}$) можно определить из эмпирического соотношения: $0.5 T_{пл} < T_c < 0.67 T_{пл}$. Тогда $\Delta T_{кр} = (0.50 - 0.33) T_{пл}$. Скорость кристаллизации в этом интервале достигает максимума при температуре $T_{\text{макс}} = (0.82 - 0.83) T_{пл}$. В приведенных соотношениях T - абсолютная температура.

Для оценки скорости кристаллизации целесообразно использовать период полукристаллизации ($\tau_{0.5}$) при температуре $T_{\text{макс}}$. Так $\tau_{0.5}$ полиэтилентерефталата (лавсана) составляет 1.26 мин, а полиамида ПА-66 (найлона) - 0.085 мин.

При анализе процессов переработки термопластов следует учитывать из вязкость при температуре переработки в сочетании со скоростью кристаллизации. Из маловязких быстрокристаллизующихся полимеров, в частности полиамидов, трудно изготавливать рукавные пленки, однако этот процесс легко реализуется при переработке высоковязких быстрокристаллизующихся термопластов - полиэтиленов. Маловязкий лавсан - идеальное сырье для производства литевых изделий, но он медленно кристаллизуется, и для ускорения кристаллизации в него вводят, например, полиэтилен. К высоковязким медленно кристаллизующимся термопластам относятся полистирол и поликарбонат, у которых значения $\tau_{0.5}$ достигают нескольких месяцев. Степень кристалличности изделий из этих термопластов пренебрежимо мала, поэтому они обладают очень низкой по сравнению с кристаллизующимися термопластами ударной вязкостью.

Кинетику кристаллизации исследуют дилатометрическими методами или на дилатодифференциальных сканирующих

калориметрах.

Определение температурных интервалов переработки и подготовка сырья [1,12]. Промышленные термопласты имеют ограниченный температурный интервал переработки - от $T_{пл}$ до температуры деструкции $T_{дест}$. Величина $T_{дест}$ определяет верхнюю границу температурного интервала переработки (см. табл. 1) Этот интервал очень узок у термопластов, синтезированных методом поликонденсации. При переработке этих полимеров невозможно регулировать вязкостные свойства расплавов термопластов путем изменения температуры.

Величина $T_{дест}$ условна и зависит от способа ее определения. В ряде случаев достаточно измерить $T_{дест}$ как температуру, при которой наблюдается определенная потеря массы образца при дифференциально-термическом анализе. Более тонким методом является вискозиметрический. В этом случае о термостабильности термопласта судят по изменению вязкости или ПТР. При проведении экспериментов при различной постоянной температуре по изменению вязкости во времени можно судить о кинетике химических превращений, происходящих в расплаве при определенной температуре. Исходя из требований к готовому изделию и стабильности технологического процесса можно задаваться величиной допустимого относительного изменения вязкости при выбранной температуре переработки. Время, за которое происходит это изменение, является допустимым временем пребывания термопласта в каналах перерабатывающего оборудования. Умножая заданную производительность непрерывного процесса на допустимое время пребывания, определяют оптимальный объем агрегата для переработки термопластов.

Значительное влияние на реологические свойства термопластов и термостабильность расплавов оказывают содержащиеся в сырье летучие и влага. Как правило, количество влаги и летучих определяют по потере массы образца после его выдержки при заданной температуре в вакууме. Во многих случаях содержащаяся в термопласте влага вызывает гидролитическую деструкцию расплава (поликонденсационные полимеры). Этот процесс может быть исследован вискозиметрическими методами аналогично определению времени термостабильности. В табл. 3 приведены допустимое содержание влаги, летучих и рекомендуемые режимы сушки гранул различных термопластов.

Таблица 3. Характеристики сыпучих термопластов в твердом состоянии

Полимер	Насыпная плотность, г/см ³	Размер гранул, мм	Плотность (при 293 К), г/см ³	Коэффициент трения по стали	Содержание влаги, %	Содержание летучих, %	Усадка, %
Полиэтилен высокой плотности	0.50 - 0.55	2 x 5	0.95	0.12	-	0.25	1.0 - 3.0
Полиэтилен низкой плотности	0.50 - 0.55	2 x 5	0.91 - 0.93	0.33	-	0.10	2.0 - 5.0
Полипропилен	0.40 - 0.50	2 x 5	0.90	-	-	0.09 - 0.20	1.9 - 2.0
Полистирол	0.56 - 0.63	3 x 5	1.05 - 1.08	-	0.15 - 0.30 (T=343 К, τ = 2-3 ч)	0.05 - 0.80	0.4 - 0.8
Ударопрочный полистирол	-	2 x 5	1.04 - 1.06	-	0.10 - 0.20	0.08 - 0.10	0.4 - 1.0
АБС-пластик	0.65 - 0.75	-	1.04 - 1.05	-	0.30 (T=353 К, τ = 3-4 ч)	0.10	0.3 - 0.7

Сополимеры стирола марок МС и МСН	-	2 x 5	1.12 - 1.14	-	0.10 (T=343 К, τ = 4-5 ч)	0.40 - 0.80	1.2 - 2.5
Полиамид ПА-6	0.65 - 0.75	2 x 3	1.13 - 1.14	0.20 - 0.30	0.20 (T=363 К, τ = 6-8 ч)	-	1.2 - 1.7
Полиамид ПА-610	0.60 - 0.70	2 x 5	1.08 - 1.10	0.26 - 0.32	0.20 (T=358 К, τ = 6-8 ч)	-	0.8 - 1.5
Полиамид ПА-12	0.50 - 0.60	2 x 4.5	1.01 - 1.02	0.28 - 0.30	0.12 (T=358 К, τ = 5-7 ч)	0.50	0.7 - 1.5
Полиамид ПА-66	-	-	1.13 - 1.14	0.15	-	-	1.7 - 1.8
Поликарбонат	0.65 - 0.70	2 x 4	1.19 - 1.20	0.45 - 0.55	0.02 (T=393 К, τ = 8-9 ч)	0.20	0.6 - 0.8
Полиформальдегид, сополимеры формальдегида	0.60 - 0.78	4 x 4	1.41	0.28 - 0.37	0.01 (T=363 К, τ = 4 ч)	0.20	1.5 - 3.5
Полиэтилентерефталат	0.75 - 0.85	-	1.31 - 1.32	0.27	0.01 (T=383 К, τ = 5-7 ч)	-	<u>1.2 - 1.7</u> 0.5 - 0.7
Полибутилентерефталат	0.73 - 0.88	-	1.29 - 1.30	0.15	0.01 (T=393 К, τ = 8-9 ч)	-	0.9 - 2.2
Полиметилметакрилат	0.72 - 0.74	-	1.27 - 1.31	-	0.01	-	0.2 - 0.6
Полисульфон	0.70 - 0.74	2 x 6	1.18 - 1.20	0.13 - 0.17	0.01 (T=393 К, τ = 8-10 ч)	-	0.7

Примечание. 1. В скобках указана температура и продолжительность сушки. 2. Числитель - при температуре формования 413 К, знаменатель - 323 К.

Важными технологическими параметрами являются насыпная плотность гранул (см. табл. 3), а также коэффициенты внутреннего и внешнего трения гранул полимера. Разница между насыпной плотностью гранул и плотностью расплава определяет оптимальную степень сжатия шнеков экструзионных агрегатов. Для расчета длины загрузочной втулки экструдера необходимо знание коэффициентов внутреннего и внешнего трения гранул и их зависимости от температуры и давления.

Специфические технологические свойства термопластов при литье под давлением [14]. В процессе литья под давлением полимер расплавляется, а затем впрыскивается под давлением в форму, где он формируется в изделие, охлаждается и выталкивается. При этом плотность или обратная ей величина - удельный объем полимера значительно изменяется в зависимости от температуры и давления. Зависимость удельного объема полимера от давления и температуры в виде диаграммы p-V-T относится к важным технологическим характеристикам термопластов, так как кривые изменения удельного объема полимера необходимы для расчета усадки, выбора условий переработки и охлаждения.

Различие объема полимера в твердом и расплавленном состоянии, т.е. его усадка определяется разностью коэффициентов объемного теплового расширения и сжимаемости полимера под действием давления на материал в форме. На практике технологическая усадка рассчитывается по уравнению: $S_L = (L_\phi - L)/L_\phi$, где L_ϕ - линейный размер формы; L - соответствующий размер изделия.

Для изделия простой геометрической формы и одинаковой толщины объемную усадку можно рассчитать по формуле: $S_v = (V_\phi - V)/V_\phi$, где V_ϕ - объем формы; V - объем изделия. Если $L = V^{1/3}$, то $S = 1 - (V/V_\phi)^{1/3}$.

Полагая, что $V_\phi = mV_n$ (где m - масса полимера в форме; V_n - удельный объем полимера в условиях формования), а $V = mV_n^0$ (где V_n^0 - удельный объем полимера при комнатной температуре и атмосферном давлении), и используя уравнение состояния, например, Спенсера-Джилмора: $(p + \pi)(V_n - b) = RT/M$ (где V_n - удельный объем полимера; p - давление; M - молекулярная масса структурной единицы; π и b - константы определяемые экспериментально; R - универсальная газовая постоянная), среднюю усадку можно рассчитать следующим образом:

$$S = 1 - \sqrt[3]{y} \approx \left(\frac{1-y}{3}\right) + \frac{(1-y)^2}{9}$$

где

$$y = \frac{MV_n^0(p + \pi)}{RT + Mb(p + \pi)}$$

Значения усадки необходимо знать при конструировании изделий и формообразующей оснастки. Наименьшей усадкой характеризуются аморфные полимеры - полистирол, полиметилметакрилат, поликарбонат, полисульфон (см. табл. 3). В определенной степени это связано с тем, что данные полимеры имеют низкий коэффициент линейного теплового расширения и высокую сжимаемость. Кристаллизующиеся полимеры со сравнительно высоким коэффициентом линейного теплового расширения и минимальной сжимаемостью (полиэтилен высокой и низкой плотности, полипропилен, полиамид и др.) обладают большой усадкой.

Усадка практически всех отливаемых изделий неоднородна, что объясняется неравномерным охлаждением изделий из-за их разной толщины. В участках изделия меньшей толщины плотность возрастает быстрее, чем в участках большей толщины, поэтому создается перепад давления, обуславливающий перетекание определенного количества полимера из участков большей толщины в участки меньшей толщины.

Технологические свойства композиционных материалов на основе термопластов [9, 15, 16]. Композиционные материалы на основе термопластов, кроме рассмотренных, обладают рядом других специфических технологических свойств. К ним относятся наличие предела текучести расплавов наполненных термопластов; нижний предел оптимальной скорости деформирования, при которой образуется оптимальная структура вспененных изделий; расслоение потоков смесей полимеров и др.

Литература

1. Тадмор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров. Пер. с англ. Под ред. Р.В. Торнера. М., Химия, 1984.
2. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М., Химия, 1977.
3. Годовский Ю.К. Высокомол. соед., 1969, т. А11, № 10, с. 2129.
4. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. Пер. с англ. Под ред. А.Я. Малкина и др. М., Химия, 1976.
5. Астарита Дж., Маруччи Дж. Основы гидромеханики неньютоновских жидкостей. Пер. с англ. Под ред. Ю.М. Бузевича, М., Мир,

1978.

6. Хан Ч.Д. Реология в процессах переработки полимеров. Пер. с англ. Под ред. Г.В. Виноградова, М.Л. Фридмана. М., Химия, 1983.
7. Sabsai O. Yu. e.a. Unaxial tensile strenght of polymer fluid. Third European rheology conference. Edinburg, 1990. London-New York, Elsever applied Science, 1990, p. 419.
8. Fridman M.Z., Sevruk V.D. Adv. Polymer Sci., 1990. v. 93, p. 1.
9. Барштейн Г.Р., Сабсай О.Ю. Технологические свойства термопластов с микроорганическими наполнителями. М., НИИТЭхим, 1988.
10. Барштейн Г.Р. и др. ДАН СССР, 1985, т. 285, № 2, с. 371.
11. Сабсай О.Ю. и др. Высокомогл. соед., 1985, т. А27, № 8, с. 1697.
12. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., Химия, 1983.
13. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л. Химия, 1986.
14. Мак-Келви Д.В. Переработка полимеров. Пер. с англ. М. Химия, 1965.
15. Malkin A.J. Adv. Polymer Sci., 1991. v. 96, p. 69.
16. Sabsai O. Yu. e.a. Adv. Polymer Sci., 1991. v. 96, p. 99.