ЧАНГ ДЕЙ ХАН

РЕОЛОГИЯ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Rheology in Polymer Processing

CHANG DAE HAN

Department of Chemical Engineering
Polytechnic Institute of New York
Brooklyn, New York

ACADEMIC PRESS

New York San Francisco London 1976

ЧАНГ ДЕЙ ХАН

РЕОЛОГИЯ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Перевод с английского
под ред. докт. хим. наук Г. В. ВИНОГРАДОВА
и канд. техн. наук М. Л. ФРИДМАНА

МОСКВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1979

УДК 678.027:532.135

Чанг Дей Хан

Реология в процессах переработки полимеров. Пер. с англ./Под ред. Г. В. Виноградова и М. Л. Фридмана. — М.: Химия, 1979. — 368 с., ил. — Нью-Йорк, Academic Press, 1976.

Книга посвящена вопросам реологии полимеров применительно к реальным процессам их переработки. На основании континуального и молекулярного подходов к описанию течения расплавов полимеров приведены различные реологические модели и рассмотрено приложение реологических уравнений к технологическим процессам. Широко представлены данные о вязкоупругих свойствах различных полимеров, смесей полимеров и наполненных материалов. Рассматривается оригинальный подход к определению вязкоупругих характеристик расплавов на основании измерения остаточного давления на выходе из каналов различной формы: цилиндрических, конвергентных, прямоугольных и др. Обсуждаются причины возникновения неустойчивого течения в процессах, соэкструзии, литья под давлением, раздува пленок и т. п., механизм и влияние неустойчивости течения на качество изделий. Книга хорошо иллюстрирована, она будет весьма полезна ученым и инженерам, работающим в области реологии и переработки полимеров.

368 с., 270 рис., 17 табл., список литературы 748 ссылок.

X $\frac{31410-171}{050(01)-79}$ 58.80.2803090000.

© Academic Press, New York, 1976.

© Перевод на русский язык. Издательство «Химия», 1979 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ 9
ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К АМЕРИКАНСКОМУ ИЗДАНИЮ . . 10
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ 15

ГЛАВА I. ВВЕДЕНИЕ В РЕОЛОГИЮ 17

I.1. Некоторые необычные эффекты при течении полимерных материалов 17
I.2. Основы реологии 19
I.3. Приложения реологии к процессам переработки полимеров 25
Литература 28

Часть I. Основы реологии

ГЛАВА II. КИНЕМАТИКА И НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ДЕФОРМИРУЕМОГО ТЕЛА 30

II.1. Введение 30
II.2. Описание движения 31
II.3. Кинематика в пространственных координатах . . . 33
II.4. Кинематика в движущихся (конвективных) координатах 38
II.5. Описание напряжений 41
Задачи 43
Литература 44

ГЛАВА III. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ ЖИДКОСТЕЙ 44

III.1. Введение 44
III.2. Реологические уравнения состояния (РУС) . . . 46
III.3. Сопоставление результатов, предсказываемых моделями, с экспериментальными данными 65
III.4. Применение реологических моделей для решения проблем переработки полимеров 73
Задачи 75
Литература 76

ГЛАВА IV. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ РЕОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ 78

IV.1. Введение . . . 78
IV.2. Молекулярная теория вязкоупругости полимеров . . 79
IV.3. Зависимость реологических свойств от молекулярных характеристик . . . 86
IV.4. Взаимосвязь между релаксационным спектром и другими характеристиками вязкоупругости . . . 99
Задачи . . . 103
Литература . . . 104

Часть II. Реологическое поведение расплавов полимеров

ГЛАВА V. ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ ЧЕРЕЗ ЦИЛИНДРИЧЕСКИЕ И ЩЕЛЕВЫЕ КАНАЛЫ 107

V.1. Введение . . . 107
V.2. Течение в области входа . . . 110
V.3. Течение в области полностью развившегося профиля скоростей . . . 123
V.4. Течение в зоне выхода из канала . . . 130
Задачи . . . 145
Литература . . . 146

ГЛАВА VI. ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ ЧЕРЕЗ КАНАЛЫ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ 148

VI.1. Введение . . . 148
VI.2. Течение расплавов полимеров через прямоугольные каналы постоянного поперечного сечения . . . 151
VI.3. Течение расплавов полимеров через конвергентные каналы . . . 161
VI.4. Распределение напряжений при течении расплавов полимеров в каналах сложной геометрической формы . . . 178
Выводы . . . 183
Литература . . . 183

ГЛАВА VII. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ 184

VII.1. Введение . . . 184
VII.2. Реологические свойства двухфазных полимерных смесей . . . 188
VII.3. Реологические свойства наполненных полимеров . . . 200
Задачи . . . 207
Литература . . . 208

Часть III. Методы переработки полимеров и неустойчивость течения расплава 210

ГЛАВА VIII. ФОРМОВАНИЕ ВОЛОКОН 211

VIII.1. Введение . . . 211
VIII.2. Реологические свойства волокнообразующих материалов . . . 214
VIII.3. Основы процессов формования волокон . . . 226
VIII.4. Формование волокон на основе двухфазных полимерных систем . . . 245
Задачи . . . 250
Литература . . . 251

ГЛАВА IX. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНКИ ЭКСТРУЗИЕЙ С РАЗДУВОМ 253

IX.1. Введение . . . 253
IX.2. Реология процесса экструзии с раздувом . . . 255
IX.3. Параметры процесса получения пленок экструзией с раздувом . . . 265
Задачи . . . 275
Литература . . . 275

ГЛАВА X. СОЭКСТРУЗИЯ 276

X.1. Введение . . . 276
X.2. Соэкструзия через плоскощелевую головку . . . 278
X.3. Соэкструзия полимеров через цилиндрическую головку 287
Задачи . . . 296
Литература . . . 296

ГЛАВА XI. ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ 297

XI.1. Введение . . . 297
XI.2. Характеристики реологического поведения расплавов полимеров и теплопередачи в процессе литья под давлением . . . 300
XI.3. Остаточные напряжения и молекулярная ориентация при литье под давлением . . . 306
X.4. Литье под давлением двухфазных полимерных систем 312
Задачи . . . 317
Литература . . . 317

ГЛАВА XII. НЕУСТОЙЧИВОЕ ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ 319

XII.1. Введение . . . 319
XII.2. «Разрушение» расплава при экструзии . . . 320

XII.3. «Резонанс при вытяжке» в процессе формования расплавов и при экструзии пленок 330
XII.4. Неустойчивость рукава при формовании пленок методом экструзии с раздувом 339
Задачи 342
Литература 342

Приложения

ПРИЛОЖЕНИЕ А. ВВЕДЕНИЕ В ТЕНЗОРНЫЙ АНАЛИЗ . 344
А.1. Определение тензоров и обозначения 344
А.2. Операции над тензорами 346
А.3. Правила преобразования в декартовой системе координат 346
А.4. Свойства тензоров второго ранга 348
А.5. Тензорное исчисление 352
Задачи 355
Литература 356
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖИДКОСТЕЙ 357
Б.1. Измерение при установившемся течении 358
Б.2. Измерение параметров течения при периодическом деформировании 363
Литература 366

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Переработка полимеров связана с превращением исходных материалов в готовые изделия. Получение волокон, литье под давлением, термоформование, нанесение покрытий — сложные процессы, для осуществления которых практически всегда требуются углубленные знания реологических свойств перерабатываемых полимерных материалов в текучем состоянии. В настоящее время хорошо известно, что реологические свойства материалов связаны с их молекулярными параметрами и что это играет важную роль как при получении новых полимеров, так и при переработке материалов в изделия. Анализ отдельных процессов формования включает рассмотрение реологии перерабатываемых полимерных материалов, а также основных закономерностей механического поведения систем в этих процессах.

Книга посвящена описанию фундаментальных принципов реологии, знание которых способствует пониманию сложных явлений, наблюдающихся при течении полимеров при формовании изделий. Надо надеяться, что такой подход будет способствовать наведению моста между теорией и приложением реологии к технологии переработки полимеров.

Хочу выразить искреннюю признательность Г. В. Виноградову и М. Л. Фридману, которые взяли на себя труд организовать перевод моей книги на русский язык. Я надеюсь, что русское издание книги будет служить усилению научного сотрудничества исследователей в Советском Союзе и на Западе в области применения реологических методов для анализа процессов получения изделий из пластмасс.

Нью-Йорк, февраль 1979 г. **Чанг Дей Хан**

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К АМЕРИКАНСКОМУ ИЗДАНИЮ

В последние десятилетия заметную роль начал играть ряд новых синтетических полимерных материалов как заменителей применявшихся ранее естественных, природных полимерных веществ. Синтетические волокна, резины и пластики для упаковки, емкости и строительные материалы — вот только несколько характерных примеров. В эти годы промышленность переработки полимеров развивалась в направлении усовершенствования существующих и создания новых процессов с целью оптимизации условий переработки каждого нового полимерного материала. Производство новых полимерных материалов поставило серьезные задачи перед перерабатывающей промышленностью. В силу этого создание методов оценки новых полимеров и усовершенствование существующих технологических процессов являются неразрывными мерами улучшения механических или других свойств конечных изделий.

Можно утверждать, что переработка полимеров в сильной степени зависит от реологических свойств их расплавов. Решающее значение в технологии переработки пластмасс имеют две фундаментальные реологические характеристики материалов — вязкость и упругость. Последние, в свою очередь, зависят от молекулярной структуры полимера, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и от многих других факторов, а также от условий переработки, таких, как температура, давление и скорость течения. Таким образом, глубокое понимание взаимосвязей между реологическими свойствами и молекулярными характеристиками, с одной стороны, и между реологическими свойствами и условиями переработки, с другой, необходимо при построении критериев усовершенствования и оптимизации технологии переработки пластмасс. Это могло бы, например, облегчить формулировку законов смешения полимеров, что способствовало бы развитию технологии получения конечных продуктов с заданными механическими свойствами. Эти знания были бы также полезны для правильного выбора технологического оборудования.

Теоретические основы многих технологических процессов нуждаются в дальнейшей разработке. Это относится к таким важным методам переработки, как одно- и многошнековая экструзия, прядение волокон, получение пленок, холодная вытяжка материалов, раздув емкостей, формование листовых термопластов и литье под давлением. В большинстве технологических процессов перерабатываются полимеры в «блоке». Очевидным достоинством формования полимеров в блоке по сравнению с переработкой растворов является его экономичность. Такая технология позволяет исключить, как правило, трудоемкую и дорогостоящую операцию выделения растворителя. С другой стороны, регулирование свойств полимерных расплавов затруднительно по сравнению с регулированием свойств растворов. В частности, управление свойствами некоторых полимерных расплавов требует особых предосторожностей. Например, повреждение системы контроля температуры может привести к усилению деструкции полимеров в оборудовании.

Для глубокого понимания процессов переработки полимеров необходимы знания в таких областях науки и техники, как физика и химия полимеров, механика неньютоновских вязкоупругих жидкостей, тепло- и массоперенос. Многочисленные изящные теории, развитые в рамках механики сплошных сред, мало помогают объяснению некоторых экспериментальных наблюдений, таких как, например: при одинаковой молекулярной массе полимер, имеющий длинноцепные разветвления, менее вязок и более эластичен, чем полимер с короткими разветвлениями или линейный. Этот простой пример показывает, что для получения ответов на многие еще не решенные вопросы необходимы знания как молекулярных аспектов поведения макромолекулярных структур при деформировании, так и феноменологических теорий вязкоупругости.

Для того чтобы проиллюстрировать эту точку зрения более наглядно, рассмотрим один из известных процессов переработки полимеров — прядение волокон. Кроме технологических особенностей процесса (мокрое, сухое прядение или формование из расплава) для понимания основ прядения волокон следует располагать информацией о кинетической энергии в тепло- и (или) массопереносе. Для того чтобы разбираться в таких сложных проблемах, как молекулярная ориентация при растяжении, кристаллизация при охлаждении и регулирование качества поверхности нити при растяжении и охлаждении, необходимы также знания поведения макромолекул при деформировании.

Параллельно с развитием технологии получения и переработки новых полимерных материалов наблюдался значительный прогресс в установлении взаимосвязей между реологическими и молекуляр-

ными характеристиками этих материалов. Значительно усовершенствовались также методы переработки. В последние годы постоянно растет интерес как ученых-теоретиков, так и инженеров-технологов к применению реологии для решения задач, возникающих при переработке полимеров.

Сознавая необходимость более тесной связи реологии с технологией переработки пластмасс, я и предпринял попытку написать эту книгу в надежде на то, что она внесет некоторый вклад в развитие научных исследований теоретического и прикладного характера.

Книга состоит из трех частей. В первой части (гл. 1) рассматриваются основы реологии, которые помогут читателям понять различные сложные проблемы течения, обсуждаемые в последующих двух частях книги. Вторая глава посвящена кинематике деформируемого тела, что важно для рассмотрения основополагающих принципов построения реологических моделей, описываемых в гл. III. Некоторые математические доказательства принципов, излагаемых во II-й и III-й главах даны не строго. Это сделано в основном по двум соображениям: во-первых, чтобы не отвлекать внимание тех читателей, которые интересуются главным образом приложениями реологии к технологии переработки полимеров, обсуждаемыми в последующих главах, и, во-вторых, чтобы не увеличивать объема книги. В гл. IV обсуждаются некоторые экспериментальные корреляции между реологическими и молекулярными параметрами. По возможности это делается с помощью молекулярных теорий вязкоупругости. В главе подчеркивается, что феноменологическое рассмотрение само по себе недостаточно для полного понимания различных проблем, с которыми сталкивается технология переработки полимеров.

Во второй части рассмотрены задачи о течении расплавов полимеров в каналах экструзионных головок различной конфигурации. В гл. V описывается течение расплавов в капиллярах и плоскощелевых каналах, в гл. VI — в сужающихся и нецилиндрических насадках. Особое значение придается роли упругости жидкости; такой подход является чрезвычайно важным при рассмотрении многих сложных проблем течения, встречающихся в различных процессах переработки. В гл. VII обсуждается экструзия двухфазных полимерных систем, таких, как смеси полимеров и наполненные материалы.

Третья часть книги посвящена анализу некоторых важных для промышленности технологических процессов: прядения волокон, экструзии пленок с раздувом, соэкструзии и литья под давлением. Задача третьей части монографии — показать, каким образом фундаментальные принципы реологии могут содействовать пониманию основных закономерностей и явлений, характерных для технологических процессов. При этом мы не затрагивали вопроса о связи между параметрами переработки и физико-химическими свойствами получаемых изделий. Выбор четырех названных процессов до некоторой степени обусловлен личными научными интересами автора в последние годы. Кроме того, эти процессы занимают значительное место среди промышленных процессов переработки полимеров.

При свободной экструзии, прядении волокон, экструзии пленок (как плоских, так и рукавных) может наблюдаться неустойчивость течения расплавов.

Это своеобразное явление также обсуждается в третьей части книги. Установление причин возникновения неустойчивого течения при используемом методе переработки имеет первостепенное значение для повышения качества изделий и для повышения скорости формования. Возникновение неустойчивого течения часто лимитирует производительность процессов переработки.

В конце каждой главы приведены задачи. Часть из них сформулированы кратко и решаются до конца, другие поставлены широко и не имеют конечного решения. Думаю, что читатели согласятся со мной, что непросто предложить задачу, относящуюся к технологии переработки пластмасс, которая бы решилась с помощью нескольких уравнений. Автор, однако, надеется, что поставленные проблемы стимулируют читателей к дальнейшим самостоятельным занятиям.

Книга предназначена для научных работников и инженеров, а также студентов и аспирантов. Она может быть использована в качестве учебного пособия по курсу реологии и технологии переработки полимеров.

В этой книге автор попытался обрисовать область, в которой изучение фундаментальных основ реологии может способствовать существенному улучшению понимания общих закономерностей течения, имеющих место в технологии переработки полимеров, Необходимо, однако, отметить, что проблема настолько широка, что охватывает много других важных аспектов и их приложений к технологии и что настоящее рассмотрение не является исчерпывающим. Многие иллюстрации, приведенные в книге, взяты из работ автора, выполненных в последние годы. Это сделано потому, что собственные экспериментальные результаты можно использовать более свободно, чем иллюстрации, заимствованные из литературы. Автор был бы удовлетворен, если бы эта книга хоть в малой степени помогла перекинуть мост через пропасть между теорией и практическим применением реологии в технологии переработки полимеров.

Хотелось бы выполнить приятный долг — выразить глубокую благодарность многим коллегам, которые в последние годы в той или иной степени помогали мне в научных исследованиях. Их слишком много, чтобы назвать здесь всех. Прежде всего автор многим обязан своим бывшим студентам, а ныне докторам М. Чарльзу, Л. Х. Дрекслеру, А. А. Хану, К. У. Киму, Р. Р. Ламонтсу, которые провели множество трудных и длительных экспериментов и теоретических исследований в годы совместной работы. Автор горячо благодарен разделившему с ним трудности студенту Ю. В. Киму, оказавшему огромную помощь в получении микрофотографий. Без участия этих людей книга не вышла бы в

свет. Очень приятно поблагодарить за неоценимую помощь доктора И. Виленитца, бескорыстно потратившего так много времени на редактирование рукописи. Необходимо выразить большую благодарность издателям, давшим разрешение на воспроизведение оригинальных материалов, опубликованных в их журналах.

Автор благодарен также профессору Университета в Тенесси Джеймсу Л. Уайту за ряд ценных замечаний по рукописи.

Наконец, автор очень многим обязан своей семье, которая в последние годы, когда проводились научные исследования и подготавливалась настоящая книга, вынесла много тяжелых дней и ночей.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Ниже приведены символы, наиболее часто встречающиеся в книге. Определения символов, не включенных в настоящий перечень, даны в тексте там, где они встречаются впервые.

$\mathbf{A}_{(n)}$ — тензор Ривлина — Эриксена n-го порядка;
$\mathbf{C}$ — тензор деформаций Коши — Грина;
$\mathbf{C}^{-1}$ — тензор деформаций Фингера;
$\mathbf{d}$ — тензор скоростей деформаций (скоростей растяжений);
D_O/D_Ot — конвективная производная;
D_J/D_Jt — яумановская производная;
$\mathbf{e}$ — бесконечно малый тензор растяжений;
E — энергия активации течения;
$\mathbf{E}$ — конечный тензор растяжений;
$\mathbf{F}$ — тензор градиентов деформаций;
g — гравитационная постоянная;
$\mathbf{g}$ — метрический тензор в фиксированных координатах;
G — модуль релаксации;
G^* — комплексный модуль;
G' — динамический модуль накопления;
G'' — динамический модуль потерь;
h — ширина щели;
$H(\lambda)$ — релаксационный спектр;
$\mathscr{H}$ — функционал предыстории деформации;
$\mathbf{I}$ — единичный тензор второго порядка;
J_e — равновесная упругая податливость;
k — постоянная Больцмана;
K — константа в степенном законе течения;
L — длина фильеры;
$\mathbf{L}$ — тензор градиентов скорости;
$m(t-t')$ — функция памяти;
M — молекулярная масса;
$\overline{M}_n$ — среднечисловая молекулярная масса;
$\overline{M}_w$ — среднемассовая молекулярная масса;
$\overline{M}_z$ — средняя молекулярная масса;
n — показатель степени в степенном законе течения;
p — изотропное давление;
Q — объемная скорость течения;
$\mathbf{Q}$ — ортогональный тензор;
R — газовая постоянная;
$\mathbf{R}$ — тензор поворотов;
S_R — обратимая упругая деформация;
$\mathbf{S}$ — полный тензор напряжений;
T — температура;
$\mathbf{T}$ — тензор второго порядка;
U — коэффициент теплопередачи;
$\mathbf{U}$ — тензор растяжений;
v_z — скорость в направлении течения;
V_0 — средняя линейная скорость течения в фильере;
V_L — линейная скорость отбора продукта;

w — ширина щели (глубина канала);
W — массовая скорость течения;
x^i — специальные координаты;
X^i — материальные координаты;
$Z(\alpha)$ — дзета-функция Римана;
γ — деформация;
$\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, скорость деформации;
$\dot{\gamma}_E$ — скорость растяжения;
$\dot{\gamma}_w$ — скорость сдвига на стенке канала;
Γ — гамма-функция;
$\mathbf{\Gamma}$ — тензор скоростей деформаций в координатной системе, вращающейся вместе с движущимся (текущим) элементом;
λ_0 — время релаксации при нулевой скорости сдвига;
λ_1 — время релаксации — константа в реологическом уравнении состояния;
ω — круговая частота колебаний в динамических экспериментах;
$\mathbf{w}$ — вращательный тензор;
τ_0 — предел текучести;
τ_w — касательное напряжение на стенке канала;
$\boldsymbol{\tau}$ — девиатор тензора напряжений;
$\tau_{11}-\tau_{22}$ — первая разность нормальных напряжений;
$\tau_{22}-\tau_{33}$ — вторая разность нормальных напряжений;
ξ^i — движущиеся (конвективные) координаты;
δ — символ Кронекера;
Ψ_1 — первая функция нормальных напряжений;
Ψ_2 — вторая функция нормальных напряжений;
ρ — плотность жидкости;
ρ_s — плотность твердого тела;
η — вязкость;
η_0 — вязкость при нулевой скорости сдвига;
η^* — комплексная вязкость;
η' — динамическая вязкость;
η_b — вязкость разветвленного полимера;
η_E — продольная вязкость;
η_l — вязкость линейного полимера;
η_0 — сдвиговая вязкость при температуре приведения;
η_s — вязкость растворителя или суспендированной среды;
η_T — трутоновская вязкость;
$\mathbf{I}_1$, $\mathbf{I}_2$, $\mathbf{I}_3$ — первый, второй и третий инварианты тензора соответственно.

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ В РЕОЛОГИЮ*

I.1. НЕКОТОРЫЕ НЕОБЫЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ТЕЧЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

При течении полимерных жидкостей наблюдается целый ряд необычных явлений. Часть этих явлений легко наблюдать в простых экспериментах. Сюда относятся такие эффекты, как навивка жидкости на вращающийся в ней стержень и разбухание экструдата после выхода его из формующего инструмента (некоторые авторы называют это явление капиллярным разбуханием). Наблюдение других эффектов требует тщательных контрольных экспериментов. Речь идет, например, о релаксации напряжений после прекращения течения, упругом восстановлении после прекращения действия напряжения и наличии остаточных напряжений в жидкости на выходе из фильеры (иногда называемом эффектом выходного давления). Эти явления потому и необычны, что они не наблюдаются в низкомолекулярных жидкостях или в жидкостях с короткоцепными молекулами. В последние десятилетия было затрачено много усилий, чтобы установить связь этих необычных явлений с характеристиками текучести рассматриваемых материалов.

Рис. I.1 иллюстрирует коренное различие в поведении двух типов жидкостей, навиваемых на вращающийся в них стержень, — растворов полиакриламида и полиизобутилена (рис. I.1, *а* и I.1, *б*) и полибутена (рис. I.1, *в*). Как видо из рисунка, в случае растворов полиакриламида и полиизобутилена жидкость поднимается вверх по вращающемуся стержню, а в случае полибутена этого не происходит. Этот эффект полностью противоречит тому, что, казалось бы, должно происходить под действием центробежных сил; более того, чем быстрее вращается стержень, тем выше поднимается жидкость. Рассматриваемое явление впервые наблюдалось Гарнером и Ниссаном [1] и было объяснено Вайссенбергом [2], который считал, что оно вызывается нормальными напряжениями. Проблема состоит в следующем: какие свойства жидкости заставляют ее подниматься по стержню? В настоящее время принято считать, что за этот эффект ответственны упругие свойства.

В гл. III и V упругость жидкостей будет рассмотрена очень подробно как с теоретических позиций, так и в плане экспериментальных исследований.

---

* Переведена канд. физ.-мат. наук О. Ю. Сабсаем.



Рис. I.1. Иллюстрация эффекта Вайссенберга (подъем упругой жидкости по стержню, вращающемуся в ней) для различных сред:

а — 6%-ный (по массе) раствор полиакриламида в воде (вязкоупругая жидкость); *б* — 10%-ный (по массе) раствор полиизобутилена в декалине (вязкоупругая жидкость); *в* — низкомолекулярный полибутен (Indopol H300) (ньютоновская жидкость).

На рис. I.2 изображена картина разбухания полимерного расплава на выходе из фильеры. Заметим, что, во-первых, диаметр экструдата больше диаметра капилляра. Во-вторых, диаметр экструдата растет по мере удаления от выхода из канала. Эти два явления не наблюдаются при деформации низкомолекулярных жидкостей (таких как, например, вода и глицерин). Рядом ученых были предприняты попытки объяснить причину (или причины) разбухания экструдата своеобразными свойствами жидкости. В настоящее время считают, что это явление так же, как и рассмотренное выше поднятие жидкости по стержню, объясняется ее упругостью.

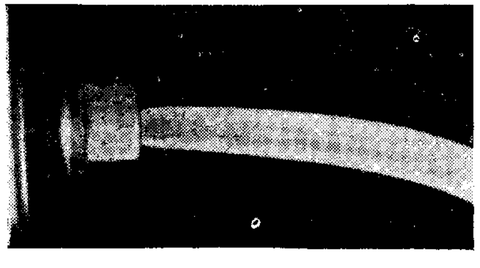
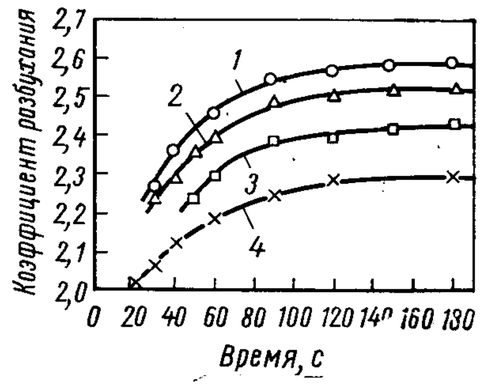


Рис. I.2. Разбухание экструдата ПЭВП при T=180 °C после выхода из цилиндрического канала.

Рис. I.3. Зависимость коэффициента разбухания экструдата ПЭВП при T=180 °C от времени при различных скоростях сдвига:

1 — 734 $с^{-1}$; *2* — 610; *3* — 370; *4* — 174 $с^{-1}$.



Отношение диаметра экструдата к диаметру капилляра, или коэффициент разбухания, растет с повышением скорости течения, как это показано на рис. I.3. Другими словами, чем выше скорость течения, тем больше разбухание. Интересно также отметить что, как следует из рис. I.3, для достижения равновесного значения коэффициента разбухания требуется три минуты. Зависимость разбухания от времени свидетельствует о том, что в жидкости происходит запаздывающее «упругое восстановление» после выхода из капилляра. Как видно из рис. I.2, деформированный элемент жидкости не восстанавливает упругую деформацию мгновенно на выходе из капилляра, а проявляет ретардирующую эластичность.

В гл. V будет детально рассмотрена реологическая природа разбухания и связь этого явления с другими необычными свойствами полимерных жидкостей.

I.2. ОСНОВЫ РЕОЛОГИИ

Чтобы использовать экспериментально наблюдаемые явления в технологии переработки, их следует описать с помощью математических уравнений. Это важно по следующим соображениям. Во-первых, такое описание дает возможность обобщения экспериментальных наблюдений с помощью параметров материала, которые могут быть определены в независимых опытах, во-вторых, оно позволяет предсказывать неизвестные явления и исключать вредные эффекты путем изменения элементов конструкции перерабатывающего оборудования или условий технологического процесса.

Реология — это наука о деформировании и течении различных сред. В зависимости от типа среды можно выделить различные области этой науки. Например, реология полимеров рассматривает полимерные среды, биореология — биологические жидкости (такие, как кровь, слизи и синовиальные жидкости); существует реология смазок и реология суспензий. Интерес ученых к реологии полимеров объясняется неуклонно усиливающейся во всем мире тенденцией замены естественных материалов (волокон, дерева, металлов, каучука) полимерами.

Реология включает три общих направления: 1) определение типа течения; 2) реологическое моделирование, позволяющее получить материальные функции для данной жидкости при данных условиях течения и 3) экспериментальное определение реологических свойств.

I.2.1. НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРНЫЕ ТИПЫ ТЕЧЕНИЙ

Практически важный простой тип течения реализуется между двумя параллельными пластинками, зазор между которыми h много меньше их ширины w (т. е. $w \gg h$).

Схема течения такого типа дана на рис. I.4. На основании этой схемы выражение для скорости жидкости записывается как

$$v_z = \dot{\gamma} y; \; v_x = v_y = 0 \tag{I.1}$$

где $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, равная

$$\dot{\gamma} = dv_z/dy \tag{I.2}$$

Течение, определяемое уравнением (I.1), называется простым сдвиговым течением.

Существует ряд других геометрических схем течения, при которых скорость также описывается уравнением (I.1): а) пуазейлевское течение в трубе; б) куэттовское течение в зазоре между двумя коаксиальными цилиндрами и в) сдвиговое течение между конусом и плоскостью. Несмотря на то, что на первый взгляд геометрические схемы этих течений различны, тензор скоростей деформаций (см. гл. II) имеет во всех случаях следующий вид:

$$\|\mathbf{d}\| = \begin{Vmatrix} 0 & \dot{\gamma}/2 & 0 \\ \dot{\gamma}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix} \tag{I.3}$$

Другой практически важный вид течения — растяжение (или вытяжка) встречается в следующих процессах: прядение волокон, экструзия плоской пленки и экструзия с раздувом. При одноосном растяжении (например, при прядении волокон) выражение для скорости жидкости имеет вид:

$$v_z = f(z); \quad v_x = v_y \neq 0 \tag{I.4}$$

Тензор скоростей деформации равен (см. гл. VIII):

$$\|\mathbf{d}\| = \begin{Vmatrix} \dot{\gamma}_E & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\gamma}_E/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\gamma}_E/2 \end{Vmatrix} \tag{I.5}$$

где $\dot{\gamma}_E$ — так называемая скорость растяжения, определяемая как:

$$\dot{\gamma}_E = dv_z/dz \tag{I.6}$$

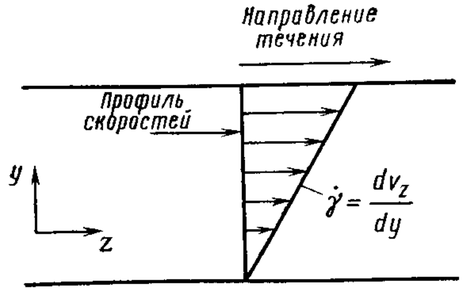


Рис. I.4. Схема простейшего случая сдвигового течения.

При равномерной (однородной) двухосной вытяжке скорость растяжения определяется в виде:

$$v_z = f(z); \quad v_y = f(y); \quad v_x \neq 0 \tag{I.7}$$

Тензор скоростей деформаций при этом равен (см. гл. IX):

$$\|\mathbf{d}\| = \begin{Vmatrix} \dot{\gamma}_E & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\gamma}_E & 0 \\ 0 & 0 & -2\dot{\gamma}_E \end{Vmatrix} \tag{I.8}$$

В уравнении (I.8) $\dot{\gamma}_E$ — скорость растяжения при однородной двухосной вытяжке:

$$\dot{\gamma}_E = dv_z/dz = dv_y/dy \tag{I.9}$$

При неравномерном (неоднородном) двухосном растяжении выражение для скорости течения имеет вид:

$$v_z = f(z); \quad v_y = g(y); \quad v_x \neq 0 \tag{I.10}$$

Тензор скоростей деформаций записывается как (см. гл. IX):

$$\|\mathbf{d}\| = \begin{Vmatrix} \dot{\gamma}_a & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\gamma}_b & 0 \\ 0 & 0 & -(\dot{\gamma}_a + \dot{\gamma}_b) \end{Vmatrix} \tag{I.11}$$

где $\dot{\gamma}_a$ и $\dot{\gamma}_b$ определяются из соотношений

$$\dot{\gamma}_a = dv_z/dz; \quad \dot{\gamma}_b = dv_y/dy \tag{I.12}$$

Имеются и другие виды течений, встречающиеся в различных процессах переработки полимеров. Они будут рассмотрены при обсуждении соответствующих технологических процессов переработки.

I.2.2. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И МАТЕРИАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ

Существуют два подхода к описанию свойств реологически сложной жидкости. При одном из них материал рассматривают как сплошную среду и его реакцию на воздействие напряжений или деформирование описывают в рамках механики сплошных сред. При другом подходе поведение материала рассматривают с точки зрения его молекулярной структуры и строят соответствующие молекулярные модели.

В общем случае напряженное состояние описывается с помощью шести компонент напряжений (см. гл. II). Однако для описания установившегося простого сдвигового течения достаточно

знать гораздо меньшее число компонент, и тензор напряжений τ приобретает вид:

$$\|\tau\| = \begin{Vmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & 0 \\ \tau_{12} & \tau_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{33} \end{Vmatrix} \qquad (I.13)$$

где τ_{12} — сдвиговые (касательные) напряжения, а τ_{11}, τ_{22} и τ_{33} — нормальные напряжения; индексом 1 отмечено направление течения, индексом 2 — направление, перпендикулярное течению (т. е. направление градиента скорости), а индексом 3 — нейтральная ось.

Нормальные напряжения развиваются в направлениях, перпендикулярных и параллельных движению пластин, и иногда бывают того же порядка, что и сдвиговые напряжения.

В несжимаемой жидкости напряженное состояние определяется деформацией (или скоростью деформации) или предысторией деформации, а абсолютные величины нормальных напряжений реологически неопределимы. Однако значения их разностей, например $\tau_{11}-\tau_{22}$ и $\tau_{22}-\tau_{33}$, не зависят от изотропного давления p, как можно видеть из следующего уравнения:

$$S_{ij} = -p\delta_{ij} + \tau_{ij} \qquad (I.14)$$

где S_{ij} — компоненты полных напряжений; δ_{ij} — компоненты символа (дельты) Кронекера; τ_{ij} — компоненты девиаторных (или экстра) напряжений (см. гл. II).

Для корреляции величин напряжений со значениями скоростей сдвига в установившемся сдвиговом течении требуется не более трех материальных функций [3—5] (см. также гл. III и IV):

$$\tau_{12} = \eta(\dot\gamma)\dot\gamma;\ \tau_{11} - \tau_{22} = \Psi_1(\dot\gamma)\dot\gamma^2;\ \tau_{22} - \tau_{33} = \Psi_2(\dot\gamma)\dot\gamma^2 \qquad (I.15)$$

Функция $\eta(\dot\gamma)$ определяет зависящую от скорости сдвига (т. е. неньютоновскую) вязкость, а $\Psi_1(\dot\gamma)$ и $\Psi_2(\dot\gamma)$ — первая и вторая функции нормальных напряжений. Материальные функции устанавливают связь между напряженным и деформированным состояниями. Можно высказать следующие соображения, по которым важно отыскание точного математического описания материальных функций. Во-первых, такие зависимости могут быть полезны при определении основных реологических параметров, характеризующих материалы, и при выборе способа их экспериментального определения. Можно затем установить корреляцию этих параметров с молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением и молекулярной структурой полимера. Во-вторых, эти зависимости вместе с уравнением неразрывности нужны для решения уравнений движения и нахождения связей реологических параметров с условиями (режимами) и геометрическими параметрами течения.

Следует отметить, что конкретный вид трех материальных функций в уравнении (I.15) зависит от рассматриваемой реологической модели жидкости. Различные типы таких моделей описаны

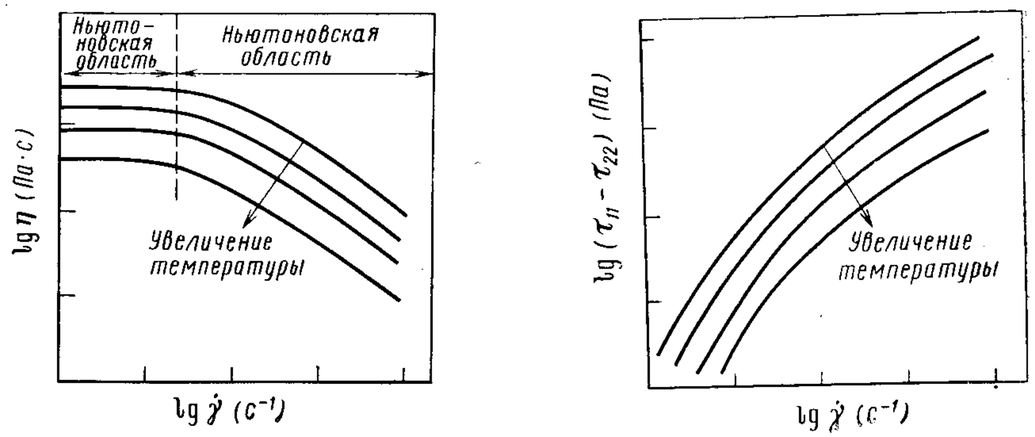


Рис. I.5. Типичные кривые зависимости вязкости η от скорости сдвига $\dot\gamma$ (слева — ньютоновская, справа — неньютоновская области).

Рис. I.6. Типичные кривые зависимости первой разности нормальных напряжений ($\tau_{11}-\tau_{22}$) от скорости сдвига $\dot\gamma$.

в гл. III и IV. Таким образом, вид функций (I.15) может быть использован для классификации жидкостей по типам.

Для удобства рассуждений изобразим схематически зависимости функции вязкости (рис. I.5) и первой разности нормальных напряжений (рис. I.6) от скорости сдвига $\dot\gamma$.

Среда называется н ь ю т о н о в с к о й, если при всех скоростях испытаний ее вязкость постоянна, а разности нормальных напряжений тождественно равны нулю:

$$\eta(\dot\gamma) = \eta_0 = \text{const} \qquad (I.16)$$

$$\tau_{11} - \tau_{22} = \tau_{22} - \tau_{33} = 0 \qquad (I.17)$$

Жидкость называется н е н ь ю т о н о в с к о й н е у п р у г о й, если ее вязкость зависит от скорости сдвига, но уравнение (I.17) все же выполняется. Наконец, когда все материальные функции $\eta(\dot\gamma)$, $\Psi_1(\dot\gamma)$ и $\Psi_2(\dot\gamma)$ зависят от скорости сдвига, жидкость называется н е н ь ю т о н о в с к о й у п р у г о й (или вязкоупругой). Большинство промышленно важных растворов и расплавов полимеров при достаточно высоких скоростях сдвига проявляют высокоэластичность*. Таким образом, как следует из приведенных определений, функции нормальных напряжений $\Psi_1(\dot\gamma)$ и $\Psi_2(\dot\gamma)$ описывают упругость жидкостей.

Зависимости материальных функций от скорости сдвига различны для разных материалов, но в общих чертах для всех полимеров они имеют тот же вид, что и кривые на рис. I.5 и I.6.

* Высокоэластичность лучше определять, пользуясь понятием о «памяти»; при этом можно показать, что возникновение нормальных напряжений является естественным следствием существования высокоэластичности (см. гл. III).

В гл. III и V будут представлены некоторые типичные экспериментальные данные и рассмотрены способы определения этих функций.

I.2.3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Определение реологических свойств материалов очень важно по многим причинам. Их знание позволяет сформулировать условия, необходимые для получения конечного изделия. Поэтому реологические свойства тесно связаны с условиями переработки, в частности, с температурой расплава и давлением. Кроме того, знание реологических свойств облегчает выбор перерабатывающего оборудования.

В настоящее время существует несколько типов приборов для оценки реологических свойств [т. е. материальных функций $\eta(\dot{\gamma})$, $\Psi_1(\dot{\gamma})$, $\Psi_2(\dot{\gamma})$]. Сюда относятся приборы с рабочими узлами типа конус — плоскость, с коаксиальными цилиндрами, с параллельными пластинами, а также капиллярные вискозиметры. Раньше большинство экспериментов по определению реологических свойств растворов и расплавов полимеров проводилось на приборах первых трех типов. Однако эти приборы не позволяют проводить эксперименты при напряжениях сдвига выше 10^4 Па. Следовательно, эти приборы неприменимы для оценки реологических свойств материалов при достаточно высоких скоростях сдвига, порядка 10 $с^{-1}$. При таких скоростях напряжения сдвига составляют 10^4—10^6 Па. Однако измерения реологических свойств при этих напряжениях представляют практический интерес для промышленности переработки полимеров. Ограничение приборов типа конус — плоскость по напряжениям или скоростям вызвано хорошо известным эффектом — возникновением вторичных течений, которые не имеют места при прямолинейном ламинарном сдвиговом течении.

Для измерений в области высоких скоростей или напряжений пригодны только капиллярные вискозиметры. По этой причине капиллярные вискозиметры уже давно применяют для определения реологических свойств полимеров. Термин «капиллярный вискозиметр» вместо «капиллярный реометр» применяют потому, что на этих приборах оценивают вязкость, измеряя скорости течения и перепады давления при течении полимеров по трубам.

Кроме вязкости на таком приборе можно оценивать также упругие свойства жидкостей. С 50-х годов для обозначения прибора, в котором кроме касательных измеряются и нормальные компоненты тензора напряжений, или комбинации последних, начал широко применяться термин «реогониометр». Методика оценки вязкоупругих свойств полимерных материалов на капиллярном реометре будет подробно обсуждена в гл. V. Экспериментальные методы определения реологических свойств неньютоновских и вязкоупругих жидкостей описаны Ока [10], Джоблинком и Робертсом [11], Лоджем [12], Фредриксоном [13], Мидлманом [14]; этому же посвящено Приложение Б настоящей книги.

I.3. ПРИЛОЖЕНИЯ РЕОЛОГИИ К ПРОЦЕССАМ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Процессы переработки полимеров аналогичны химическим в том смысле, что как те, так и другие связаны с переносом кинетической энергии, тепло- и массопереносом. Но поскольку полимерные материалы обладают необычными свойствами (прежде всего вязкоупругостью), процессы, протекающие при их переработке, как правило, гораздо сложнее химических. К характерным промышленно важным процессам переработки полимеров относятся фильерная вытяжка, экструзия пленок, литье под давлением, формование раздувом, термоформование листовых термопластов [15—17] и пенопластов. Для глубокого понимания процессов переработки полимеров требуются знания в таких областях науки и техники, как химия полимеров, механика неньютоновских вязкоупругих жидкостей; важно также исследование поведения макромолекул при деформировании, которое часто сопровождается тепло- и массопереносом и химическими реакциями.

Для изучения процесса переработки полимеров следует установить взаимосвязь, с одной стороны, между его технологическими параметрами и механическими и реологическими свойствами материала и, с другой стороны, между молекулярными и реологическими характеристиками полимера. На рис. I.7 схематически показаны эти зависимости. На первый взгляд может показаться странным, что геометрические параметры канала оказывают существенное влияние на характеристики течения полимера и, следовательно, на свойства получаемого изделия. Однако, как видно из рис. I.8, вид экструдата в значительной степени определяется отношением длины формующего канала к его диаметру. Искажение формы экструдата полностью определяется явлением так называемого «разрушения» расплава и может быть ликвидировано повышением температуры или понижением скорости течения. Этот вопрос будет подробно обсуждаться в гл. XII.

Из рис. I.7 следует, что существует ряд соображений, по которым знание реологии может быть полезно при переработке полимеров. Сырье может быть охарактеризовано по вязкоупругим свойствам, определенным при помощи существующих или вновь сконструированных реометров. Знание реологических свойств позволяет контролировать молекулярную массу или молекулярно-массовое распределение с целью подбора оптимальных условий процесса и достижения требуемых физических свойств конечного продукта. Другими словами, реологические свойства могут служить своеобразным критерием качества будущего продукта.

Реология может оказаться очень полезной также при проектировании узлов перерабатывающего оборудования, таких, как го-

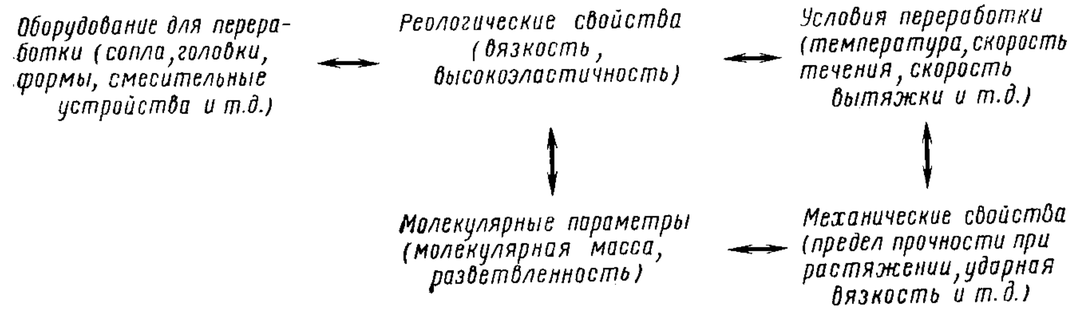


Рис. I.7. Схема, иллюстрирующая взаимосвязь между параметрами процессов переработки и молекулярными характеристиками полимеров и их реологическими свойствами.

ловки для экструзии, различные формы для литья под давлением и рабочие органы смесительных машин. Для проектирования перерабатывающего оборудования необходима информация о характеристиках (параметрах) течения материала в заданных условиях. Например, при экструзии такие геометрические характеристики, как угол входа капилляра, отношение его длины к диаметру, отношение диаметров резервуара и капилляра, могут существенно влиять на условия переработки и, следовательно, на механические и (или) физические свойства конечного продукта.

Ниже приведены два типичных примера, иллюстрирующие влияние различий в перерабатывающем оборудовании на физическую структуру или морфологию изделия. На рис. I.9 дан поперечный разрез двух образцов экструдата полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Один из них получен выдавливанием материала через плоскощелевой канал, имеющий большую длину в направлении течения, другой — через конвергентный канал с короткой узкой щелью. Особый интерес представляет разница в разбухании экструдатов. Причастность к этому явлению особенностей реологического поведения материалов будет подробно обсуждена в гл. V и VI. На рис. I.10 даны микрофотографии образцов смеси полистирола (ПС) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полученных литьем под давлением. Из рисунка видно влияние типа перерабатывающей машины на дисперсность смеси. Первый образец получен на плунжерной (поршневой) литьевой машине, второй — на аналогичной машине, дополнительно оснащенной смесительным устройством статического типа (смесительной камерой Кеника) [18]. Темные области на рис. I.10 — фаза ПС, светлые — ПЭВП.

Рис. I.10 достаточно наглядно иллюстрирует, что применение статической смесительной камеры приводит к повышению качества смешения. Наконец, данные, приведенные на рис. I.11, свидетельствуют о том, что механические свойства конечного продукта являются функцией его химического строения и структуры. Физическая структура изделия определяется критическими параметра-

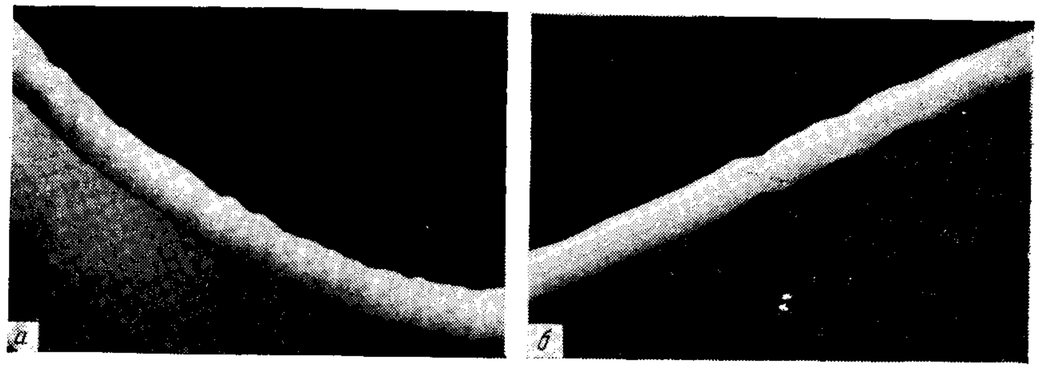


Рис. I.8. Фотографии образцов экструдатов, полученных из ПЭВП при T=160 °C через каналы с относительной длиной L/D, равной 4(а) и 20(б).

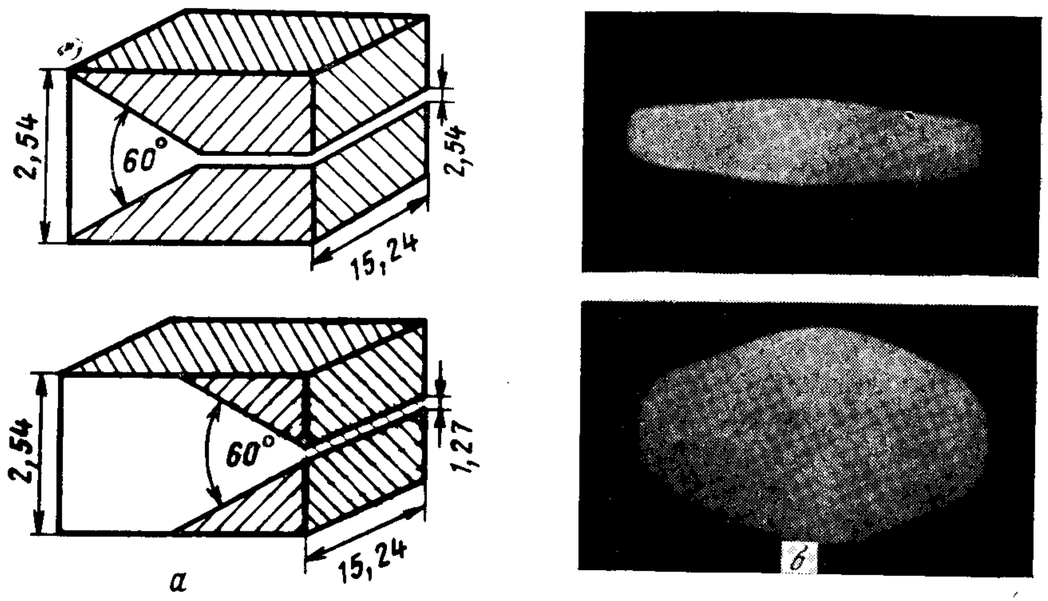


Рис. I.9. Форма каналов (а) и фотографии поперечных сечений образцов ПЭВП, полученных при T=180 °C (б).

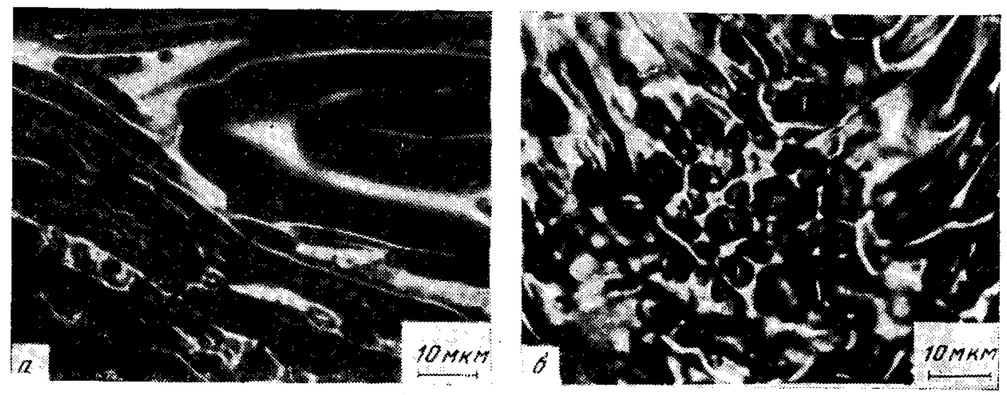


Рис. I.10. Микрофотографии образцов, отлитых из смеси ПС и ПЭВП с использованием поршневой машины без предпластикатора (а) и с предпластикатором (б).

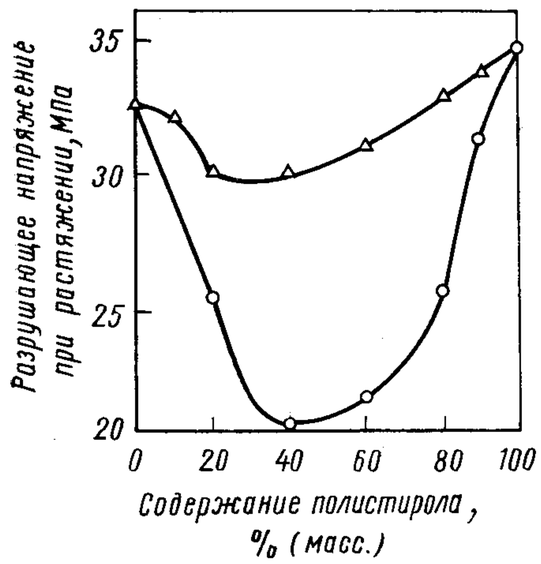


Рис. I.11. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от процентного соотношения компонентов в смеси ПС и ПЭВП:

О — образцы, отлитые на поршневой машине без предпластикатора; △ — с предпластикатором.

ми процесса, химическим строением и свойствами полимера в блоке. Тесная связь между конструктивными особенностями оборудования и механическими свойствами изделий ясно видна из рис. I.10 и I.11. В результате улучшения морфологического строения образца, отлитого на машине, оснащенной дополнительным смесителем (см. рис. I.10), повышается его разрушающее напряжение при растяжении (см. рис. I.11).

Сведения по реологии полимеров чрезвычайно полезны для технологии переработки еще и потому, что они могут помочь при теоретическом анализе течения реологически сложных жидкостей в узлах перерабатывающего оборудования различных типов. Это требует построения математических моделей, достаточно точно описывающих реологические свойства рассматриваемой жидкости. Таким образом, наличие удовлетворительной реологической модели конкретного материала, независимо от того, получена она теоретическим или полуэмпирическим путем, очень важно при теоретическом анализе процессов течения. Результаты таких исследований могут использоваться при проектировании перерабатывающего оборудования и выборе оптимальных режимов переработки.

Резюмируя изложенное, можно утверждать, что в настоящее время изучение реологического поведения полимерных материалов необходимо для их успешной переработки. В 70-е годы различные приложения общих идей реологии к технологии переработки полимеров вызывают все возрастающий интерес как ученых, так и инженеров — технологов и конструкторов. Однако в этой области все еще остается много нерешенных проблем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *F. H. Garner and A. H. Nissan,* Nature (London) **158**, 634 (1946).
2. *K. Weissenberg,* Nature (London) **159**, 310 (1947).
3. *B. D. Coleman and W. Noll,* Ann. N. Y. Acad. Sci. **89**, 762 (1961).
4. *C. Truesdell and W. Noll,* The nonlinear field theories of mechanics, in «Handbuch der Physik» (S. Flugge, ed.). Springer — Verlag, Berlin, 1965.
5. *B. D. Coleman, H. Markovitz, and W. Noll,* «Viscometric Flow of Non-Newtonian Fluids». Springer — Verlag, Berlin, 1966.
6. *J. F. Hutton,* Nature (London) **200**, 646 (1963).
7. *R. G. King,* Rheol. Acta **5**, 35 (1966).
8. *W. H. Hoppmann and C. E. Miller,* Trans. Soc. Rheol. **7**, 181 (1963).
9. *H. Giesekus,* Rheol. Acta **4**, 85 (1965).
10. *S. Oka,* The principles of rheometry, in «Rheology» (F. R. Eirich, ed.), Vol. 3, p. 17. Academic Press, New York, 1960.
11. *A. Jobling and A. E. Roberts,* Goniometry of flow and rupture, in «Rheology» (F. R. Eirich, ed.), Vol. 2, p. 503. Academic Press, New York, 1958.
12. *A. S. Lodge,* «Elastic Liquids». Academic Press, New York, 1964.
13. *A. G. Fredrickson,* «Principles and Applications of Rheology». Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1964.
14. *S. Middleman,* «The Flow of High Polymers». Wiley (Interscience), New York, 1968.
15. *E. C. Bernhardt* (ed.), «Processing of Thermoplastic Materials». Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1959*.
16. *J. M. McKelvey,* «Polymer Processing», Wiley, New York, 1962**.
17. *J. R. A. Pearson,* «Mechanical Principles of Polymer Melt Processing». Pergamon, Oxford, 1966.
18. *S. J. Chen, N. R. Schott, and J. K. Kiang,* paper presented at the 32nd ANTEC of SPE, San Francisco, California, May 13—16, 1974.

* Имеется русский перевод: *Бернхардт Э.* Переработка термопластичных материалов. Пер. с англ. М., Химия, 1965. — *Прим. ред.*

** Имеется русский перевод: *Мак-Келви Д. М.* Переработка полимеров. Пер. с англ. М., Химия, 1965. — *Прим. ред.*

ЧАСТЬ I

ОСНОВЫ РЕОЛОГИИ

Последующие три главы посвящены подробному рассмотрению реологических методов (качественное описание которых приведено в гл. I), применяемых с целью количественного определения функций сдвиговых и нормальных напряжений при заданном градиенте деформаций, известных молекулярных характеристиках полимера и условиях течения. Для понимания материала этих глав необходимо владеть основами математики (линейной алгебры, тензорного и функционального анализа), механики жидкостей сплошных сред. Однако ввиду того, что эти области науки в данном случае носят подчиненный характер и объем книги ограничен, мы вынуждены опускать подробные математические преобразования и доказательства, ограничившись соответствующими ссылками на литературу.

В гл. II рассмотрена кинематика деформируемого тела. Даны определения деформации и тензора градиентов деформаций, а также правила преобразования тензора второго порядка при изменении системы координат (конвективной на специальную) и масштаба времени. Эти правила составляют основу корректного описания поведения реологически сложной жидкости. В гл. III в предположении о сплошности среды рассмотрены реологические модели как дифференциального, так и интегрального типов. Эти модели позволяют определить материальные функции нормальных и сдвиговых напряжений. Для некоторых реологических моделей дана только их оценка и представлены лишь конечные результаты, получаемые на их основе.

В гл. IV обсуждается взаимосвязь реологических характеристик полимерных материалов и их молекулярных параметров: молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и степени разветвленности макромолекул. Рассмотрены также ограничения, присущие моделям, построенным в рамках механики сплошных сред.

Изложенный материал не следует рассматривать как попытку провести исчерпывающий анализ современных концепций реологии.

ГЛАВА II

КИНЕМАТИКА И НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ДЕФОРМИРУЕМОГО ТЕЛА*

II.1. ВВЕДЕНИЕ

Способ описания кинематики деформирования зависит в основном от вида механической реакции деформируемой среды. Для описания реакции чисто вязкой жидкости удобно использовать координаты, фиксированные в пространстве,

* Переведена канд. физ.-мат. наук *О. Ю. Сабсаем.*

поскольку такая среда не обладает памятью о прошлых состояниях и поэтому остается в деформированном состоянии после снятия нагрузки. Другими словами, механическая реакция чисто вязкой жидкости в рассматриваемый момент времени определяется только мгновенными значениями скоростей деформаций.

Для определения деформации вязкоупругой жидкости необходимо «следить» за движением рассматриваемого материального элемента в пространстве; нужно также выбрать меру деформации, которая всегда соответствовала бы деформации именно этого элемента. При деформации конечной величины положение материального элемента относительно фиксированной системы координат может изменяться. Таким образом, описание экспериментальных данных с помощью уравнений бесконечно малых деформаций в фиксированной системе координат теряет физический смысл, поскольку не всегда соответствует одному и тому же материальному элементу среды.

В этой главе в рамках механики сплошных сред будут рассмотрены основные концепции кинематики деформируемого тела и обсуждены представления процессов деформирования с помощью тензоров деформаций и тензоров скоростей деформаций. Для понимания излагаемых сведений достаточны элементарные знания в области векторного и тензорного анализов, основы которых приведены в Приложении А.

II.2. ОПИСАНИЕ ДВИЖЕНИЯ

В этом разделе будет кратко рассмотрено движение тела, состоящего из частиц (или элементов), иногда называемых материальными точками (или материальными элементами). Пусть $\mathbf{X}$ (X^i; $i=1, 2, 3$) — положение частиц P тела B в некоторой исходной конфигурации $\mathbf{к}$ в момент времени $t=0$ (т. е. в недеформированном состоянии):

$$\mathbf{X} = \mathbf{к}(P) \tag{II.1}$$

Здесь $\mathbf{к}$ описывает форму тела B в недеформированном состоянии, которая, как правило, известна. Для деформированного тела положение тех же частиц P можно представить в виде (рис. II.1):

$$\mathbf{x}(t) = \chi(P, t) \tag{II.2}$$

где $\mathbf{x}$ (x^i; $i=1, 2, 3$) — положение частиц с конфигурацией χ в момент времени t.

Так как тело B деформировано, то функция χ описывает его форму в момент времени t. Полагая теперь, что в данный момент времени одна частица может занимать только одну точку пространства, из уравнений (II.1) и (II.2) получаем:

$$\mathbf{x}(t) = \chi_{\mathbf{к}}(\mathbf{X}, t) \tag{II.3}$$

Из уравнения (II.3) следует, что положения движущихся частиц P в некоторый момент времени могут быть определены из положений и конфигураций тех же частиц в недеформированном состоянии (при $t=0$). Координаты x^i называют материальными координатами, они описывают исходную конфигурацию χ в уравнении (II.1). Координаты x^i иногда называют специальными [1—3].

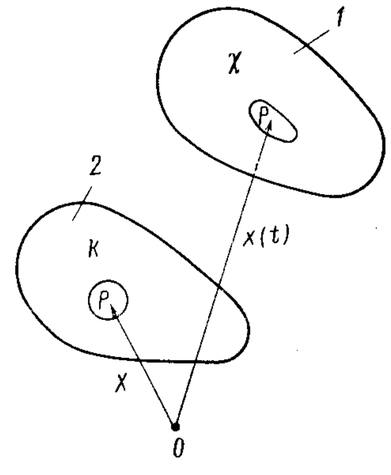


Рис. II.1. Деформирование материального элемента:
1 — деформированное состояние; *2* — недеформированное состояние.

При изучении движения, как правило, выделяют «настоящий» момент и исходную конфигурацию. Выбор исходной конфигурации особенно важен при описании деформирования «несовершенных» упругих сред (таких, как вязкоупругие жидкости). Дело в том, что такие материалы не обладают «полной памятью» и поэтому не могут возвращаться в начальное (недеформированное) состояние после снятия внешней нагрузки. Отсюда ясно, что выбор недеформированного состояния в качестве исходной конфигурации неудобен для описания движения вязкоупругой жидкости.

Когда заданы текущая («настоящая») и исходная конфигурации, можно считать, что частицы «помечены» в текущей конфигурации в момент t, и из (II.2) следует:

$$P = \chi^{-1}[\mathbf{x}(t),\ t] \tag{II.4}$$

Используя (II.4) и (II.2), получаем:

$$\mathbf{x}'(t') = \chi[\chi^{-1}(\mathbf{x}, t), t'] = \chi_t(\mathbf{x}, t') \tag{II.5}$$

Здесь $\mathbf{x}'(x'^1, x'^2, x'^3)$ — положение частиц в момент $t'(<t)$ — описывает изменение формы тела по сравнению с его формой в момент t. Другими словами, в качестве исходной используется конфигурация, которую тело имеет в настоящий момент времени t. Часто применяют так называемое относительное, или прошедшее время:

$$s = t - t' \tag{II.6}$$

где $0 \leqslant s \leqslant \infty; \quad -\infty \leqslant t' \leqslant t.$

Отметим, что при $t'=t$ из (II.5) получается тривиальное соотношение:

$$\mathbf{x}(t) = \chi_t(\mathbf{x}, t) = \mathbf{x}(t) \tag{II.7}$$

Существует другой способ описания движения, при котором не требуется знания «прошлого» каждой частицы. При таком описании, называемом «специальным», скорость частицы $\mathbf{v}(t)$ в момент t считают зависимой переменной:

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t) \tag{II.8}$$

В (II.8) $\mathbf{x}$ и t — независимые переменные и $\mathbf{x}$ обозначает просто фиксированную точку в пространстве.

Различие между «материальным» и «специальным» описанием состоит в том, что в первом случае в записи функции $\mathbf{x}(t)$ величины X и t — независимые переменные, а $\mathbf{x}$ — зависимая, а во втором случае $\mathbf{x}$ и t — независимые переменные, а $\mathbf{v}(t)$ — зависимая величина. Часто «материальные» координаты называют лагранжевыми, а «специальные» координаты — эйлеровыми. Для иллюстрации изложенных правил рассмотрим следующее движение:

$$x'^1(t') = X^1(1+t');\ x'^2(t') = X^1 t' + X^2;\ x'^3(t') = X^3 \tag{II.9}$$

«Специальное» описание получим, подставив в (II.9) $t=t'$ и исключив из (II.9) и (II.10) X^1, X^2, X^3

$$x^1(t) = X^1(1+t);\ x^2(t) = X^1 t + X^2;\ x^3(t) = X^3 \tag{II.10}$$

$$x'^1(t') = \frac{(1+t')\,x^1(t)}{1+t}$$

$$x'^2(t') = \frac{t' x^1(t)}{1+t} + x^2(t) - \frac{t x^1(t)}{1+t} \tag{II.11}$$

$$x'^3(t') = x^3(t)$$

Соотношение (II.11) представляет собой описание движения в форме (II.5) и указывает положение частиц в момент времени $t'(<t)$ по отношению к положению тех же точек в момент t. Легко показать, что аналогично (II.7) подстановка $t'=t$ в уравнение (II.11) превращает его в тождество.

II.3. КИНЕМАТИКА В ПРОСТРАНСТВЕННЫХ КООРДИНАТАХ

II.3.1 ГРАДИЕНТЫ ДЕФОРМАЦИИ

В рамках описания движения с помощью уравнения (II.3) рассмотрим две частицы в исходной конфигурации (при $t=0$), расположенные на расстоянии $d\mathbf{X}$ друг от друга. В конфигурации χ (через некоторое время t) расстояние между ними будет $d\mathbf{x}$:

$$d\mathbf{x} = \chi_к(\mathbf{X} + d\mathbf{X}, t) - \chi_к(\mathbf{X}, t) \tag{II.1}$$

Разлагая $\chi_к(\mathbf{X}+d\mathbf{X}, t)$ в ряд Тейлора и отбрасывая члены с $d\mathbf{X}$ в степени выше первой, получаем:

$$\chi_к(\mathbf{X} + d\mathbf{X}, t) = \chi_к(\mathbf{X}, t) + (\partial\chi_к/\partial\mathbf{X})\,d\mathbf{X} \tag{II.13}$$

Далее из (II.12) и (II.13) имеем:

$$d\mathbf{x}(t) = \mathbf{F}(t)\,d\mathbf{X} \tag{II.14}$$

Тензор второго порядка $\mathbf{F}$, называемый тензором градиентов деформации, имеет вид:

$$\|\mathbf{F}(t)\| = \left\| \frac{\partial \mathbf{X}(\mathbf{X}, t)}{\partial \mathbf{X}} \right\| = \begin{Vmatrix} \partial x^1/\partial X^1 & \partial x^1/\partial X^2 & \partial x^1/\partial X^3 \\ \partial x^2/\partial X^1 & \partial x^2/\partial X^2 & \partial x^2/\partial X^3 \\ \partial x^3/\partial X^1 & \partial x^3/\partial X^2 & \partial x^3/\partial X^3 \end{Vmatrix} \tag{II.15}$$

Величину $\mathbf{F}$ можно также интерпретировать как линейный оператор, устанавливающий соответствие между точками в исходной конфигурации $\mathbf{к}$ и в конфигурации χ (см. Приложение А).

При использовании в качестве исходной конфигурации χ_t из выражения (II.5) получаем:

$$d\mathbf{x}'(t') = \mathbf{F}_t(t')\,d\mathbf{x}(t) \tag{II.16}$$

где $\mathbf{F}_t(t')$ — функция, называемая относительным тензором градиентов деформации. Нетрудно видеть, что подстановка $t'=t$ в (II.16) дает:

$$\mathbf{F}_t(t) = \mathbf{I} \tag{II.17}$$

где $\mathbf{I}$ — единичный тензор второго порядка.

Например, для движения, характеризуемого соотношением (II.9), имеем:

$$\|\mathbf{F}(t)\| = \begin{Vmatrix} 1+t & 0 & 0 \\ t & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \tag{II.18}$$

$$\mathbf{F}_t(t') = \begin{Vmatrix} (1+t')(1+t) & 0 & 0 \\ (t'-t)(1+t) & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \tag{II.19}$$

II.3.2. ТЕНЗОРЫ ДЕФОРМАЦИЙ

Используя определение $\mathbf{F}(t)$, можно получить другие тензоры деформаций. Применяя теорему о полярном разложении (см. Приложение А) и считая несимметричный тензор $\mathbf{F}(t)$ невырожденным (т. е. $\det \mathbf{F} \neq 0$), получаем

$$\mathbf{F}(t) = \mathbf{R}(t)\,\mathbf{U}(t) \tag{II.20}$$

где $\mathbf{U}$ — положительный симметричный тензор, а $\mathbf{R}$ — ортогональный тензор.

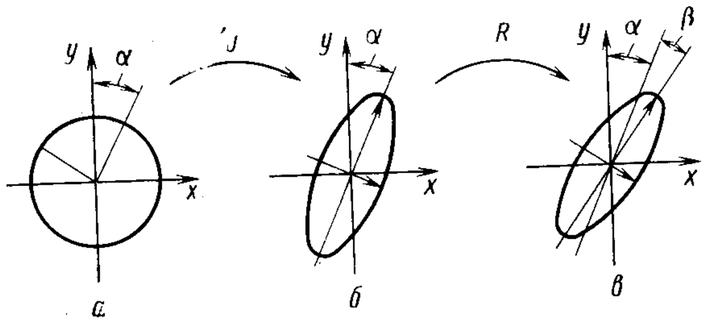


Рис. II.2. Геометрическая интерпретация полярного разложения деформирования (пояснения в тексте).

Геометрический смысл соотношения (II.20) иллюстрируется рис. II.2. Деформацию $\mathbf{F}=\mathbf{RU}$ можно разложить на растяжения $\mathbf{U}$ главных осей и повороты $\mathbf{R}$. Транспортируя $\mathbf{F}$ и учитывая, что $\mathbf{RR}^{\mathrm{T}}\mathbf{RR}^{-1}=\mathbf{I}$ (см. Приложение А), из (II.20) получим:

$$\mathbf{C}(t)=\mathbf{F}^{\mathrm{T}}(t)\,\mathbf{F}(t)=\mathbf{U}^{2}(t) \tag{II.21}$$

где $\mathbf{C}$ — тензор деформаций Коши — Грина.

Смысл соотношений (II.20) и (II.21) состоит в том, что если известен положительно определенный тензор $\mathbf{C}$ или тензор $\mathbf{F}$, то можно найти растяжения $\mathbf{U}$ и вращения $\mathbf{R}$:

$$\mathbf{U}(t)=\mathbf{C}^{1/2}(t)=[\mathbf{F}^{\mathrm{T}}(t)\,\mathbf{F}(t)]^{1/2} \tag{II.22}$$

$$\mathbf{R}(t)=\mathbf{F}(t)\,\mathbf{U}^{-1}(t) \tag{II.23}$$

Если задан относительный тензор градиентов деформации $\mathbf{F}_t(t')$, выражение (II.21) принимает вид:

$$\mathbf{C}(\mathbf{x},t,t')=\mathbf{C}_t(t')=\mathbf{F}_t^{\mathrm{T}}(t')\,\mathbf{F}_t(t') \tag{II.24}$$

где $\mathbf{C}_t(t')$ — относительный тензор деформаций Коши — Грина.

При $t=t'$

$$\mathbf{C}_t(t)=\mathbf{I} \tag{II.25}$$

Компоненты этого тензора можно получить, используя уравнение (II.16):

$$C_{ij}(\mathbf{x},t,t')=(\partial x'^{k}/\partial x_i)(\partial x'^{l}/\partial x^{j})g_{kl}(\mathbf{x}') \tag{II.26}$$

Здесь $\mathbf{x}'(x'^1, x'^2, x'^3)$ — специальные координаты точки пространства, которую занимает материальный элемент в момент $t'(<t)$, а $\mathbf{x}(x^1, x^2, x^3)$ — координаты точки, которую занимает тот же материальный элемент в рассматриваемый момент t; $g_{kl}(\mathbf{x}')$ — метрический тензор специальных координат $\mathbf{x}'$ по отношению к криволинейной системе координат (см. определение метрического тензора в Приложении А). В прямоугольной декартовой системе:

$$g_{kl}(\mathbf{x}')=\delta_{kl}(\mathbf{x}') \tag{II.27}$$

В уравнении (II.27) δ_{kl} — дельта (символ) Кронекера. При $t=t'$ (т. е. $\mathbf{x}=\mathbf{x}'$) (II.26) принимает вид:

$$C_{ij}(\mathbf{x})=g_{ij}(\mathbf{x}) \tag{II.28}$$

Поскольку C_{ij} — тензор конечных деформаций, можно определить следующую величину:

$$E_{ij}(\mathbf{x},t,t')=g_{ij}(\mathbf{x})-C_{ij}(\mathbf{x},t,t') \tag{II.29}$$

Эта величина описывает растяжения материального элемента, локализованного в точке $\mathbf{x}'$ в момент $t'(<t)$, за время $(t-t')$. Величину $E_{ij}(\mathbf{x}, t, t')$ называют ковариантным тензором конечных деформаций. Аналогично можно определить контравариантный тензор конечных деформаций E^{ij}:

$$E^{ij}(\mathbf{x},t,t')=[C^{-1}(\mathbf{x},t,t')]^{ij}-g^{ij}(\mathbf{x}) \tag{II.30}$$

где $(C^{-1})^{ij}$ — тензор деформаций Фингера, равный

$$[C^{-1}(\mathbf{x},t,t')]^{ij}=(\partial x^{i}/\partial x'^{k})(\partial x^{j}/\partial x'^{l})g^{kl}(\mathbf{x}') \tag{II.31}$$

Тензоры Коши и Фингера связаны между собой следующим соотношением:

$$C_{ij}(\mathbf{x})[C^{-1}(\mathbf{x})]^{jk}=\delta^{ik} \tag{II.32}$$

Вернемся теперь к гл. I, в которой рассматривалось простое сдвиговое течение. В этом случае скорость течения записывается как

$$v_1=\dot{\gamma}x^2;\quad v_2=v_3=0 \tag{II.33}$$

где $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига.

Функция относительной деформации $\mathbf{x}'(t')$ может быть найдена при решении следующих дифференциальных уравнений:

$$dx'^1/dt'=\dot{\gamma}x^2;\quad dx'^2/dt'=0;\quad dx'^3/dt'=0 \tag{II.34}$$

с начальными условиями

$$\mathbf{x}'(t')\Big|_{t'=t}=\mathbf{x} \tag{II.35}$$

Таким образом

$$x'^1(t')=x^1+(t'-t)\dot{\gamma}x^2;\quad x'^2(t')=x^2;\quad x'^3(t')=x^3 \tag{II.36}$$

Используя соотношения (II.36) и (II.16), можно найти компоненты относительного тензора градиентов деформации $\mathbf{F}_t(t')$:

$$\|\mathbf{F}_t(t')\|=\begin{Vmatrix}1 & (t'-t)\dot{\gamma} & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{Vmatrix} \tag{II.37}$$

Компоненты относительного тензора Коши — Грина $\mathbf{C}_t(t')$ могут быть получены из (II.37) и (II.24):

$$\|\mathbf{C}_t(t')\|=\begin{Vmatrix}1 & (t'-t)\dot{\gamma} & 0\\ (t'-t)\dot{\gamma} & 1+(t'-t)^2\dot{\gamma}^2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{Vmatrix} \tag{II.38}$$

Относительный тензор Фингера $\mathbf{C}^{-1}(t')$ равен:

$$\|\mathbf{C}_t^{-1}(t')\|=\begin{Vmatrix}1+(t'-t)^2\dot{\gamma}^2 & -(t'-t)\dot{\gamma} & 0\\ -(t'-t)\dot{\gamma} & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{Vmatrix} \tag{II.39}$$

Ковариантный и контравариантный тензоры конечных деформаций имеют вид:

$$\|E_{ij}(t')\|=\begin{Vmatrix}0 & -(t'-t)\dot{\gamma} & 0\\ -(t'-t)\dot{\gamma} & -(t'-t)^2\dot{\gamma}^2 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{Vmatrix} \tag{II.40}$$

$$\|E^{ij}(t')\| = \begin{Vmatrix} (t'-t)^2\dot{\gamma}^2 & -(t'-t)\dot{\gamma} & 0 \\ -(t'-t)\dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix} \qquad \text{(II.41)}$$

Как было показано выше, тензоры Коши и Фингера не являются эквивалентными мерами конечных деформаций. Этот важный факт будет использован при формулировке реологических уравнений состояния в гл. III.

II.3.3. СКОРОСТЬ ДЕФОРМАЦИИ И ГРАДИЕНТ СКОРОСТИ

Формально тензор $\mathbf{F}$ можно продифференцировать по времени [см. выражение (II.15)]:

$$\dot{\mathbf{F}}(t) = \frac{\partial \mathbf{F}(t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial \mathbf{x}(\mathbf{X}, t)}{\partial \mathbf{X}}\right) \qquad \text{(II.42)}$$

Поскольку в материальном описании движения $\mathbf{X}$ и t — независимые переменные, порядок дифференцирования можно изменить:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\partial x^i(\mathbf{X}, t)}{\partial X^j}\right] \frac{\partial}{\partial X^j}\left[\frac{\partial x^i(\mathbf{X}, t)}{\partial t}\right] = \frac{\partial v^i(\mathbf{X}, t)}{\partial X^j} \qquad \text{(II.43)}$$

Правая часть выражения (II.43) представляет собой градиент мгновенной скорости в координатах X^i при исходной конфигурации $\mathbf{к}$ и не является тензором скоростей. Последний представляет собой градиент скорости в координатах x_j и может быть получен с помощью следующих равенств:

$$\partial v^i/\partial X^j = (\partial v^i/\partial x^m)(\partial x^m/\partial X^j) \qquad \text{(II.44)}$$

или

$$\dot{\mathbf{F}}(t) = \mathbf{L}(t)\,\mathbf{F}(t) \qquad \text{(II.45)}$$

где $\mathbf{L}$ — тензор градиентов скорости, определяемый как:

$$L_{ij}(t) = \partial v^i(\mathbf{x}, t)/\partial x^j \qquad \text{(II.46)}$$

Тензор градиентов скорости может быть получен из (II.45) как произведение тензора градиентов скоростей деформации и тензора, обратного тензору градиентов деформации:

$$\mathbf{L}(t) = \dot{\mathbf{F}}(t)\,\mathbf{F}^{-1}(t) \qquad \text{(II.47)}$$

Тензор градиентов скоростей можно получить также из относительного тензора градиентов деформации.

Поскольку справедливо следующее соотношение:

$$\dot{\mathbf{F}}_t(t') = \dot{\mathbf{F}}(t')\,\mathbf{F}^{-1}(t) \qquad \text{(II.48)}$$

то

$$\dot{\mathbf{F}}_t(t) = \left.\frac{\partial \mathbf{F}_t(t')}{\partial t'}\right|_{t'=t} = \dot{\mathbf{F}}(t)\,\mathbf{F}^{-1}(t) = \mathbf{L}(t) \qquad \text{(II.49)}$$

Производные более высокого порядка можно определить как [4]:

$$\mathbf{F}_t^{(n)}(t) = \left.\frac{\partial^n \mathbf{F}_t(t')}{\partial t'^n}\right|_{t'=t} = \mathbf{L}_{(n)}(t) \qquad \text{(II.50)}$$

где $\mathbf{L}_{(n)}$ — тензор градиентов ускорений n-го порядка.

Можно далее разложить $\mathbf{L}$ на симметричную и антисимметричную части:

$$\mathbf{L} = \mathbf{d} + \boldsymbol{\omega} \qquad \text{(II.51)}$$

где $\mathbf{d}$ и $\boldsymbol{\omega}$ определяются как:

$$\mathbf{d} = \frac{1}{2}[\mathbf{L} + \mathbf{L}^{\mathrm{T}}]; \quad d_{ij} = \frac{1}{2}[(\partial v^i/\partial x^j) + (\partial v^j/\partial x^i)] \qquad \text{(II.52)}$$

$$\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2}[\mathbf{L} - \mathbf{L}^{\mathrm{T}}]; \quad \omega_{ij} = \frac{1}{2}[(\partial v^i/\partial x^j) - (\partial v^j/\partial x^i)] \qquad \text{(II.53)}$$

Физический смысл величин $\boldsymbol{\omega}$ и $\mathbf{d}$ следующий: $\boldsymbol{\omega}$ — вращательный тензор — антисимметричная часть $\mathbf{L}$, представляет собой материальную производную тензора конечных поворотов $\mathbf{R}$, рассматриваемого по отношению к конфигурации в данный момент времени t, т. е. $\boldsymbol{\omega} = \dot{\mathbf{R}}_t(t)$; $\mathbf{d}$ — тензор скоростей деформации — симметричная часть $\mathbf{L}$ — есть материальная производная положительного симметричного тензора $\mathbf{U}$, взятого в той же конфигурации, что и $\mathbf{R}[\mathbf{d} = \dot{\mathbf{U}}_t(t)]$.

Используя относительный тензор Коши — Грина $\mathbf{C}_t(t')$, можно получить другие тензоры скоростей [4]:

$$\mathbf{A}_{(n)} = \left.\frac{d^n \mathbf{C}_t(t')}{dt'^n}\right|_{t'=t} = \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} \mathbf{L}_k^{\mathrm{T}} \mathbf{L}_{(n-k)} \qquad \text{(II.54)}$$

Для получения соотношения (II.54) использованы выражения (II.24) и (II.50). Величину $\mathbf{A}_{(n)}$ называют тензором Ривлина — Эриксена (n-го порядка). Следует отметить, что тензоры Ривлина — Эриксена имеют большое значение для формулировки уравнений состояния, которые будут обсуждаться в гл. III.

Для иллюстрации применения различных видов тензоров скоростей, введенных выше, рассмотрим установившееся сдвиговое течение, скорость которого определяется выражением (II.33); само движение задается уравнением (II.36).

Используя (II.37) и (II.49), имеем:

$$\|\mathbf{L}\| = \begin{Vmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix} \qquad \text{(II.55)}$$

Из (II.52) можно получить тензор скоростей деформации:

$$\|\mathbf{d}\| = \begin{Vmatrix} 0 & \dot{\gamma}/2 & 0 \\ \dot{\gamma}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix} \qquad \text{(II.56)}$$

и вращательный тензор [уравнение (II.53)]:

$$\|\boldsymbol{\omega}\| = \begin{Vmatrix} 0 & \dot{\gamma}/2 & 0 \\ -\dot{\gamma}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix} \qquad \text{(II.57)}$$

Применяя соотношения (II.38) и (II.54), получим:

$$\|\mathbf{A}_{(1)}\| = \begin{Vmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix} \qquad \text{(II.58)}$$

$$\|\mathbf{A}_{(2)}\| = \begin{Vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2\dot{\gamma}^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix} \qquad \text{(II.59)}$$

$$\mathbf{A}_{(n)} = 0 \quad \text{при} \quad n \geqslant 3 \qquad \text{(II.60)}$$

Интересно, что

$$\mathbf{A}_{(1)} = 2\mathbf{d} \tag{II.61}$$

и

$$\mathbf{C}_t(t') = \mathbf{I} + (t'-t)\,\mathbf{A}_{(1)} + \frac{1}{2}(t'-t)^2\,\mathbf{A}_{(2)} \tag{II.62}$$

Заметим, что относительный тензор Коши — Грина $\mathbf{C}_t(t')$ можно выразить с помощью тензоров Ривлина — Эриксена $\mathbf{A}_{(n)}$ следующим образом [4, 5]:

$$\mathbf{C}_t(t-s) = \mathbf{I} + \sum_{m=1}^{n-1}(-1)^m \frac{s^m}{m!}\,\mathbf{A}_m(t) \tag{II.63}$$

Здесь относительное время s равно $s=t-t'$.

II.4. КИНЕМАТИКА В ДВИЖУЩИХСЯ (КОНВЕКТИВНЫХ) КООРДИНАТАХ

При описании кинематики деформируемого тела вместо координатной системы, фиксированной в пространстве, удобно использовать систему координат, связанную с движущимся объектом. Такие координаты, введенные Олдройдом [6], часто называют конвективными. Деформации (растяжения), определенные в такой системе координат, всегда отнесены к тому же материальному элементу, что и сами координаты, и поэтому не зависят от локальных скоростей перемещений и вращений элемента как целого. Как будет показано ниже, такое рассмотрение становится полезным только в том случае, если все кинематические переменные, полученные в конвективных координатах, трансформированы в фиксированную координатную систему, поскольку все физические эксперименты всегда проводят по отношению к последней.

II.4.1. КОНЕЧНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ

Пусть конвективная координатная система обозначена как ξ^i $(i=1, 2, 3)$, а фиксированные координаты — как x^i $(i=1, 2, 3)$. Тогда положение материального элемента описывается функцией

$$x^i = f^i(\xi, t) \tag{II.64}$$

имеющей следующую единственную обратную функцию:

$$\xi^i = \Phi^i(\mathbf{x}, t) \tag{II.65}$$

где t — рассматриваемое время.

Можно сказать, что деформация имеет место в том случае, когда изменяется расстояние между некоторыми двумя точками материального элемента. Квадрат расстояния между этими точками можно использовать как количественную меру деформации (растяжения). В специальной координатной системе это расстояние записывается как:

$$(ds)^2 = d\mathbf{x}\cdot d\mathbf{x} = g_{kl}(\mathbf{x})\,dx^k dx^l \tag{II.66}$$

где g_{kl} — метрический тензор в специальной системе координат (определение метрического тензора см. в Приложении А).

Из (II.64) имеем:

$$dx^k = (\partial x^k/\partial\xi^i)\,d\xi^i \tag{II.67}$$

Далее, с учетом соотношений (II.66) и (II.67) в конвективных координатах получаем выражение для расстояния между двумя материальными точками:

$$(ds)^2 = \nu_{ij}(\xi, t)\,d\xi^i d\xi^j \tag{II.68}$$

где ν_{ij} — конвективная ковариантная метрика [7], связанная с g_{ij} соотношением:

$$\nu_{ij}(\xi, t) = (\partial x^k/\partial\xi^i)\,(\partial x^l/\partial\xi^j)\,g_{kl}(\mathbf{x}) \tag{II.69}$$

Аналогично, конвективная контравариантная метрика связана со специальной метрикой g^{ij} следующим образом:

$$\nu^{ij}(\xi, t) = (\partial\xi^i/\partial x^k)\,(\partial\xi^j/\partial x^l)\,g^{kl}(\mathbf{x}) \tag{II.70}$$

За меру деформации можно принять изменение расстояния между двумя материальными точками в моменты времени соответственно t' и $t(>t')$. С помощью выражения (II.68) это изменение можно записать как:

$$ds^2(t) - ds^2(t') = \Gamma_{ij}d\xi^i d\xi^j \tag{II.71}$$

где Γ_{ij} — компоненты конвективного ковариантного тензора деформаций [7]:

$$\Gamma_{ij}(\xi, t, t') = \nu_{ij}(\xi, t) - \nu_{ij}(\xi, t') \tag{II.72}$$

Аналогично, компоненты конвективного контравариантного тензора деформаций определяются как:

$$\Gamma^{ij}(\xi, t, t') = \nu^{ij}(\xi, t) - \nu^{ij}(\xi, t') \tag{II.73}$$

Определение конвективного тензора деформаций включает разность двух величин, отнесенных к одной и той же материальной точке в конвективных координатах, но при различных временах. Теперь необходимо трансформировать $\nu_{ij}(\xi, t)$ и $\nu_{ij}(\xi, t')$ так же, как $\nu^{ij}(\xi, t)$ и $\nu^{ij}(\xi, t')$, таким образом, чтобы они соответствовали некоторой точке в координатной системе, фиксированной в пространстве, поскольку физические величины (кинематические и динамические переменные) можно измерить только в системе, фиксированной в пространстве. Такую трансформацию можно произвести с помощью соотношений перехода от одной координатной системы к другой (см. Приложение А).

Учитывая, что x^i и ξ^i — произвольные координатные системы (единственное их различие состоит в том, что x^i фиксирована в пространстве, а ξ^i — в самом материале), выберем произвольную специальную координатную систему x^i и такую конвективную систему ξ^i, которая совпадает с x^i в момент времени t. Заметим, что при таком выборе исходной конфигурацией является конфигурация в момент t, и все конфигурации в момент $t'(<t)$ сравниваются с ней. Из (II.69) имеем:

$$\nu_{ij}(\xi, t)\Big|_{\xi=\mathbf{x}} = g_{ij}(\mathbf{x}) \tag{II.74}$$

и

$$\nu_{ij}(\xi, t)\Big|_{\xi=\mathbf{x};\ t=t'} = (\partial x'^k/\partial x^i)\,(\partial x'^l/\partial x^j)g_{kl}(\mathbf{x}') \tag{II.75}$$

Далее, используя соотношения (II.74) и (II.75), из (II.72) получаем:

$$\Gamma_{ij}(\xi, t, t')\Big|_{\xi=\mathbf{x}} = g_{ij}(\mathbf{x}) - (\partial x'^k/\partial x^i)\,(\partial x'^l/\partial x^j)g_{kl}(\mathbf{x}') \tag{II.76}$$

Аналогично, из (II.70) следует:

$$\nu^{ij}(\xi, t)\Big|_{\xi=\mathbf{x}} = g^{ij}(\mathbf{x}) \tag{II.77}$$

$$\nu^{ij}(\xi, t)\Big|_{\xi=\mathbf{x};\ t=t'} = (\partial x^i/\partial x'^k)\,(\partial x^j/\partial x'^l)\,g^{kl}(\mathbf{x}') \tag{II.78}$$

Из соотношения (II.73) получается:

$$\Gamma^{ij}(\xi, t, t')\Big|_{\xi=\mathbf{x}} = (\partial x^i/\partial x'^k)\,(\partial x^j/\partial x'^l)g^{kl}(\mathbf{x}') - g^{ij}(\mathbf{x}) \tag{II.79}$$

Выше было показано, как из тензоров деформаций в конвективных координатах можно получить тензоры деформаций в специальных координатах [(см. уравнения (II.26), (II.29)—(II.31)]:

$$\nu_{ij}(\xi, t') \xrightarrow{t'} C_{ij}(\mathbf{x}, t, t') \tag{II.80}$$

$$\nu_{ij}(\xi, t') \xrightarrow{t'} (C^{-1})^{ij}(\mathbf{x}, t, t') \tag{II.81}$$

$$\Gamma_{ij}(\xi, t, t') \xrightarrow{t'} E_{ij}(\mathbf{x}, t, t') \tag{II.82}$$

$$\Gamma^{ij}(\xi, t, t') \xrightarrow{t'} E^{ij}(\mathbf{x}, t, t') \tag{II.83}$$

II.4.2 ПРОИЗВОДНЫЕ ПО ВРЕМЕНИ В КОНВЕКТИВНЫХ КООРДИНАТАХ

Определив тензоры деформаций, например, в конвективных координатах, найдем тензор скоростей деформаций. Это можно выполнить, взяв производную по времени тензора деформаций, полагая конвективные координаты постоянными. Указанные производные обычно называют материальными; они соответствуют изменениям во времени в предположении, что наблюдатель находится в конвективной координатной системе. Обозначая материальную производную D/Dt, из (II.71) имеем:

$$\frac{D}{Dt}[ds^2(t) - ds^2(t')] = \frac{D}{Dt}[\Gamma_{ij}(\xi, t, t')\, d\xi^i d\xi^j] \tag{II.84}$$

Поскольку каждая материальная точка всегда имеет неизменные координаты в конвективной системе, несмотря на действительную деформацию среды, относительное координатное расстояние между двумя произвольными точками должно оставаться постоянным. Поэтому любому реальному изменению расстояния между двумя точками должно соответствовать изменение метрики ν_{ij}. Таким образом, если расстояние между двумя точками ds изменяется во времени, то соответственно должна изменяться также конвективная метрика ν_{ij}, поскольку по определению координаты ξ^i материальной точки от времени не зависят. В силу этого уравнение (II.84) можно переписать в виде:

$$\frac{D}{Dt}[ds^2(t) - ds^2(t')] = \frac{D\Gamma_{ij}}{Dt}\, d\xi^i d\xi^j = \frac{D\nu_{ij}(\xi, t)}{Dt}\, d\xi^i d\xi^j \tag{II.85}$$

Аналогично, используя контравариантный тензор деформаций, получаем:

$$\frac{D}{Dt}[ds^2(t) - ds^2(t')] = \frac{D\Gamma^{ij}}{Dt}\, d\xi_i d\xi_j = \frac{D\nu^{ij}(\xi, t)}{Dt}\, d\xi_i d\xi_j \tag{II.86}$$

Напомним, что метрические тензоры ν_{ij} и ν^{ij} в конвективных координатах соответствуют метрическим тензорам g_{ij} и g^{ij} в специальных координатных системах, согласно уравнениям (II.69) и (II.70).

Таким образом, можно записать следующее общее правило преобразования координат тензора второго порядка:

$$A_{mn}(\xi, t) = (\partial x^i/\partial \xi^m)(\partial x^j/\partial \xi^n) a_{ij}(\mathbf{x}, t) \tag{II.87}$$

где $A_{mn}(\xi, t)$ и $a_{mn}(\mathbf{x}, t)$ — компоненты тензора второго порядка в конвективной и фиксированной системах координат соответственно.

Чтобы получить материальную производную $A_{mn}(\xi, t)$ следует продифференцировать правую часть выражения (II.87). В результате имеем (см. Приложение А):

$$DA_{mn}/Dt = (\partial x^i/\partial \xi^m)(\partial x^j/\partial \xi^n)(\mathrm{D_O} a_{ij}/\mathrm{D_O} t) \tag{II.88}$$

где

$$\mathrm{D_O} a_{ij}/\mathrm{D_O} t = (\partial a_{ij}/\partial t) + v^k (\partial a_{ij}/\partial x^k) + (\partial v^k/\partial x^i) a_{kj} + (\partial v^k/\partial x^j) a_{ik} \tag{II.89}$$

Величину $(\mathrm{D_O}/\mathrm{D_O}t)$ называют конвективной производной по Олдройду [6]. Она может рассматриваться как эквивалент в фиксированной системе координат материальной производной тензора второго порядка в конвективной системе. Можно дать следующую физическую интерпретацию уравнения (II.89). Первые два члена указанного соотношения представляют собой производную по времени тензора a_{ij}, когда материальный элемент неподвижен в фиксированных координатах (т. е. Da_{ij}/Dt), и соответствуют таким скоростям изменения, которые отмечал бы наблюдатель, связанный с фиксированной системой координат. Третий и четвертый члены уравнения (II.89) соответствуют деформации и вращению элемента относительно фиксированной системы координат. Такая интерпретация следует из того, что градиент скорости $(\partial v^k/\partial x^j)$ можно представить как сумму скоростей чистых растяжений и материальной производной конечных поворотов, как это показано в уравнении (II.51).

Аналогично, для контравариантного тензора A^{mn} имеем:

$$DA^{mn}/Dt = (\partial \xi^m/\partial x^i)(\partial \xi^n/\partial x^j)(\mathrm{D_O} a^{ij}/\mathrm{D_O} t) \tag{II.90}$$

где

$$\mathrm{D_O} a^{ij}/\mathrm{D_O} t = (\partial a^{ij}/\partial t) + v^k (\partial a^{ij}/\partial x^k) - (\partial v^i/\partial x^k) a^{kj} - (\partial v^j/\partial x^k) a^{ik} \tag{II.91}$$

Теперь можно применить общее правило изменения координат тензоров при замене координатной системы, использованное выше для преобразования координат материальной производной тензора деформаций в конвективных координатах [уравнения (II.85), (II.86)]. Например, из выражения (II.69) получаем:

$$D\nu_{ij}(\xi, t)/Dt = (\partial x^k/\partial \xi^i)(\partial x^l/\partial \xi^j)[\mathrm{D_O} g_{kl}(\mathbf{x})/\mathrm{D_O} t] \tag{II.92}$$

Поскольку специальная метрика $g_{kl}(\mathbf{x})$ не зависит от времени, можно легко показать, что [8]:

$$\frac{\mathrm{D_O} g_{kl}}{\mathrm{D_O} t} = 2d_{kl} \tag{II.93}$$

где d_{kl} — тензор скоростей деформации, определенный уравнением (II.52).

Важно отметить, что существуют также другие производные по времени, которые преобразуются как тензор при переходе от конвективных к фиксированным координатам [7, 8]. Одной из них является так называемая яумановская производная, привлекающая пристальное внимание реологов. По-видимому, впервые она была получена Зарембой [9] в 1903 г. и затем вновь сформулирована рядом исследователей [10—12]. По определению, производной по Яуману тензора второго порядка называют следующее выражение:

$$\mathrm{D_J} a_{ij}/\mathrm{D_J} t = \partial a_{ij}/\partial t + v^k (\partial a_{ij}/\partial x^k) + \omega_{ik} a_{jk} + \omega_{jk} a_{ik} \tag{II.94}$$

Физический смысл соотношения (II.94) следующий. Первые два члена представляют собой материальную производную a_{ij} и их смысл такой же, как и в конвективной производной [см. уравнение (II.89)]. Однако третий и четвертый члены включают только вращения и представляют собой скорости конечных поворотов материального элемента относительно фиксированной системы координат [см. уравнение (II.53)]. Некоторые преимущества применения яумановской производной вместо конвективной производной по Олдройду при формулировке реологических уравнений состояния будут обсуждены в гл. III.

II.5. ОПИСАНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ

До сих пор рассматривалась только кинематика деформирования (т. е. растяжения и их скорости). Рассмотрим теперь динамические переменные (тензор напряжений), которые вызывают деформирование*. Физический смысл тензора

* Здесь дается только поверхностное представление о тензоре напряжений. Для понимания вопроса о том, почему тензор второго порядка действительно описывает напряженное состояние, необходимо использовать обобщение закона Гука на нестатические процессы. Поскольку объем книги ограничен, мы отсылаем читателей к соответствующей литературе [13, 14].

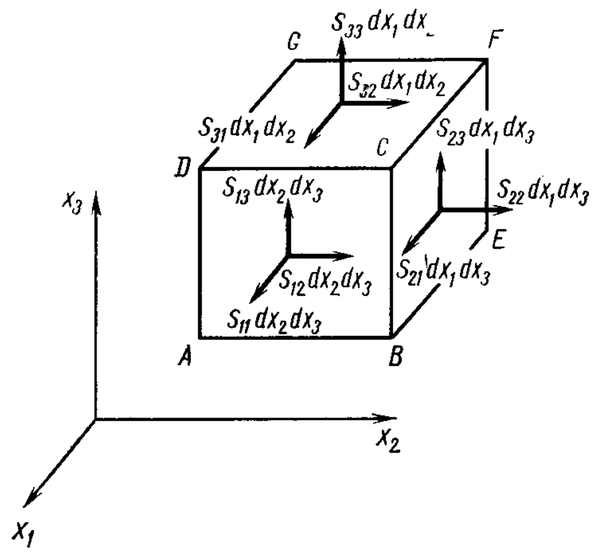


Рис. II.3. Компоненты напряжений в элементарном кубе.

напряжений можно проиллюстрировать, рассмотрев три силы, каждая из которых действует на одну из трех граней элементарного куба жидкости, как это схематически показано на рис. II.3. Например, силу, действующую на грань ABCD под некоторым произвольным углом, можно разложить на три составляющие: действующую вдоль оси x^1 и равную $S^{11}dx^2dx^3$, вдоль оси x^2, равную $S^{12}dx^2dx^3$ и вдоль оси x^3, равную $S^{13}dx^2dx^3$.

Аналогично, силы, действующие на грань BCFE, имеют вид: $S^{21}dx^1dx^3$ — вдоль оси x^1; $S^{22}dx^1dx^3$ — в направлении оси x^2 и $S^{23}dx^1dx^3$ — в направлении оси x^3. Силы, действующие на грань DCFG, имеют вид: $S^{31}dx^1dx^2$ — вдоль оси x^1, $S^{32}dx^1dx^2$ — вдоль оси x^2 и $S^{33}dx^1dx^2$ — вдоль оси x^3. Таким образом можно получить компоненты тензора напряжений S^{ij}.

В матричной форме:

$$\|\mathbf{S}\| = \begin{Vmatrix} S^{11} & S^{12} & S^{13} \\ S^{21} & S^{22} & S^{23} \\ S^{31} & S^{32} & S^{33} \end{Vmatrix} \tag{II.95}$$

Член S^{ij} представляет собой силу, действующую в направлении x^j на площадку единичной площади, нормальную к направлению x^i. Компоненты S^{11}, S^{22}, S^{33} называют нормальными напряжениями, так как они действуют перпендикулярно площадке, а смешанные компоненты S^{12}, S^{13} и остальные четыре — касательными напряжениями.

Особый случай, имеющий большое практическое значение, — жидкость, находящаяся в покое достаточно длительное время. При этом ни на одну площадку куба не действуют тангенциальные силы, а нормальные напряжения составляют тройку попарно перпендикулярных векторов. В такой ситуации имеет место только изотропное давление p, а выражение (II.95) принимает вид:

$$\|\mathbf{S}\| = \begin{Vmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{Vmatrix} \tag{II.96}$$

Здесь изотропное давление отрицательно, поскольку оно действует в направлении, противоположном нормальным напряжениям (S^{11}, S^{22}, S^{33}); направление действия последних выбрано так, как показано на рис. II.3.

Таким образом, по определению, как это следует из (II.96), изотропное давление записывается следующим образом:

$$-p = \frac{1}{3}(S^{11} + S^{22} + S^{33}) \tag{II.97}$$

Следует отметить, что определение давления, приведенное в выражении (II.97), несколько произвольно.

При рассмотрении напряженного состояния несжимаемой жидкости при деформировании или течении тензор напряжений принимается состоящим из двух частей:

$$S^{ij} = -pg^{ij} + \tau^{ij} \tag{II.98}$$

где τ^{ij} — девиатор напряжений, или экстра-напряжения (избыточные напряжения); p — изотропное давление; g^{ij} — контравариантная метрика.

В ковариантной форме тензор напряжений разлагается аналогичным образом:

$$S_{ij} = -pg_{ij} + \tau_{ij} \tag{II.99}$$

В декартовых координатах (см. Приложение А):

$$g_{ij} = g^{ij} = \delta_{ij} \tag{II.100}$$

Рассмотрим теперь напряженное состояние изотропной среды, которая по определению не имеет преимущественных направлений. В случае простого сдвигового течения имеем [7, 8, 15]:

$$S_{13} = S_{31} = 0; \quad S_{23} = S_{32} = 0; \quad S_{12} = S_{21} \neq 0 \tag{II.101}$$

где индексом 1 обозначено направление течения, индексом 2 — направление, перпендикулярное течению, а индексом 3 — оставшееся (нейтральное, или свободное) направление.

Как следует из выражения (II.98), наиболее полное описание напряженного состояния при простом сдвиговом течении в декартовых координатах имеет вид:

$$\begin{Vmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 \\ S_{12} & S_{22} & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{Vmatrix} + \begin{Vmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & 0 \\ \tau_{12} & \tau_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{23} \end{Vmatrix} \tag{II.102}$$

Для несжимаемых материалов напряженное состояние определяется деформацией (или предысторией деформации) только с точностью до аддитивного изотропного давления, поэтому абсолютные значения нормальных компонент тензора напряжений реологически неопределимы [7, 15]. Однако разности нормальных напряжений не зависят от изотропного давления [см. уравнение (II.102)] и в принципе могут быть определены из реологических экспериментов. Отсюда следует, что имеется только три независимые характеристики напряженного состояния, а именно: две разности нормальных напряжений и напряжение сдвига:

$$\tau_{11} - \tau_{22}; \quad \tau_{22} - \tau_{33}; \tau_{12} \tag{II.103}$$

Третья разность нормальных напряжений может быть определена из следующего условия, вытекающего из соотношений (II.97) и (II.98):

$$\tau_{11} + \tau_{22} + \tau_{33} = 0 \tag{II.104}$$

Необходимо остановиться на связи динамических переменных (т. е. напряжений) с кинематическими (т. е. с деформациями и скоростями деформаций). Это важно для описания реологических свойств материалов, в частности характеристик вязкоупругих сред. В гл. III при обсуждении этого вопроса будет применен феноменологический, а в гл. IV — молекулярный подход.

ЗАДАЧИ

II.1. Выполнить материальное и специальное описание скоростей и ускорений следующих движений:

а) $x(t') = X(1 + t'); \quad y(t') = Xt' + Y; \quad z(t') = Z$

б) $x(t') = X + Yt'; \quad y(t') = Yt'; \quad z(t') = Z + Xt'$

II.2. Вычислить тензор градиентов деформаций $\mathbf{F}_t$ и относительный тензор градиентов деформаций $\mathbf{F}_t(t')$ для движений, заданных в задаче II.1.

II.3. При условиях, указанных в задаче II.1, вычислить следующие тензоры: $\mathbf{C}(t)$, $\mathbf{C}^{-1}(t)$, $\mathbf{C}_t(t')$ и $\mathbf{E}_t(t')$.

II.4. Доказать, что $\mathbf{F}_t(t')=\mathbf{F}(t')\mathbf{F}^{-1}(t)$.

II.5. Получить выражения для $\mathbf{A}_{(1)}$ и $\mathbf{A}_{(2)}$ при установившемся сдвиговом течении, используя уравнения (II.50) и (II.54).

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. Jaunzemis,* «Continuum Mechanics». Macmillan, New York, 1967.
2. *A. C. Eringen,* «Nonlinear Theory of Continuous Media». McGraw-Hill, New York, 1962.
3. *C. Truesdell and W. Noll,* The nonlinear field theories of mechanics, in «Handbuch der Physik» (S. Flugge, ed.). Springer-Verlag, Berlin, 1965.
4. *R. S. Rivlin and J. L. Ericksen,* J. Rat. Mech. Anal. **4**, 323 (1955).
5. *B. D. Coleman,* Arch. Rat. Mech. Anal. **9**, 273 (1962).
6. *J. G. Oldroyd,* Proc. Roy. Soc. **A200**, 523 (1950).
7. *A. S. Lodge,* «Elastic Liquids». Academic Press, New York, 1964.
8. *A. G. Fredrickson,* «Principles and Applications of Rheology». Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1964.
9. *S. Zaremba,* Bull. Int. Acad. Sci. Cracovie, p. 594 (1903).
10. *H. Fromm,* Z. Angew. Math. Mech. **25**, 146 (1947).
11. *T. W. DeWitt,* J. Appl. Phys. **26**, 889 (1955).
12. *J. G. Oldroyd,* Proc. Roy. Soc. **A245**, 278 (1958).
13. *R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot,* «Transport Rhenomena». Wiley, New York, 1960.
14. *R. Aris,* «Vectors, Tensors, and the Basic Eguations of Fluid Mechanics». Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
15. *B. D. Coleman and W. Noll,* Ann. N. Y. Acad. Sci. **89**, 672 (1961).

ГЛАВА III

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ ЖИДКОСТЕЙ*

III.1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие реологических уравнений состояния (иногда называемых конститутивными уравнениями) с позиций феноменологического подхода явилось целью ряда работ [1—29]. При феноменологическом подходе основное внимание уделяют формулировке соотношений между компонентами напряжения и деформации. Эти соотношения должны корректно описывать реакцию материала на некоторые характерные деформации. Константы, входящие в реологические уравнения состояния (РУС), соответствуют определенным характеристикам материала.

* Переведена В. Л. Поповым.

Все РУС можно разделить на два основных типа — так называемые скоростные и интегральные. Уравнения скоростного типа содержат производные тензора напряжений или тензора скоростей деформации или обеих этих величин. В уравнениях интегрального типа напряжение входит в интегральное выражение, отражающее предысторию деформации (или напряжения). Общая теория течения жидкостей, учитывающая предысторию напряжения в данный (текущий) момент времени $(t-t')$, была впервые предложена Грином и Ривлином [5], а позднее получила развитие в работах Колемана и Нолла [6—9]. Жидкости, поведение которых описывается РУС, базирующимся на этой теории, получили название «простых жидкостей», или «жидкостей, обладающих памятью».

Колеман и Нолл [7—9] показали, что при установившейся деформации простого сдвига течение гомогенной несжимаемой жидкости определяется предысторией деформации. Это справедливо только при аддитивном изотропном давлении. Тензор предыстории деформации зависит только от скорости сдвига и является простой функцией времени $(t-t')$. Исходя из этих соображений, авторы показали, что компоненты тензора напряжений $\mathbf{T}$ можно выразить тремя независимыми функциями:

$$\tau_{12}=\eta(\dot\gamma)\,\dot\gamma;\quad \tau_{11}-\tau_{22}=\Psi_1(\dot\gamma)\,\dot\gamma^2;\quad \tau_{22}-\tau_{33}=\Psi_2(\dot\gamma)\,\dot\gamma^2 \qquad \text{(III.1)}$$

Здесь индекс 1 обозначает направление течения, индекс 2 — направление, перпендикулярное течению, а индекс 3 — оставшееся (т. е. свободное) направление (см. рис. I.4).

В уравнениях (III.1) $\eta(\dot\gamma)$ — эффективная вязкость, зависящая от скорости сдвига; $\Psi_1(\dot\gamma)$ и $\Psi_2(\dot\gamma)$ — так называемые коэффициенты первой и второй разностей нормальных напряжений соответственно. Величины $\eta(\dot\gamma)$, $\Psi_1(\dot\gamma)$ и $\Psi_2(\dot\gamma)$ принято называть материальными функциями. Они определяются только природой жидкости и не зависят от характера (режима) течения. Строго говоря, изменение материальных функций в зависимости от скорости сдвига для различных материалов неодинаково, однако большинство исследованных полимеров дают кривые указанных зависимостей, аналогичные по форме графикам, приведенным на рис. III.1—III.3. Отметим, что величины коэффициентов первой и второй разностей нормальных напряжений характеризуют упругость (высокоэластичность) жидкостей.

Оценке реологических свойств полимеров посвящены работы многих исследователей, причем эксперименты выполнялись как на растворах [30—39], так и на расплавах [40—52] полимеров. Однако до настоящего времени не обнаружены ньютоновские системы (т. е. системы с вязкостью $\eta=\tau_{12}/\dot\gamma$, не зависящей от $\dot\gamma$), для которых значения $(\tau_{11}-\tau_{12})$ и $(\tau_{22}-\tau_{33})$ при развитом установившемся сдвиговом течении достигали бы значительных величин. Другими словами, все жидкости, в которых обнаруживаются измеримые

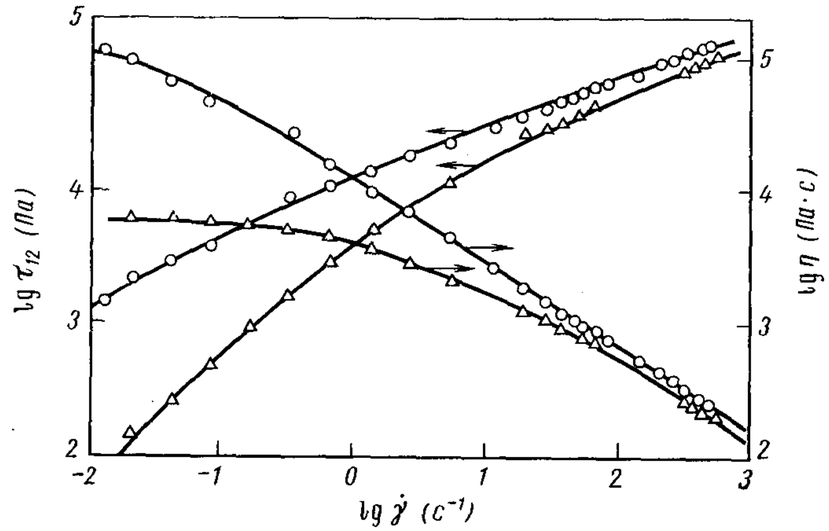


Рис. III.1. Зависимость напряжения сдвига τ_{12} и вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для ПЭВП (○) и ПП (△) при 200 °С.

величины разностей нормальных напряжений, проявляют аномалию вязкости (т. е. имеют непостоянную вязкость, зависящую от скорости сдвига). Кроме того, для подобных жидкостей характерно проявление ряда специфических эффектов при течении, таких, как подъем жидкости по вращающемуся в ней стержню и разбухание струи после выхода из формующего канала (см. рис. I.1 и I.2), которые являются следствием высокоэластичности жидкости.

Очевидно, что для оценки пригодности той или иной модели для предсказания реологических свойств вязкоупругих жидкостей необходимо сопоставление модели с реальными экспериментальными данными. Этим объясняется тот факт, что наряду с теоретическими работами большое значение приобретают исследования, посвященные определению реологических свойств растворов [30—39] и расплавов [40—52] полимеров.

Предпринимались также попытки сравнительной оценки использования различных реологических моделей. При этом привлекались экспериментальные данные, полученные как на растворах [53—56], так и на расплавах [52, 57, 58] полимеров. В настоящей главе рассматриваются экспериментальные данные о вязкоупругих свойствах расплавов ряда промышленных полимеров*.

III.2. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ (РУС)

III.2.1. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СКОРОСТНОГО ТИПА

Рассмотрение РУС скоростного типа целесообразно начать с простейшей механической модели — пружины, соединенной с демпфером (демпфер — поршень, погруженный в вязкую жидкость), —

* Сведения по экспериментальным методам оценки реологических свойств вязкоупругих жидкостей содержатся в Приложении Б.

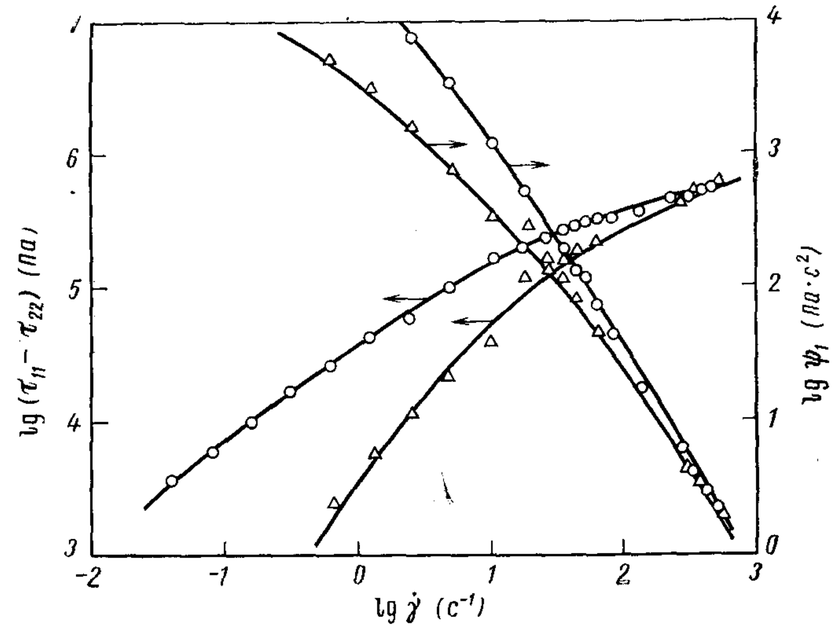


Рис. III.2. Зависимость первой разности нормальных напряжений $\tau_{11} - \tau_{22}$ и коэффициента первой разности нормальных напряжений Ψ_1 от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для ПЭВП (○) и ПП (△) при 200 °С.

показанной на рис. III.4 при $t=0$ (в условиях одномерного течения). Деформация пружины при воздействии силы, направленной вертикально вниз, может быть записана как:

$$\tau = G\gamma \qquad \text{(III.2)}$$

где τ — напряжение (сила, отнесенная к площади поперечного сечения пружины); γ — деформация, определяемая соотношением $\gamma=(L_0-L)/L_0$ (здесь L_0 — начальная длина пружины при $t=0$, L — ее длина к моменту времени t), G — коэффициент пропорциональности, называемый обычно модулем упругости.

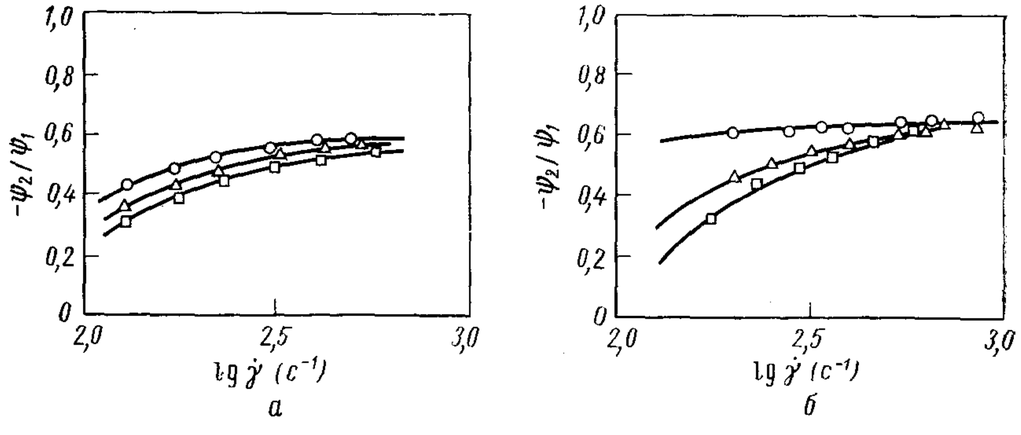


Рис. III.3. Зависимость отношения коэффициентов первой и второй разностей нормальных напряжений (Ψ_2/Ψ_1) для расплавов полимеров:
а — ПЭВП при 200 (○); 220 (△) и 240 °С (□); *б* — ПП при 180 (○), 200 (△) и 220 °С (□).

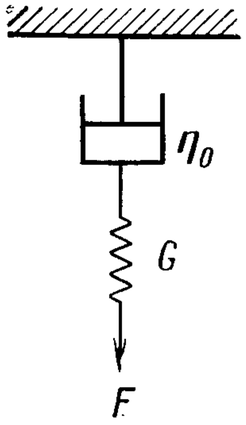


Рис. III.4. Механическая модель вязкоупругой жидкости типа «поршень — пружина».

Деформацию демпфера можно записать как:

$$\tau = \eta_0 \dot{\gamma} \qquad \text{(III.3)}$$

где $\dot{\gamma}$ — скорость деформации ($\dot{\gamma} = d\gamma/dt$); η_0 — коэффициент пропорциональности, называемый вязкостью.

Другими словами, пружина является чисто упругим элементом (т. е. ведет себя как Гуковское тело), а демпфер — чисто вязким элементом (ньютоновская жидкость).

Общая деформация системы демпфер — пружина в некоторый момент времени t определяется как сумма обратимой деформации пружины и необратимой деформации поршня. Комбинация уравнений (III.2) и (III.3) и обобщение результирующего выражения дает:

$$\mathbf{T} + \lambda_1 (\partial \mathbf{T}/\partial t) = 2\eta_0 \mathbf{d} \qquad \text{(III.4)}$$

где $\mathbf{T}$ — тензор напряжения [см. уравнение (II.19)]; $\mathbf{d}$ — тензор скорости деформации [см. уравнение (II.52)]; λ_1 — временная константа, называемая обычно временем релаксации ($\lambda_1 = \eta_0/G$).

Уравнение (III.4) называют классической механической моделью Максвелла. С ее помощью можно качественно объяснить многие, хорошо известные проявления вязкоупругости, такие, как релаксация напряжения после внезапного изменения деформации и эластическое восстановление среды после внезапного снятия приложенного напряжения. Следует, однако, отметить, что использование уравнения (III.4) ограничено областью бесконечно малых деформаций.

Для случая установившегося течения при деформациях простого сдвига уравнение (III.4) может быть представлено в виде:

$$\begin{vmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{vmatrix} = 2\eta_0 \begin{vmatrix} 0 & \dot{\gamma}/2 & 0 \\ \dot{\gamma}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \qquad \text{(III.5)}$$

где $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига [см. уравнение (II.56) для тензора скоростей деформации $\mathbf{d}$].

Из уравнения (III.5) следует:

$$\tau_{12} = \tau_{21} = \eta_0 \dot{\gamma}; \quad \tau_{11} - \tau_{22} = 0; \quad \tau_{22} - \tau_{33} = 0 \qquad \text{(III.6)}$$

Из соотношений (III.6) можно сделать вывод, что компоненты нормальных напряжений равны между собой и что напряжение

сдвига пропорционально скорости сдвига; следовательно, по уравнению (III.4) нельзя предсказать ни аномалии вязкости, ни эффекта нормальных напряжений. Поэтому для успешного описания названных нелинейных эффектов вязкоупругости уравнение (III.4) должно быть модифицировано и обобщено.

Обобщенные представления уравнения (III.4) в виде, пригодном для описания течения материалов в широком диапазоне скоростей деформации, должны удовлетворять следующим условиям: 1) уравнения должны описывать свойства материала независимо от системы отсчета; этого можно достичь записью уравнений в инвариантной форме, связывающей тензорные величины с некоторой элементарной областью материала; 2) уравнения должны соответствовать тому факту, что поведение элементарной области зависит только от ее собственной предыстории деформирования и никак не связано с состоянием соседних (смежных) элементов независимо от характера движения материала в целом; 3) при очень малых скоростях сдвига уравнения должны преобразовываться в соотношения типа (III.4).

Для обобщения уравнения (III.4) было предложено два подхода: использование вместо частных производных конвективной производной или оператора Яумана (физический смысл этих производных объяснен в гл. II). При использовании конвективной производной поведение так называемой обобщенной жидкости Максвелла может быть описано с помощью следующего выражения [20]:

$$\mathbf{T} + \lambda_1 (\mathrm{D_O}\mathbf{T}/\mathrm{D_O}t) = 2\eta_0 \mathbf{d} \qquad \text{(III.7)}$$

где $\mathrm{D_O}/\mathrm{D_O}t$ — конвективная производная, определяемая согласно уравнениям (II.89) и (II.91) для ковариантных и контравариантных компонент тензора второго ранга.

Уравнение (III.7) иногда называют моделью Уайта — Метцнера.

При установившемся течении в условиях деформации простого сдвига, поле скоростей которого определено выражением (II.33), уравнение (III.7) запишется с использованием контравариантных тензоров как:

$$\begin{vmatrix} \tau^{11} & \tau^{12} & \tau^{13} \\ \tau^{21} & \tau^{22} & \tau^{23} \\ \tau^{31} & \tau^{32} & \tau^{33} \end{vmatrix} + (-\lambda_1 \dot{\gamma}) \begin{vmatrix} 2\tau^{12} & \tau^{22} & \tau^{23} \\ \tau^{22} & 0 & 0 \\ \tau^{32} & 0 & 0 \end{vmatrix} = 2\eta_0 \begin{vmatrix} 0 & \dot{\gamma}/2 & 0 \\ \dot{\gamma}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \qquad \text{(III.8)}$$

Из уравнения (III.8) следует:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0; \quad \Psi_1(\dot{\gamma}) = 2\eta_0\lambda_1; \quad \Psi_2(\dot{\gamma}) = 0 \qquad \text{(III.9)}$$

Видно, что модель Уайта — Метцнера позволяет рассчитать ньютоновскую вязкость и отличный от нуля коэффициент первой разности нормальных напряжений.

При использовании оператора Яумана обобщенная жидкость Максвелла может быть описана следующим выражением [60]:

$$\mathbf{T} + \lambda_1 (D_J\mathbf{T}/D_J t) = 2\eta_0 \mathbf{d} \qquad \text{(III.10)}$$

где $D_J\mathbf{T}/D_J t$ — оператор Яумана, определяемый уравнением (II.94).

Уравнение (III.10) называют моделью Де Витта*. Для случая установившегося простого сдвигового течения уравнение (III.10) может быть записано в следующей форме:

$$\begin{Vmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{Vmatrix} + \lambda_1 \dot{\gamma} \begin{Vmatrix} -\tau_{12} & (\tau_{11}-\tau_{22})/2 & 0 \\ (\tau_{11}-\tau_{22})/2 & \tau_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix} = 2\eta_0 \begin{Vmatrix} 0 & \dot{\gamma}/2 & 0 \\ \dot{\gamma}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix} \qquad \text{(III.11)}$$

Из уравнения (III.11) следует:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{1+\lambda_1^2\dot{\gamma}^2}; \quad \Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{2\eta_0\lambda_1}{1+\lambda_1^2\dot{\gamma}^2}; \quad \Psi_2(\dot{\gamma}) = \frac{-\eta_0\lambda_1}{1+\lambda_1^2\dot{\gamma}^2} \qquad \text{(III.12)}$$

Таким образом, уравнение (III.10) предсказывает аномалию вязкости и появление нормальных напряжений.

Джефри [62] было предложено реологическое уравнение состояния в следующей форме:

$$\mathbf{T} + \lambda_1 (\partial\mathbf{T}/\partial t) = 2\eta_0 [\mathbf{d} + \lambda_2 (\partial\mathbf{d}/\partial t)] \qquad \text{(III.13)}$$

Обобщая уравнение (III.13), Олдройд [1] получил выражение:

$$\mathbf{T} + \lambda_1 (D_O\mathbf{T}/D_O t) = 2\eta_0 [\mathbf{d} + \lambda_2 (D_O\mathbf{d}/D_O t)] \qquad \text{(III.14)}$$

Он показал также, что для установившегося течения при простом сдвиге уравнение (III.14) приводит к неоднозначным выражениям для определения коэффициентов разностей нормальных напряжений, вид которых зависит от выбора ковариантных или контравариантных индексов при записи тензоров напряжений и скоростей деформации. Было установлено, что только контравариантные формы тензоров приводят к соотношениям, вычисления по которым достаточно хорошо совпадают с экспериментальными результатами.

Пытаясь преодолеть указанное затруднение, Олдройд [3] предложил нелинейную модель, полученную при использовании яумановской производной и включении поперечных экстра-членов второго порядка:

$$\mathbf{T} + \lambda_1 (D_J\mathbf{T}/D_J t) - \mu_1 (\mathbf{Td} + \mathbf{dT}) + \mu_0 (\mathrm{tr}\,\mathbf{T})\,\mathbf{d} + \\ + \nu_1 (\mathrm{tr}\,\mathbf{Td})\,\mathbf{I} = 2\eta_0 [\mathbf{d} + \lambda_2 (D_J\mathbf{d}/D_J t) - 2\mu_2\mathbf{d}^2 + \nu_2 (\mathrm{tr}\,\mathbf{d}^2)\,\mathbf{I}] \qquad \text{(III.15)}$$

где λ_1, μ_0, μ_1, ν_1, η_0, λ_2, μ_2 и ν_2 — константы.

* Уравнение (III.10) идентично модели Зарембы, предложенной в 1903 г. [59]. К сожалению, работа осталась незамеченной последующими исследователями, включая Олдройда [1] и Де Витта [60], повторивших по существу первоначальный анализ Зарембы.

В модели (III.15) учитывается не только аномалия вязкости но и появление нормальных напряжений. В то же время ее серьезным недостатком является невозможность определения восьми произвольных констант из простых экспериментов. В связи с этим, практическое использование уравнения (III.15) очень ограничено.

Для упрощения восьмиконстантной модели Олдройда [уравнение (III.15)] Вильямс и Бёрд [16] сделали допущения о том, что $\lambda_1 = \mu_1 = 3\nu_{1/2}$; $\lambda_2 = \mu_2 = 3\nu_{2/2}$, а $\mu_0 = 0$ и получили так называемую модель Олдройда:

$$\mathbf{T} + \lambda_1 [(D_J\mathbf{T}/D_J t) - \mathbf{Td} - \mathbf{dT} + {}^2/_3 (\mathrm{tr}\,\mathbf{Td})\,\mathbf{I}] = \\ = 2\eta_0 \{\mathbf{d} + \lambda_2 [(D_J\mathbf{d}/D_J t) - 2\mathbf{d}^2 + {}^2/_3 (\mathrm{tr}\,\mathbf{d}^2)\,\mathbf{I}]\} \qquad \text{(III.16)}$$

Для случая установившегося простого сдвигового течения уравнение (III.16) приводит к следующим выражениям для материальных функций:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0\left(1+\frac{2}{3}\lambda_1\lambda_2\dot{\gamma}^2\right)}{1+\frac{2}{3}\lambda_1^2\dot{\gamma}^2}; \quad \Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{2\eta_0(\lambda_1-\lambda_2)}{1+\frac{2}{3}\lambda_1^2\dot{\gamma}^2}; \quad \Psi_2(\dot{\gamma}) = 0 \qquad \text{(III.17)}$$

Из соотношений (III.17) вытекает, что при очень низких скоростях сдвига вязкость будет ньютоновской — η_0; при очень высоких скоростях сдвига вязкость также будет постоянной, равной $\eta_0\lambda_2/\lambda_1$; наконец, при средних скоростях сдвига наблюдается аномалия вязкости, т. е. вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига. На основании экспериментальных данных, представленных на рис. III.2, в модели [см. уравнение (III.17)] предполагается, что $\lambda_1 > \lambda_2$. Таким образом, коэффициент первой разности нормальных напряжений оказывается положительным и убывающим с ростом скорости сдвига. Это по крайней мере качественно соответствует эскпериментальным результатам. Серьезный недостаток трехконстантной модели Олдройда [уравнение (III.17)] состоит в невозможности рассчитать с ее помощью коэффициент второй разности нормальных напряжений, получающийся равным нулю.

Модель Джефри [уравнение (III.13)] также можно обобщить. Применяя оператор Яумана, получают в этом случае уравнение следующего вида:

$$\mathbf{T} + \lambda_1 (D_J\mathbf{T}/D_J t) = 2\eta_0 [\mathbf{d} + \lambda_2 (D_J\mathbf{d}/D_J t)] \qquad \text{(III.18)}$$

Необходимо отметить, что модель Де Витта [уравнение (III.10)] является частным случаем обобщенной модели Джефри [уравнение (III.18)], а последняя в свою очередь есть частный случай восьмиконстантной модели Олдройда [уравнение (III.15)].

В случае простого сдвигового течения выражения для расчета материальных функций, вытекающие из уравнения (III.18), имеют

следующий вид:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0(1+\lambda_1\lambda_2\dot{\gamma}^2)}{1+(\lambda_1\dot{\gamma})^2};\quad \Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{2\eta_0(\lambda_1-\lambda_2)}{1+(\lambda_1\dot{\gamma})^2};$$

$$\Psi_2(\dot{\gamma}) = \frac{-\eta_0(\lambda_1-\lambda_2)}{1+(\lambda_1\dot{\gamma})^2} \qquad \text{(III 19)}$$

Сопоставляя выражения (III.17) и (III.19), легко убедиться в том, что значения материальных функций $\eta(\dot{\gamma})$ и $\Psi_1(\dot{\gamma})$, полученных из трехконстантной модели Олдройда и обобщенной модели Джефри, подобны. В то же время из последней вытекает, что отношение коэффициентов второй и первой разностей нормальных напряжений отрицательно и равно —0,5. Формула для расчета второй разности нормальных напряжений $\Psi_2(\dot{\gamma})$ [уравнение (III.19)] приемлема в свете экспериментальных результатов (см. рис. III.3, а также работы [36—39, 50, 51]).

Таким образом, применение оператора Яумана вместо конвективной производной приводит к идентичным выражениям для материальных функций независимо от того, ковариантные или контравариантные индексы применены при записи тензоров напряжений и скоростей деформации. Предложить какой-либо априорный метод выбора оптимального варианта обобщения классической механической модели Максвелла [уравнение (III.4)] невозможно; только тщательное сопоставление выражений для материальных функций, вытекающих из той или иной модели, с экспериментальными данными, как это показано выше на примере модифицированной трехконстантной модели Олдройда [уравнение (III.16)] и обобщенного уравнения Джефри (III.18), являющихся в свою очередь частными случаями восьмиконстантной модели Олдройда [уравнение (III.15)], может служить основанием для выбора удовлетворительного РУС.

Полимерные материалы вследствие сложности их молекулярной структуры не могут быть описаны столь простой механической моделью, как соединение пружина — демпфер. Возможный путь обобщения классической модели Максвелла с позиций молекулярного строения полимеров — предположить, что материал состоит из очень большого числа сопряженных систем пружина — демпфер. Принимая далее, что напряжения $\mathbf{T}$ в материале являются суперпозицией каждой индивидуальной ячейки пружина — демпфер, уравнение (III.4) можно обобщить следующим образом:

$$\mathbf{T}_p + \lambda_p(\partial\mathbf{T}_p/\partial t) = 2\eta_p\mathbf{d} \qquad \text{(III.20)}$$

Здесь

$$\mathbf{T} = \sum_{p=1}^{\infty}\mathbf{T}_p \qquad \text{(III.21)}$$

где $\mathbf{T}_p$ — тензор напряжений p-той единицы; λ_p и η_p — материальные константы описываемой механической ячейки.

Следует заметить, что частную производную тензора напряжений в уравнении (III.20) можно заменить конвективной производной или производной по Яуману подобно тому, как это было сделано при выводе уравнений (III.7) и (III.10) из уравнения (III.4).

Спригсом [17], однако, было предложено реологическое уравнение состояния в следующей форме:

$$\mathbf{T}_p + \lambda_p\left\{(\mathrm{D_J}\mathbf{T}_p/\mathrm{D_J}t) - (1+\varepsilon)\left[\mathbf{T}_p\mathbf{d} + \mathbf{d}\mathbf{T}_p - \frac{2}{3}(\mathrm{tr}\,\mathbf{T}_p\mathbf{d})\,\mathbf{I}\right]\right\} = 2\eta_p\mathbf{d} \qquad \text{(III.22)}$$

где ε — так называемый установочный параметр, введенный для эмпирического нахождения не равного нулю коэффициента второй разности нормальных напряжений.

Отметим, что требование $\varepsilon=0$ приводит левую часть уравнения (III.22) к такому же виду, что и левая часть уравнения (III.16), из которого следует $\Psi_2(\dot{\gamma})=0$ [см. уравнения (III.17)].

Полагая, что реологическая модель, представленная уравнением (III.22), имеет бесконечно большой набор элементов с материальными константами λ_p и η_p ($p=1, \ldots\infty$), Спригс ввел следующие формулы для определения λ_p и η_p:

$$\lambda_p = \lambda/p^{\alpha} \qquad \text{(III.23)}$$

$$\eta_p = \eta_0\lambda_p\Big/\sum_{p=1}^{\infty}\lambda_p = \eta_0/p^{\alpha}Z(\alpha) \qquad \text{(III.24)}$$

где

$$Z(\alpha) = \sum_{p=1}^{\infty} 1/p^{\alpha} \qquad \text{(III.25)}$$

Таким образом, модель Спригса [уравнение (III.22)] имеет четыре независимых константы. Анализируя уравнения (III.33) и (III.24), можно отметить следующее: при увеличении p вклад описываемых материальных констант λ_p и η_p становится все менее существенным. Это находится в соответствии с молекулярной теорией, которая будет рассмотрена в гл. IV.

Для установившегося простого сдвигового течения уравнение (III.22) приводит к следующим формулам для нахождения материальных функций:

$$\eta(\dot{\gamma}) = [\eta_0/Z(\alpha)]\sum_{p=1}^{\infty}\{p^{\alpha}/[p^{2\alpha}+(c\lambda\dot{\gamma})^2]\}$$

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = [2\eta_0\lambda/Z(\alpha)]\sum_{p=1}^{\infty}\{1/[p^{2\alpha}+(c\lambda\dot{\gamma})^2]\} \qquad \text{(III.26)}$$

$$\Psi_2(\dot{\gamma}) = [\varepsilon\eta_0\lambda/Z(\alpha)]\sum_{p=1}^{\infty}\{1/[p^{2\alpha}+(c\lambda\dot{\gamma})^2]\}$$

Константа c связана с величиной ε соотношением следующего вида:

$$c^2 = (2 - 2\varepsilon - \varepsilon^2)/3 \qquad \text{(III.27)}$$

Анализ уравнений (III.26) показывает, что при очень низких скоростях сдвига вязкость среды ньютоновская — η_0; при высоких скоростях вязкость становится неньютоновской, зависящей от скорости сдвига. Коэффициент первой разности нормальных напряжений Ψ_1 остается постоянным при очень низких скоростях сдвига и убывает с увеличением скорости сдвига, что вполне сопоставимо с экспериментальными результатами (см. рис. III.2). Из модели Спригса вытекает также, что отношение (Ψ_1/Ψ_2) равно $\varepsilon/2$. Величина (Ψ_1/Ψ_2) зависит от параметра ε, который может быть как положительным, так и отрицательным, что в свою очередь определяется значением константы c. Величина α будет обсуждена ниже, при сопоставлении результатов, полученных расчетным путем (на основании модели), с экспериментальными данными.

Полагая, что компоненты тензора напряжений в элементе материала в некоторый момент времени зависят только от градиента деформации, скорости, ускорения, второго ускорения, ..., $(n-1)$-го ускорения в этом элементе за время t, Ривлин и Эриксен [4] предложили нелинейную теорию вязкоупругости. Жидкость, описываемую РУС, основанным на данной теории, называют, иногда, «жидкостью без памяти», так как компоненты тензора напряжений в некоторый момент времени t не будут зависеть от напряжений, воздействие которых материал испытал к этому менту. В настоящее время принимается, что данная теория не является самостоятельной, а рассматривается как некоторое приближение общей теории вязкоупругой жидкости Колемана — Нолла [7—9] для так называемых длинно-протяженных, медленно изменяющихся (квазистационарных) течений. В общем виде обсуждаемое РУС записывается следующим образом:

$$\mathbf{T} = f(\mathbf{A}_{(1)}, \mathbf{A}_{(2)}, \ldots, \mathbf{A}_{(n)}) \qquad \text{(III.28)}$$

Компоненты тензоров Ривлина — Эриксена $\mathbf{A}$ и $\mathbf{A}_{(n)}$ определяются соотношениями:

$$A_{ij}^{(1)} = 2d_{ij} = (\partial v_i/\partial x_j) + (\partial v_j/\partial x_i) \qquad \text{(III.29)}$$

$$A_{ij}^{(n)} = \frac{\partial A_{ij}^{(n-1)}}{\partial t} + v_k \frac{\partial A_{ij}^{(n-1)}}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} A_{kj}^{(n-1)} + \frac{\partial v_k}{\partial x_j} A_{ik}^{(n-1)} \qquad \text{(III.30)}$$

Если тензор Ривлина — Эриксена $\mathbf{A}_m$ — симметричный тензор второго порядка и имеет детерминант, отличный от нуля, то, используя теорему Кейли — Гамильтона [63, 64] (см. также Приложение А), можно привести уравнение (III.28) к более простой форме [4]:

$$\mathbf{T} = f(\mathbf{A}_{(1)}\mathbf{A}_{(2)}) \qquad \text{(III.31)}$$

Как было показано Ривлиным и Эриксеном [4], для несжимаемой жидкости уравнение (III.31) может быть записано в следующем развернутом виде:

$$\mathbf{T} = \alpha_1\mathbf{A}_{(1)} + \alpha_2\mathbf{A}_{(1)}^2 + \alpha_3\mathbf{A}_{(2)} + \alpha_4\mathbf{A}_{(2)}^2 + \alpha_5(\mathbf{A}_{(1)}\mathbf{A}_{(2)} + \mathbf{A}_{(2)}\mathbf{A}_{(1)}) + \alpha_6(\mathbf{A}_{(1)}^2\mathbf{A}_{(2)} + \mathbf{A}_{(2)}\mathbf{A}_{(1)}^2) + \alpha_7(\mathbf{A}_{(2)}^2\mathbf{A}_{(1)} + \mathbf{A}_{(1)}\mathbf{A}_{(2)}^2) + \alpha_8(\mathbf{A}_{(1)}^2\mathbf{A}_{(2)}^2 + \mathbf{A}_{(2)}^2\mathbf{A}_{(1)}^2) \qquad \text{(III.32)}$$

Отметим, что в уравнении (III.32) коэффициенты $\alpha_1, \ldots \alpha_8$ — не константы, а функции инвариантов различных величин (например, $\mathbf{A}_{(1)}$, $\mathbf{A}_{(2)}$).

Показано [65], что для установившегося простого сдвигового течения подстановка выражений (II.58) — (II.60) в уравнение (III.32) приводит к соотношению следующего вида:

$$\mathbf{T} = \beta_1(\dot\gamma)\mathbf{A}_{(1)} + \beta_2(\dot\gamma)\mathbf{A}_{(1)}^2 + \beta_3(\dot\gamma)\mathbf{A}_{(2)} \qquad \text{(III.33)}$$

где β_1, β_2 и β_3 связаны функциональной зависимостью со скоростью сдвига $\dot\gamma$ посредством второго инварианта $\mathbf{I}_2$ тензора скорости деформации $\mathbf{A}_{(1)}$.

Три материальные функции для жидкости, описываемой уравнением (III.33), могут быть представлены как:

$$\eta(\dot\gamma) = \beta_1(\dot\gamma);\ \Psi_1(\dot\gamma) = -2\beta_3(\dot\gamma);$$
$$\Psi_2(\dot\gamma) = \beta_2(\dot\gamma) + 2\beta_3(\dot\gamma) \qquad \text{(III.34)}$$

Колеман и Нолл [26] использовали подход, совершенно отличный от описанного выше, и получили уравнение (модель жидкости «второго порядка»), очень схожее с (III.33). Ниже, однако, будет показано, что три материальные константы жидкости «второго порядка» Колемана — Нолла не зависят от второго инварианта тензора скоростей деформации. Более того, эта модель может быть использована для описания течений, отличных от простого сдвигового деформирования.

Если для несжимаемой жидкости принять, что напряжение является функцией только $\mathbf{A}_{(1)}$, то уравнение (III.32) сведется к модели так называемой жидкости Рейнера — Ривлина [66, 67]*:

$$\mathbf{T} = \alpha_1\mathbf{A}_{(1)} + \alpha_2\mathbf{A}_{(1)}^2 \qquad \text{(III.35)}$$

Если предположить, что сдвиговые компоненты тензора напряжений являются линейными функциями компонент тензора скоростей деформации [т. е. что в уравнении (III.35) $\alpha_2 = 0$], то получим следующее выражение:

$$\mathbf{T} = \alpha_1\mathbf{A}_{(1)} = 2\eta_0\mathbf{d} \qquad \text{(III.36)}$$

* Исторически уравнение жидкости Рейнера — Ривлина предшествовало многим моделям вязкоупругих жидкостей, рассмотренным выше. Поэтому ее обсуждение следовало бы поместить в начале данной главы. Однако в связи с тем, что для расплавов и растворов полимеров до сих пор не получено экспериментального подтверждения величины нормальных напряжений, предсказываемых моделью Рейнера — Ривлина, нет необходимости ее детально анализировать. Упомянем данную модель лишь как частный случай уравнения (III.32).

Уравнение (III.36) представляет собой РУС несжимаемой ньютоновской жидкости. Отметим, что уравнение (III.36) может быть получено как частный случай РУС вязкоупругих жидкостей, описанных выше, например, при условии $\lambda_1=0$ в уравнениях (III.7) и (III.10), а также при условии $\lambda_1=\lambda_2=0$ в уравнениях (III.14), (III.16) и (III.18).

III.2 2. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ИНТЕГРАЛЬНОГО ТИПА

Рассмотрим процесс деформирования среды под действием внешней силы. Если реакция системы на серию внешних воздействий может быть выражена линейной суперпозицией ряда отдельных откликов в различное время, то напряжение **T** как реакцию системы можно представить через тензор деформацией **e** следующим образом [21, 65]:

$$\mathbf{T}=2\int_{-\infty}^{t}\Phi(t-t')\,\mathbf{e}(t')\,dt' \qquad \text{(III.37)}$$

Здесь

$$\Phi(t)=-dG(t)/dt \qquad \text{(III.38)}$$

где $G(t)$ — некоторый модуль высокоэластичности, часто называемый функцией релаксации.

Уравнение (III.37) является математическим выражением наиболее общей линейной теории — так называемого принципа суперпозиции Больцмана.

Теории, содержащие РУС интегрального типа, бывают двух видов: одни включают интегрированную скорость деформации, рассматриваемую в некоторой движущейся системе координат; другие — интегрированную деформацию (тензор относительной деформации), выраженную непосредственно в исходной системе координат.

Для обобщения уравнения (III.37) было выдвинуто два подхода. Пао [68, 69] предложил использовать производную по времени, которая вращается совместно с элементом жидкости. Введенная Пао производная по времени подобна производной по Яуману, но с тем отличием, что ею прослеживается вращение жидкости за конечный, а не за бесконечно малый промежуток времени. Наряду с этим Лодж [70] предложил использовать конвективную производную вместо обычной.

Относительно просто показать, что для бесконечно малой деформации уравнение (III.4) (модель Максвелла) может быть записано в интегральной форме следующим образом:

$$\mathbf{T}=2\int_{-\infty}^{t}G(t-t')\,\mathbf{d}(t')\,dt \qquad \text{(III.39)}$$

где

$$G(t)=(\eta_0/\lambda_1)e^{-t/\lambda_1} \qquad \text{(III.40)}$$

Так как полимерные материалы состоят из сегментов различных «субмолекул»*, то их свойства, например модуль сдвига G и вязкость η, могут быть выражены спектрами этих величин (G_i, η_i для i-той субмолекулы). Если предположить, что компоненты напряжения линейно связаны с компонентами скорости деформации, то полная реакция N субмолекул может быть выражена как:

$$\mathbf{T}=2\int_{-\infty}^{t}m(t-t')\,\mathbf{d}(t')\,dt' \qquad \text{(III.41)}$$

где

$$m(t)=\sum_{i=1}^{N}(\eta_i/\lambda_i)\,e^{-t/\lambda_i} \qquad \text{(III.42)}$$

Если считать, что напряжения в материале возникают как результат его деформации с определенной скоростью, то наблюдаемый результирующий эффект в заданный (текущий) момент времени t можно рассматривать как следствие ряда факторов, действовавших от «отдаленного прошлого» вплоть до времени t. Поэтому функцию $m(t-t')$ в уравнении (III.41) допустимо рассматривать как функцию памяти.

Для больших деформаций можно записать РУС скоростного типа с интегральным представлением, используя подходящие преобразования координатных систем. Например, модель Де Витта [уравнение (III.10)] может быть представлена как:

$$\mathbf{T}=2\int_{-\infty}^{t}(\eta_0/\lambda_1)\,e^{-(t-t')/\lambda_1}\boldsymbol{\Gamma}(t,t')\,dt' \qquad \text{(III.43)}$$

Обобщенная модель Джефри [уравнение (III.18)] запишется следующим образом:

$$\mathbf{T}=2\int_{-\infty}^{t}\{(\eta_0/\lambda_1)2\lambda_2\delta(t-t')+[1-(\lambda_2/\lambda_1)]\,e^{-(t-t')/\lambda_1}\}\,\boldsymbol{\Gamma}(t,t')\,dt' \qquad \text{(III.44)}$$

Здесь $\delta(t)$ — так называемая дельта-функция Дирака, а $\boldsymbol{\Gamma}(t, t')$ — тензор скоростей деформации в системе координат, вращающейся совместно с элементом жидкости. Величина Γ соотносится с тензором скоростей деформации **d** в системе координат, зафикси-

* Субмолекула — часть длинноцепной молекулы с достаточным числом сегментов, распределение которых подчиняется закону Гаусса. — *Прим. перев.*

рованной («замороженной») в пространстве, согласно выражению [71]:

$$\Gamma_{ij}(t, t') = \sum_m \sum_n Q_{im}(t, t')\, Q_{jn}(t, t')\, d_{mn}(t') \qquad \text{(III.45)}$$

где Q_{ij} — элементы ортогонального тензора (см. Приложение А).

Для установившегося простого сдвигового течения, после скоростей которого задается уравнением (II.33), тензор может быть записан следующим образом [71]:

$$\|\Gamma(t, t')\| = \begin{Vmatrix} \dot\gamma \sin \dot\gamma (t-t') & \dot\gamma \cos \dot\gamma (t-t') & 0 \\ \dot\gamma \cos \dot\gamma (t-t') & -\dot\gamma \sin \dot\gamma (t-t') & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix} \qquad \text{(III.46)}$$

где $\dot\gamma$ — скорость сдвига.

Согласно [65], интегральное представление обобщенной модели Максвелла, задаваемой уравнением (III.7), которое содержит конвективную производную, принимает вид:

$$\tau^{ij} = 2 \int_{-\infty}^{t} (\eta_0/\lambda_1) e^{-(t-t')/\lambda_1} (\partial x^i/\partial X^k)(\partial x^j/\partial X^l)\, d^{kl}(\mathbf{X}, t')\, dt' \qquad \text{(III.47)}$$

где X^k и x^i — соответственно материальные и текущие координаты (см. гл. II).

Независимо от развития РУС с позиций механических реакций системы, Лоджем [12] была разработана «сеточная» теория и предложено интегральное представление ее основного соотношения в форме:

$$\mathbf{T} = \int_{-\infty}^{t} m(t-t')\, \mathbf{E}(t,\ t')\, dt' \qquad \text{(III.48)}$$

где $\mathbf{E}(t,\ t')$ — конечный тензор деформации [см. уравнения (II.29) и (II.30)]; $[m(t-t')]$ — функция памяти, заданная в виде

$$m(t-t') = \sum_{p=1}^{N} G_p e^{-(t-t')/\lambda_p} (G_p \geqslant 0;\ \lambda_p > 0) \qquad \text{(III.49)}$$

т. е. суммой экспоненциальных функций с отрицательными показателями степени и положительными коэффициентами.

Для установившегося простого сдвигового течения подстановка уравнения (II.41) в (III.48) приводит к следующему выражению:

$$\begin{Vmatrix} \tau_{11} & \tau_{21} & \tau_{31} \\ \tau_{12} & \tau_{22} & \tau_{32} \\ \tau_{13} & \tau_{23} & \tau_{33} \end{Vmatrix} = \int_0^{\infty} m(s) \begin{Vmatrix} \dot\gamma^2 s^2 & \dot\gamma s & 0 \\ \dot\gamma s & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix} ds \qquad \text{(III.50)}$$

Здесь переменные интегрирования изменяются от t' до $s=(t-t')$. Принимается также, что течение остается установившимся

сдвиговым во всем интервале времени, заданном неравенством: $-\infty < t' \leqslant t$ $(\infty < s \leqslant 0)$. Из уравнения (III.50) следует:

$$\eta(\dot\gamma) = \mu_1;\ \Psi_1(\dot\gamma) = \mu_2 \Psi_2(\dot\gamma) = 0 \qquad \text{(III.51)}$$

где

$$\mu_1 = \int_0^{\infty} \sum_{p=1}^{N} G_p e^{-s/\lambda_p}\, sds = \text{const}$$

$$\mu_2 = \int_0^{\infty} \sum_{p=1}^{N} G_p e^{-s/\lambda_p}\, s^2 ds = \text{const} \qquad \text{(III.52)}$$

Таким образом, из «сеточной» модели Лоджа вытекает, что вязкость при установившемся сдвиговом течении не зависит от скорости сдвига. Это связано с предположением о независимости скоростей образования и разрушения узлов «сетки» от предыстории деформирования.

Неоднократно предпринимались попытки улучшить эту модель [13, 18, 19, 23, 72, 73] введением функции памяти, зависящей от предыстории деформации, посредством как второго инварианта тензора деформаций, так и времени $(t-t')$.

Мейстер [23], например, предложил интегральную модель следующего вида:

$$\mathbf{T} = \int_{-\infty}^{t} m[t-t',\ \mathbf{I}_2(t')]\, \mathbf{E}(t, t')\, dt' \qquad \text{(III.53)}$$

Функция памяти при этом задавалась следующей зависимостью:

$$m[t-t',\ \mathbf{I}_2(t')] = \sum_{p=1}^{\infty} (G_p/\lambda_p) \exp\left\{ -\int_{t'}^{t} \{(1 + c\,[\mathbf{I}_2(\xi)]^{1/2} \lambda_p)/\lambda_p\}\, d\xi \right\} \qquad \text{(III.54)}$$

где c — константа.

В модели Мейстера предыстория деформации задана экспоненциальным членом функции памяти посредством второго инварианта $\mathbf{I}_2(\xi)$ тензора скоростей деформации.

Для установившегося сдвигового течения теория Мейстера дает следующие выражения для расчета материальных функций:

$$\eta(\dot\gamma) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{G_p \lambda_p}{(1 + c\lambda_p \dot\gamma)^2};\ \Psi_1(\dot\gamma) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2 G_p \lambda_p^2}{(1 + c\lambda_p \dot\gamma)^3};\ \Psi_2(\dot\gamma) = 0 \qquad \text{(III.55)}$$

Таким образом, из теории Мейстера следует, что вязкость и функция первой разности нормальных напряжений зависит от скорости сдвига $\dot\gamma$, уменьшаясь с ростом последней. Функция второй разности нормальных напряжений равна нулю.

Общее выражение реологического уравнения Лоджа дается в форме:

$$\mathbf{T} = \int_{-\infty}^{t} m\left[(t-t'),\ \mathbf{I}_2(t')\right]\left[(1+\varepsilon/2)\,\mathbf{C}_t^{-1}(t') - (\varepsilon/2)\,\mathbf{C}_t(t')\right]dt' \qquad \text{(III.56)}$$

где $\mathbf{C}_t^{-1}(t')$ — относительный тензор деформации Фингера; $\mathbf{C}_t(t')$ — относительный тензор деформации Коши; ε — так называемый установочный параметр, введенный для нахождения отличной от нуля функции второй разности нормальных напряжений и подобный параметру, входящему в модель Спригса (см. уравнение III.22) (определение величин $\mathbf{C}_t^{-1}$ и $\mathbf{C}_t$ — см. гл. II).

Согласно уравнению (III.56), функция памяти $[m(t-t';\ \mathbf{I}_2(t'))]$ является функцией второго инварианта $\mathbf{I}_2(t)$ тензора скоростей деформации.

Бёрд и Карро [19] предложили следующий вид функции памяти:

$$m\left[(t-t'),\ \mathbf{I}_2(t')\right] = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\eta_p e^{-(t-t')/\lambda_{2p}}}{1+\frac{1}{2}\lambda_{1p}^2\mathbf{I}_2(t')} \qquad \text{(III.57)}$$

где

$$\eta_p = \frac{\eta_0\lambda_{1p}}{\sum_{p=1}^{\infty}\lambda_{1p}};\quad \lambda_{1p} = \lambda_1\left(\frac{1+n_1}{p+n_1}\right)^{\alpha_1};\quad \lambda_{2p} = \lambda_2\left(\frac{1+n_2}{p+n_2}\right)^{\alpha_2} \qquad \text{(III.58)}$$

Модель Бёрда — Карро содержит несколько установочных параметров: η_0, λ_1, λ_2, α_1, α_2, n_1 и n_2. Основой для введения двух систем временных коэффициентов λ_{1p} и λ_{2p} послужила, по-видимому, сеточная модель Лоджа, так как группа коэффициентов λ_{1p} связывается со скоростью образования, а группа λ_{2p} — со скоростью разрушения узлов сетки.

Для простого сдвигового течения физические компоненты величин $\mathbf{C}_t(t')$ и $\mathbf{C}_t^{-1}(t')$ задаются уравнениями (II.38) и (II.39) соответственно. Подстановка этих уравнений совместно с соотношениями (III.57) и (III.58) в уравнение (III.56) приводит к следующим выражениям для материальных функций:

$$\eta(\dot\gamma) = \sum_{p=1}^{\infty}\frac{\eta_p}{1+(\lambda_{1p}\dot\gamma)^2}$$

$$\Psi_1(\dot\gamma) = \sum_{p=1}^{\infty}\frac{2\eta_p\lambda_{2p}}{1+(\lambda_{1p}\dot\gamma)^2} \qquad \text{(III.59)}$$

$$\Psi_2(\dot\gamma) = -\varepsilon\sum_{p=1}^{\infty}\frac{\eta_p\lambda_{2p}}{1+(\lambda_{1p}\dot\gamma)^2}$$

Несложно показать, что формулы (III.59) для определения материальных функций превращаются в соотношения, вытекающие из модели Спригса [уравнения (III.26)], если в уравнении (III.58) положить, что $n_1=n_2=0$; $\lambda_1=\lambda_2=c\lambda$ и $\alpha_1=\alpha_2\neq 2$. Колеман и Нолл [74] как частный случай своей теории «простой» жидкости разработали также конститутивное уравнение интегрального типа, введя концепцию «затухающей памяти», согласно которой деформации, имевшие место в «недавнем прошлом», имеют большее значение, чем деформации, происшедшие в «далеком прошлом».

Следуя Колеману и Ноллу [74], тензор напряжений $\mathbf{T}$ можно выразить как изотропный наследственный функционал $\mathscr{H}$ предыстории деформации $\mathbf{E}(s)$:

$$\mathbf{T} = \overset{\infty}{\underset{s=0}{\mathscr{H}}}\{\mathbf{E}(s)\} \qquad \text{(III.60)}$$

где

$$\mathbf{E}(s) = \mathbf{C}_t^{-1}(s) - \mathbf{I} \qquad \text{(III.61)}$$

При этом $\mathbf{E}(s)$ рассматривают как предысторию тензора относительной деформации по Фингеру $[\mathbf{C}_t^{-1}(s)]$: $\mathbf{I}$ — единичный тензор второго порядка [см. уравнение (II.30)]. Здесь s — пройденное время, определяемое как $s=(t-t')$, так что малым значениям s соответствует «недавнее прошлое», а большим s — «далекое прошлое».

Используя теорему ретардации [74], функционал предыстории деформации $\mathscr{H}$ можно разложить в ряд, содержащий одинарный и двойной интегралы, а также интегралы более высоких порядков функции предыстории $\mathbf{E}$. Приближение второго порядка, содержащее одинарные и двойные интегралы, дает следующее выражение:

$$\mathbf{T} = \int_0^{\infty} m(s)\,\mathbf{E}(s)\,ds + \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} a(s_1, s_2)\,\mathbf{E}(s_1)\mathbf{E}(s_2)\,ds_1 ds_2 + \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} b(s_1, s_2)\,[\mathrm{tr}\,(\mathbf{E}(s_1))]\,\mathbf{E}(s_2)\,ds_1 ds_2 \qquad \text{(III.62)}$$

где $m(s)$, $a(s_1, s_2)$, $b(s_1, s_2)$ — так называемые неуточняемые функции разложения, которые могут рассматриваться как релаксационные модули.

При выводе уравнения (III.62) предполагается, что скорость течения настолько мала, что напряжения в данный момент времени корректно описываются полиноминальным приближением второго порядка функции предыстории деформации. Для «медленного течения» тензор предыстории деформации $\mathbf{E}(s)$, определяемый уравнением (III.61), может быть выражен рядом тензоров $\mathbf{A}(n)$ Ривлина — Эриксена [74]:

$$\mathbf{E}(s) = -s\mathbf{A}_{(1)} + \left(\frac{s^2}{2}\right)\mathbf{A}_{(2)} + \ldots \qquad \text{(III.63)}$$

Подставляя уравнение (III.63) в уравнение (III.62) и пренебрегая некоторыми величинами высших порядков, содержащимися в членах с двойными интегралами, получаем:

$$\mathbf{T} = \eta_0 \mathbf{A}_{(1)} + \beta \mathbf{A}_{(1)}^2 + \nu \mathbf{A}_{(2)} \tag{III.64}$$

Коэффициенты η_0, β, ν определяют из следующих соотношений соответственно:

$$\eta_0 = -\int_0^\infty s m(s)\, ds$$

$$\beta = \int_0^\infty \int_0^\infty s_1 s_2 a(s_1, s_2)\, ds_1 ds_2 \tag{III.65}$$

$$\nu = \frac{1}{2}\int_0^\infty s^2 m(s)\, ds$$

Поскольку $m(s)$ и $a(s_1, s_2)$ являются функциями только времени s, то величины β и ν — константы, не зависящие от скорости сдвига. Системы, подчиняющиеся конститутивному уравнению (III.64), называют жидкостями второго порядка Колемана — Нолла [26, 74—77].

Для установившегося простого сдвигового течения из уравнения (III.64) вытекает:

$$\eta(\dot\gamma) = \eta_0;\ \ \Psi_1(\dot\gamma) = -2\nu;\ \ \Psi_2(\dot\gamma) = (\beta + 2\nu) \tag{III.66}$$

Очевидно, что функция первой разности нормальных напряжений положительна (см. рис. III.2). Поэтому величина ν должна быть отрицательной (т. е. $\nu < 0$).

Из модели жидкости второго порядка Колемана — Нолла следует, что как вязкость, так и функции нормальных напряжений не зависят от скорости сдвига. Этот недостаток модели может быть устранен добавлением к интегральному выражению функционала предыстории деформации $\mathcal{H}$ интегралов высшего порядка. Однако это приводит к увеличению числа материальных констант, которые необходимо вычислять или задавать.

Предпринимались попытки некоторой эмпирической модификации теории вязкоупругости Колемана — Нолла [21, 27]. Так, Бог предложил эмпирическую интегральную модель следующего типа:

$$\mathbf{T} = \int_{-\infty}^{t} m[(t-t'),\ \mathbf{I}_2(t')]\,\mathbf{E}(t')\,dt' +$$

$$+ \int_{-\infty}^{t}\int_{-\infty}^{t} a[(t-t_1'), (t-t_2'),\ \mathbf{I}_2(t_1', t_2')]\,\mathbf{E}(t_1')\,\mathbf{E}(t_2')\,dt_1' dt_2' \tag{III.67}$$

где

$$m[(t-t'),\ \mathbf{I}_2(t')] = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{G_p \exp[-(t-t')/\lambda_{1p}^{\text{eff}}]}{\lambda_{1p}^{\text{eff}}} \tag{III.68}$$

$$a = [(t-t_1'), (t-t_2'),\ \mathbf{I}_2(t_1', t_2')] =$$

$$= \sum_{p=1}^{\infty} \frac{G_p \exp\left[-(t-t_1')/\lambda_{2p}^{\text{eff}}\right]}{2\lambda_{2p}^{\text{eff}}} \cdot \frac{\exp\left[-(t-t_2')/\lambda_{2p}^{\text{eff}}\right]}{2\lambda_{2p}^{\text{eff}}} \tag{III.69}$$

Здесь $\lambda_{1p}^{\text{eff}}$ и $\lambda_{2p}^{\text{eff}}$ представляют собой эффективные временные константы в процессе течения; принимается, что они зависят от средней скорости деформации следующим образом:

$$\frac{1}{\lambda_{1p}^{\text{eff}}} = \frac{1}{\lambda_p} + \alpha_1 \int_0^{t-t'} \left|\mathbf{I}_2(\xi)\right|^{1/2} d\xi \Big/ \int_0^{t-t'} d\xi$$

$$\frac{1}{\lambda_{2p}^{\text{eff}}} = \frac{1}{\lambda_p} + \alpha_2 \int_0^{t-t'} \left|\mathbf{I}_2(\xi)\right|^{1/2} d\xi \Big/ \int_0^{t-t'} d\xi \tag{III.70}$$

Эмпирическая модель Бога [уравнение (III.67)] включает материальные константы G_1, G_2 ..., λ_1, λ_2 ..., α_1, α_2.

Подстановка уравнений (III.63) и (III.70) в уравнение (III.67) дает:

$$\mathbf{T} = \eta(\mathbf{I}_2)\,\mathbf{A}_1 + \beta(\mathbf{I}_2)\,\mathbf{A}_1^2 + \nu(\mathbf{I}_2)\,\mathbf{A}_2 \tag{III.71}$$

где

$$\eta(\mathbf{I}_2) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{G_p \lambda_p}{1 + \alpha_1 |\mathbf{I}_2|^{1/2} \lambda_p}$$

$$\beta(\mathbf{I}_2) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{4 G_p \lambda_p^2}{[1 + \alpha_2 |\mathbf{I}_2|^{1/2} \lambda_p]^2} \tag{III.72}$$

$$-\nu(\mathbf{I}_2) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{G_p \lambda_p^2}{[1 + \alpha_1 |\mathbf{I}_2|^{1/2} \lambda_p]^2}$$

Таким образом, хотя уравнение (III.71) и подобно уравнению (III.64) для жидкости второго порядка, но содержит материальные коэффициенты, зависящие от второго инварианта ($\mathbf{I}_2$) тензора скоростей деформации. Конститутивное уравнение (III.71) называют модифицированным уравнением жидкости второго порядка.

В литературе обсуждаются и другие выражения для материальных коэффициентов η, β и ν [27, 28]. Например, уравнение (III.33) имеет ту же форму, что и уравнения (III.64) и (III.71). Но если уравнение (III.33) представляет собой частный случай более об-

щей модели жидкости при простом сдвиговом течении Ривлина — Эриксена [уравнение (III.32)], то уравнения (III.64) и (III.71) являются следствием аппроксимации второго порядка изотропного функционала $\mathscr{H}$ предыстории деформации и не ограничиваются простым сдвиговым течением. Таким образом, модель жидкости второго порядка Колемана — Нолла [уравнение (III.64)] и ее модифицированный вариант [уравнение (III.71)] могут быть использованы для описания течений, отличных от простого сдвигового.

Для установившегося простого сдвигового течения уравнения (III.67) — (III.71) приводят к следующим формулам для расчета материальных функций:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{G_p \lambda_p}{1 + \alpha_1 |\dot{\gamma}| \lambda_p}$$

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2G_p \lambda_p^2}{(1 + \alpha_1 |\dot{\gamma}| \lambda_p)^2} \qquad \text{(III.73)}$$

$$\Psi_2(\dot{\gamma}) = \sum_{p=1}^{\infty} \left[\frac{4G_p \lambda_p^2}{(1 + \alpha_2 |\dot{\gamma}| \lambda_p)^2} - \frac{2G_p \lambda_p^2}{(1 + \alpha_1 |\dot{\gamma}| \lambda_p)^2} \right]$$

Зависимость материальных функций от скорости сдвига достигается введением в модули релаксации средней скорости деформации посредством временных констант $\lambda_{1p}^{\text{eff}}$ и $\lambda_{2p}^{\text{eff}}$. Аналогичный подход ранее был использован для модификации модели Лоджа. Тогда функцию памяти принимали зависящей от второго инварианта тензора скоростей деформации, что привело к моделям Мейстера [см. уравнения (III.53), (III.54)] и Бёрда — Карро [см. уравнения (III.56) — (III.58)].

Так как экспериментальное определение модулей релаксации, включающих интегралы высших порядков, например ядер $a(s_1, s_2)$ и $b(s_1, s_2)$ в уравнении (III.62), является задачей крайне трудной, если вообще возможной, то более заманчиво использовать модели, содержащие только простые интегралы, чем модели с двойными, тройными интегралами и интегралами более высоких порядков. Кроме того, двойной интеграл, как это видно из уравнений (III.71) — (III.73), вносит вклад только в одну материальную функцию — $\Psi_2(\dot{\gamma})$ и ничего не дает, по крайней мере вплоть до второго приближения, для других материальных функций — $\eta(\dot{\gamma})$ и $\Psi_1(\dot{\gamma})$. Руководствуясь, по-видимому, указанным соображением, Бог и Уайт [79] предложили общую интегральную модель следующего вида:

$$\mathbf{T} = \int_{-\infty}^{t} \{m_1[(t-t'), \mathbf{I}_2(t')]\, \mathbf{C}_t^{-1}(t') - m_2[(t-t'), \mathbf{I}_2(t')]\, \mathbf{C}_t(t')\}\, dt' \qquad \text{(III.74)}$$

где

$$m_1[(t-t'), \mathbf{I}_2(t')] = \left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right) \sum_{p=1}^{N} \frac{G_p}{\lambda_p^{\text{eff}}} \exp\left[-(t-t')/\lambda_p^{\text{eff}}\right] \qquad \text{(III.75)}$$

$$m_2[(t-t'), \mathbf{I}_2(t')] = -\frac{\varepsilon/2}{1 + \varepsilon/2}\, m_1[(t-t)', \mathbf{I}_2(t')]$$

Здесь λ_p^{eff} $(p = 1, \ldots, N)$ — эффективные временные константы. определяемые уравнением (III.70). Вторая функция памяти введена для того, чтобы получить отличную от нуля функцию второй разности нормальных напряжений. Заметим, что уравнение (III.74) подобно по форме уравнению (III.56).

Бернстайном, Керсли и Запасом [14] было также предложено конститутивное уравнение в форме (III.74) (уравнение БКЗ). Однако в функции памяти вместо второго инварианта тензора скоростей деформации авторы использовали инварианты некоторого тензора деформаций, скажем $\mathbf{C}_t^{-1}$. В теории БКЗ функции памяти m_1 и m_2 не являются независимыми, а следующим образом связаны неопределенной скалярной функцией U:

$$m_1 = 2(\partial U/\partial \mathbf{I}_{1B}); \quad m_2 = 2(\partial U/\partial \mathbf{I}_{2B}) \qquad \text{(III.76)}$$

По физическому смыслу величина U является функцией энергии деформирования, которая может зависеть от первого $(\mathbf{I}_1)_{C^{-1}}$ и второго $(\mathbf{I}_2)_{C^{-1}}$ инвариантов тензора деформаций, а также «прошлого» времени $(t-t')$, т. е. $U = f[(t-t'); (\mathbf{I}_1)_{C^{-1}}; (\mathbf{I}_2)_{C^{-1}}]$. В основе теории БКЗ лежит теория нелинейной вязкоупругости, поэтому ее часто называют теорией эластичной жидкости. Однако при практическом использовании теории БКЗ применительно к расплавам и растворам полимеров приходится сталкиваться с трудностями, так как экспериментальное определение энергии деформации U как функции инвариантов $\mathbf{C}_t^{-1}$, в общем случае очень сложно.

Таким образом, описанные в литературе характерные формы функции памяти для РУС интегрального типа сильно различаются между собой. Хотя каждая форма функции памяти имеет свои физические предпосылки, в настоящее время невозможно отдать предпочтение какому-либо виду функции, поэтому выбор формы функции памяти не вышел за пределы личной интуиции исследователя.

III.3. СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПРЕДСКАЗЫВАЕМЫХ МОДЕЛЯМИ, С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Для определения материальных функций наиболее часто используют два экспериментальных метода: установившегося сдвигового течения в стационарном режиме и осцилирующего сдвигового течения (см. Приложение Б). В литературе (например, [13,

65, 80, 81]) подробно рассмотрены вопросы приборного оформления и методики экспериментального определения материальных функций в режиме стационарного сдвигового течения. Следует отметить, что разногласия между различными исследователями в вопросе использования той или иной экспериментальной операции для определения функций вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ или первой разности нормальных напряжений $\Psi_1(\dot{\gamma})$ незначительны, но как только затрагивается вопрос о величине и знаке функции второй разности нормальных напряжений $\Psi_2(\dot{\gamma})$, развертывается широкая дискуссия.

Измерения в режиме осциллирующего (периодического) сдвигового течения [80—82] часто называют динамическими. В таких измерениях материал деформируют по синусоидальному закону и измеряют возникающие напряжения как реакцию материала на приложенные деформации (см. Приложение Б). В табл. III.1 приведены выражения для расчета динамической вязкости $\eta'(\omega)$ и динамического модуля упругости $G'(\omega)$, соответственно некоторым реологическим моделям.

Таким образом, ценность динамических испытаний состоит в том, что в одном опыте можно оценить как вязкостные, так и высокоэластические свойства материала [$\eta'(\omega)$ и $G'(\omega)$ соответственно].

На рис. III.5—III.8 представлены экспериментально определенные реологические характеристики (η, $\tau_{11}-\tau_{22}$, η' и G') расплавов следующих полимеров: полиэтилена высокой плотности (ПЭВП),

Таблица III.1. Выражения для расчета динамической вязкости $\eta'(\omega)$ и динамического модуля упругости $G'(\omega)$, полученные на основе некоторых РУС [52]

Тип модели	$\eta'(\omega)$	$G'(\omega)$
Модифицированная трехконстантная модель Олдройда [16]	$\frac{\eta_0(1+\lambda_1\lambda_2\omega^2)}{1+\lambda_1^2\omega^2}$	$\frac{\eta_0(\lambda_1-\lambda_2)\omega^2}{1+\lambda_1^2\omega^2}$
Модель Спригса [17]	$\frac{\eta_0}{Z(\alpha)}\sum_{p=1}^{\infty}\frac{p^\alpha}{p^{2\alpha}+\lambda^2\omega^2}$	$\frac{\eta_0\lambda}{Z(\alpha)}\sum_{p=1}^{\infty}\frac{\omega^2}{p^{2\alpha}+\lambda^2\omega^2}$
Модель Бёрда — Карро [19]	$\sum_{p=1}^{\infty}\frac{\eta_p}{1+\lambda_{1p}^2\omega^2}$	$\sum_{p=1}^{\infty}\frac{\eta_p\lambda_{2p}}{1+\lambda_{2p}^2\omega^2}$
Модель Бога [21]	$\sum_{p=1}^{\infty}\frac{G_p\lambda_p}{1+\lambda_p^2\omega^2}$	$\sum_{p=1}^{\infty}\frac{G_p\lambda_p^2\omega^2}{1+\lambda_p^2\omega^2}$
Модель Мейстера [23]	$\sum_{p=1}^{\infty}\frac{G_p\lambda_p}{1+\lambda_p^2\omega^2}$	$\sum_{p=1}^{\infty}\frac{G_p\lambda_p^2\omega^2}{1+\lambda_p^2\omega^2}$

Таблица III.2. Молекулярные характеристики исследованных полимеров [52]

Полимер	Фирма-изготовитель полимера и его марка	Показатель текучести расплава, г/10 мин	$\overline{M}_n\cdot10^{-4}$	$\overline{M}_w\cdot10^{-5}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	$\eta_0\cdot10^{-5}$ при 200 °С, Па·с
ПЭВП	«Union Carbide Corp» (DMDJ 4309)	0,2	0,2	1,68	84,00	1,9
ПЭНП	«Union Carbide Corp» (PEP 211)	3,5	2,0	4,00	20,00	1,1
ПС	«Dow. Chemical Co» (STYRON 686)	2,5	10,2	2,89	2,83	3,1
ПП	«Enjay Chemical Co» (E115)	5,0	4,28	4,44	10,38	5,7

полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полистирола (ПС) и полипропилена (ПП). Молекулярные характеристики перечисленных термопластов приведены в табл. III.2.

Измерения в режиме стационарного установившегося сдвигового течения проводили на реогониометре Вайссенберга (модель R 18) в диапазоне скоростей сдвига приблизительно от $0{,}5\cdot10^{-2}$ до 10 $с^{-1}$ и на щелевом капиллярном реометре в диапазоне скоростей сдвига приблизительно от 10 до 10^3 $с^{-1}$ (принципы щелевой капиллярной реометрии описаны в гл. V). Частотный диапазон динамических измерений на реогониометре Вайссенберга составлял приблизительно от $0{,}3\cdot10^{-2}$ до $3\cdot10^2$ $с^{-1}$.

Реологическое поведение, отражаемое кривыми, приведенными на рис. III.5—III.8, типично для полимеров. Можно видеть, что кривые сдвиговой вязкости η и динамической вязкости η' очень сходны по форме. То же самое можно сказать о кривых первой разности нормальных напряжений Ψ_1 и динамического модуля упругости G'. Несмотря на то, что в литературе много говорилось об аналогии между измерениями в динамических и стационарных режимах, следует отметить, что в настоящее время еще отсутствует четкое теоретическое доказательство существования такой аналогии, исключая измерения при очень низких скоростях сдвига (или очень малых частотах) [26]. Для определения материальных констант некоторых реологических моделей практически приходится использовать измерения как в стационарном, так и в динамическом режимах. В этом можно будет убедиться при обсуждении и сопоставлении некоторых моделей.

В качестве примеров рассмотрим три реологические модели: Спригса [17], Мейстера [23] и Бога [21]. Проанализируем возможность определения с их помощью вязкостных и высокоэластических характеристик расплавов полимеров, использовав экспериментальные результаты, приведенные на рис. III.5—III.8.

Хотя три названные реологические модели выбраны до некоторой степени произвольно, модель Спригса представляет РУС диф-

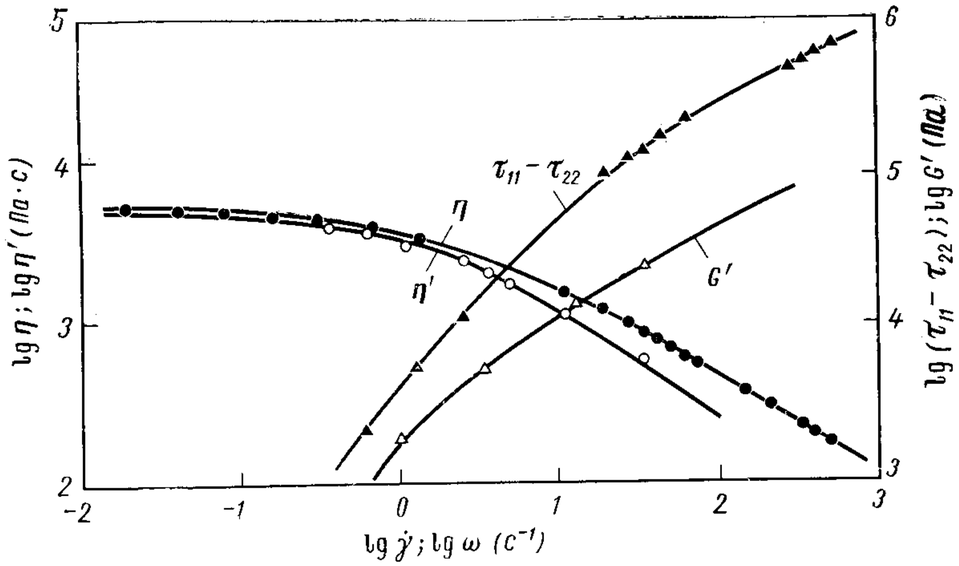


Рис. III.5. Реологические характеристики ПЭВП (η, η', $\tau_{11}-\tau_{22}$, G') при 200 °С [52].

ференциального типа и включает материальные константы, связанные определенным образом с молекулярными характеристиками материала; модели Мейстера и Бога являются РУС интегрального типа, причем при построении каждой из них авторы исходили из различных физических предпосылок. Основная цель анализа указанных моделей — показать их пригодность для описания высокоэластичности расплавов полимеров при установившемся сдвиговом течении.

Для нахождения материальных констант модели Спригса используют метод, предложенный автором [17]. Существо этого ме-

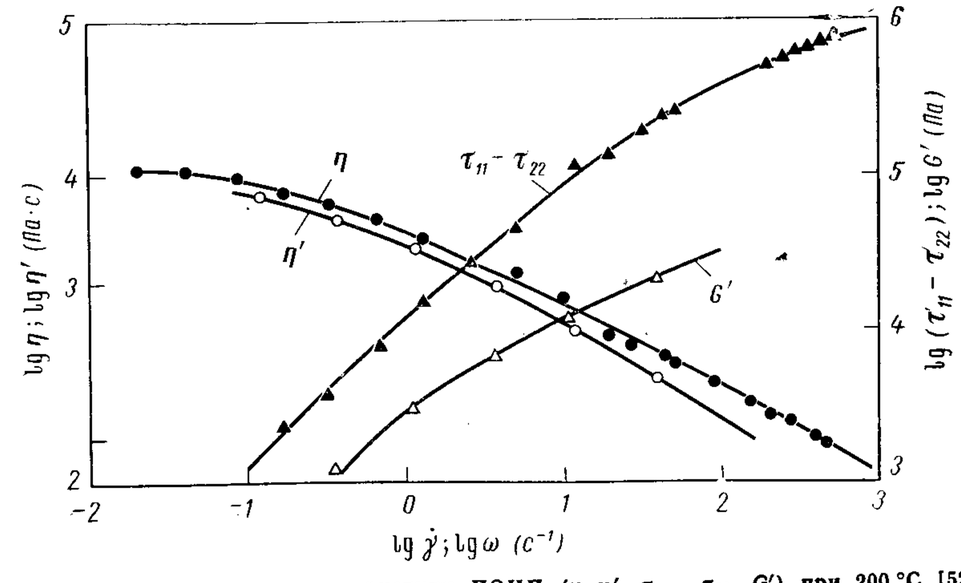


Рис. III.6. Реологические характеристики ПЭНП (η, η', $\tau_{11}-\tau_{22}$, G') при 200 °С [52].

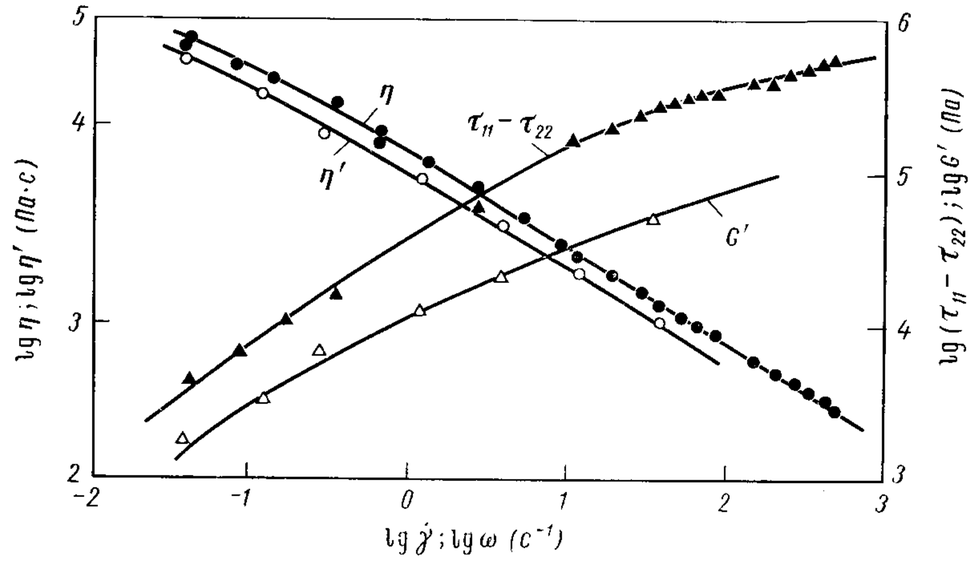


Рис. III.7. Реологические характеристики ПС (η, η', $\tau_{11}-\tau_{22}$, G') при 200 °С [52].

тода кратко сводится к следующему: фактор переноса c определяют путем суперпозиции зависимости $\eta(\dot\gamma)/\eta_0 - c\lambda\dot\gamma$ на график, построенный в координатах $\eta'(\omega)/\eta_0 - \lambda\omega$. Нулевую сдвиговую вязкость оценивают непосредственно из измерений; величина α связана с тангенсом угла наклона зависимости $\lg[\eta(\dot\gamma)/\eta_0] - \lg(c\lambda\dot\gamma)$ в области степенного закона течения следующим выражением:

$$(1/\alpha) - 1 = \text{тангенс угла наклона} \qquad \text{(III.77)}$$

Это основано на том, что при высоких скоростях сдвига (т. е. в асимптотической области степенного закона) функцию вязкости для модели Спригса можно определить как [17]:

$$\eta(\dot\gamma) = \frac{\eta_0}{Z(\alpha)}\left[\frac{\pi\,(c\lambda\dot\gamma)^{(1/\alpha)-1}}{2\alpha\sin(\alpha+1)\,\pi/2\alpha}\right] \qquad \text{(III.78)}$$

После нахождения значений η_0, c и α константа λ может быть определена сопоставлением оптимального теоретического уравнения с экспериментально найденной зависимостью (τ_{11}—τ_{22}) от $c\lambda\dot\gamma$. Наконец, величина ε как мера отклонения поведения материала от гипотезы Вайссенберга ($\tau_{22}=\tau_{33}$) может быть оценена из соотношения, связывающего ее с фактором переноса c [см. уравнение (III.27)]. Для определения констант модели Спригса необходимо провести испытания как в стационарном, так и в динамическом режимах. В табл. III.3 приведены значения материальных констант модели Спригса для некоторых полимеров.

Для определения констант модели Мейстера также нужно проводить измерения в стационарном и динамическом режимах, одна-

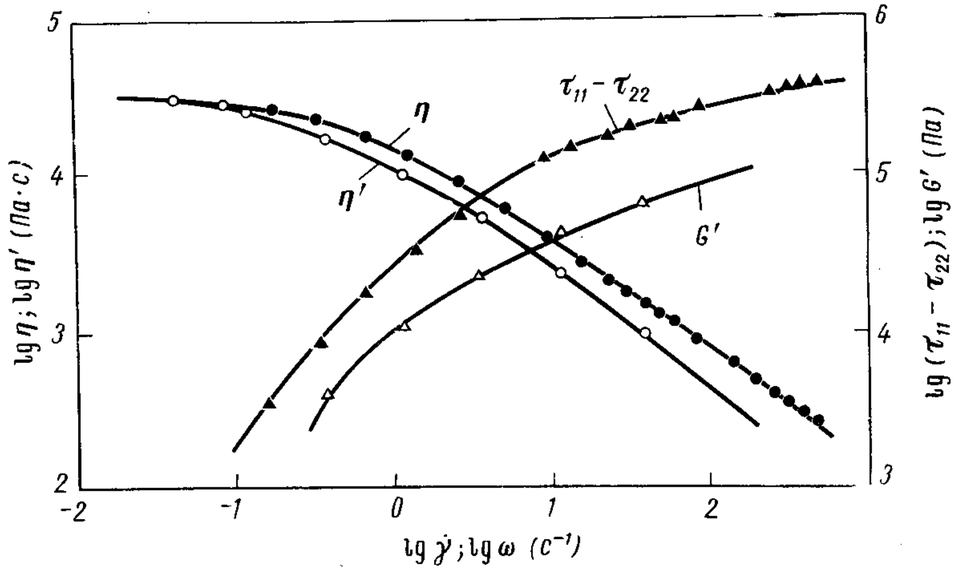


Рис. III.8. Реологические характеристики ПП (η, η', $\tau_{11}-\tau_{22}$, G') **при 200 °С** [52].

ко последних можно избежать, если сделать следующую подстановку [23]:

$$\lambda_r = \lambda\left(\frac{2}{p+1}\right)^{\alpha};\quad G_p = \eta_0 \Big/ \sum_{p=1}^{\infty}\lambda_p \qquad \text{(III.79)}$$

В результате этого модель будет содержать четыре константы, а именно: η_0, c, α и λ. Заметим, что константа c, входящая в данную модель, определяется без привлечения результатов динамических измерений. Поэтому для оценки материальных констант модели Мейстера рекомендуется привлекать надежные кривые течения, снятые в более широком диапазоне скоростей деформирования, чем для модели Спригса. Наконец, модель Мейстера предполагает, что $\tau_{22}=\tau_{33}$. Значения материальных констант модели Мейстера для некоторых полимеров приведены в табл. III.3.

Таблица III.3. Константы нелинейных моделей вязкоупругости для ряда полимеров [52]

Полимер	Модель Спригса					Модель Мейстера			Модель Бога		
	α	c	λ, с	$\varepsilon+$	$\varepsilon-$	α	c	λ, с	α	α_1	λ, с
ПЭВП	2,7	0,57	78,96	0,42	2,42	2,7	0,38	23,27	3,1	0,76	29,70
ПЭНП	2,4	0,50	2,80	0,50	—2,50	2,3	0,27	0,94	2,7	0,35	5,82
ПС	3,1	0,52	1,85	0,48	—2,48	3,0	0,39	1,72	4,0	0,92	1,02
ПП	2,0	0,64	1,03	0,33	—2,33	2,2	0,22	0,72	2,7	0,48	0,94

Количество констант, которые необходимо определять при использовании модели Бога, зависит от выбранного числа суммируемых членов в уравнении (III.73). Например, при $n=1$ появляются три константы α_1, λ_1, G_1; при $n=1,2$ — пять констант α_1, λ_1, λ_2, G_1, G_2 и т. д. Для определения λ_p и G_p при $n=1,2,\ldots$ Бог предложил [21] использовать данные динамических испытаний. Однако, как впоследствии было показано Ченом и Богом [58], такая процедура крайне утомительна. Необходимости использования результатов динамических измерений можно избежать подстановкой в уравнение (III.73) следующих значений λ_p и G_p [52]:

$$\lambda_p = \lambda/p^{\alpha};\quad G_p = \eta_0/Z(\alpha) \qquad \text{(III.80)}$$

где $Z(\alpha)$ определяется уравнением (III.25).

Хотя интерпретация величин λ_p и G_p до некоторой степени произвольна, она представляется удачным по двум причинам. Во-первых, при этом количество материальных констант становится равным четырем (а именно, η_0, λ, α_1, α_2) независимо от выбранного числа суммируемых членов в уравнении (III.73). Во-вторых, отпадает необходимость привлекать данные измерений в динамическом режиме для определения материальных констант. Значения материальных констант модели Бога для ряда полимеров также приведены в табл. III.3.

Из данных табл. III.3 видно, что материальные константы для всех обсуждавшихся моделей имеют сопоставимые значения. Таким образом, можно сделать вывод о том, что все три модели обладают почти одинаковой способностью предсказывать вязкоупругие свойства различных жидкостей для случая установившегося сдвигового течения. Отметим, что материальная константа λ отражает время, необходимое для молекулярной релаксации, и может служить аналогом максимального времени релаксации, отвечающего молекулярным теориям вязкоупругости (см. гл. IV).

Бики [83] предположил, что при установившемся сдвиговом течении растворов и расплавов полимеров макромолекулы вращаются с некоторой угловой скоростью. За полный оборот макромолекула испытывает растяжение и сжатие, т. е. подвергается периодической деформации с частотой ω, равной скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Отсюда следует, что динамическая вязкость $\eta'(\omega)$ должна совпадать с вязкостью $\eta(\dot{\gamma})$, определенной в стационарных условиях (при $\omega=\dot{\gamma}$). Однако, как можно видеть на рис. III.5 — III.8, $\eta'(\omega)$ всегда ниже, чем $\eta(\dot{\gamma})$. Лишь введением фактора переноса (например, c для моделей Спригса и Мейстера или α_1 для модели Бога) достигается приемлемое согласие между этими двумя независимо определенными величинами.

Из феноменологической теории Колемана и Марковитца [26] следует простое соотношение между данными, полученными при

стационарном и динамическом режимах сдвигового деформирования в области низких скоростей или частот:

$$\lim_{\omega\to 0} G'(\omega)/\omega^2 = \lim_{\dot\gamma\to 0} (\tau_{11}-\tau_{22})/2\dot\gamma^2 \qquad \text{(III.81)}$$

$$\lim_{\omega\to 0} \eta'(\omega) = \lim_{\dot\gamma\to 0} \eta(\dot\gamma) \qquad \text{(III.82)}$$

Это можно легко понять, поскольку деформирование при очень низких частотах может рассматриваться как состояние, близкое к стационарному течению. Отсюда, однако, нельзя сделать априорного вывода о том, что при более высоких скоростях сдвига $\dot\gamma$ или частотах ω величина $\eta(\dot\gamma)$ будет эквивалентна $\eta'(\omega)$, а $G'(\omega)$ — эквивалентна $(\tau_{11}-\tau_{22})/2\dot\gamma^2$. При высоких скоростях сдвига $\dot\gamma$ или частотах ω, как можно видеть на рис. III.5—III.8, темп роста значения $(\tau_{11}-\tau_{22})$ с увеличением $\dot\gamma$ больше, чем $G'(\omega)$ с повышением ω.

Величина и знак второй разности нормальных напряжений в прошедшее десятилетие являлись предметом оживленных дискуссий. В ряде исследований [36—39, 50, 51] было показано, что вторая разность нормальных напряжений отрицательна по знаку, а ее величина много меньше, чем величина первой разности. Однако приблизительно до 1965 г. считали, что вторая разность нормальных напряжений — функция положительная. Рис. III.3 позволяет установить, что отношение первой разности нормальных напряжений ко второй Ψ_2/Ψ_1 изменяется приблизительно от 0,1 до 0,7 и имеет явно выраженную тенденцию к «насыщению» при высоких скоростях (или напряжениях) сдвига.

При напряжениях сдвига, которые примерно на порядок ниже напряжений, использованных для получения результатов, приведенных на рис. III.3, Ли и Уайт [51] дали значение отношения (Ψ_2/Ψ_1) в диапазоне от 0,1 до 0,3. С другой стороны, теоретическое предсказание значений разности нормальных напряжений уже включает определенный эмпирический подход, так как в ряд РУС (например, в модели Спригса, Бёрда — Карро, Бога — Уайта) вводится так называемый установочный параметр ε. По данным табл. III.3 можно заключить, что для ПЭВП, например, имеются два положительных значения ε, тогда как для трех других полимеров характерны одно положительное и одно отрицательное значение ε. Заметим, что знак второй разности нормальных напряжений определяется знаком параметра ε. Конечно, существуют некоторые реологические модели, такие как модель Де Витта [уравнение (III.10)] или обобщенная модель Джефри [уравнение (III.18)], при использовании которых отрицательное значение второй разности нормальных напряжений предсказывается без привлечения каких-либо эмпирических данных. Указанные модели дают значение отношения Ψ_2/Ψ_1, равное 0,5, независимо от скорости (или напряжения) сдвига. Эти расчетные величины соответствуют экспериментальным результатам, приведенным на рис. III.3. Однако для того, чтобы окончательно разобраться в истинном поведении функции второй разности нормальных напряжений Ψ_2, необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования.

Ранее предпринимались попытки провести тщательный анализ пригодности той или иной реологической модели для описания поведения вязкоупругих жидкостей [53—56, 58]. К настоящему времени установлено, что расчет реологических параметров установившегося сдвигового течения расплавов и растворов полимеров с использованием большинства предложенных РУС дает результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Однако модели сильно различаются по возможностям описания течения в неустановившихся режимах и невискозиметрических течений (например, течения при растяжении). В экспериментах, проводимых в условиях неустановившегося течения (в так называемых переходных режимах), могут оцениваться: а) развитие напряжений после начала стационарного сдвигового течения; б) релаксация напряжений после внезапного превращения стационарного сдвигового течения; в) конечная релаксация деформации («отскок»), развившейся при установившемся сдвиговом течении. Точное описание всех имеющихся экспериментальных результатов с помощью одной из реологических моделей, обсуждавшихся в данной главе, может стать задачей крайне трудной, если вообще разрешимой. Поэтому при анализе той или иной технологической проблемы необходимо выбирать ту модель (или несколько моделей), которая пригодна для решения частной задачи (или ряда задач), представляющей практический интерес, хотя такая модель может и не давать полного ответа на все вопросы.

III.4. ПРИМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

К наиболее важным процессам переработки пластмасс следует отнести прядение волокон, получение пленок методом экструзии с раздувом, литье под давлением, термоформование и выдувное формование. Нельзя забывать о том, что растворы и расплавы полимеров обладают памятью к предшествовавшему деформированию и что их течение сопровождается рядом специфических эффектов. К последним можно отнести такие явления, как подъем жидкости по вращающемуся в ней стержню, разбухание струи, релаксация напряжений, упругий отскок и т. д. (см. гл. I). На различные проявления нелинейной вязкоупругости при переработке полимеров обращали внимание многие исследователи [79, 84—86].

Реологические теории вязкоупругости являются основой для решения ряда гидродинамических задач, возникающих при фор-

мовании изделий из полимеров. Рассмотрим вкратце методы аппроксимации и приложения ряда РУС к проблемам переработки полимеров, а также некоторые практические ограничения в применении реологических моделей к инженерному анализу сложных течений.

Уравнение (III.37) может быть использовано для случая малых деформаций и непригодно для больших деформаций, представляющих наибольший интерес при исследовании течения полимерных материалов. Модели Уайта — Метцнера [уравнение (III.7)] и Лоджа [уравнение (III.48)] полезны лишь для качественного описания деформирования, так как они правильно описывают поведение полимеров только при течении с низкой скоростью.

Для «длинновременных» медленных течений, таких как пуазейлево течение в канале с плоскопараллельными стенками или в трубе, может быть использовано уравнение жидкости второго порядка [уравнение (III.64)]. Хотя аппроксимация второго порядка и не предсказывает аномалии вязкости, она удовлетворительно описывает проявление высокоэластичности в области скоростей, следующих непосредственно за ньютоновским течением (т. е. предсказывает возникновение нормальных напряжений для ламинарного сдвигового течения). Ламинарное сдвиговое течение может быть описано также с помощью модели Ривлина — Эриксена [уравнение (III.33)].

При переработке полимерных материалов часто приходится сталкиваться с тем, что установившееся сдвиговое течение не является превалирующим. Это требует анализа более сложных видов течения. При течении, например, во входовой области трубы или в самом канале при резком изменении площади его поперечного сечения элемент жидкости подвергается быстро изменяющимся деформациям за время t (эффективное время процесса течения), которое может быть мало по сравнению с характерным временем релаксации жидкости θ. В таких случаях нет необходимости применять реологические модели, корректно описывающие релаксацию напряжений и запаздывание. При переходе расплава полимера из вискозиметрического резервуара в капилляр отношение характерного времени θ к характерному времени t процесса течения (θ/t), часто называемое числом Деборы [87, 88], велико. Метцнер с соавторами [88] показал, что при больших числах Деборы вязкоупругая жидкость ведет себя подобно упругому твердому телу.

Таким образом, для описания поведения вязкоупругих жидкостей при анализе проблем, подобных задаче о течении полимера во входовой зоне формующего канала, представляется наиболее целесообразным использовать реологические модели интегрального типа (например, модели Бога, Мейстера, Бёрда — Карро). Решение задач с граничными условиями относительно движения или напряжений с помощью РУС интегрального типа приводит зачастую к уравнениям, которые трудно использовать на практике.

В принципе для совместного решения уравнения неразрывности и уравнения движения, полученных на основе выбранной реологической модели, можно привлечь численные методы. На практике, однако, полный численный анализ с использованием какой-либо нелинейной реологической модели — задача чрезвычайно сложная. Таким образом, нелинейные реологические модели интегрального типа ввиду их математической сложности не могут служить готовым инструментом для решения задач, возникающих при изучении той или иной технологической стадии процесса переработки полимеров. В связи с этим приходится вводить упрощения.

Для расплавов и растворов многих полимеров (как это можно видеть на рис. III.5 — III.8) вязкостные и высокоэластические свойства (проявление нормальных напряжений) в диапазоне скоростей и напряжений сдвига, хотя и ограниченном сверху, но все же достаточно широком, могут быть аппроксимированы степенным законом. В связи с тем, что «область действия» степенного закона является наиболее важной для большинства реальных процессов переработки полимеров, использование степенных соотношений (даже эмпирических) для представления материальных констант модифицированной модели жидкости второго порядка [уравнение (III.71)] оказывается очень полезным для теоретического анализа проблем, связанных с течением полимеров в сложно-напряженном состоянии. Действительно, Хан и Дрекслер [78], использовав указанный подход для описания так называемого сходящегося течения расплавов полимеров и численно решив уравнения движения при двухмерном течении, показали, что поля скоростей и напряжений, определенные экспериментально, удовлетворительно согласуются с расчетными (см. гл. VI).

В настоящее время для практических целей наиболее важно модифицировать известные или создавать новые РУС, которые, оставаясь достаточно простыми, позволяли бы описывать поведение полимерных систем, наблюдаемое при их переработке, с достаточной для инженерной практики точностью. Хотя в последнее время в этом направлении были достигнуты определенные успехи, все же для оптимизации процессов переработки полимеров необходимы дальнейшие исследования нелинейного поведения высокоэластичных жидкостей.

ЗАДАЧИ

III.1. Используя как ковариантные, так и контравариантные индексы тензоров напряжений и скоростей деформации, вывести выражения для расчета материальных функций для следующих РУС: (III.7); (III.10); (III.14) и (III.18). Обсудить различия (если они обнаружатся) материальных функций, полученных из перечисленных уравнений состояния.

III.2. Построить зависимости вязкости и нормальных напряжений от скорости сдвига для трехконстантной модели Олдройда [уравнение (III.16)] при установившемся режиме течения и следующих численных значениях реологических параметров: $\eta_0 = 5{,}7 \cdot 10^3$ Па·с; $\lambda_1 = 1{,}03$ с; $\lambda_2 = 0{,}10$ с.

III.3. В данной главе было показано, что при использовании РУС интегрального типа выбор функций памяти различного вида приводит к получению

разных выражений для материальных функций. Вывести выражения для $\eta(\dot{\gamma})$, $\Psi_1(\dot{\gamma})$ и $\Psi_2(\dot{\gamma})$ при установившемся сдвиговом течении и задании функции памяти в форме:

$$m[(t-t'),\ \mathbf{I}_2(t')] = \sum_{p=1}^{N} (G_p/\lambda_p) e^{-(t-t')/\lambda_p} \qquad \text{(III.83)}$$

где

$$\lambda_p = \{1 + c[\mathbf{I}_2(t')]^{1/2}\alpha_p\}/\alpha_p \qquad \text{(III.84)}$$

Принять, что «c» в уравнении (III.84) — константа.

III.4. Полагают, что для определения материальных констант модифицированной модели жидкости второго порядка [уравнение (III.71)] пригодны следующие степенные соотношения:

$$\eta(\mathbf{I}_2) = K_1(\mathbf{I}_2)^{n-1};\quad \beta(\mathbf{I}_2) = K_2(\mathbf{I}_2)^{p-1};\quad -\nu(\mathbf{I}_2) = K_3(\mathbf{I}_2)^{p-1} \qquad \text{(III.85)}$$

Здесь $\mathbf{I}_2$ — второй инвариант тензора. Ниже приведены данные, полученные для установившегося сдвигового течения ПЭНП при 200 °С:

$\dot{\gamma}$, с$^{-1}$	$\tau \cdot 10^2$, МПа	$\tau_{11} - \tau_{22}$, МПа	$\tau_{22} - \tau_{33}$, МПа
207,78	5,54	0,507	—0,249
266,84	6,35	0,539	—0,266
328,94	7,15	0,566	—0,279
407,22	7,84	0,619	—0,306
485,69	8,29	0,705	—0,349
524,64	8,52	0,726	—0,360

Определить величины констант K_1, K_2, K_3, n и p так, чтобы они наилучшим образом связывали между собой экспериментальные данные.

III.5. Вывести уравнение (III.55).

III.6. Вывести уравнение (III.59).

III.7. Вывести уравнение (III.66).

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. G. Oldroyd,* Proc. Roy. Soc. **A200**, 523 (1950).
2. *J. G. Oldroyd,* Quart. J. Mech. Appl. Math. **4**, 271 (1951).
3. *J. G. Oldroyd,* Proc. Roy Soc. **A245**, 278 (1958).
4. *R. S. Rivlin and J. L. Ericksen,* J. Rat. Mech. Anal. **4**, 323 (1955).
5. *A. E. Green and R. S. Rivlin,* Arch. Rat. Mech. Anal. **1**, 1 (1957).
6. *W. Noll,* Arch. Rat. Mech. Anal. **2**, 197 (1958).
7. *B. D. Coleman and W. Noll,* Arch. Rat. Mech. Anal. **3**, 289 (1959).
8. *B. D. Coleman and W. Noll,* Arch. Rat. Mech. Anal. **6**, 355 (1960).
9. *B. D. Coleman and W. Noll,* Ann. N. Y. Acad. Sci. **89**, 672 (1961).
10. *B. D. Coleman,* Arch. Rat. Mech. Anal. **9**, 273 (1962).
11. *W. Noll,* Arch. Rat. Mech. Anal. **11**, 97 (1963).
12. *A. S. Lodge,* Trans. Faraday Soc. **52**, 120 (1956).
13. *A. S. Lodge,* «Elastic Liquids». Academic Press, New York, 1964.
14. *B. Bernstein, E. Kearsley, and L. Zapas,* Trans. Soc. Rheol. **7**, 391 (1963); **9**, 27 (1965).
15. *L. J. Zapas and T. Craft,* J. Res. Nat. Bur. St. **69B**, 451 (1965).
16. *M. C. Williams and R. B. Bird,* Phys. Fluids **5**, 1126 (1962).
17. *T. W. Spriggs,* Chem. Eng. Sci. **20**, 931 (1965).

18. *I. F. Macdonald and R. B. Bird,* J. Phys. Chem. **70**, 2068 (1966).
19. *R. B. Bird and P. Carreau,* Chem. Eng. Sci. **23**, 427 (1968).
20. *J. L. White and A. B. Metzner,* J. Appl. Polym. Sci. **7**, 1867 (1963).
21. *D. C. Bogue,* Ind. Eng. Chem. Fundam. **5**, 253 (1966).
22. *D. C. Bogue and J. O. Doughty,* Ind. Eng. Chem. Fundam. **6**, 388 (1967).
23. *B. J. Meister,* Trans. Soc. Rheol. **15**, 63 (1971).
24. *T. W. Spriggs and R. B. Bird,* Ind. Eng. Chem. Fundam. **4**, 182 (1964).
25. *M. Yamamoto,* J. Phys. Soc. Japan **25**, 239 (1968).
26. *B. D. Coleman and H. Markovitz,* J. Appl. Phys. **35**, 1 (1964).
27. *J. L. White and A. B. Metzner,* AIChE J. **11**, 324 (1965).
28. *J. L. White,* J. Appl. Polym. Sci. **8**, 1129, 2339 (1964).
29. *R. I. Tanner and J. M. Simmons,* Chem. Eng. Sci. **22**, 1803 (1967).
30. *F. H. Garner, A. H. Nissan, and G. F. Wood,* Phil. Trans. Roy. Soc. **A243**, 37 (1950).
31. *F. J. Padden and T. W. DeWitt,* J. Appl. Phys. **25**, 1086 (1954).
32. *T. Kotaka, M. Kurata, and M. Tamura,* J. Appl. Phys. **30**, 1705 (1959).
33. *W. W. Graessley and L. Segal,* AIChE J. **16**, 261 (1970).
34. *H. Endo, T. Fujimoto, and M. Nagasawa,* J. Polym. Sci. Part A-2 **9**, 345 (1971).
35. *N. Nishida, D. G. Salladay, and J. L. White,* J. Appl. Polym. Sci. **15**, 1181 (1971).
36. *R. F. Ginn and A. B. Metzner,* Trans. Soc. Rheol. **13**, 429 (1969).
37. *R. I. Tanner,* Trans. Soc. Rheol. **14**, 483 (1970).
38. *M. J. Miller and E. B. Christiansen,* AIChE J. **18**, 600 (1972).
39. *O. Olabisi and M. C. Williams,* Trans. Soc. Rheol. **16**, 727 (1972).
40. *J. L. S. Wales,* J. Polym. Sci. Part A-2 **5**, 781 (1967).
41. *J. W. C. Adamse, H. Janeschitz-Kriegl, J. L. den Otter, and J. L. S. Wales,* J. Polym. Sci. Part A-2 **6**, 871 (1968).
42. *J. L. S. Wales,* Rheol. Acta **8**, 38 (1969).
43. *T. Kataoka and S. Ueda,* J. Polym. Sci. Part A-2 **7**, 475 (1969).
44. *D. P. Thomas,* Polym. Eng. Sci. **11**, 305 (1971).
45. *J. F. Rudd,* J. Polym. Sci. **44**, 459 (1960).
46. *R. L. Ballman and R. H. M. Simon,* J. Polym. Sci. **A2**, 3560 (1964).
47. *D. P. Wyman, L. J. Elyash, and W. J. Frazer,* J. Polym. Sci. **A3**, 681 (1965).
48. *A. K. van der Vegt,* Plastics Inst. Trans. Proc. **32**, 165 (1964).
49. *T. F. Ballenger, I. J. Chen, G. E. Hagler, D. C. Bogue, and J. L. White,* Trans. Soc. Rheol. **15**, 195 (1971).
50. *C. D. Han,* Trans. Soc. Rheol. **18**, 163 (1974).
51. *B. L. Lee and J. L. White,* Trans. Soc. Rheol. **18**, 467 (1974).
52. *C. D. Han, K. U. Kim, N. Siskovic, and C. R. Huang,* Rheol. Acta **14**, 533 (1975).
53. *H. Markovitz,* Trans. Soc. Rheol. **1**, 37 (1957).
54. *T. W. Spriggs, J. D. Huppler, and R. B. Bird,* Trans. Soc. Rheol. **10**, 191 (1966).
55. *D. C. Bogue and J. O. Doughty,* Ind. Eng. Chem. Fundam. **5**, 243 (1966).
56. *R. I. Tanner,* Trans. Soc. Rheol. **12**, 155 (1968).
57. *C. D. Denson, W. M. Prest, and J. M. O'Reilly,* AIChE J. **15**, 809 (1969).
58. *I. J. Chen and D. C. Bogue,* Trans. Soc. Rheol. **16**, 59 (1972).
59. *S. Zaremba,* Bull. Int. Acad. Sci. Cracovie p. 594 (1903).
60. *T. W. DeWitt,* J. Appl. Phys. **26**, 889 (1955).
61. *H. Fromm,* Z. Angew. Math. Mech. **25**, 146 (1947).
62. *H. Jeffreys,* «The Earth» 2nd ed. Cambridge Univ. Press, London and New York, 1929.
63. *F. B. Hildebrand,* «Methods of Applied Mathematics». Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1952.
64. *R. S. Rivlin,* J. Rat. Mech. Anal. **5**, 179 (1956).
65. *A. G. Fredrickson* «Principles and Applications of Rheology». Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1964.
66. *M. Reiner,* Amer. J. Math. **67**, 350 (1945).

67. *R. S. Rivlin,* Proc. Roy. Soc. **A193**, 260 (1948).
68. *Y. H. Pao,* J. Appl. Phys. **28**, 591 (1957).
69. *Y. H. Pao,* J. Polym. Sci. **61**, 413 (1962); J. Polym. Sci. Polymer Lett. **2**, 437 (1964).
70. *A. S. Lodge,* in «Proc. 2nd Int. Cong. Rheol.» (V. G. W. Harrison, ed.) p. 229. Academic Press, New York, 1954.
71. *R. B. Bird, O. Hassager, and S. I. Abdel-Khalik,* AIChE J. **20**, 1041 (1974).
72. *M. Yamamoto,* Trans. Soc. Rheol. **15, 331 (1971).**
73. *P. J. Carreau,* Trans. Soc. Rheol. **16**, 99 (1972).
74. *B. D. Coleman and W. Noll,* Rev. Mod. Phys. **33**, 239 (1961).
75. *B. D. Coleman and W. Noll,* Trans. Soc. Rheol. **5**, 41 (1961).
76. *C. Truesdell and W. Noll,* The nonlinear field theories of mechanics, in «Handbuch der Physik» (S. Flugge, ed.). Springer-Verlag, Berlin, 1965.
77. *B. D. Coleman, H. Markovitz, and W. Noll,* «Viscometric Flows of Non-Newtonian Fluids». Springer-Verlag, Berlin, 1966.
78. *C. D. Han and L. H. Drexler,* J. Appl. Polym. Sci. **17**, 2367 (1973).
79. *D. C. Bogue and J. L. White,* Engineering Analysis of Non-Newtonian Fluids. NATO Agardograph No. 144 (1970).
80. *S. Middleman,* «The Flow of High Polymers». Wiley (Interscience), New York, 1967*.
81. *J. D. Ferry,* «Viscoelastic Properties of Polymers», 2nd ed. Wiley, New York, 1970**.
82. *S. Oka,* The principles of rheometry, in «Rheology» (F. R. Eirich ed.), Vol. 3, p. 17. Academic Press, New York, 1960.
83. *F. Bueche,* «Physical Properties of Polymers», Wiley (Interscience), New York, 1962.
84. *E. C. Bernhardt* (ed.), «Processing of Thermoplastic Materials». Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1959***.
85. *J. M. Mckelvey,* «Polymer Processing». Wiley, New York, 1962[4]*.
86. *J. R. A. Pearson,* «Mechanical Principles of Polymer Melt Processing». Pergamon Press, London, 1966.
87. *M. Reiner,* Phys. Today, p. 62 (Jan. 1964).
88. *A. B. Metzner, J. L. White, and M. M. Denn,* AIChE J. **12**, 863 (1966).

ГЛАВА IV

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ РЕОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ[5]*

IV.1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что молекулы полимеров представляют собой цепочки различной длины, каждая из которых содержит ряд мономерных звеньев. При этом движение одной части полимерной цепи влияет на перемещение других ее частей. Этим объясняется невозможность описания процессов, происходящих в полимерах при течении, без знания их молекулярного строения и структуры и механизма течения.

В настоящее время хорошо известно, что реологические свойства полимеров зависят от их молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и степени разветвленности молекул. Поэтому установление взаимосвязей между молекулярными характеристиками и реологическими свойствами важно не только для синтеза, но и для переработки полимеров. Однако теоретические изыскания по указанной проблеме еще далеко не завершены, хотя в 50—60-е годы рядом исследователей [1—16] в этой области были достигнуты некоторые успехи.

В принципе любая молекулярная теория может служить основой для установления взаимосвязи между реологическими свойствами и молекулярной структурой. Бики и Хардинг [17] предложили метод, позволяющий оценивать абсолютное значение молекулярной массы из прямых измерений вязкости высококонцентрированных растворов полимеров при различных скоростях сдвига. Мэнефи и Петикол [11] показали, что на основе теории течения Рауза можно оценивать молекулярно-массовое распределение образцов. Рядом исследователей [7, 9, 15, 16, 18] было установлено влияние длинноцепных разветвлений на реологические свойства полимеров. Известны также экспериментальные работы по исследованию реологических свойств полимеров в зависимости от их молекулярных характеристик. Так, в ряде работ [19—30] было изучено влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения, а в работах [9, 12, 31—36] — влияние числа длинноцепных ответвлений на реологические свойства.

В этой главе мы рассмотрим молекулярную теорию вязкоупругости полимеров и возможность ее использования для установления корреляции между реологическими свойствами, молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением и степенью разветвленности полимеров.

IV.2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ ВЯЗКОУПРУГОСТИ ПОЛИМЕРОВ

IV.2.1. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КЛУБКА (ТЕОРИЯ СВОБОДНО ИЛИ СТАТИСТИЧЕСКИ ВРАЩАЮЩИХСЯ КЛУБКОВ)

Рауз [1] разработал молекулярную теорию течения разбавленных растворов линейных полимеров. Согласно его теории молекула полимера разделена на N равных звеньев. Каждое звено — это часть молекулярной цепи такой длины, что при равновесии распределение расстояний между их концами в первом приближении подчиняется гауссовой функции вероятности. Далее макромолекулу моделируют цепочкой, состоящей из $(N+1)$ идентичных шариков, соединенных между собой N полностью гибкими элементами

---

* Имеется русский перевод: *Мидлман С.* Течение полимеров. Пер. с англ. М., Химия, 1971. — *Прим. ред.*

** Имеется русский перевод: *Ферри Д.* Вязкоупругие свойства полимеров. Пер. с англ. М., Химия, 1963. — *Прим. ред.*

*** Имеется русский перевод: *Бернхардт Э.* Переработка термопластичных материалов. Пер. с англ. М., Химия, 1965. — *Прим. ред.*

[4]* Имеется русский перевод: *Мак-Келви Д. М.* Переработка полимеров. Пер. с англ. М., Химия, 1965. — *Прим. ред.*

[5]* Переведена Н. Е. Николаевой.

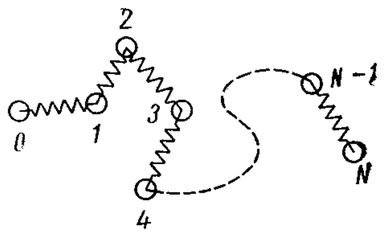


Рис. IV.1. Модель линейной макромолекулы, составленная из пружин и шариков.

пружин (сегментами). Такая модель, составленная из пружин и шариков, схематически показана на рис. IV.1. Основная концепция этой теории была высказана ранее [37, 38]. Новое в теории Рауза [1] состоит в том, что он ввел подход, при котором координатная система трансформируется из прямоугольной в так называемую диагональную путем ортогонального преобразования (поворота). В результате такого преобразования совокупность всех движений частей макромолекулы разбивается на серии составляющих, и каждая составляющая характеризуется своим временем релаксации.

С учетом величин химических потенциалов, используя ортогональное преобразование координат, Рауз [1] получил следующее уравнение для определения времени релаксации (λ_p) p-того сегмента:

$$\lambda_p = \frac{6(\eta_0 - \eta_s)}{\pi^2 p^2 cRT} M \qquad (p = 1, 2, 3, \ldots, N) \qquad \text{(IV.1)}$$

где η_0 — наибольшая ньютоновская вязкость; η_s — вязкость растворителя; c — концентрация раствора; M — молекулярная масса полимера; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Компоненты комплексной вязкости $\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega)$ при периодическом сдвиговом деформировании описываются уравнениями, приведенными в работе [1]:

$$\eta'(\omega) = \eta_s + ckT \sum_{p=1}^{N} \frac{\lambda_p^2}{1 + \omega^2 \lambda_p^2} \qquad \text{(IV.2)}$$

$$\eta''(\omega) = ckT \sum_{p=1}^{N} \frac{\omega \lambda_p^2}{1 + \omega^2 \lambda_p^2} \qquad \text{(IV.3)}$$

где ω — частота колебаний; R — константа Больцмана; $\eta'(\omega)$ — динамическая вязкость системы.

Компоненты комплексного модуля сдвига $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ задаются следующими уравнениями:

$$G'(\omega) = ckT \sum_{p=1}^{N} \frac{\omega^2 \lambda_p^2}{1 + \omega^2 \lambda_p^2} \qquad \text{(IV.4)}$$

$$G''(\omega) = \omega \eta_s + ckT \sum_{p=1}^{N} \frac{\omega \lambda_p^2}{1 + \omega^2 \lambda_p^2} \qquad \text{(IV.5)}$$

где $G'(\omega)$ — так называемый модуль накопления; $G''(\omega)$ — модуль потерь (см. Приложение Б).

Зимм [5] также использовал сегментную модель полимера, при которой $N+1$ шариков связаны N-ным количеством сегментов, и принимал, что распределение сегментов подчиняется гауссовой функции вероятности. Кроме того, автор полагал, что сила, с которой шарик действует на жидкость, пропорциональна скорости его движения в жидкости. Видоизменив метод Кирквуда и Райзмана [39], которые учитывали гидродинамическое взаимодействие элементов и использовали нормальные координаты Рауза, Зимм [5] вывел уравнение непрерывности для функции распределения и уравнения для скорости шариков и для тензора напряжения.

Зимм [5] проверил два предельных случая: 1) отсутствие гидродинамического взаимодействия (свободноплавающие цепи) и 2) максимальное гидродинамическое взаимодействие. Отметим, что первый случай соответствует условиям, рассмотренным Раузом [1]. Для периодического сдвигового деформирования Зимм получил выражения для η^* и G^* (следовательно, и для величин η', η'', G', G''), аналогичные соотношениям, вытекающим из теории Рауза. Однако время релаксации λ_p по теории Зимма несколько отличается от полученного Раузом. Для случая установившегося сдвигового течения обе теории описывают вязкость жидкости следующим образом:

$$\eta - \eta_s = ckT \sum_{p=1}^{N} \lambda_p \qquad \text{(IV.6)}$$

Отсюда видно, что как Рауз, так и Зимм не описывают зависимости вязкости полимерного материала от условий сдвигового деформирования. Вильямс [14] расширил теорию Зимма и вывел следующее уравнение для первой разности нормальных напряжений при установившемся сдвиговом течении:

$$(\tau_{11} - \tau_{22}) = \frac{2cRT}{M} \dot{\gamma}^2 \sum_{p=1}^{N} \lambda_p^2 \qquad \text{(IV.7)}$$

где $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига; M — молекулярная масса полимера.

Интересно отметить, что уравнение (IV.7) предсказывает упругое поведение среды, характерное для жидкости второго порядка Колемана — Нолла (см. гл. III), для которой разность нормальных напряжений ($\tau_{11} - \tau_{22}$) пропорциональна величине $\dot{\gamma}^2$. Кроме того, уравнение (IV.7), основанное на молекулярных представлениях, дает также информацию о зависимости величины ($\tau_{11} - \tau_{22}$) от молекулярной массы M, концентрации c и температуры T жидкости, чего нет в уравнениях состояния феноменологической реологии. Обычно считают, что теории Рауза и Зимма приложимы лишь к бесконечно разбавленным растворам, однако в работах [2, 19, 20]

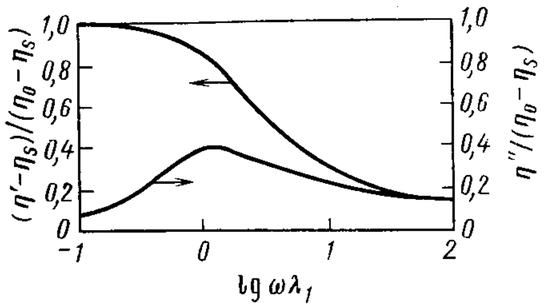


Рис. IV.2. Типичная форма кривых изменения компонентов комплексной вязкости.

показана их применимость также для растворов средних концентраций в зависимости от типа растворителя.

На рис. IV.2 показаны типичные частотные зависимости комплексной вязкости (η', η''), а на рис. IV.3 — комплексного модуля от времени релаксации. Оба показателя нормированы по частоте (безразмерны), зависимости предсказаны двумя обсуждавшимися выше теориями. Как видно из рис. IV.3, наибольшее различие между результатами вычислений по двум теориям наблюдается в области высоких частот, где теория Зимма предсказывает наклон кривых $^2/_3$, а теория Рауза — $^1/_2$. С дальнейшим развитием теорий Рауза и Зимма на основе результатов динамических экспериментов можно ознакомиться в монографии Ферри [40].

Обе теории применимы только для описания поведения монодисперсных материалов, однако были сделаны некоторые попытки распространить их на полидисперсные полимеры.

Петикол [10, 11] попытался развить теорию Рауза для использования ее в расчетах молекулярно-массового распределения полимеров, исходя из измерений остаточного напряжения в материале по истечении времени t после прекращения его установившегося течения. Он оценивал молекулярно-массовое распределение линейных полимеров по результатам реологических экспериментов с разбавленными растворами.

Бики [3, 4] также разработал теорию, основанную на тех же допущениях, а именно: молекула полимера разделена на ряд «субцепей», каждая из которых ведет себя подобно «малой массе», прикрепленной к линейной пружине (упругому элементу). Затем Бики [4] нашел формальное решение задачи для случая смещения каждой «субцепи» относительно своего равновесного положения. Для сдвига он рассчитал диссипацию энергии при перемещении каждого элемента, умножая силу на скорость движения сегментов относительно растворителя. Далее, суммируя диссипацию энергии для всей молекулы, Бики получил следующее выражение для вязкости:

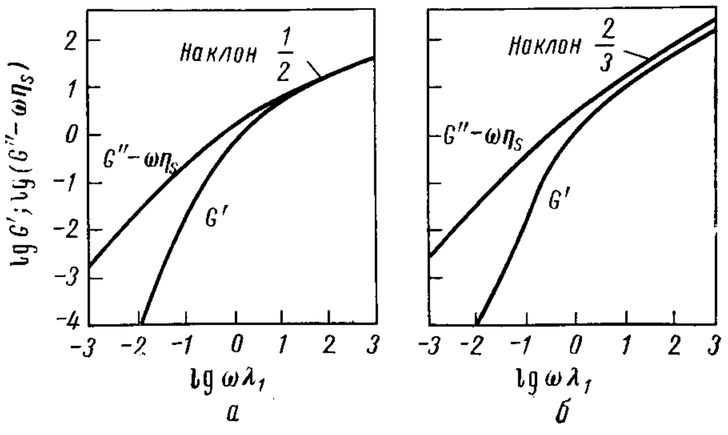


Рис. IV.3. Типичная форма кривых изменения компонентов комплексного модуля, предсказанная в работе [20], исходя из теорий Рауза (а) и Зимма (б).

$$\frac{\eta-\eta_S}{\eta_0-\eta_S}=1-\frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{N}\frac{\dot\gamma^2\lambda_1^2}{n^2(n^4+\dot\gamma^2\lambda_1^2)}\left(2-\frac{\dot\gamma^2\lambda_1^2}{n^4-\dot\gamma^2\lambda_1^2}\right) \qquad \text{(IV.8)}$$

где η_0 — вязкость полимера при скорости сдвига, стремящейся к 0; η_s — вязкость растворителя; $\dot\gamma$ — скорость сдвига; λ_1 — так называемая временная константа Бики, которая задается формулой:

$$\lambda_1=\frac{12(\eta_0-\eta_S)M}{\pi^2cRT} \qquad \text{(IV.9)}$$

Заметим, что λ_1 можно рассматривать как характерное время релаксации молекулы. Сравнение формул (IV.9) и (IV.1) показывает, что константа Бики в два раза больше константы Рауза.

Как видно из уравнения (IV.8), теория Бики дает зависимость вязкости от условий сдвигового деформирования, чего не дают теории Рауза и Зимма [см. уравнение (IV.6)]. Для полимеров в «блоке» (т. е. в данном случае для расплавов полимеров) можно применять выражения (IV.8) и (IV.9), приняв, что $\eta_s=0$, и заменив концентрацию c на плотность ρ. Таким образом, для расплавов полимеров получаем:

$$\frac{\eta}{\eta_0}=1-\frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{N}\frac{\dot\gamma^2\lambda_1^2}{n^2(n^4+\dot\gamma^2\lambda_1^2)}\left(2-\frac{\dot\gamma^2\lambda_1^2}{n^4+\dot\gamma^2\lambda_1^2}\right) \qquad \text{(IV.10)}$$

где

$$\lambda_1=\frac{12\eta_0M}{\pi^2\rho RT} \qquad \text{(IV.11)}$$

Вывод Бики о зависимости вязкости от условий сдвига можно получить в предположении, что сдвиговое воздействие вызывает вращение молекул. Эта гипотеза основана на физической модели, согласно которой при приложении усилий сдвига к среде, где находятся молекулы полимера, растворитель, обтекая и скручивая молекулу, вызывает ее вращение. Следовательно, потери на внутреннее трение в среде являются результатом сочетания движения растворителя и вращения молекул полимера.

Теория сеток была разработана Лоджем [8] для концентрированных растворов полимеров*. Для построения теории были приняты следующие допущения: а) в спокойном состоянии в полимерном растворе преобладает равномерная («гомогенная») «сетка»; б) свободная энергия Гельмгольца складывается из изменений энтропии; в) среда термодинамически равновесна относительно конфигурации сетки; г) течение раствора не влияет на концентрацию узлов зацеплений. Для установившегося сдвигового течения Лодж [8] составил следующие уравнения, описывающие вязкость и первую разность нормальных напряжений:

$$\eta = 2kTN_1(T, c) \tag{IV.12}$$

$$\tau_{11} - \tau_{22} = 2kTN_2(T, c)\,\dot{\gamma}^2 \tag{IV.13}$$

где

$$N_r(T, c) = \int_{t'=-\infty}^{t'=t} N(t - t'\,T, c)\,(t - t')^r\,dt'; \qquad (r = 1,2,\ldots) \tag{IV.14}$$

В уравнении (IV.14) $N(t-t', T, c)$ — концентрация узлов зацеплений для группы цепей, которые образуют сетку за промежуток времени $(t', t'+dt')$; k — константа Больцмана; c — концентрация и T — абсолютная температура раствора.

Лодж принял два дополнительных допущения, а именно: значение K таково, что для всех сегментов вероятность λ_{Kn} их выхода из сетки (т. е. распада узла) в единицу времени одинакова; скорость L_{Kn} вхождения сегментов в сетку (т. е. образование узла) на единицу объема среды постоянна. Исходя из указанных посылок, автор получил следующее соотношение:

$$N(t - t') = \sum_{K,n} L_{Kn}\, e^{(t-t')/\lambda_{Kn}} \tag{IV.15}$$

Подстановка уравнения (IV.15) в (IV.14) дает материальные функции для установившегося сдвигового течения:

$$\eta = 2kT \sum_{K,n} N_{Kn}\lambda_{Kn} \tag{IV.16}$$

$$(\tau_{11} - \tau_{22}) = -4kT\dot{\gamma}^2 \sum_{K,n} N_{Kn}\lambda_{Kn}^2 \tag{IV.17}$$

где N_{Kn} — количество сегментов K-типа, образующих n узлов в единице объема среды в любой момент времени, так что $N_{Kn}=L_{Kn}\lambda_{Kn}$.

* Другая теория сеток, представляющая большой интерес, была разработана Ямамото [13], который использовал механо-статистический подход к рассмотрению равновесной каучукоподобной упругости и составил исходные уравнения состояния. Однако теория Ямамото в настоящей книге не рассматривается, так как она слишком сложна для обсуждаемых здесь инженерных вопросов.

Выражения для $\eta'(\omega)$ и $G'(\omega)$ имеют следующий вид:

$$\eta'(\omega) = kT \sum_{K,n} N_{Kn} \frac{\lambda_{Kn}}{1 + \omega^2\lambda_{Kn}^2} \tag{IV.18}$$

$$G'(\omega) = kT \sum_{K,n} N_{Kn} \frac{\omega^2\lambda_{Kn}^2}{1 + \omega^2\lambda_{Kn}^2} \tag{IV.19}$$

Из уравнений (IV.16) и (IV.17) очевидно, что сеточная теория Лоджа предсказывает независимость вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и пропорциональность первой разности нормальных напряжений $(\tau_{11}-\tau_{22})$ квадрату скорости сдвига. Это согласуется с известными данными о поведении вязкоупругих полимерных материалов при достаточно низких скоростях сдвига (см. гл. III). Грессли [15, 16] предложил теорию, рассматривающую динамику образования зацеплений между парами молекул и ее влияние на плотность зацеплений в процессе деформирования в установившемся режиме. Грессли принял, что для осуществления зацеплений необходимо, во-первых, чтобы две молекулы находились друг от друга на расстоянии, не превышающем некоторой определенной величины, и, во-вторых, чтобы они оставались на этом расстоянии в течение определенного конечного промежутка времени. Эта теория зацеплений была предложена для концентрированных растворов или расплавов полимеров.

Теория предлагает следующее соотношение для вычисления вязкости жидкости, подвергающейся установившемуся сдвиговому течению [15]:

$$\eta/\eta_0 = (2/\pi)\,\{\mathrm{ctg}^{-1}\theta + [\theta\,(1-\theta)^2/(1+\theta^2)^2]\} \tag{IV.20}$$

где

$$\theta = (\lambda_0\dot{\gamma}/2)\,(\eta/\eta_0) \tag{IV.21}$$

где η_0 — вязкость при скорости сдвига, стремящейся к 0 (т. е. наибольшая ньютоновская вязкость); $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига; λ_0 — время релаксации при скорости сдвига, стремящейся к 0, т. е. время релаксации, приблизительно равное времени релаксации по теории Рауза.

Заметим, что вязкость η входит в обе части уравнения (IV.20), что подчеркивает ее зависимость от скорости сдвига.

Для больших значений θ Грессли [15] вывел уравнение вязкости при высоких скоростях сдвига, используя временную константу теории Рауза:

$$\eta = (\mathrm{const})\,M^{0,1}\,|\dot{\gamma}|^{-3/4} \tag{IV.22}$$

Из уравнения (IV.22) следует, что при высоких скоростях сдвига вязкость очень слабо зависит от молекулярной массы полимера и пропорциональна $|\dot{\gamma}|^{-3/4}$. В соответствии с теорией зацеплений

снижение вязкости сопровождается уменьшением деформирования зацеплений, входящих в сетку. Грессли с соавторами [15, 30, 35] показал, что экспериментальные данные подтверждают предсказания теории. Интересно отметить, что уравнение (IV.22) находится в прямом соответствии с полуэмпирическим уравнением Бики — Хардинга [17]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + 0{,}06\,(\lambda_1 \dot{\gamma})^{3/4}} \qquad \text{(IV.23)}$$

Кроме того, теория молекулярных зацеплений Грессли предсказывает, что уравнение для первой разности нормальных напряжений будет иметь следующий вид:

$$\tau_{11} - \tau_{22} = f(M, T, \eta_0)\,\dot{\gamma}^2 \qquad \text{(IV.24)}$$

В этом соотношении $f(M, T, \eta_0)$ — функция молекулярной массы M, температуры T и наибольшей ньютоновской вязкости η_0, содержащая некоторые неизвестные параметры модели, такие как коэффициент трения, связанный с образованием узла зацепления, равновесная плотность зацеплений при нулевой скорости сдвига и радиус сферы, в которой возможно возникновение зацеплений. Уравнение (IV.24) показывает, что для данного материала теория Грессли предсказывает наличие упругости жидкости при малых скоростях сдвига, т. е. в той же области, в которой это предсказывается для жидкости второго порядка Колемана — Нолла (см. гл. III).

IV.3. ЗАВИСИМОСТЬ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

После рассмотрения ряда теорий, связывающих различные молекулярные характеристики с реологическими параметрами, остановимся на вопросе о том, насколько эти теории пригодны для предсказания реологических свойств материалов. Так, теория Бики [см. уравнения (IV.8) и (IV.9)] позволяет связать безразмерную величину относительной вязкости $(\eta - \eta_s)/(\eta_0 - \eta_s)$ с молекулярной массой M, температурой T, концентрацией раствора c и наибольшей ньютоновской вязкостью η_0 (т. е. вязкостью при «нулевом сдвиге»). Поскольку специфическая временная константа λ_1 включает в себя все эти параметры (M, T, c, η_0), а меняться во времени может только один из них, то ее можно считать так называемым «смещающим фактором», т. е. фактором, который смещает величину η по оси $\dot{\gamma}$.

Ниже обсуждается влияние молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и степени разветвленности на вязкость и эластичность полимерных материалов.

IV.3.1. ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА НАИБОЛЬШУЮ НЬЮТОНОВСКУЮ ВЯЗКОСТЬ

Принято считать, что первым результатом сдвига является разрушение межмолекулярного взаимодействия, возникающего вследствие переплетения цепей. Так как переплетение цепей — функция как размера молекул, так и их числа, то основными факторами, определяющими вязкость полимеров, являются молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение.

Для большинства полимерных растворов и расплавов при достаточно низких скоростях сдвига вязкость не зависит от последней. С повышением скорости сдвига вязкость начинает уменьшаться от максимального значения η_0, соответствующего скорости сдвига, стремящейся к нулю. Фокс и Флори [41, 42] первыми показали, что наибольшая ньютоновская вязкость η_0 концентрированных растворов и расплавов линейных полимеров пропорциональна молекулярной массе, ниже некоторого критического значения M_c, тогда как при молекулярной массе, превышающей M_c, вязкость быстро растет и становится пропорциональной $M^{3,4}$, т. е.:

$$\eta = \begin{cases} KM & \text{при } M < M_c \\ KM^{3,4} & \text{при } M > M_c \end{cases} \qquad \text{(IV.25)}$$

Такой характер повышения вязкости с изменением молекулярной массы схематически показан на рис. IV.4. Полагают, что критическая молекулярная масса M_c — это величина, ниже которой переплетения молекул или их зацепления (т. е. образование временных связей между соседними цепями) недостаточны для возникновения большого сопротивления течению. Для растворов полимеров как величина K, так и M_c в формуле (IV.25) могут меняться с увеличением количества растворителя. Соотношение (IV.25) применимо для полимеров с любым молекулярно-массовым распределением, если M заменить так называемой среднемассовой молекулярной массой $\overline{M}_w$. Обсуждаемое соотношение было экспериментально подтверждено многими исследователями [43—55].

С реологической точки зрения, критическая молекулярная масса M_c может рассматриваться как константа материала, ограничивающая нижний предел молекулярной массы, для которой еще удается наблюдать неньютоновское течение. Следовательно, можно ожидать, что неньютоновский характер течения среды будет в большой степени зависеть от ее молекулярной

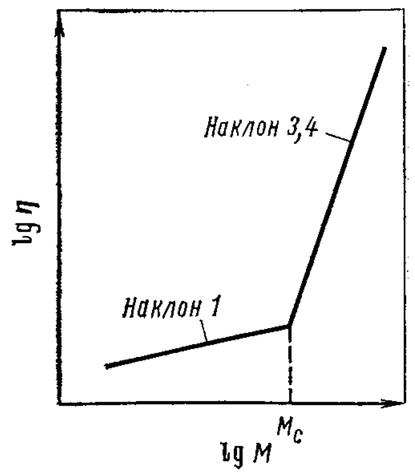


Рис. IV.4. Схематическое изображение зависимости наибольшей ньютоновской («нулевой») вязкости от молекулярной массы полимера.

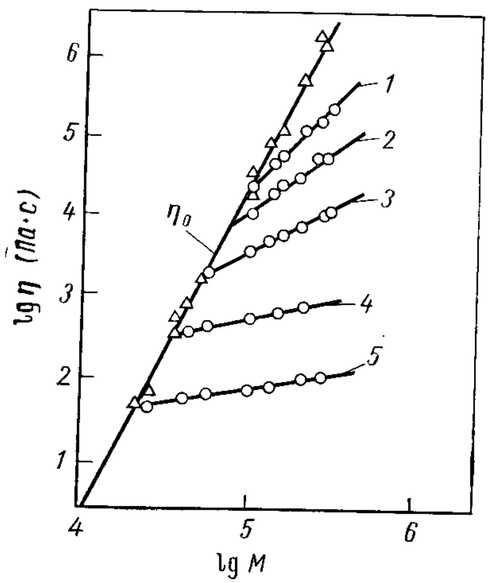


Рис. IV.5. Зависимость вязкости расплава от молекулярной массы для линейных полиэтиленов при 190 °С и различных скоростях сдвига [46]:
1 — 10^{0} $с^{-1}$; *2* — 10^{1}; *3* — 10^{2}; *4* — 10^{3}; *5* — 10^{4} $с^{-1}$.

массы и молекулярно-массового распределения.

Литературные данные свидетельствуют о том, что при молекулярных массах выше критической ($>M_c$) неньютоновское поведение полимера имеет место при тем меньших скоростях сдвига, чем больше молекулярная масса и шире молекулярно-массовое распределение (рис. IV.5).

IV.3.2. ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Хорошо известно, что на реологическое поведение полимерных материалов оказывает влияние их молекулярно-массовое распределение (ММР). Распространено несколько способов определения ММР или полидисперсности. Наиболее широко используется способ определения соотношения среднемассовой M_W и среднечисловой M_n молекулярных масс, т. е.

$$\text{ММР} = \overline{M}_w/\overline{M}_n \qquad \text{(IV.26)}$$

Величины $\overline{M}_W$ и $\overline{M}_n$ определяются следующими уравнениями:

$$\overline{M}_n = \int_0^\infty M\varphi(M)\,dM; \qquad \overline{M}_w = \int_0^\infty M^2\varphi(M)\,dM \Big/ \int_0^\infty M\varphi(M)\,dM \qquad \text{(IV.27)}$$

здесь $\varphi(M)dM$ представляет собой нормированное числовое распределение молекулярных масс, причем $\varphi(M)$ — число цепей с молекулярной массой в диапазоне между M и $M+dM$.

Расширяя данное выше определение, можно прийти к понятию о так называемых z-средней и $(z+1)$-средней молекулярных массах:

$$\overline{M}_z = \int_0^\infty M^3\varphi(M)\,dM \Big/ \int_0^\infty M^2\varphi(M)\,dM \qquad \text{(IV.28)}$$

$$\overline{M}_{z+1} = \int_0^\infty M^4\varphi(M)\,dM \Big/ \int_0^\infty M^3\varphi(M)\,dM \qquad \text{(IV.29)}$$

Пользуясь этими величинами молекулярных масс, можно также определить ММР, как это было сделано в работах [19, 56]:

$$\text{ММР} = \overline{M}_{z+1}\overline{M}_z/\overline{M}_w\overline{M}_n \qquad \text{(IV.30)}$$

Следует заметить, что монодисперсный полимер имеет одну молекулярную массу, и, следовательно, отношения в уравнениях (IV.26) и (IV.30) обращаются в таком случае в единицу. Для полидисперсных материалов значение ММР расширяется.

В некоторых ранних работах предпринимались попытки теоретически учесть влияние молекулярно-массового распределения полимера на изменение его вязкости при сдвиге [57, 58].

Мидлман [58] в развитие теории Бики [см. уравнение (IV.8)] предложил метод построения теоретических кривых приведенной вязкости с использованием в качестве одного из параметров полидисперсности. Грессли и Сегал [24] также предложили метод построения теоретических кривых приведенной вязкости, но основываясь на теории межмолекулярных зацеплений [15]. По теории Грессли снижение вязкости среды в зависимости от скорости сдвига рассматривается как следствие уменьшения плотности сетки зацеплений, вызванного сдвигом.

Мидлман [58] вводит следующее выражение для вязкости полидисперсных материалов:

$$\frac{\eta-\eta_s}{\eta_0-\eta_s} = \int_0^\infty \frac{M^2\varphi(M)\,F(\lambda_1,\dot\gamma)}{\overline{M}_n\overline{M}_w}\,dM \qquad \text{(IV.31)}$$

где $\varphi(M)$ — функция молекулярно-массового распределения, $\overline{M}_n$ и $\overline{M}_w$ — среднечисловая и среднемассовая молекулярные массы соответственно.

Функция $F(\lambda_1,\dot\gamma)$ задается уравнением [4]:

$$F(\lambda_1,\dot\gamma) = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{N}\frac{\lambda_1^2\dot\gamma^2}{n^2(n^4+\lambda_1^2\dot\gamma^2)}\left(2-\frac{\lambda_1^2\dot\gamma^2}{n^4+\lambda_1^2\dot\gamma^2}\right) \qquad \text{(IV.32)}$$

Функцию распределения $\varphi(M)$ Мидлман представил как:

$$\varphi(M) = B^A M^{A-1} e^{-BM}/\Gamma(A) \qquad \text{(IV.33)}$$

где $\Gamma(A)$ — так называемая гамма-функция, а A и B — константы материала, связанные со средними молекулярными массами соотношениями:

$$\overline{M}_n = A/B; \qquad \overline{M}_w = (A+1)/B \qquad \text{(IV.34)}$$

Подставляя уравнения (IV.32) и (IV.34) в уравнение (IV.31), получаем:

$$\frac{\eta-\eta_s}{\eta_0-\eta_s} = \frac{B^{A+2}}{\Gamma(A+2)}\int_0^\infty M^{A+1}e^{-BM}\left[1-\frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{N}\frac{a^2M^4}{n^2(n^4+a^2M^4)}\left(2-\frac{a^2M^4}{n^4+a^2M^4}\right)\right]dM \qquad \text{(IV.35)}$$

где

$$a = \frac{B^2\gamma \langle \lambda_1 \rangle_n}{A(A+1)} \qquad \text{(IV.36)}$$

Необходимо отметить, что дифференцирование уравнения (IV.35) проводят по среднечисловой молекулярной массе $\overline{M}_n$ и, следовательно, время релаксации $<\lambda_1>_n$ также задают по $\overline{M}_n$ в следующем виде:

$$\langle \lambda_1 \rangle_n = \frac{12(\eta_0 - \eta_s)\overline{M}_n}{\pi^2 cRT} \qquad \text{(IV.37)}$$

Подобные выражения можно записать и для других средних молекулярных масс. Чтобы переписать приведенное уравнение для расплавов полимеров, нужно η_s приравнять 0, а концентрацию c заменить на плотность ρ.

Теоретические кривые приведенной вязкости, построенные на основе уравнения (IV.35), представлены на рис. IV.6. Для сравнения на рис. IV.7. приведены экспериментальные данные по вязкости для расплавов двух образцов полиэтиленов высокой плотности. Молекулярные характеристики образцов исследованных полиэтиленов даны в табл. IV.1.

Из данных, приведенных на рис. IV.6, и IV.7, можно сделать следующие выводы: а) по форме теоретические кривые приведенной вязкости различаются больше всего в области высоких скоростей сдвига; б) наклоны теоретических кривых мало чувствительны к изменению полидисперсности. Тем не менее, такие кривые все же полезны для предсказания и ориентировочной оценки молекулярной массы материалов по результатам измерения их вязкостных свойств.

Образцы полимеров, кривые течения которых приведены на рис. IV.7, различались по молекулярно-массовому распределению,

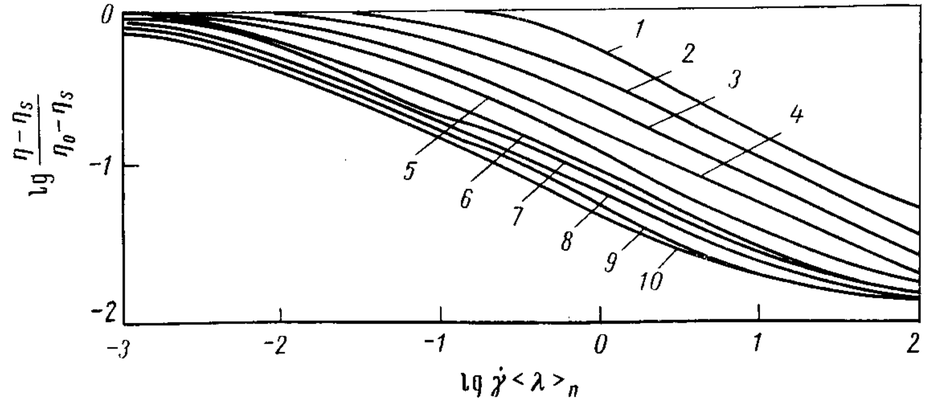


Рис. IV.6. Теоретические кривые приведенной вязкости для полидисперсных материалов:
1 — теория Бики; *2 — 10* — теория Мидлмана; $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ равно: *1* — 1; *2* — 2; *3* — 4; *4* — 8; *5* — 15; *6* — 30; *7* — 40; *8* — 60; *9* — 80; *10* — 100.

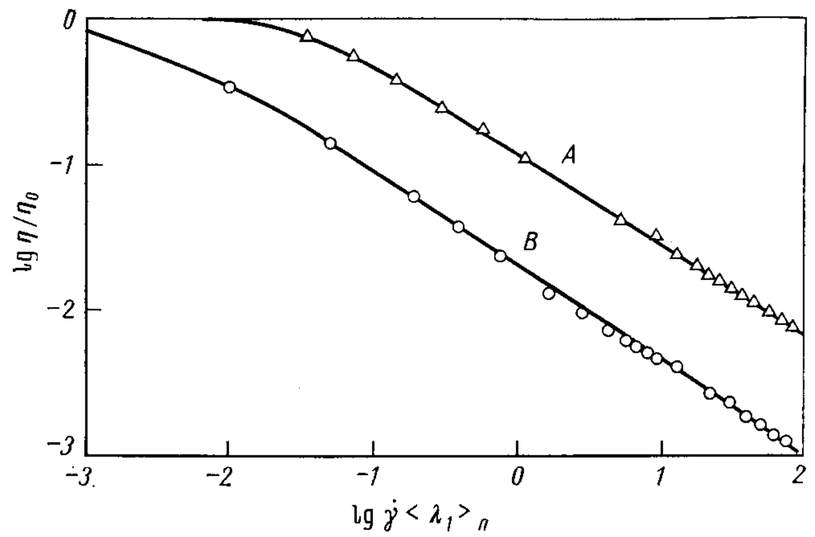


Рис. IV.7. Зависимость приведенной вязкости η/η_0 от $\dot{\gamma}<\lambda_n>$ для образцов ПЭВП, имеющих различное молекулярно-массовое распределение (образец А, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 16$; Б, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 84$).

причем образец *A* обладал более узким ММР, чем образец *B*. Из рисунка видно, что вязкость расплава образца *B* (с более широким ММР) ниже, чем образца *A*. Этот факт подтверждают также данные других исследователей [21—24, 34].

Баллман и Саймон [48], исследовав полидисперсность полистирола, пришли к заключению, что вязкость расплава зависит от среднемассовой молекулярной массы при низких скоростях сдвига, а при высоких определяющей становится среднечисловая молекулярная масса. Поэтому важно сравнивать вязкости (при течении) двух или более материалов при одних и тех же значениях средне-

*Таблица IV.1. Молекулярные характеристики образцов полиэтилена**

Обозначение образца	Тип полимера	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	η_0, Па·с (при 200 °С)
A	Полиэтилен высокой плотности	$1{,}40 \cdot 10^4$	$2{,}2 \cdot 10^5$	16	$9{,}4 \cdot 10^4$
B	Полиэтилен высокой плотности	$2{,}00 \cdot 10^3$	$1{,}68 \cdot 10^5$	84	$1{,}9 \cdot 10^5$
C	Полиэтилен низкой плотности**	$2{,}00\ 10^4$	$4{,}00 \cdot 10^5$	20	$1{,}1 \cdot 10^4$

* Образцы были предоставлены фирмой «Union Carbide Corp.». Среднечисловую $(\overline{M}_n)$ и среднемассовую $(\overline{M}_w)$ молекулярные массы определяли методом гель-проникающей хроматографии.

** Молекулярная масса взята приблизительно путем интерполяции результатов для других полимеров того же ряда. В данном полимере имеется большое количество длинноцепных ответвлений (судя по данным достаточно точных измерений). В двух полиэтиленах высокой плотности такие ответвления отсутствуют.

числовой M_n или среднемассовой M_w молекулярных массах. На рис. IV.7 приведены данные для двух полимеров, имеющих примерно одинаковые значения $\overline{M}_w$, но сильно отличающихся по $\overline{M}_n$ (см. табл. IV.1). Более того, для образца B, отклонение приведенной вязкости ($\eta_{пр}=\eta/\eta_0$) от значения, соответствующего скорости сдвига, стремящейся к нулю, начинается при более низких скоростях сдвига, чем для образца A, что по-видимому, связано с большей степенью переплетенности цепей (бóльшим количеством зацеплений), характерной для полимеров с широким молекулярно-массовым распределением.

Это согласуется с теоретическими предсказаниями Мидлмана [58] и Грессли [24] (см. рис. IV.6). В работах [24, 28, 59] было показано, что для изменения формы кривых течения гораздо эффективнее использовать более «высокие» молекулярно-массовые усреднения (такие как $\overline{M}_w$ и $\overline{M}_z$). Это, по-видимому, указывает на то, что использование других методов усреднения, как это было сравнительно недавно предложено в [24, 60], например оценка M по уравнению (IV.30) вместо уравнения (IV.26), может дать лучшее согласование с экспериментом.

Из уравнения (IV.10) видно, что приведенная вязкость η/η_0 является функцией $\dot{\gamma}\lambda_1$, причем величина λ_1 определяется по формуле (IV.11). Для конкретного материала (т. е. для заданных постоянных значений M и η_0) λ_1 зависит только от температуры. Следовательно, влияние температуры на приведенную вязкость можно рассматривать как некоторый эквивалент воздействия скорости сдвига, причем «сдвинутой» по оси скоростей (по оси $\dot{\gamma}$). Другими словами, в формуле (IV.10) вместо величины λ_1 можно использовать так называемый фактор сдвига, или фактор приведения a_T, причем a_T можно представить в следующем виде:

$$a_T = (\eta_0/T)\,(\eta_0/T)_r \qquad \text{(IV.38)}$$

где $(\eta_0/T)_r$ — соответствует значению (η_0/T) при выбранной температуре.

Некоторые исследователи [28, 61, 62] использовали этот метод для получения теоретических кривых течения, прибегнув к температурному сдвигу (суперпозиции).

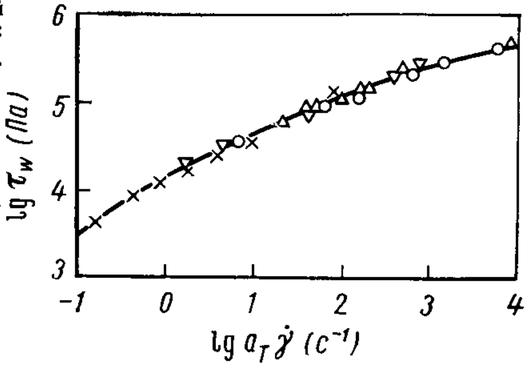
Кроме того, многие изучали [63—67] температурную зависимость вязкости расплавов, не опираясь на молекулярную теорию вязкоупругости. При построении теоретических кривых приведенной вязкости широко принято использовать соотношения типа уравнения Аррениуса и применять фактор приведения a_T в следующем виде:

$$a_T = \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_r \qquad \text{(IV.39)}$$

В соотношении (IV.39) $\dot{\gamma}_r$ соответствует значению $\dot{\gamma}$ при некоторой выбранной температуре, а фактор a_T представляется уравнением Аррениуса в виде:

$$a_T = a_0 e^{E_\tau/RT} \qquad \text{(IV.40)}$$

Рис. IV.8. Температурная суперпозиция кривой течения полиэтилена низкой плотности [66]: △ — 120 °C; ○ — 150 °C; ▽ — 220 °C; ×—300 °C.



Величину E_τ, входящую в формулу (IV.40), следует определять из графика зависимости $\lg\eta$ от $1/T$, применяя в качестве параметра напряжение сдвига, а a_0 — это константа, зависящая от выбранной температуры приведения. На рис. IV.8 представлена теоретическая кривая, иллюстрирующая метод температурной суперпозиции.

Бики [68] и Мидлман [69] оценивали применимость молекулярных теорий для осуществления различных суперпозиций с использованием таких переменных, как наибольшая ньютоновская вязкость, молекулярная масса, концентрация и температура.

Остановимся далее на влиянии молекулярно-массового распределения на эластические свойства полимеров [19—30].

На рис. IV.9 приведена зависимость первой разности нормальных напряжений $\tau_{11}—\tau_{22}$ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для двух полиэтиленов высокой плотности (их молекулярные характеристики даны в табл. IV.1). Казалось бы, образец A (имеющий более узкое ММР) должен проявлять большую упругость, чем образец B (с более широким ММР). Однако изучение графиков зависимости первой разности нормальных напряжений от напряжения сдвига τ_w (рис. IV.10) приводит к прямо противоположному заключению. Поэтому возникает вопрос о том, каким соотношением следует пользоваться при сопоставительной оценке упругости жидкостей.

Рассмотрим подход к решению этого вопроса, в основе которого лежат молекулярные представления. Долгое время важнейшим параметром для оценки упругости жидкости считалось упругое восстановление («отскок»). Его принято считать мерой запасенной упругой энергии и характери-

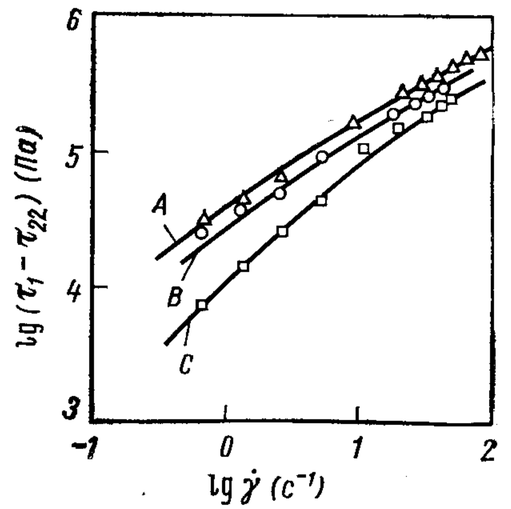


Рис. IV.9. Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига:
A — ПЭВП, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=16$; $Б$ — ПЭВП, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=84$; B — ПЭНП, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=20$.

зовать равновесной упругой податливостью J_e^* [70]:

$$J_e = \frac{\text{Отскок}}{\tau_w} = (\tau_{11} - \tau_{22})/2\tau_w^2 \qquad \text{(IV.41)}$$

где $(\tau_{11}-\tau_{22})$ — первая разность нормальных напряжений; τ_w — напряжение сдвига.

Заметим, что соотношение (IV.41) выполняется только при низких напряжениях сдвига, когда разность $\tau_{11}-\tau_{22}$ пропорциональна квадрату напряжения сдвига. Эксперименты показывают, что при высоких напряжениях сдвига величина $\tau_{11}-\tau_{22}$ пропорциональна скорее τ_w, чем τ_w^2 [21, 22, 71]. Особый интерес представляет интерпретация величины J_e с точки зрения молекулярных представлений; при этом имеется в виду, что J_e зависит от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения. Ферри с сотрудниками показали [19], что для монодисперсного полимера, исходя из теории Рауза, может быть получена формула для расчета J_e:

$$J_e = 2M/(5\rho RT) \qquad \text{(IV.42)}$$

где ρ — плотность жидкости; R — газовая постоянная; T — температура и M — молекулярная масса.

Из соотношения (IV.42) следует, что значение J_e прямо пропорционально молекулярной массе полимера. Ферри с сотрудниками показали также, что для полидисперсного полимера выражение (IV.42) следует модифицировать и записать следующим образом:

$$J_e = [2/(5\rho RT)]\,(\overline{M}_z\,\overline{M}_{z+1}/\overline{M}_w) \qquad \text{(IV.43)}$$

где $\overline{M}_z$ и $\overline{M}_{z+1}$ — z-средняя и $z+1$-средняя молекулярные массы, определяемые из уравнений (IV.28) и (IV.29) соответственно; $\overline{M}_w$ — среднемассовая молекулярная масса, определяемая из уравнения (IV.27).

Реологический смысл выражения (IV.43) заключается в том, что равновесная упругая податливость J_e увеличивается с расширением молекулярно-массового распределения, особенно при использовании усреднений таких высоких степеней, какими являются $\overline{M}_z$- и $\overline{M}_{z+1}$-средние молекулярные массы.

На рис. IV.11 представлены графики зависимости равновесной упругой податливости J_e от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для двух образцов полиэтилена высокой плотности. Значения J_e рассчитывали по формуле (IV.41), используя данные, приведенные на рис. IV.9 и IV.10. Легко видеть, что значение J_e для образца B (с широким

* Линейная вязкоупругость, характеризуемая величиной J_e, более точно описывается при использовании значения релаксационного модуля $G(s)$:

$$J_e = \int_0^\infty sG(s)\,ds \Big/ \left[\int_0^\infty G(s)\,ds\right]^2 \qquad \text{(IV.41a)}$$

Из-за недостатка информации о величине $G(s)$ для исследованных материалов (см. рис. IV.9 и IV.10) мы использовали для расчета J_e уравнение (IV.41), как будет показано ниже.

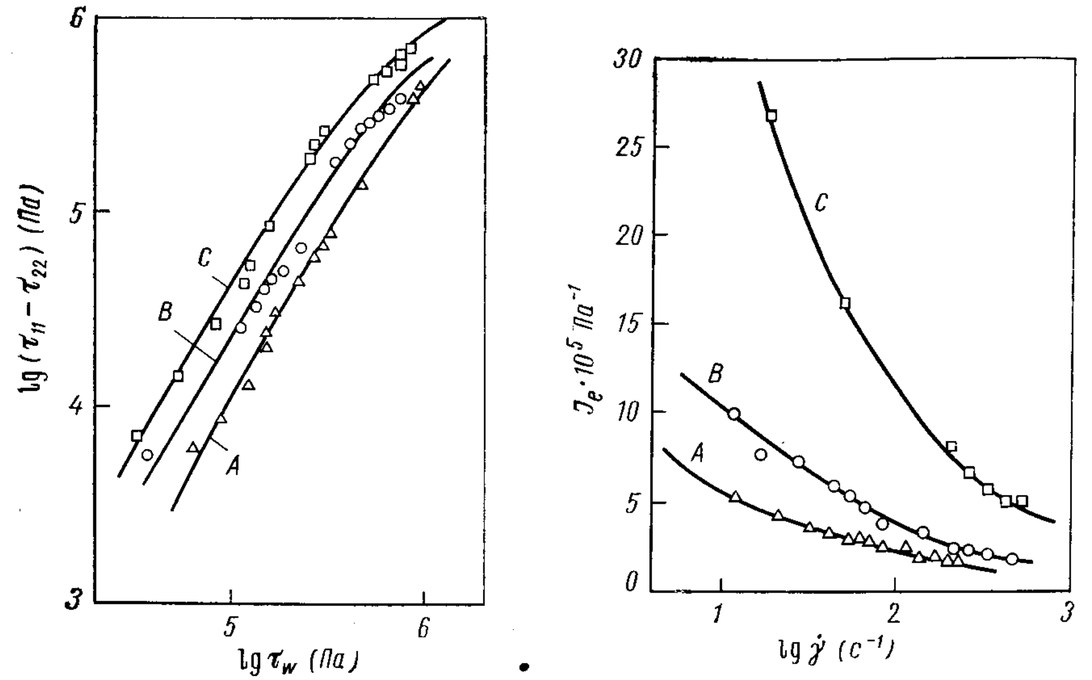


Рис. IV.10. Зависимости первой разности нормальных напряжений от напряжения сдвига для различных образцов ПЭ:

A — ПЭВП, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=16$; $Б$ — ПЭВП, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=84$; B — ПЭНП, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=20$.

Рис. IV.11. Зависимость равновесной податливости от скорости сдвига:

A — ПЭВП, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=16$; $Б$ — ПЭВП, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=84$; B — ПЭНП, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=20$.

ММР) больше, чем для образца A (с узким ММР). Лидерман с сотрудниками [28] провели прямые измерения равновесной ползучести (величина отскока, отнесенная к единице напряжения) для ряда смесей полиизобутиленов и обнаружили, что J_e возрастает с расширением молекулярно-массового распределения образцов.

Из рис. IV.11 также следует, что J_e уменьшается с возрастанием $\dot{\gamma}$. Эндо с сотрудниками [26] отметили подобное понижение J_e с увеличением $\dot{\gamma}$ для полидисперсного полимера и повышение J_e с ростом $\dot{\gamma}$ для монодисперсного образца.

Поскольку зависимость первой разности нормальных напряжений $\tau_{11}-\tau_{22}$ от τ_w, приведенная на рис. IV.10, хорошо коррелирует с зависимостью величины J_e от $\dot{\gamma}$ (рис. IV.11), то целесообразность использования соотношения между $\tau_{11}-\tau_{22}$ и $\dot{\gamma}$ для определения относительной величины упругости различных полимерных материалов становится сомнительной. Основываясь на результатах цитированных выше работ, можно сделать следующий важный вывод: упругость жидкости повышается с расширением молекулярно-массового распределения. Этот вывод подтверждается многочисленными исследованиями [21—23, 28, 29].

IV.3.3. ВЛИЯНИЕ ДЛИННОЦЕПНЫХ РАЗВЕТВЛЕНИЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Полимеры различного химического строения несомненно будут по-разному реагировать (откликаться) на деформацию. Например, сопротивление деформированию полимера с линейными алифатическими углеродными цепями меньше, чем полимера, основная цепь которого состоит из ароматических колец. К сожалению, до настоящего времени не разработана теория, которая достаточно точно предсказывала бы влияние различий химического строения полимеров на их реологические свойства. Однако на примере полимеров с различной конфигурацией (пространственным расположением) боковых цепей, но одного и того же химического строения предпринимались попытки оценить влияние разветвленности на реологические свойства [7, 12]. Так, Бики [72] развил свою теорию с учетом влияния разветвленности макромолекулярных цепей и показал, что при одинаковых молекулярных массах образцов вязкость разветвленного полимера η_b относится к вязкости линейного полимера η_l как:

$$\eta_b/\eta_l = gE(g) \qquad \text{(IV.44)}$$

где

$$E(g) = \begin{cases} g^{5/2} \text{ в случае переплетенных цепей} \\ 1 \text{ когда цепи не переплетены} \end{cases} \qquad \text{(VI.45)}$$

В приведенных соотношениях g представляет собой отношение среднеквадратичных радиусов разветвленного и линейного полимеров, а $E(g)$ — фактор, отражающий изменение взаимодействия или переплетенности макромолекул и зависящий от их степени разветвленности или от уменьшения отношения среднеквадратичных радиусов g. Ряд других исследователей также изучали влияние длинноцепных разветвлений молекул на свойства полимеров [32—36, 61, 73—75].

Приняв во внимание гидродинамическое сопротивление среды, Зимм и Килб [7] пришли к выводу о том, что для полимеров с одним и тем же молекулярно-массовым распределением расчетное соотношение характеристических вязкостей разветвленного и линейного полимеров связано с параметром g следующей формулой:

$$[\eta]_b/[\eta]_l = g^{1/2} \qquad \text{(IV.46)}$$

Приведенное выражение имеет большое значение, так как величины $[\eta]_b$ и $[\eta]_l$ можно оценивать экспериментально, что позволяет рассчитывать параметр g.

Используя уравнения (IV.44) и (IV.46), Грессли и Прентис [35] вычислили значения вязкости η_b для разветвленного поливинилацетата на основе измерений вязкости линейного полимера и характеристических вязкостей $[\eta]_b$ и $[\eta]_l$. В табл. IV.2 сведены результаты этих расчетов. Авторы отметили, что теория Бики плохо согласуется с результатами проведенных ими экспериментов, а именно: экспериментально полученные значения вязкостей образцов сильно разветвленных полимеров оказались ниже, чем значения вязкостей, вычисленные для линейных полимеров той же среднемассовой молекулярной массы M_w. В то же время Бики [72] фактически предсказывал, что вязкость разветвленных полимеров должна быть меньше вязкости линейных полимеров той же молекулярной массы. Петиколас и Уоткинс [9] также показали, что ньютоновская вязкость разветвленных полиэтиленов (низкой плотности) значительно ниже, чем линейных полиэтиленов (высокой плотности) при той же среднемассовой молекулярной массе.

Таблица IV.2. Молекулярные и вязкостные характеристики разветвленного поливинилацетата при 30 °С [35]

Образец*	$\bar{M}_n \times 10^{-6}$	$\bar{M}_w \times 10^{-6}$	$[\eta]_b$**	$[\eta]_l$***	η_0, Па·с	η_l, Па·с	η_b, Па·с
U_1	0,382	0,96	1,75	1,86	200,0	585,0	387,0
U_2	0,402	1,09	1,82	2,07	270,0	872,0	351,0
U_3	0,467	1,88	2,04	2,72	370,0	5250,0	687,0
U_4	0,556	3,11	2,41	3,71	1000,0	33200,0	1627,0
U_5	0,625	3,47	2,62	4,31	1370,0	66700,0	1050,0

* Концентрация раствора равна 0,170 г/мл.
** Характеристическая вязкость измерена в метилэтилкетоне при 35 °С.
*** Величина $[\eta]_l$ рассчитана для линейного полимера того же молекулярно-массового распределения, что и у разветвленного полимера.

С другой стороны, Краус и Грувер [61] обнаружили, что в зависимости от молекулярной массы ответвлений наибольшая ньютоновская вязкость полиизобутилена с длинноцепными разветвлениями может быть больше или меньше вязкости аналогичных систем линейного строения. Кроме того, авторы обратили внимание на то, что для разветвленных полимеров тенденция к отклонению от ньютоновского поведения наблюдается при более низких скоростях сдвига, чем для эквивалентных линейных полимеров, а при достаточно высоких скоростях сдвига вязкости разветвленных полимеров меньше, чем вязкости соответствующих линейных полимеров с сопоставимыми молекулярными массами.

На рис. IV.12 представлены зависимости вязкости от скорости сдвига для полиэтилена низкой плотности (образец C) и двух образцов (A и B) полиэтиленов высокой плотности. Молекулярные характеристики образцов приведены в табл. IV.1. Отметим, что среднемассовая и среднечисловая молекулярные массы ПЭНП (образец C) и одного из образцов ПЭВП (образец A) приблизительно одинаковы.

Из рис. IV.12 видно, что вязкость расплава ПЭНП (образец C) значительно ниже, чем вязкости двух образцов ПЭВП (A и B). Этот результат хорошо согласуется с данными других исследований [32—34]. Обычно полагают, что ПЭВП не содержит длинноцепных ответвлений, хотя некоторое количество коротких боковых цепей в макромолекулах ПЭВП все же имеется. Однако, как отметил Петиколас [76], вязкость расплава ПЭВП, содержащего короткие боковые ответвления, лишь немного меньше, чем вязкость

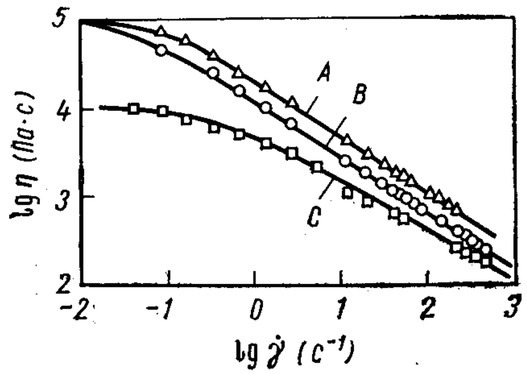


Рис. IV.12. Зависимость вязкости от скорости сдвига:

А — ПЭВП, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=16$; *Б* — ПЭВП, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=84$; *В* — ПЭНП, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=20$.

линейного полимера той же среднемассовой молекулярной массы. Таким образом, сравнение молекулярных масс и молекулярно-массового распределения трех образцов на рис. IV.12 (их молекулярные характеристики приведены в табл. IV.1) позволяет сделать заключение о том, что значительно меньшая вязкость расплава ПЭНП (образец *С*) является признаком наличия длинноцепных разветвлений в макромолекулах.

Снижение вязкости расплава при наличии в макромолекулах относительно длинных боковых цепей может сопровождаться следующими изменениями характеристик системы [76]: а) понижением времени релаксации и б) уменьшением числа зацеплений или ослаблением другого типа взаимодействия между молекулами полимера в блоке.

Уменьшение времени релаксации, по-видимому, может быть связано с изменением величины g в соотношении (IV.44), а ослабление взаимодействия между макромолекулами (или снижение числа молекулярных зацеплений) можно связать с изменением значения $E(g)$ [см. уравнение (IV.45)]. Эти теоретические выводы были подтверждены Петиколасом экспериментально [12].

Из графиков, приведенных на рис. IV.10 и IV.11, видно также, что расплав ПЭНП (образец *С*) обладает значительно большей высокоэластичностью, чем ПЭВП (образцы *А* и *В*), причем этот вывод хорошо согласуется с данными работ других исследователей [32—34, 61—74]. Особый интерес представляет тот факт, что образцы *А* и *С* имеют приблизительно одинаковые среднечисловую и среднемассовую молекулярные массы. Тем не менее высокоэластичность расплава ПЭНП (образец *С*) проявляется гораздо сильнее, чем расплава ПЭВП (образец *А*). Можно сделать заключение, что высокоэластичность (упругость) расплавов полидисперсных образцов полимеров при одинаковой ширине молекулярно-массового распределения возрастает, вероятно, с увеличением числа длинных боковых ответвлений в макромолекулах высокомолекулярной части (в так называемом высокомолекулярном «хвосте») молекулярно-массового распределения.

Резюмируя сказанное, можно заключить, что реологические свойства полимеров теснейшим образом связаны с их молекулярными характеристиками. Углубление понимания взаимосвязей между реологическими свойствами и молекулярными параметрами создаст предпосылки, необходимые для модифицирования известных и синтеза новых полимеров. Кроме того, это будет способствовать точной оценке различных, в том числе механохимических превращений материалов в процессах их переработки в изделия.

IV.4. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ РЕЛАКСАЦИОННЫМ СПЕКТРОМ И ДРУГИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ВЯЗКОУПРУГОСТИ

В этом разделе будет введено понятие о важной реологической характеристике материалов — релаксационном спектре, который, как было показано, необходим для установления соотношений между описанными выше параметрами — вязкостью при сдвиге $\eta(\dot{\gamma})$, динамической вязкостью $\eta'(\omega)$, модулем накопления $G'(\omega)$, модулем потерь $G''(\omega)$ и равновесной податливостью J_e. Ряд реологов предпринимали попытки непосредственного измерения релаксационных спектров полимеров. Результаты этих измерений описаны в литературе, например [40, 77, 78].

Чтобы ввести понятие релаксационного спектра, рассмотрим для удобства интегральное выражение, описывающее обобщенную модель Максвелла (см. гл. III):

$$\mathbf{T}=\int_{t'=-\infty}^{t'=t}\sum_{i=1}^{N}\frac{\eta_i}{\lambda_i}\,e^{-(t-t')/\lambda_i}\,\mathbf{d}(t')\,dt' \qquad \text{(IV.47)}$$

Пусть $G(t)$ — релаксационный модуль, определяемый следующим соотношением:

$$G(t)=\int_0^\infty\frac{H(\lambda)}{\lambda}\,e^{-t/\lambda}\,d\lambda \qquad \text{(IV.48)}$$

Непрерывную функцию распределения времени релаксации $H(\lambda)$ далее для краткости будем называть релаксационным спектром, поскольку функция $H(\lambda)d\lambda$ представляет собой общую (интегральную) вязкость всех максвелловских элементов в диапазоне времени между λ и $(\lambda+d\lambda)$. Подстановка уравнения (IV.48) в (IV.47) позволяет получить следующее соотношение:

$$\mathbf{T}=2\int_{-\infty}^{t}G(t-t')\,\mathbf{d}(t')\,dt' \qquad \text{(IV.49)}$$

При очень медленном течении в установившемся режиме тензор скорости деформации $\mathbf{d}$ мал, не зависит от времени и, следовательно, уравнение (IV.49) можно свести к следующему выражению:

$$\mathbf{T}=2\mathbf{d}\int_0^\infty H(\lambda)\,d\lambda \qquad \text{(IV.50)}$$

При установившемся течении с очень низкой скоростью практически все жидкости можно рассматривать как ньютоновские, т. е.:

$$\mathbf{T} = 2\eta_0 \mathbf{d} \tag{IV.51}$$

где η_0 — ньютоновская вязкость жидкости.

Сравнивая соотношения (IV.50) и (IV.51), получаем:

$$\eta_0 = \int_0^\infty H(\lambda)\, d\lambda = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda)\, \lambda d \ln \lambda \tag{IV.52}$$

Для построения графиков более удобен второй вид уравнения (IV.52), так как численные значения величины $H(\lambda)$ и λ изменяются в пределах многих десятичных порядков. Из графика зависимости $H(\lambda)\lambda$ от $\ln\lambda$ можно получить наибольшую ньютоновскую вязкость (при $\dot{\gamma} \longrightarrow 0$), причем релаксационный спектр $H(\lambda)$ можно непосредственно измерить или вычислить из других экспериментально получаемых реологических характеристик. И наоборот, исходя из известной наибольшей ньютоновской вязкости η_0, можно рассчитать релаксационный спектр:

$$H(\lambda) = \eta_0 \delta(\lambda) \tag{IV.53}$$

где δ — так называемая дельта-функция Дирака.

В рассмотренном частном случае модели Максвелла определение $H(\lambda)$ не представляет особых трудностей, однако, как будет показано ниже, определение релаксационного спектра из реологических данных в общем случае является косвенным.

Не прибегая к механической модели Максвелла, в качестве математического определения релаксационного спектра $H(\lambda)$ можно принять выражение (IV.48). Расширив это определение, можно выразить через величину $H(\lambda)$ функцию вязкости и нормальных напряжений. Например, с использованием модели Бога (см. гл. III) можно получить следующие выражения для описания функций вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ и первой разности нормальных напряжений $\Psi_1(\dot{\gamma})$ соответственно:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\lambda H(\lambda)}{1 + \alpha_1 |\dot{\gamma}| \lambda}\, d \ln \lambda \tag{IV.54}$$

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\lambda^2 H(\lambda)}{(1 + \alpha_1 |\dot{\gamma}| \lambda)^2}\, d \ln \lambda \tag{IV.55}$$

Аналогично можно записать соотношения между релаксационным спектром $H(\lambda)$, динамической вязкостью $\eta'(\omega)$ и динамическими модулями $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ [40] (см. Приложение Б). Например, исходя из модели Максвелла, получают следующие выражения для перечисленных параметров:

$$\eta'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\lambda)\lambda}{1 + \omega^2\lambda^2}\, d \ln \lambda \tag{IV.56}$$

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\lambda)\omega^2\lambda^2}{1 + \omega^2\lambda^2}\, d \ln \lambda \tag{IV.57}$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\lambda)\omega\lambda}{1 + \omega^2\lambda^2}\, d \ln \lambda \tag{IV.58}$$

Основная проблема в настоящее время состоит в определении характеристики $H(\lambda)$ из приведенных интегральных выражений в тех случаях, когда экспериментальное измерение реологических параметров не представляет значительных трудностей. Для определения $H(\lambda)$ исследователями было предложено множество различных способов, в том числе несколько так называемых методов приближения на основе результатов динамических экспериментов [79—83] и по данным измерения вязкости при установившемся режиме течения [74, 84]. В частности, сравнительно широкое распространение получили методы оценки $H(\lambda)$, предусматривающие использование величины динамического модуля потерь $G''(\omega)$ [85—90]. Относительно простые, но очень полезные для практических расчетов формулы приближения были предложены Шварцлем и Ставерманом [82]

$$H(\lambda) = \frac{2}{\pi}\left[G''(\omega) - \frac{dG''(\omega)}{d(\ln \omega)^2}\right]_{1/\omega=\lambda} \tag{IV.59}$$

а также Ферри [40]:

$$H(\lambda) = \frac{2}{\pi}\left[G''(\omega) - \frac{dG''(\omega)}{d \ln \omega}\right]_{3^{1/2}/\omega=\lambda} \tag{IV.60}$$

На рис. IV.13 схематически показана типичная кривая релаксационного спектра. Поскольку релаксационный спектр можно рассматривать как характеристику материала, «производную» от его других реологических характеристик, то он должен зависеть от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения образца. Действительно, из теории Рауза, например, следует, что релаксационный спектр может быть выражен следующим образом:

$$H(\lambda) = (\rho RT/M) \sum_{p=1}^{N} \lambda_p \delta(\lambda - \lambda_p) \tag{IV.61}$$

где δ — дельта-функция Дирака; ρ — плотность; T — температура; λ_p — «p»-тое время релаксации полимера с молекулярной массой M.

Время релаксации λ_p определяется как:

$$\lambda_p = 6\eta_0 M/\pi^2 p^2 \rho RT \qquad \text{(IV.62)}$$

Кривые на рис. IV.14 иллюстрируют в общем виде влияние молекулярной массы на релаксационный спектр (при очень низких скоростях сдвига). Такой характер зависимости $H(\lambda)$ от λ был экспериментально подтвержден несколькими исследователями [91—93]. Из рисунка видно, что при значительных временах релаксации величина релаксационного спектра возрастает с повышением молекулярной массы полимера.

Для полидисперсных полимеров выражение для вычисления релаксационного спектра можно записать следующим образом [40]:

$$H(\lambda) = (\rho RT/\overline{M}_n) \int_0^\infty \sum_{p=1}^{N} \lambda_{p,M} \delta(\lambda - \lambda_{p,M})\, \varphi(M)\, dM \qquad \text{(IV.63)}$$

где $\varphi(M)$ — функция молекулярно-массового распределения, причем $\varphi(M)dM$ — доля фракций макромолекул в диапазоне молекулярных масс между M и $(M+dM)$.

Величина $\lambda_{p,M}$ определяется по формуле:

$$\lambda_{p,M} = 6\eta_0 M^2/\pi^2 p^2 \rho \overline{M}_w RT \qquad \text{(IV.64)}$$

Соотношения (IV.63) и (IV.64) можно применять для расчета $H(\lambda)$ при наличии информации о функции $\varphi(M)$ или, наоборот, для вычисления $\varphi(M)$ при заданном $H(\lambda)$. В последнем случае $H(\lambda)$ можно получить также из других реологических уравнений, как это описывалось выше.

С использованием соотношений (IV.63) и (IV.64) была вычислена функция распределения $\varphi(M)$ для расплавов изотактического

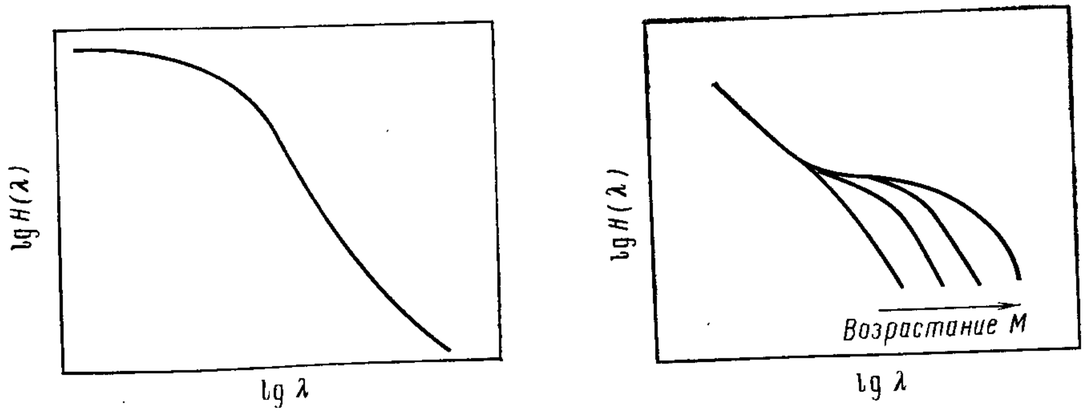
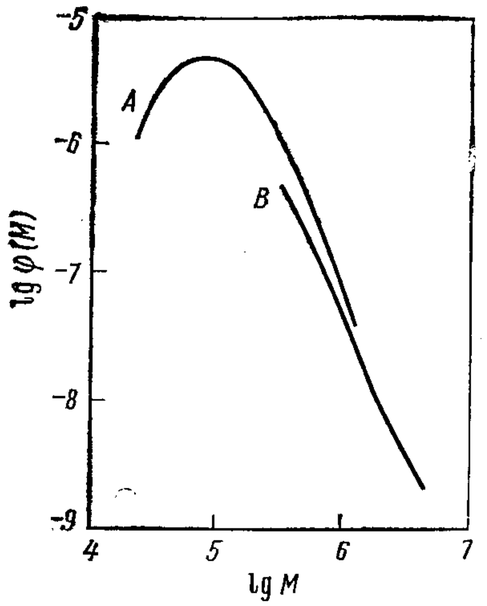


Рис. IV.13. Схематическое изображение кривой релаксационного спектра.

Рис. IV.14. Схематическое изображение зависимости релаксационного спектра от молекулярной массы образцов.

Рис. IV.15. Зависимость функции молекулярно-массового распределения φ(M) от молекулярной массы для изотактического полипропилена [93]:
А — функция рассчитана по уравнению (IV.63) с использованием релаксационного спектра $H(\lambda)$, полученного из вискозиметрических измерений; *Б* — функция измерена методом фракционного осаждения.



полипропилена [93]. При этом величины релаксационного спектра авторы рассчитывали на основе данных по вязкости при сдвиге и сравнивали полученную функцию молекулярно-массового распределения с экспериментальными результатами по $\varphi(M)$, определенными методом фракционного осаждения (рис. IV.15). Следует отметить сравнительно хорошее согласование расчетных и экспериментальных результатов, достигнутое несмотря на то, что примененную авторами методику расчета нельзя считать строгой и что экспериментальное определение функции $\varphi(M)$ было проведено также с известной погрешностью. Необходимо иметь в виду, что применение выражений (IV.63) и (IV.64) для блочных полимеров, строго говоря, не является корректным, поскольку теория Рауза для них неприменима.

Тот факт, что разработанные молекулярные теории вязкоупругости позволяют рассчитывать молекулярную массу и ее распределение для конкретных образцов полимеров, исходя из данных реологических измерений, имеет огромное значение. При использовании описанных методик следует все же соблюдать определенную осторожность. Несмотря на возможную погрешность результатов, такие теоретические расчеты имеют большую ценность, прежде всего в тех случаях, когда по каким-либо причинам сопоставление результатов экспериментального определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения с данными оценки реологических свойств затруднено или невозможно. Такая ситуация возникает, в частности, при исследовании образцов полимеров, обладающих чрезвычайно высокой молекулярной массой, например так называемых «сверхвысокомолекулярных» полимеров, величина молекулярной массы которых может превышать несколько миллионов.

ЗАДАЧИ

IV.1. Вывести уравнения для расчета величин $G'(\omega)$, $G''(\omega)$, $\eta'(\omega)$ и $\eta''(\omega)$, исходя из обобщенной модели Джефри, заданной соотношением (III.18).

IV.2. Вывести уравнения для релаксационного спектра для обобщенной модели Джефри.

IV.3. Результаты динамических измерений свойств образца ПЭНП при 200 °С приведены ниже:

ω, с$^{-1}$	η' (ω), Па·с	G' (ω), Н/м^2
0,119	$0{,}6902 \cdot 10^4$	$0{,}3689 \cdot 10^3$
0,370	$0{,}4791 \cdot 10^4$	$0{,}9569 \cdot 10^3$
1,197	$0{,}3033 \cdot 10^4$	$0{,}2498 \cdot 10^4$
3,779	$0{,}1715 \cdot 10^4$	$0{,}5820 \cdot 10^4$
11,967	$0{,}9104 \cdot 10^3$	$1{,}1653 \cdot 10^4$
37,792	$0{,}4444 \cdot 10^3$	$1{,}8799 \cdot 10^4$

Построить графическое изображение релаксационного спектра [зависимость $H(\lambda)$ от λ] для данного материала, используя каждый из двух методов приближения, заданных формулами (IV.59) и (IV.60).

ЛИТЕРАТУРА

1. *P. E. Rouse, Jr.,* J. Chem. Phys. **21**, 1272 (1953); **22**, 1570 (1954).
2. *P. E. Rouse, Jr. and K. Sittle,* J. Appl. Phys. **24**, 690 (1953).
3. *F. Bueche,* J. Chem. Phys. **22**, 603 (1954).
4. *F. Bueche,* J. Chem. Phys. **22**, 1570 (1954).
5. *B. H. Zimm,* J. Chem. Phys. **24**, 269 (1956).
6. *B. H. Zimm, G. M. Roe, and L. F. Epstein,* J. Chem. Phys. **24**, 279 (1956).
7. *B. H. Zimm and R. W. Kilb,* J. Polym. Sci. **37**, 19 (1959).
8. *A. S. Lodge,* Trans. Faraday Soc. **52**, 120 (1956).
9. *W. L. Peticolas and J. M. Watkins,* J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5083 (1957).
10. *W. L. Peticolas,* J. Chem. Phys. **35**, 2128 (1961).
11. *E. Menefee and W. L. Peticolas,* J. Chem. Phys. **35**, 946, 951 (1961).
12. *W. L. Peticolas* J. Polym. Sci. **58**, 1405 (1962).
13. *M. Yamamoto,* J. Phys. Soc. (Japan) **11**, 413 (1956); **12**, 1148 (1957); **13**, 1200 (1958).
14. *M. C. Williams,* J. Chem. Phys. **42**, 2988 (1965).
15. *W. W. Graessley,* J. Chem. Phys. **43**, 2696 (1965); **47**, 1942 (1967).
16. *W. W. Graessley,* J. Chem. Phys. **54**, 5143 (1971).
17. *F. Bueche and S. W. Harding,* J. Polym. Sci. **32**, 177 (1958).
18. *J. S. Ham* J. Chem. Phys. **26**, 625 (1957).
19. *J. D. Ferry, M. L. Williams, and D. M. Stern,* J. Chem. Phys. **58**, 987 (1954).
20. *R. B. DeMallie, M. H. Birnboim, J. E. Frederick, N. W. Tschoegl, and J. D. Ferry,* J. Phys. Chem. **66**, 536 (1962).
21. *J. E. Guillet, R. L. Combs, D. F. Slonaker, D. A. Weemes, and H. W. Coover,* J. Appl. Polym. Sci. **9**, 796 (1965).
22. *J. W. C. Adamse, H. Janeschitz-Kriegl, J. L. den Otter, and J. L. S. Wales,* J. Polym. Sci. Part A-2 **6**, 871 (1968).
23. *R. L. Combs, D. F. Slonaker, and H. W. Coover,* J. Appl. Polym. Sci. **13**, 519 (1969).
24. *W. W. Graessley and L. Segal,* AIChE J. **16**, 261 (1970).
25. *N. Nishida, D. G. Salladay, and J. L. White,* J. Appl. Polym. Sci. **15**, 1181 (1971).
26. *H. Endo, T. Fujimoto, and M. Nagasawa,* J. Polym. Sci. Part A-2 **9**, 345 (1971).
27. *D. P. Thomas,* Polym. Eng. Sci. **11**, 305 (1971).
28. *H. Leaderman, R. G. Smith, and L. C. Williams,* J. Polym. Sci. **36**, 233 (1959).
29. *C. D. Han, T. C. Yu, and K. U. Kim,* J. Appl. Polym. Sci. **15**, 1149 (1971).
30. *W. C. Uy and W. W. Graessley,* Macromolecules **4**, 458 (1971).
31. *A. Charlesby,* J. Polym. Sci. **17**, 379 (1955).
32. *E. B. Bagley,* J. Appl. Phys. **31**, 1126 (1960).
33. *E. B. Bagley,* Trans. Soc. Rheol. **5**, 355 (1961).
34. *J. E. Guillet, R. L. Combs, D. F. Slonaker, D. A. Weemes, and H. W. Coover,* J. Appl. Polym. Sci. **9**, 757, 767 (1965).
35. *W. W. Graessley and J. S. Prentice,* J. Polym. Sci. Part A-2 **6**, 1887 (1968).
36. *E. S. Shinbach and W. W. Graessley,* ACS Polym. Preprints **14(1)**, 58 (1973).
37. *P. Debye,* J. Chem. Phys. **14**, 636 (1946).
38. *H. A. Kramers,* J. Chem. Phys. **14**, 415 (1946).
39. *J. G. Kirkwood and J. Riseman,* J. Chem. Phys. **16**, 565 (1948).
40. *J. D. Ferry,* «Viscoelastic Properties of Polymers». Wiley, New York, 1961.
41. *T. G. Fox and P. J. Flory,* J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2384 (1948).
42. *T. G. Fox and P. J. Flory,* J. Phys. Chem. **21**, 581 (1950).
43. *E. B. Bagley and D. C. West,* J. Appl. Phys. **29**, 1511 (1958).
44. *R. S. Porter and J. F. Johnson,* J. Appl. Phys. **32**, 2326 (1961).
45. *H. P. Schreiber and E. B. Bagley,* J. Polym. Sci. **58**, 29 (1962).
46. *H. P. Schreiber, E. B. Bagley, and D. C. West,* Polymer **4**, 355 (1963).
47. *P. S. Porter and J. F. Johnson,* Trans. Soc. Rheol. **6**, 107 (1962).
48. *R. L. Ballman and R. H. M. Simon,* J. Polym. Sci. A **2**, 3557 (1964).
49. *S. N. Chinai and W. C. Schneider,* J. Appl. Sci. A **3**, 1359 (1965).
50. *R. S. Porter and J. F. Johnson,* Polymer **3**, 11 (1962).
51. *E. B. Bagley,* J. Appl. Phys. **30**, 597 (1959).
52. *A. Ya. Malkin and G. V. Vinogradov,* J. Polym. Sci. B **2**, 671 (1964).
53. *A. K. Van der Vegt,* Plastics Inst. Trans. J. **32**, 165 (1964).
54. *A. Ram and M. Narkis,* J. Appl. Polym. Sci. **10**, 481 (1966).
55. *E. A. Collins and W. H. Bauer,* Trans. Soc. Rheol. **9**, 1 (1965).
56. *P. Flory,* «Principles of Polymer Chemistry». Cornell Univ. Press, Ithaca New York, 1953.
57. *A. Barlow G. Harrison, and J. Lamb,* Proc. Roy. Soc. **282A**, 228 (1964).
58. *S. Middleman,* J. Appl. Polym. Sci. **11**, 417 (1967).
59. *R. S. Porter, M. J. R. Cantow, and J. F. Johnson,* Trans. Soc. Rheol. **10**, 621 (1966).
60. *T. Kataoka,* J. Polym. Sci. B **5**, 1063 (1967).
61. *G. Kraus and J. T. Gruver,* J. Appl. Polym. Sci. **9**, 739 (1965).
62. *D. P. Wyman, L. J. Elyash, and W. J. Frazer,* J. Polym. Sci. A **3**, 681 (1965).
63. *G. A. Vinogradov and N. V. Prozorovskaya,* Rheol. Acta **3**, 156 (1964).
64. *J. Ui, Y. Ishimaru, H. Murakami, N. Fukushima, and Y. Mori,* SPE Trans. **4** (4), 295 (1964).
65. *J. Meissner,* Proc. Int. Cong. Rheol., 4th (E. H. Lee, ed.), Part 3, p. 437, Wiley (Interscience), New York, 1965.
66. *R. A. Mendelson,* Trans. Soc. Rheol. **9**, 53 (1965).
67. *K. H. Von Hellwege, W. Knappe, F. Paul, and V. Semjonow,* Rheol. Acta **6**, 165 (1967).
68. *F. Bueche,* J. Appl. Phys. **30**, 1114 (1959).
69. *S. Middleman,* «The Flow of High Polymers». Wiley (Interscience), New York, 1968*.
70. *B. D. Coleman and H. Markovitz,* J. Appl. Phys. **35**, 1 (1964).
71. *C. D. Han,* Trans. Soc. Rheol. **18**, 163 (1974).
72. *F. Bueche,* J. Chem. Phys. **40**, 484 (1964).
73. *L. H. Tung,* J. Polym. Sci. **46**, 409 (1960).
74. *W. F. Busse and R. Longworth,* J. Polym. Sci. **58**, 49 (1962).
75. *V. C. Long, G. C. Berry, and L. M. Hobbs,* Polymer **5**, 517 (1964).
76. *W. L. Peticolas,* Rubber Chem. Tech. Rev. **36**, 1422 (1963).
77. *F. Bueche,* «Physical Properties of Polymers». Wiley, New York, 1962.
78. *A. V. Tobolsky,* «Properties and Structure of Polymers». Wiley, New York, **1960****.

* Имеется русский перевод: *Мидлман С.* Течение полимеров. Пер. с англ. М., Химия, 1971. — *Прим. ред.*

** Имеется русский перевод: *Тобольский А.* Свойства и структура полимеров. Пер. с англ. М., Химия, 1964. — *Прим. ред.*

79. *J. D. Ferry and M. L. Williams,* J. Colloid Sci. **7**, 347 (1952).
80. *K. Ninomiya and J. D. Ferry,* J. Colloid Sci. **14**, 36 (1959).
81. *F. C. Roesler and W. A. Twyman,* Proc. Phys. Soc. **B68**, 97 (1955)
82. *F. Schwarzl and J. A. Staverman,* Appl. Sci. Res. **A4**, 217 (1953).
83. *R. I. Tanner, J.* Appl. Polym. Sci. **12**, 1649 (1968).
84. *J. A. Cote and M. Shida,* Trans. Soc. Rheol. **17**, 401 (1973).
85. *R. N. Shroff,* J. Appl. Phys. **41**, 3652 (1970).
86. *M. Horio, T. Fujii, and S. Onogi,* J. Phys. Chem. **68**, 778 (1964).
87. *G. V. Vinogradov and A. Ya. Malkin,* J. Polym. Sci. Part A-2 **4**, 135 (1966).
88. *R. N. Shroff,* Trans. Soc. Rheol. **15**, 163 (1971).
89. *K. Ninomiya and G. Yasuda,* Rubber Chem. Tech. **42**, 714 (1969).
90. *K. Ninomiya,* J. Colloid Sci. **14**, 49 (1959).
91. *T. Masuda, K. Kitagawa, T. Inoue, and S. Onogi,* Macromolecules **3**, 116 (1970).
92. *D. C. Bogue, T. Masuda, Y. Einaga, and S. Onogi,* Polym. J. **1**, 563 (1970).
93. *G. Petraglia and A. Coen,* Polym. Eng. Sci. **10**, 79 (1970).

ЧАСТЬ II

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

В процессах переработки полимеров осуществляется течение расплавов в каналах различной формы; реологические свойства материалов по-разному проявляются в зависимости от геометрии потока.

В гл. V рассматривается течение полимерных материалов в каналах простейших форм — круглых насадках и плоских щелях. В гл. VI описано течение полимеров в сходящихся каналах и насадках некруглого сечения. Основное внимание сосредоточено на реологических проблемах, относящихся к вязкоупругим расплавам полимеров при их экструзии через каналы различной геометрической формы.

В гл. VII обсуждается реологическое поведение двух различных полимерных систем. Для получения изделий используют смеси двух и большего числа полимеров, сополимеры, полимеры с добавками (такими, как пластификаторы и смазки) и твердыми наполнителями. Понимание сущности реологического поведения двухфазных систем очень важно для контроля механических и физических свойств изготавливаемых изделий и установления оптимальных условий переработки.

ГЛАВА V

ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ ЧЕРЕЗ ЦИЛИНДРИЧЕСКИЕ И ЩЕЛЕВЫЕ КАНАЛЫ*

V.1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение течения расплавов полимеров в капиллярах имеет важнейшее значение для исследования свойств таких жидкостей. Так как поперечное сечение капилляра обычно во много раз меньше, чем сечение вискозиметрического резервуара, то при входе в капилляр возникает определенный перепад давления. Для вязкоупругих полимерных расплавов этот перепад значительно больше,

* Переведена канд. техн. наук В. И. Бризицким.

чем для ньютоновских жидкостей. Это служит убедительным доказательством того, что только с помощью оценки вязкости материалов нельзя объяснить появление высоких перепадов давления на входе в формующие инструменты [1—9].

Когда жидкость входит в канал из резервуара большого сечения, профиль скоростей потока окончательно формируется лишь на некотором расстоянии от входа, приобретая форму классической параболы, характерную для течения ньютоновских жидкостей, или так называемой «выположенной» параболы — при деформировании неньютоновских жидкостей, например, расплавов полимеров. Вопрос о критерии определения полностью развившегося потока для вязкоупругих жидкостей до сих пор остается дискуссионным. Такой критерий, как, например, постоянство градиента давления в трубе, не является удовлетворительным при течении полимеров несмотря на то, что для ньютоновских жидкостей он, конечно, вполне приемлем. Другой критерий предложен в работе [10].

Обсуждаемая проблема важна, потому что для полностью развившегося потока (для установившегося течения) можно составить уравнения баланса моментов и вывести выражения, связывающие свойства жидкостей и параметры потока (скорость течения, перепад давления и др.) в каналах различной геометрической формы.

В области выхода из трубы в вязкоупругих расплавах полимеров возникают явления, необычные с точки зрения классической механики жидкостей. К ним относится, например, разбухание экструдата (рис. I.2). Отношение диаметра экструдата к диаметру канала больше единицы: оно является функцией объемной скорости течения (т. е. скорости сдвига) для используемых каналов и перерабатываемых полимеров (рис. I.3). Явление разбухания струи расплавов полимеров изучалось рядом исследователей [11—22]. В тех случаях, когда давление в резервуаре и в капилляре измеряют с помощью манометров или датчиков давления, экспериментальные результаты не дают непосредственно значений давления p, а характеризуют общее нормальное напряжение в пристенном слое (S_{rr}), для которого можно записать следующее выражение:

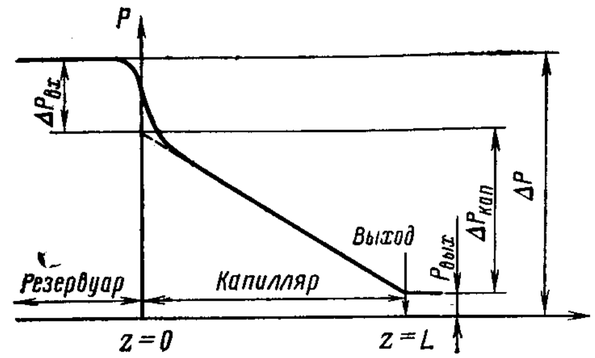
$$S_{rr}(R, z) = -p(R, z) + \tau_{rr}(R, z) \qquad (V.1)$$

На рис. V.1 схематически показаны изменения перепадов давления. Видно, что общий перепад давления между точкой в верхней части вискозиметрического резервуара и областью выхода из трубы состоит из трех слагаемых [23, 24]:

$$\Delta P = \Delta P_{вх} + \Delta P_{кап} + P_{вых} \qquad (V.2)$$

В уравнении (V.2) подразумевается, что поскольку отношение диаметров резервуара и капилляра достаточно велико, то дополнительный перепад давления, возникающий за счет кинетической

Рис. V.1. Схема распределения давления в резервуаре и в капилляре.



энергии струи, незначителен. Перепад давления в капилляре $\Delta P_{кап}$ полностью обусловлен так называемыми вязкими потерями. Перепад давления на входе в капилляр $\Delta P_{вх}$ может, в свою очередь, иметь три составляющих: а) перепад давления, возникающий в результате вязких потерь при сходящемся течении жидкости на входе в капилляр; б) перепад давления из-за вязких потерь при перестройке профиля скоростей среды в зоне входа в капилляр и в) перепад давления, вызванный способностью полимера запасать упругую энергию, причем последняя частично может быть «возвращена» расплавом вследствие его высокоэластичности. Давление на выходе $P_{вых}$, входящее в уравнение (V.2), определяется экстраполяцией графика распределения давления по длине канала к точке, отвечающей выходу из него. Различными авторами [25—35] было показано, что давление на выходе не совпадает с атмосферным, а превышает его.

Можно полагать, что остаточное давление расплава на выходе из канала обусловлено упругой энергией, запасенной расплавом при течении в формующем инструменте [35]. Используя уравнение (V.1), давление на выходе можно представить как:

$$P_{вых} = -S_{rr}(RL) \qquad (V.3)$$

где S_{rr} — общее нормальное напряжение в пристенном слое расплава ($r=R$) на выходе из трубы ($z=L$).

Заметим, что величина $S_{rr}(RL)$ имеет отрицательное значение (что отвечает сжатию струи), в то время как давление, измеряемое датчиками, положительно. Определение давления непосредственно на выходе из канала практически невозможно. Поэтому при необходимости оценки давления на выходе из канала для характеристики свойств исследуемой жидкости прибегают к экстраполяции экспериментально измеренных значений давления в точках, расположенных по возможности ближе к выходу, к точке, отвечающей торцу капилляра. Такая экстраполяция дает вполне надежные результаты. При этом подразумевают, что течение вплоть до выхода из канала остается установившимся (с развившимся профилем скоростей). Дополнительно мы остановимся на этом вопросе ниже, при обсуждении измерений значения остаточного давления расплава для характеристики его реологических свойств.

В этой главе рассматривается течение расплавов полимеров в каналах круглого и прямоугольного сечений, а также особенности

поведения расплавов на трех основных участках канала: в области входа, в зоне с полностью развившимся профилем скоростей и в области выхода. При этом особое внимание будет обращено на специфические реологические эффекты, характерные для вязкоупругих жидкостей, в частности для расплавов полимеров, наблюдаемые при их движении на участках входа и выхода.

V.2. ТЕЧЕНИЕ В ОБЛАСТИ ВХОДА

V.2 1. ПОТЕРИ ДАВЛЕНИЯ НА ВХОДЕ В КАНАЛ И ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИЙ СМЫСЛ

При входе жидкости в канал из большого резервуара профиль скоростей начинает изменяться и продолжает развиваться до тех пор, пока на определенном расстоянии от входа он не достигнет своего постоянного вида, т. е. пока течение не станет полностью установившимся. Длину участка трубы, на которой полностью развивается профиль скоростей потока, принято называть длиной участка входа. Длина участка входа зависит от скорости жидкости, диаметров канала и резервуара, вязкости жидкости (для ньютоновских сред) и высокоэластических свойств (для вязкоупругих жидкостей). Ранее рядом аторов [36—39] были предприняты попытки рассчитать длину участка входа, исходя из реологических свойств неньютоновских жидкостей с учетом геометрических характеристик потока в резервуаре и канале. Авторы этих работ при решении указанной проблемы неизменно основывались на закономерностях течения в пристенном (граничном) слое. Однако применимость такого подхода к анализу течения расплавов полимеров в области входа в высшей степени сомнительна. В большинстве случаев течение расплавов полимеров характеризуется чрезвычайно низкими значениями числа Рейнольдса, что обусловлено их высокой вязкостью. Вследствие этого можно ожидать, что для решения ряда задач, связанных с деформацией полимера в области входа в капилляр, анализ течения как разновидности ползучести окажется более плодотворным, чем рассмотрение закономерностей течения в пристенных слоях. Указанный подход использовал Вайсберг [40] для ньютоновских жидкостей, а также Хан и Дрекслер [41] применительно к модифицированной жидкости второго порядка.

Проблема оценки длины участка входа тесно связана с определением условий течения в вискозиметрическом резервуаре. Достоверно установлено, что для вязкоупругих жидкостей, таких, как расплавы полимеров, так называемые линии тока образуются в резервуаре задолго до входа материала в капилляр.

В работах [9, 42—47] экспериментально изучался характер течения растворов и расплавов полимеров при их движении из резервуара большого диаметра в канал малого диаметра. Эксперименты с использованием метода визуализации потока [9, 42] показали, что течение на входе в капилляр имеет характерную для

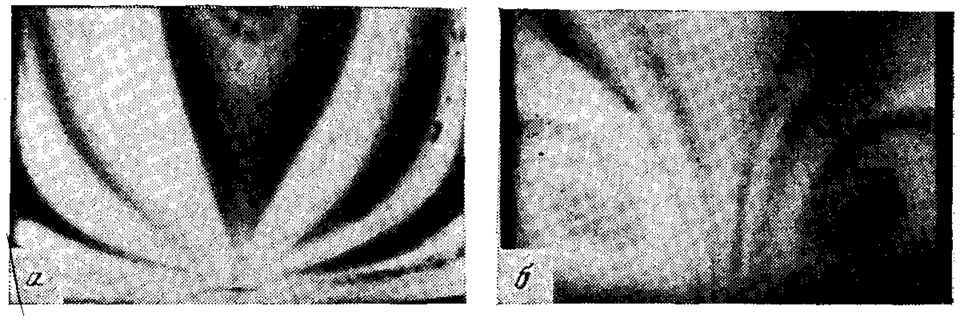


Рис. V.2. Характер потока расплава полимера на входе в капилляр [8]:
а — ПП при 180 °С и $\dot{\gamma}$=92,0 с$^{-1}$; *б* — ПЭНП при 180 °С и $\dot{\gamma}$=33,9 с$^{-1}$.

каждого полимера картину, причем в некоторых жидкостях (таких, например, как расплавы ПЭНП и ПС) возникают значительные циркуляционные течения, или вихри в углах вискозиметрического резервуара у входа в капилляр, в то время как для других жидкостей (например, расплавов ПЭВП и изотактического ПП) такие вихри не обнаруживаются. На рис. V.2 показан характер потока расплавов полимеров в области входа в канал. В цитированных выше работах было также показано, что размер вихревых зон увеличивается с повышением скорости течения и в конце концов линии тока разрушаются и на входе в канал образаются спиралевидные потоки. При этом наблюдаются сильные искажения формы получаемых экструдатов.

В гл. XII явление неустойчивого течения будет рассмотрено более подробно. Мы коснемся, например, вопроса о том, как вторичные течения в области входа изменяются со скоростью экструзии.

Давно известно, что при перетекании вязкоупругой жидкости из резервуара в круглый канал в зоне входа возникают большие перепады давления. В ряде работ [2, 3, 5, 6, 8, 9] были сделаны попытки связать величину этого перепада давления с высокоэластическими свойствами полимерных систем.

На рис. V.3 показаны типичные кривые распределения давления в капилляре с отношением длины к диаметру L/D=4 при течении ПЭВП при 180 °С.

На рис. V.4 даны аналогичные кривые для ньютоновской жидкости («Indopol H 1900») при комнатной температуре. Вязкость ее в указанных условиях равна 450 Па·с и сопоставима с вязкостью расплавов полиэтилена в условиях экструзии (см. рис. V.3). При сравнении рис. V.3 и V.4 обнаруживаются важные различия между двумя сопоставляемыми жидкостями при их течении из резервуара в капилляр. Прежде всего расплавы полиэтилена дают очень высокие значения перепадов давления на входе ($\Delta P_{вх}$). Поскольку вязкости двух жидкостей приблизительно одинаковы, то различие в перепадах давления на входе расплава полиэтилена и

ньютоновской жидкости, очевидно, обусловлены не вязкостью, а другой реологической характеристикой сред. Можно сделать вывод, что такой реологической характеристикой материала, ответственной за величину $\Delta P_{вх}$, является высокоэластичность.

Из рис. V.3 и V.4 следует также, что для расплава полиэтилена характерно наличие определенного давления на выходе, повышающегося с возрастанием скорости сдвига, в то время как для ньютоновской жидкости остаточное давление на выходе из канала практически равно нулю. Ниже вопрос о давлении на выходе будет рассмотрен более подробно.

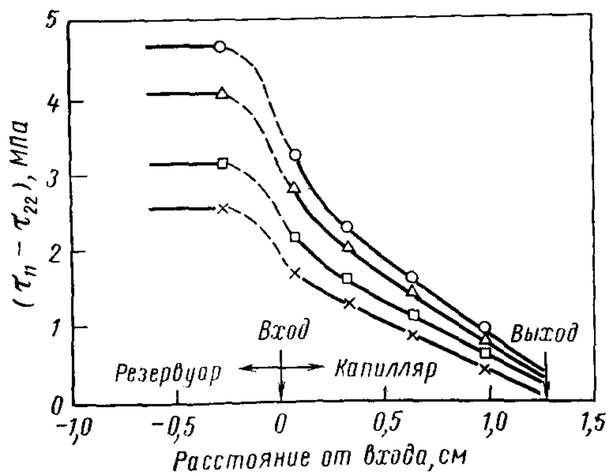
Для вязкоупругих жидкостей общий перепад давления на входе в капилляр $\Delta P_{вх}$ может быть условно разделен на две составляющие: вязкую составляющую $\Delta P_{вязк}$ и высокоэластическую составляющую $\Delta P_{эл}$ [3, 5]:

$$\Delta P_{вх} = \Delta P_{вязк} + \Delta P_{эл} \qquad (V.4)$$

Так как значение $\Delta P_{вязк}$ для ряда изученных расплавов полимеров составляет менее 5% от общего значения $\Delta P_{вх}$, то ясно, что бо́льшая часть потерь давления на входе обусловлена высокоэластичностью, а не вязкостью системы. В силу этого для решения практических задач можно полагать, что при течении расплавов полимеров $\Delta P_{вх}$ примерно равно $\Delta P_{эл}$:

$$\Delta P_{вх} \approx \Delta P_{эл} \qquad (V.5)$$

На рис. V.5 показано распределение давления в капилляре с отношением L/D в пределах от 4 до 8 при течении ПЭВП с приблизительно равными скоростями сдвига. Видно, что перепад давления на входе остается примерно одним и тем же. Это указывает



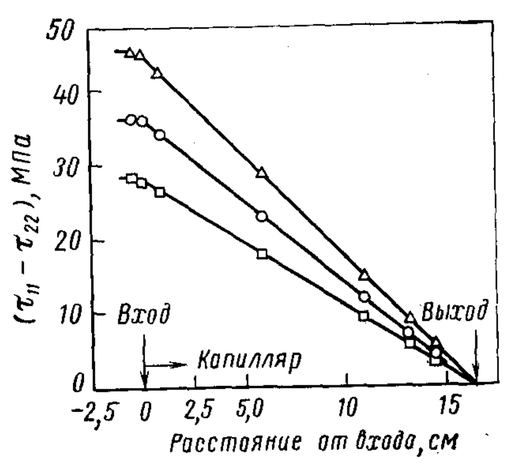


Рис. V.3. Профили распределения давления расплава ПЭВП при 180 °С в капилляре с L/D=4 при различных скоростях сдвига [28]:
○ — 790 с$^{-1}$; △ — 616; □ — 313; × — 160 с$^{-1}$.

Рис. V.4. Профили распределения давления ньютоновской жидкости (Indopol H=1900) при комнатной температуре и различных скоростях сдвига [28]:
△ — 50,1 с$^{-1}$; ○ — 40,4; □ — 31,2 с$^{-1}$.

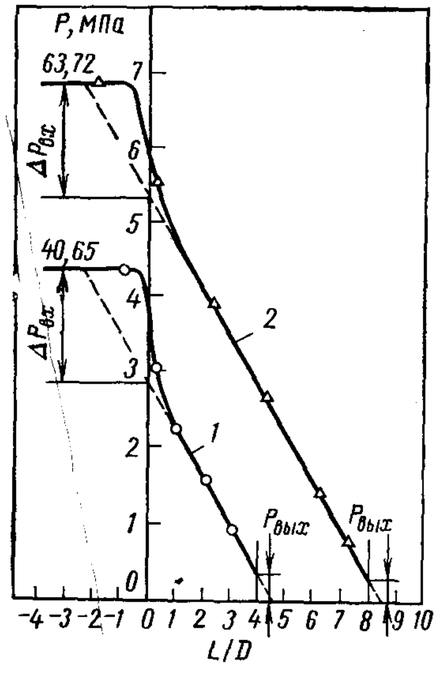


Рис. V.5. Профили распределения давления расплава ПЭВП в капиллярах с различной относительной длиной:
1 — $L/D=4$; $\dot{\gamma}=327{,}7$ с$^{-1}$; $\Delta P_{вх}=1{,}38$ МПа; $P_{вых}=0{,}314$ МПа; *2* — $L/D=8$; $\dot{\gamma}=329{,}7$ с$^{-1}$; $\Delta P_{вх}=1{,}41$ МПа; $P_{вых}=0{,}231$ МПа.

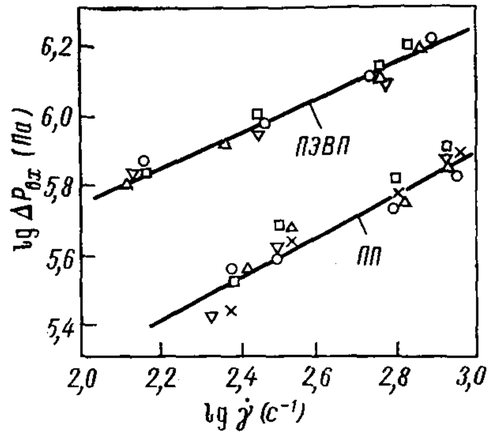


Рис. V.6. Зависимость падения давления на входе от скорости сдвига для ПЭВП и ПП при 180 °С и различных отношениях L/D [23]:
○ — 4; △ — 8; □ — 12; ▽ — 16; ×—20.

на то, что величина $\Delta P_{вх}$ определяется только скоростью сдвига и практически не зависит от отношения L/D. На рис. V.6 даны кривые зависимости перепада давления на входе в капилляр от скорости сдвига для ПЭВП и ПП при 180 °С. Эти графики построены по данным измерений давления на стенке капилляров с отношениями L/D, равными 4, 8, 12, 16 и 20 соответственно.

Бэгли [1] полагал, что высокие значения перепада давления на входе в капилляр можно рассматривать как фиктивное увеличение длины капилляра, а также, что при фиксированной скорости сдвига зависимость общего падения давления от отношения длины капилляра к его диаметру должна быть линейной. Указанные зависимости часто называют зависимостями по Бэгли. Как видно из рис. V.7, экстраполяция графика $\Delta P = f(L/D)$ к нулевому давлению дает отношение фиктивного значения длины капилляра к его диаметру при определенной скорости сдвига. Исходя из этого, Бэгли предложил следующее уравнение для расчета истинного напряжения сдвига на стенке капилляра τ_w:

$$\tau_w = \Delta P/2\,(L/R + n_B) \qquad (V.6)$$

где ΔP — общая разность давлений в двух точках — в вискозиметрическом резервуаре и на выходе из капилляра; L/R — отношение длины капилляра к его радиусу; n_B — входовая поправка при фиктивном удлинении капилляра.

Практическая ценность определения входовой поправки может быть проиллюстрирована на примере сопоставительных

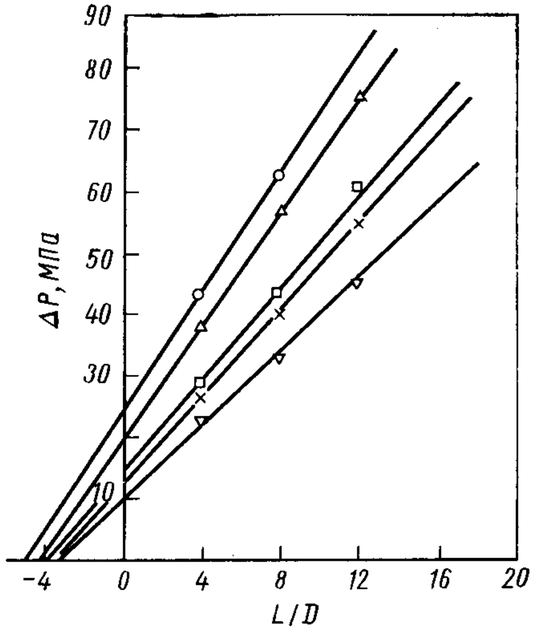


Рис. V.7. Зависимость общего перепада давления от отношения L/D каналов при различных скоростях сдвига [23]:
○—723,6 $с^{-1}$; △—568,9; □—289,2; ×—234,7; ▽—131,2 $с^{-1}$.

расчетов напряжения сдвига на стенке канала с учетом влияния величины n_B в уравнении (V.6) и без него. На рис. V.8 приведены кривые течения (т. е. зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига), полученные при различных значениях отношения L/D с учетом и без учета входовых поправок. Кривые течения как характеристики исследуемого материала, не должны зависеть от геометрических параметров канала, например, от величины L/D. Из рис. V.8 видно, что входовая поправка необходима для получения кривых течения, инвариантных относительно геометрических параметров капилляра.

В литературе часто указывается на то, что входовая поправка по Бэгли [см. уравнение (V.6)] для расплавов полимеров значительно превышает так называемую куэттовскую поправку. Это может иметь следующее объяснение. Для вязкоупругих жидкостей потери давления на входе в канал определяются двумя факторами: потерями Куэтта, типичными для ньютоновских жидкостей, и упругой энергией, запасаемой вязкоупругой жидкостью при сдвиговом течении. Накопленная высокоэластическая энергия частично рассеивается после входа жидкости в капилляр, приобретая затем постоянное значение, отвечающее полностью обратимой энергии.

Исходя из указанных соображений и используя некоторые допущения, Филиппов и Гаскинс [2] предложили следующее уравнение для вычисления входовой поправки по Бэгли:

$$n_B = n_C + (S_R/2) \qquad (V.7)$$

где n_C — поправка Куэтта; S_R — обратимая сдвиговая деформация.

Далее авторы полагали, что величина S_R связана с модулем высокоэластичности G следующим образом:

$$S_R = \tau_w/G \qquad (V.8)$$

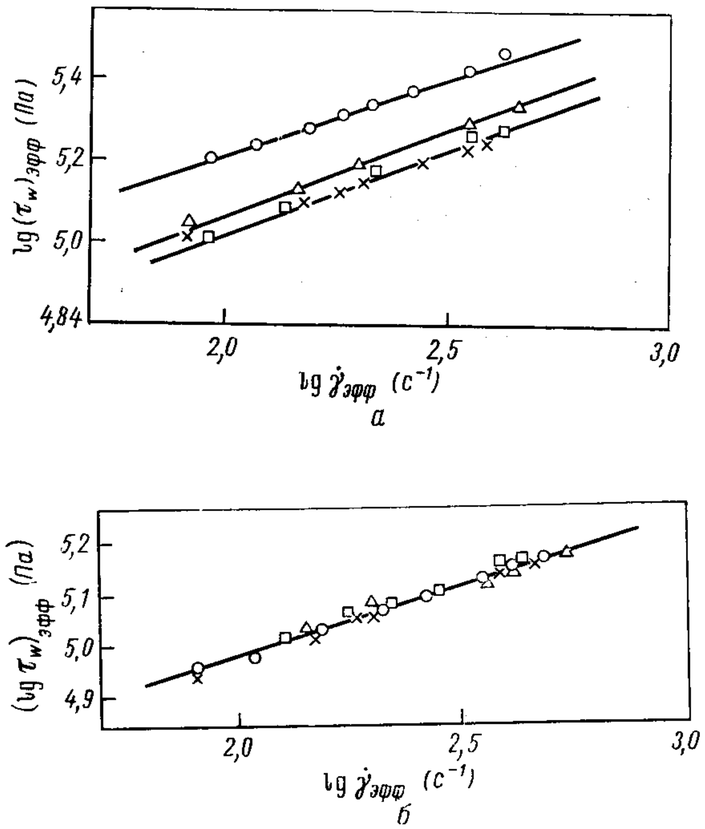


Рис. V.8. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для расплава ПЭВП при 180 °С без учета входовой поправки (а) и с учетом входовой поправки (б). Значения отношения L/D:
○ — 4; △ — 8; □ — 12; × — 16.

Ряд авторов[48, 49] использовали уравнения (V.7) и (V.8) совместно с уравнением (V.6) для того, чтобы «разделить» высокоэластические и вязкостные эффекты при течении расплавов полимеров в капиллярах. Однако в отношении допущений, использо-

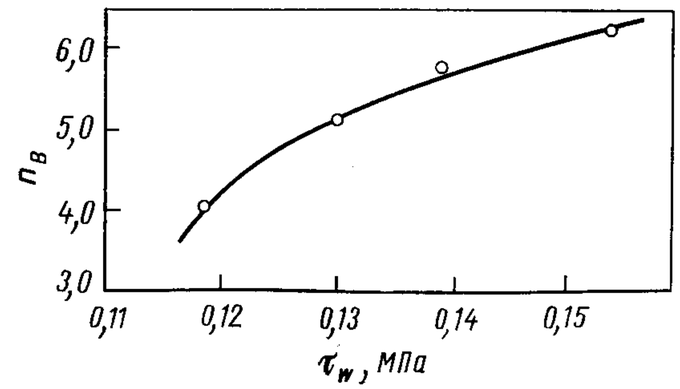


Рис. V.9. Зависимость поправки Бэгли от напряжения сдвига для ПЭВП при 180 °С [23].

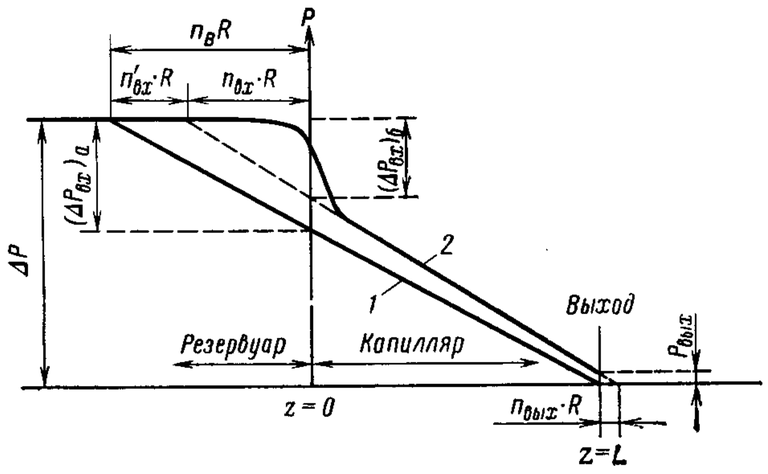


Рис. V.10. Схема, иллюстрирующая метод определения входовых поправок по Бэгли (1) и распределение давления (2).

ванных при записи уравнений (V.7) и (V.8), имеется ряд серьезных замечаний (по крайней мере для некоторых материалов). Это связано прежде всего с тем, что, как видно из рис. V.9, для ряда материалов [23, 50] величина n_B оказывается непропорциональной напряжению сдвига τ_w.

Первоначально Бэгли [1] при больших перепадах давления определил поправку только для входа в капилляр, полностью игнорируя так называемую поправку выхода. Позднее Ханом [23, 24] было установлено, что входовая поправка по Бэгли в действительности включает также поправку выхода. Однако если поправка по Бэгли изменяется в зависимости от отношения L/D [24], то она может превышать сумму поправок входа и выхода. Это наглядно показано на рис. V.10 (кривая *1* иллюстрирует уменьшение давления до нулевого значения на выходе). Можно записать следующее соотношение:

$$\tau_w = \Delta P/2\left(L/R + n_{вх} + n'_{вх}\right) \tag{V.9}$$

Кривая *2* на рис. V.10 отвечает действительному профилю давления в капилляре:

$$\tau_w = \Delta P/2\,(L/R + n_{вх} + n_{вых}) \tag{V.10}$$

Уравнения (V.9) и (V.10) не идентичны до тех пор, пока величина $P_{вых}$ изменяется с ростом (или уменьшением) отношения L/D. Как будет показано ниже, давление на выходе быстро уменьшается с ростом L/D и при достижении некоторого критического значения относительной длины капилляра уменьшение $P_{вых}$ замедляется. Следовательно, кривые *1* и *2* на рис. V.10 не могут быть параллельными, так как давление на выходе изменяется при варьировании отношения L/D. Графики на рис. V.10 позволяют получить следующие соотношения:

$$n_B = n_{вх} + n'_{вх} > n_{вх} + n_{вых} \tag{V.11}$$

и, следовательно

$$n'_{вх} > n_{вых} \tag{V.12}$$

Необходимо отметить, что при больших значениях отношения L/D величина давления на выходе $P_{вых}$ становится несравненно меньше, чем ΔP:

$$P_{вых} \ll \Delta P \tag{V.13}$$

Неравенство (V.13) объясняется тем, что ΔP растет с ростом L/D, в то время как $P_{вых}$ остается постоянным, когда L/D превышает некоторое критическое значение [28]. При справедливости неравенства (V.13) можно записать:

$$n_{вых} \approx n'_{вх} \ll n_B \tag{V.14}$$

Ряд авторов [3, 8, 9] ранее использовали зависимость Бэгли для определения перепада давления на входе. Из рис. V.10 видно, что эта величина, полученная из кривой *1* (т. е. из зависимости по Бэгли) в приципе больше, чем истинная величина, получаемая из кривой *2* для действительного профиля давления в капилляре. Отсюда следует, что

$$(\Delta P_{вх})_a > (\Delta P_{вх})_b \tag{V.15}$$

В работе [24] было показано, что при течении расплава полиэтилена величина $(\Delta P_{вх})_a$ приблизительно на 50% больше, чем $(\Delta P_{вх})_b$. Это следует учитывать при определении перепада давления на входе в капилляр с применением зависимости по Бэгли.

Уравнение (V.10) можно переписать в виде

$$\Delta P = 2\,(L/R)\,\tau_w + 2n_{вх}\tau_w + 2n_{вых}\tau_w \tag{V.16}$$

Из рис. V.10 следует соотношение:

$$\Delta P = 2\,(L/R)\,\tau_w + 2n_{вх}\tau_w + P_{вых} \tag{V.17}$$

Приравнивая правые части уравнений (V.16) и (V.17), получаем

$$n_{вых} = P_{вых}/2\tau_w \tag{V.18}$$

Уравнение (V.18) учитывает обратимую деформацию расплава на выходе из канала. Значение величины $P_{вых}$ для оценки реологических свойств полимеров будет рассмотрено в следующих разделах настоящей главы.

V.2.2. НАПРЯЖЕНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ

Поведение вязкоупругих жидкостей при их течении из резервуара в капилляр с острыми кромками давно привлекало внимание исследователей. Некоторые из них [8, 42—46] исследовали явление неустойчивого течения. Другие аторы [44, 47, 51—55] измеряли скорости жидкости в области входа в капилляр, используя для этого фотографии следов частиц. Наконец, третья группа иссле-

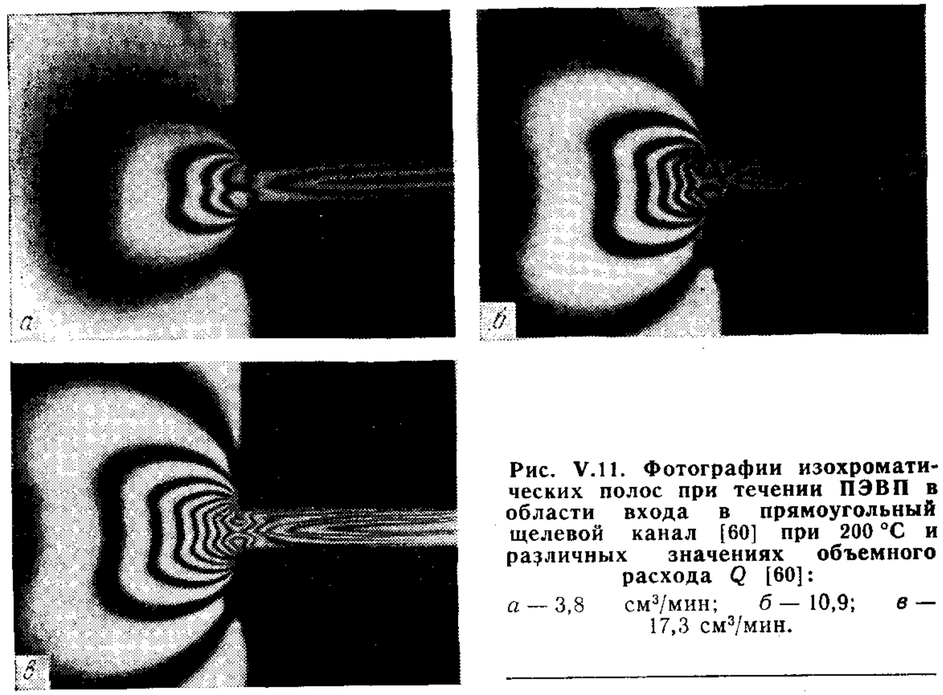


Рис. V.11. Фотографии изохроматических полос при течении ПЭВП в области входа в прямоугольный щелевой канал [60] при 200 °С и различных значениях объемного расхода Q [60]:

а — 3,8 см³/мин; *б* — 10,9; *в* — 17,3 см³/мин.

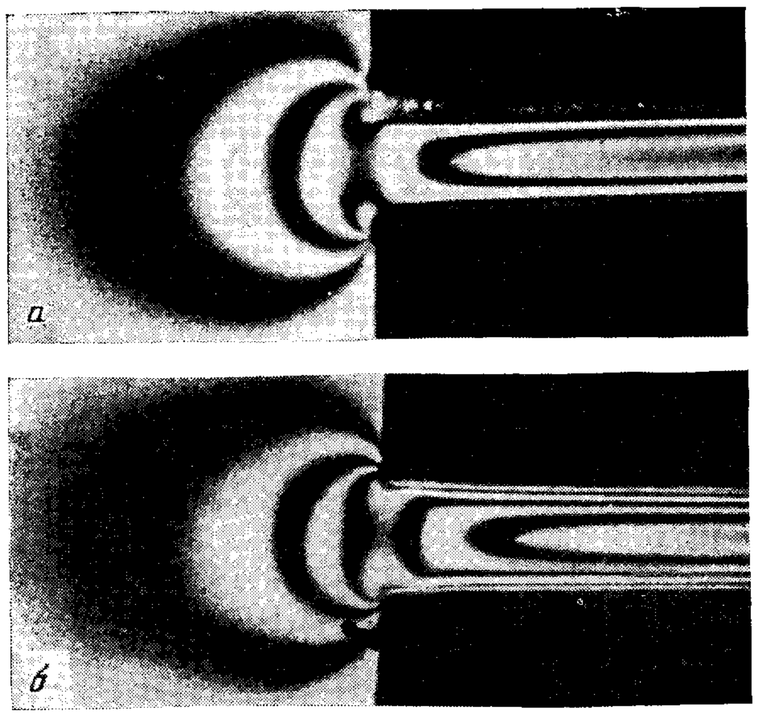


Рис. V.12. Фотографии изохроматических полос при течении ПП в области входа в прямоугольный щелевой канал при 230 °С и различных значениях объемного расхода Q [60]:

а — 20,3 см³/мин; *б* — 26,5 см³/мин.

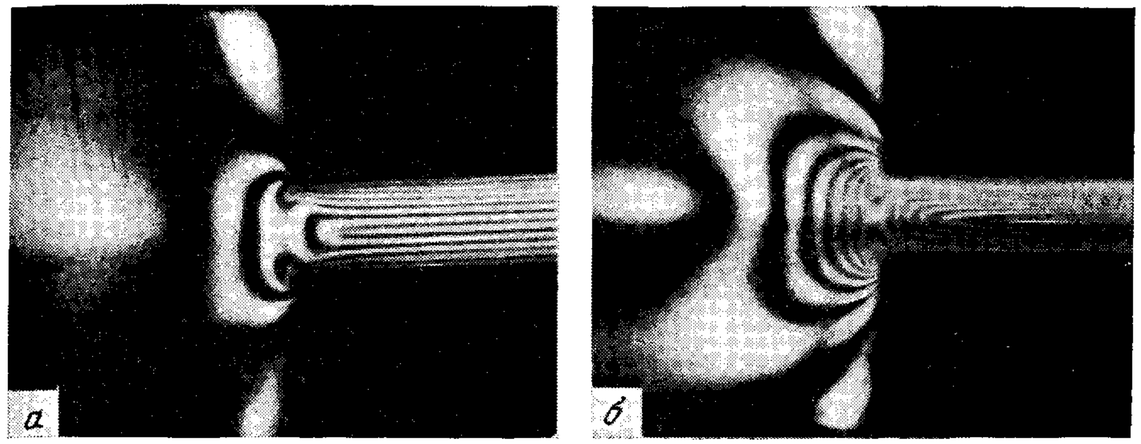


Рис. V.13. Фотографии изохроматических полос при течении ПС в области входа в прямоугольный щелевой канал при 225 °С и различных значениях объемного расхода Q [60]:

а — 5,5 см³/мин; *б* — 18,7 см³/мин.

дователей [56—60] занималась оценкой напряжений на входе в капилляр с использованием метода двойного лучепреломления.

Известно, что некоторые жидкости при течении способны обнаруживать явление двойного лучепреломления в потоке, если луч поляризованного света направить на жидкость, протекающую через прозрачный канал. Луч после прохождения через жидкость направляют через анализатор, ось поляризации в котором составляет прямой угол с лучом света, падающим на исследуемый материал. При этом становятся видимыми интерференционные полосы, соответствующие определенным значениям и направлениям напряжений сдвига в жидкости. В монохроматическом свете интерференционные полосы представляют собой чередование светлых и темных областей, называемых «изохромами». При использовании белого света изохромы появляются в виде линий разных цветов. Каждая полоса отвечает определенному значению максимальных касательных напряжений. В том случае, когда направление максимальных касательных напряжений τ_{max} составляет определенный угол с осью поляризации света, проходящего через материал, появляются темные полосы — «изоклины». Изоклины возникают только при использовании плоско-поляризованного излучения. Изохромы появляются как в плоско-поляризованном свете, так и в излучении, поляризованном по кругу [61, 63].

Картины изохроматических полос показаны на рис. V.11 для ПЭВП при 200 °С, на рис. V.12 — для ПП при 180 °С и на рис. V.13 — для ПС при 225 °С. Эти фотографии были получены с использованием каналов прямоугольного сечения [60]. На рисунках видно, что число изохром строго зависит от скорости сдвига в потоке: с ее увеличением порядковый номер полос возрастает. Заметим, что каждая полоса (черная или белая) соответствует геометрическому месту точек с постоянным значением разности глав-

ных напряжений, а также геометрическому месту точек с определенным значением максимальных касательных напряжений [61—63].

Для разных полимерных систем картины интерференционных полос у входа в канал имеют различный вид. Однако внутри канала прямоугольного сечения на некотором расстоянии от входа характер распределения изохром для разных материалов оказывается одинаковым [60]. Из теории известно, что в области полностью развившегося течения напряжения сдвига изменяются только в направлении, перпендикулярном стенкам щели.

Основываясь на динамооптических законах [64—67], по картинам изохром и изоклин в области входа в канал относительно просто дать количественную оценку распределения напряжений сдвига и первой разности нормальных напряжений в потоке расплава. На рис. V.14 и V.15 такая оценка дана для расплавов ПЭВП при 200 °С. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что по описанной методике можно получить подробные сведения о распределении напряжений на входе в канал при течении расплавов полимеров, в то время как по данным измерений давления на стенках канала этого добиться невозможно.

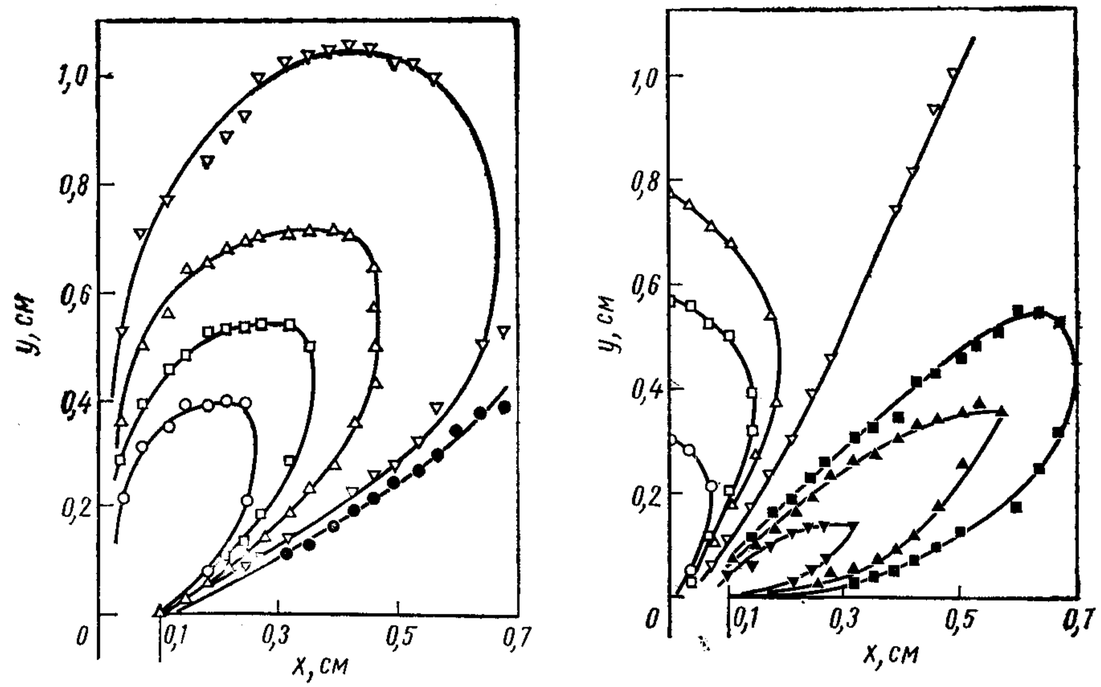


Рис. V.14. **Профили напряжения сдвига τ_{12} в области входа в прямоугольный щелевой канал для ПЭВП при 200 °С, постоянном объемном расходе Q=16,6 см³/мин и различных напряжениях сдвига в канале [60]:**

○ — 0,114 МПа; □ — 0,0858; △ — 0,0572; ▽ — 0,0286; ● — 0,0171 МПа.

Рис. V.15. **Профили разности нормальных напряжений $\tau_{11}-\tau_{22}$ в области входа в прямоугольный щелевой канал для ПЭВП при 200 °С, постоянном расходе Q=16,6 см³/мин и различных напряжениях сдвига в канале [60]:**

○ — 0,3[illegible] МПа; □ — 0,161; △ — 0,104; ▽ — 0,0229; ■ — 0,0286; ▲ — 0,0572; ▼ — 0,104 МПа.

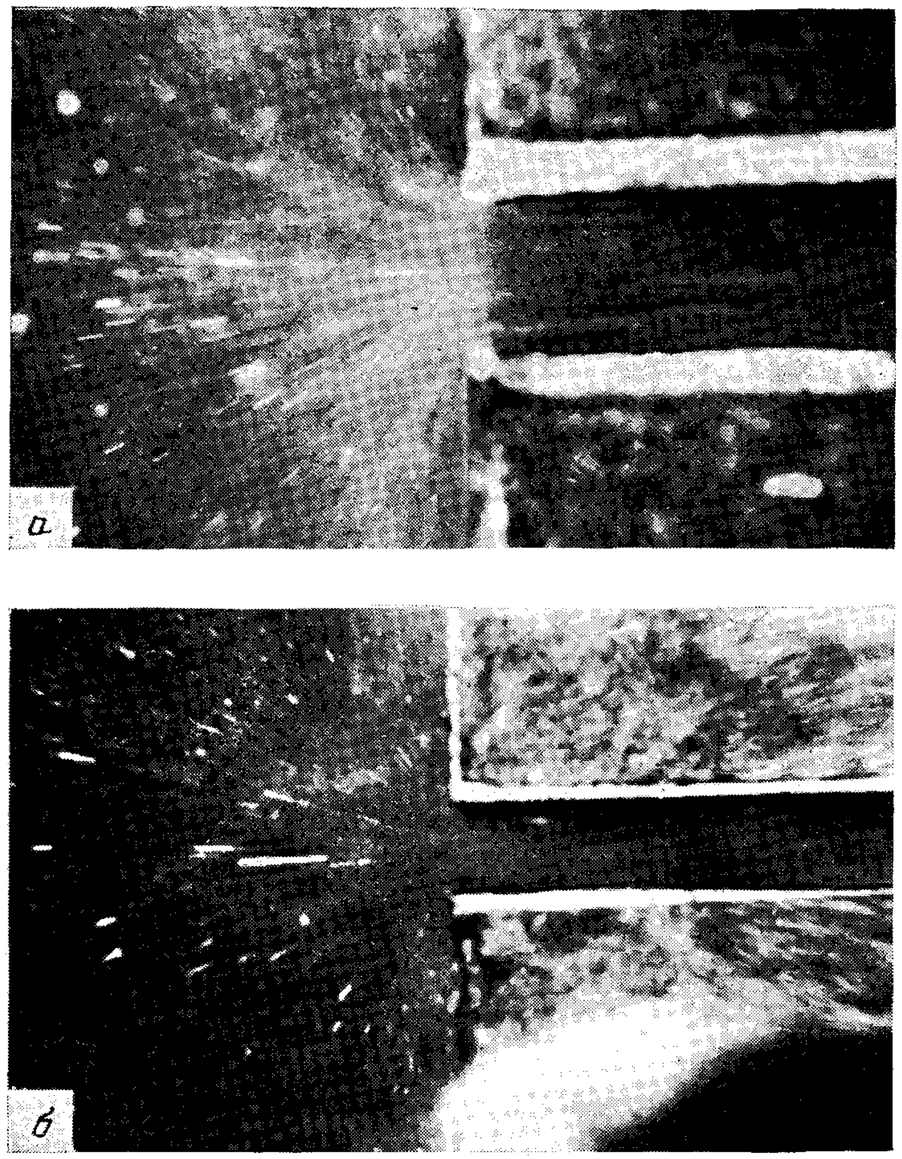


Рис. V.16. **Фотографии траекторий частиц в области входа в прямоугольный щелевой канал при 200 °С [47]:**

а — ПС при объемном расходе Q=3,4 см³/мин; *б* — ПЭВП при Q=11,0 см³/мин.

Для фотографирования следов движения частиц («трассеров») их наблюдают при боковом освещении на темном фоне и фиксируют на фотопластинке. Используемые «трассеры» должны обладать высоким коэффициентом отражения, плотностью, незначительно превышающей плотность среды, и не должны давать заметного осаждения. Освещение может быть дискретным (прерывистым); при этом траекторию каждой движущейся частицы наблюдают в виде прерывистого следа. Зная время экспозиции при съемке и измеряя протяженность (длину) следа на негативе, можно оценить скорость движения «трассера» в потоке материала.

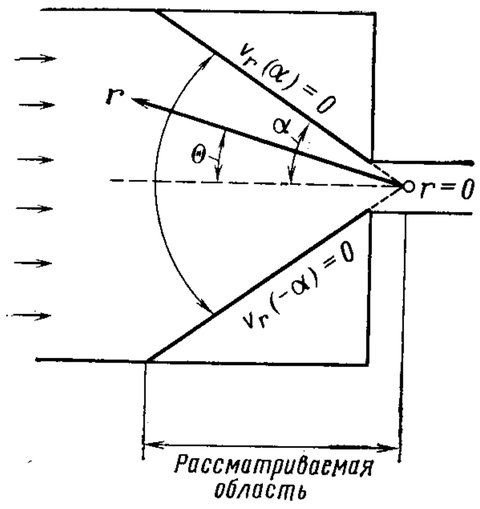


Рис. V.17. Схематическое изображение области входа (в цилиндрической системе координат).

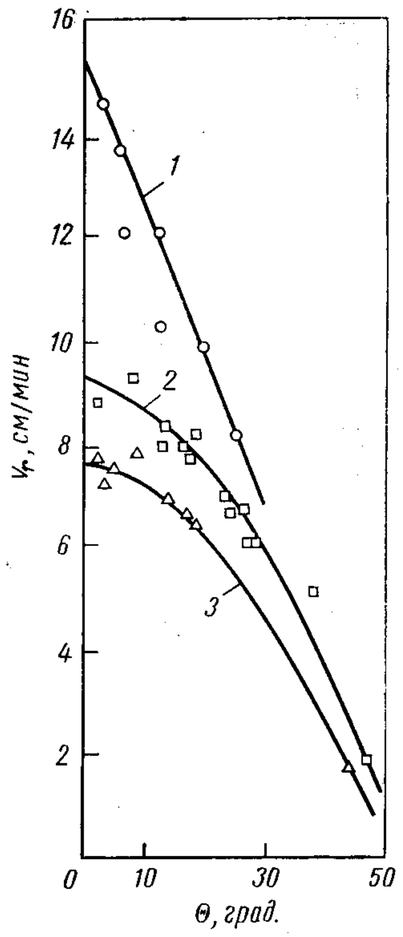


Рис. V.18. Профили скоростей течения в области входа в прямоугольный щелевой канал для ПП при 200 °С и объемном расходе $Q=13{,}3$ см³/мин [47]; r равно:

1 — 0,405 см; *2* — 0,565; *3* — 0,683 см.

На рис. V.16 даны фотографии следов «трассеров» (порошкообразной меди) в вискозиметрическом резервуаре на входе в канал. Следы частиц различаются по длине: они тем длиннее, чем ближе к входу в формующую щель, и тем короче, чем дальше расположены от кромок входа внутри резервуара. Это свидетельствует о том, что по мере приближения к входу в канал частицы расплава полимера испытывают ускорения. Кроме того, хорошо видно, что следы частиц вдоль осевой линии длиннее, чем на периферии. Отсюда можно заключить, что течение на входе в канал является сходящимся.

Так как линии тока на входе в канал имеют радиальную составляющую, то для области входа целесообразно использовать цилиндрическую систему координат, как показано на рис. V.17. Поле скоростей в этом случае может быть описано следующим образом:

$$v_r = v_r(r, \theta); \qquad v_\theta = v_z = 0 \tag{V.19}$$

В уравнении (V.19) предполагается, что внутри сходящегося потока жидкости отсутствуют циркуляционные течения.

Радиальная скорость в точке v_r может быть рассчитана, исходя из длины следов частиц на фотографии при известной скорости затвора фотокамеры. На рис. V.18 показано распределение радиальной скорости v_r, (r, θ) течения расплавов полипропилена при 200 °С в точке, расположенной в верхней части потока в области входа на различных расстояниях по радиусу от вершины, для которой $r=0$. Из этих профилей скорости видно, что по мере приближения к входу (т. е. при малых значениях r) скорость возрастает, причем она больше на осевой линии (т. е. там, где $\theta=0$) и снижается в направлении к периферии.

Теоретический анализ сходящегося течения вязкоупругих полимерных расплавов приведен в гл. VI.

V.3. ТЕЧЕНИЕ В ОБЛАСТИ ПОЛНОСТЬЮ РАЗВИВШЕГОСЯ ПРОФИЛЯ СКОРОСТЕЙ

V.3.1. ТЕЧЕНИЕ В ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ТРУБЕ

Уравнение движения для устойчивого течения с развившимся профилем скоростей может быть записано в цилиндрических координатах следующим образом [68]:

$$-(\partial p/\partial z) + (1/r)\,[\partial\,(r\tau_{rz})/\partial r] = 0 \tag{V.20}$$

$$-(\partial p/\partial r) + (\partial \tau_{rr}/\partial r) + (S_{rr} - S_{\theta\theta})/r = 0 \tag{V.21}$$

В уравнении (V.21)

$$\begin{Vmatrix} S_{zz} & S_{rz} & S_{\theta z} \\ S_{rz} & S_{rr} & S_{r\theta} \\ S_{\theta z} & S_{r\theta} & S_{\theta\theta} \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{Vmatrix} + \begin{Vmatrix} \tau_{zz} & \tau_{rz} & 0 \\ \tau_{rz} & \tau_{rr} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{\theta\theta} \end{Vmatrix} \tag{V.22}$$

где p — изотропное давление и τ_{ij} — компоненты девиатора напряжений (см. гл. II).

Интегрируя уравнение (V.20) в пределах от $r=0$ до произвольного значения r, получаем:

$$\tau_{rz} = (\partial p/\partial z)\, r/2 \tag{V.23}$$

где $(\partial p/\partial z)$ — градиент давления в области полностью развившегося течения.

Напряжение сдвига на стенке τ_w (т. е. при $r=R$)

$$\tau_w = (\partial p/\partial z)\, R/2 \tag{V.24}$$

При течении ньютоновской жидкости из резервуара в капилляр с радиусом R и длиной L эффективную скорость сдвига $\dot{\gamma}_{эф}$ можно определить как:

$$\dot{\gamma}_{эф} = 4Q/\pi R^3 = 8\overline{V}/D \tag{V.25}$$

где Q — объемная скорость течения; $\overline{V}$ — средняя скорость жидкости; D — диаметр капилляра.

Объемная скорость течения Q может быть найдена из профиля скорости $v_z(r)$ в капилляре:

$$Q = 2\pi \int_0^R v_z(r)\, r\, dr \qquad \text{(V.26)}$$

Принимая, что скольжение на стенке капилляра отсутствует, т. е. $v_z(R)=0$, и интегрируя выражение (V.26), по частям, получаем:

$$Q = -\pi \int_0^R (dv_z/dr)\, r^2\, dr \qquad \text{(V.27)}$$

Из уравнений (V.23) и (V.24) следует, что

$$r = (R/\tau_w)\,\tau_{rz} \qquad \text{(V.28)}$$

Для постоянной скорости сдвига $\dot{\gamma}$ имеем:

$$-dv_z/dr = \dot{\gamma} \qquad \text{(V.29)}$$

Используя уравнения (V.28) и (V.29) в сочетании с соотношением (V.27), получаем:

$$(\tau_w^3 Q)/\pi R^3 = \int_0^{\tau_w} \dot{\gamma}\tau_{rz}^2 d\tau_{rz} \qquad \text{(V.30)}$$

Дифференцирование обеих частей уравнения (V.30) по τ_w и использование правила Лейбница приводит к следующему соотношению:

$$\dot{\gamma}_w = \left(-\frac{dv_z}{dr}\right)_w = \frac{1}{\pi R^3}\left(\tau_w \frac{dQ}{d\tau_w} + 3Q\right) \qquad \text{(V.31)}$$

Подстановка формулы (V.25) в выражение (V.31) дает:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\dot{\gamma}_{эф}}{4}\left(3 + \frac{d\ln\dot{\gamma}_{эф}}{d\ln\tau_w}\right) \qquad \text{(V.32)}$$

Это соотношение, впервые полученное Вайссенбергом, известно как уравнение Рабиновича — Муни [69, 70] и используется при расчете истинной скорости сдвига при течении неньютоновских жидкостей.

С другой стороны, из экспериментальных данных хорошо известно, что для многих полимерных материалов зависимость τ_w от $\dot{\gamma}_{эф}$ в двойных логарифмических координатах выражается прямой линией в достаточно широкой области значений $\dot{\gamma}_{эф}$.

Можно записать эмпирическое уравнение:

$$\tau_w = K'(\dot{\gamma}_{эф})^n \qquad \text{(V.33)}$$

В этом уравнении n — угловой коэффициент графика зависимости $\lg\tau_w$ от $\lg\dot{\gamma}_{эф}$:

$$n = \frac{d\ln\tau_w}{d\ln\dot{\gamma}_{эф}} \qquad \text{(V.34)}$$

Уравнение (V.32) может быть переписано с учетом (V.34) следующим образом:

$$\dot{\gamma}_w = [(3n+1)/4n]\,\dot{\gamma}_{эф} \qquad \text{(V.35)}$$

Подстановка формулы (V.35) в (V.33) дает:

$$\tau_w = K\dot{\gamma}_w^n \qquad \text{(V.36)}$$

Здесь

$$K = K'[4n/(3n+1)]^n \qquad \text{(V.37)}$$

При $n=1$ формула (V.36) сводится к выражению, описывающему течение ньютоновских жидкостей:

$$\tau_w = K\dot{\gamma}_w \qquad \text{(V.38)}$$

где K — ньютоновская вязкость среды.

Можно сделать вывод, что значения n, отличные от 1, указывают на отклонения свойств материала от характеристики ньютоновской жидкости. Для многих растворов и расплавов полимеров величина n обычно меньше единицы. Уравнение (V.36) известно как степенной закон течения Оствальда — де Вилла. Жидкости, для которых напряжение сдвига на стенке канала и истинная скорость сдвига определяются из уравнения (V.36), можно называть жидкостями, подчиняющимися степенному закону, или «степенными жидкостями».

Уравнение для определения распределения скорости в капилляре в случае жидкости, подчиняющейся степенному закону, может быть получено следующим образом. Интегрирование (V.29) дает:

$$v_z(r) = -\int_R^r \dot{\gamma}\, dr \qquad \text{(V.39)}$$

Здесь $v_z(R)=0$, т. е. принимается, что скольжение на стенке капилляра отсутствует. Подставляя формулы (V.28) и (V.36) в уравнение (V.39) и интегрируя получаемое при этом выражение, имеем:

$$v_z(r) = \bar{V}\left(\frac{3n+1}{n+1}\right)\left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^{(n+1)/n}\right] \qquad \text{(V.40)}$$

где $\bar{V}$ — средняя скорость жидкости.

Из сказанного следует, что для построения кривой течения (зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига) достаточно про-

вести измерения перепада давления по длине капилляра и определить скорость течения. На рис. V.19 даны кривые течения для пяти расплавов полимеров, построенные по результатам оценки нормальных напряжений на стенке капилляра с $L/D=20$. Напомним, что согласно рис. V.1 прямолинейный участок представленного на нем графика отвечает перепаду давления $(\partial p/\partial z)$; последнюю величину далее используют для расчета по формуле (V.24) истинного напряжения сдвига. С помощью уравнения (V.36) из кривых течения можно определить две реологические константы K и n в степенном законе течения (V.36). Непосредственное измерение с помощью датчиков давлений позволяет определить общее нормальное напряжение на стенке капилляра, т. е. величину $S_{rr}(R, z)$. Так как девиаторная составляющая напряжения в области полностью развившегося профиля скоростей не зависит от значения координаты z [это следует, например, из уравнения (V.22)], то можно записать следующее соотношение:

$$S_{rr}(R, z) = -p(R, z) + \tau_{rr}(R) \qquad (V.41)$$

Дифференцируя обе части уравнения (V.41) по z, получаем:

$$-\partial S_{rr}(R, z)/\partial z = \partial p(R, z)/\partial z \qquad (V.42)$$

Из (V.42) ясно, что градиент нормальных напряжений на стенке (левая часть уравнения) по величине совпадает с градиентом давления на стенке (правая часть уравнения).

Для течения при неустановившемся профиле скоростей уравнение (V.42) неприменимо, так как девиаторная часть напряжения τ_{rr} в этом случае также зависит от осевой координаты z. Это

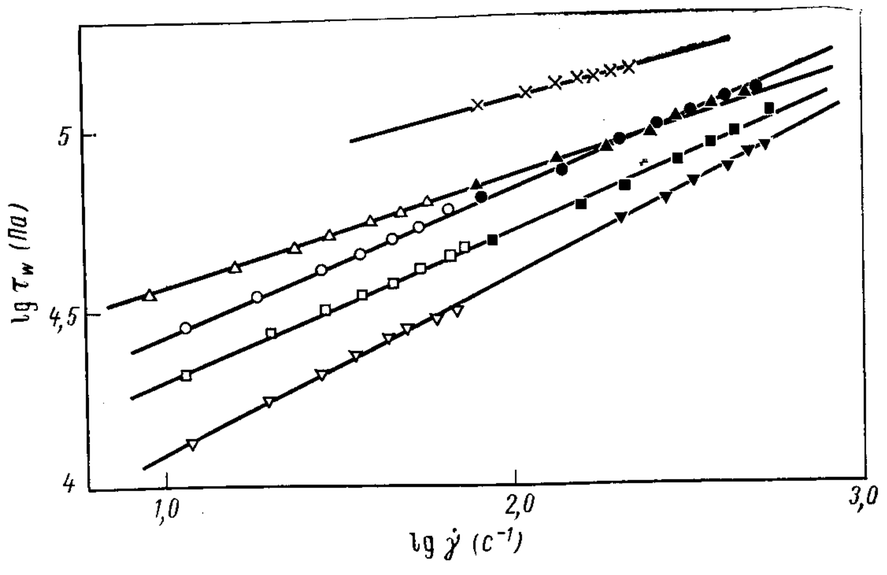


Рис. V.19. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для расплавов полимеров при 200 °С [31]; темные точки отвечают данным для круглого капилляра, светлые — данным для щелевых каналов:

× — ПММА; △, ▲ — ПС; ○, ● — ПЭВП; □, ■ — ПП; ▽, ▼ — ПЭНП.

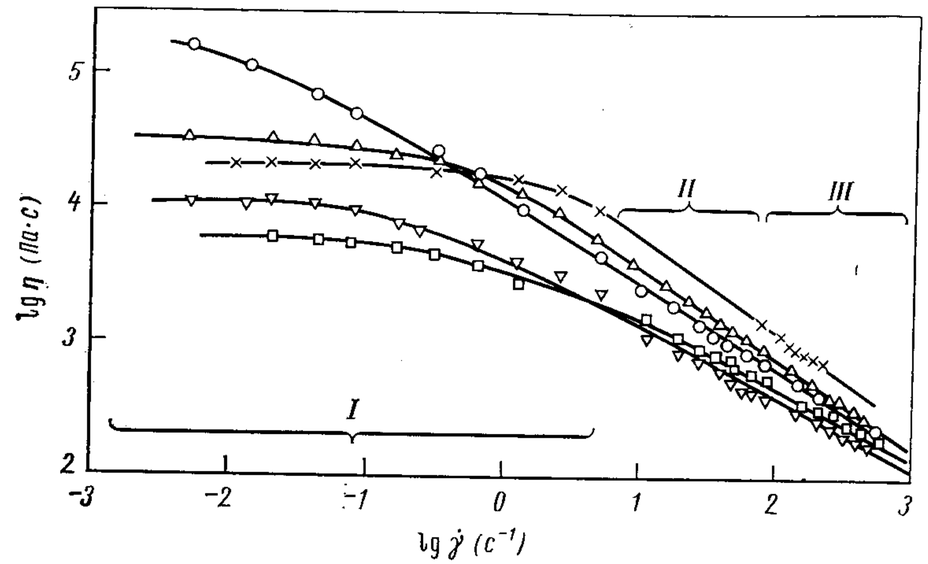


Рис. V.20. Зависимость вязкости от скорости сдвига для расплавов различных полимеров при 200 °С [31]:

○ — ПЭВП; △ — ПС; × — ПММА; ▽ — ПЭНП; □ — ПП; *I* — данные, полученные на реогониометре; *II* — данные, полученные на щелевом капилляре; *III* — данные, полученные на круглом капилляре.

иллюстрирует криволинейная часть графиков нормальных напряжений на стенке вблизи входа в капилляр (см. рис. V.3). Хотя постоянство перепада давления — необходимое условие полностью развившегося течения, однако выполнения этого условия недостаточно для того, чтобы поток вязкоупругой жидкости можно было считать полностью развившимся [10].

Из кривых течения можно рассчитать вязкость:

$$\eta = \tau_w/\dot{\gamma}_w \qquad (V.43)$$

В дальнейшем для простоты знак $\dot{\gamma}$ будем использовать без индекса w.

Для жидкости, подчиняющейся степенному закону, подстановка формулы (V.36) в формулу (V.43) дает следующее выражение для вязкости:

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \qquad (V.44)$$

Как следует из (V.44), при $n<1$ вязкость уменьшается с возрастанием скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Для многих полимерных систем в широком интервале скоростей сдвига $n<1$. На рис. V.20 показана зависимость вязкости от скорости сдвига для пяти расплавов полимеров при 200 °С. Видно, что для исследованных материалов вязкость остается постоянной при низкой скорости сдвига вплоть до определенного значения $\dot{\gamma}$, а затем дальнейшее возрастание скорости сдвига вызывает снижение вязкости.

Выше было показано, что измерение нормальных напряжений на стенке канала в области полностью развившегося профиля скоростей вполне достаточно для оценки вязкости жидкости, являющейся одной из важнейших реологических характеристик.

V.3.2. ТЕЧЕНИЕ В КАНАЛАХ

Одно из достоинств капиллярной вискозиметрии состоит в простоте обработки получаемых экспериментальных данных, так как теория течения в капиллярах круглого сечения достаточно хорошо разработана. В этом смысле к капиллярам близки плоскощелевые каналы, образуемые двумя параллельными плоскостями бесконечной длины. Схема такого канала представлена на рис. V.21. Поскольку пластины бесконечной длины практически не могут быть созданы, в реальных опытах их заменяют пластинами прямоугольного поперечного сечения с большим отношением сторон (отношение длинной стороны к короткой w/h). При этом течение должно быть одномерным, а не двухмерным. На рис. V.22 показаны изовеллы — линии равных скоростей, соединяющие точки с одинаковыми скоростями при течении жидкости в плоской щели с большим отношением глубины к ее ширине. Из рисунка видно, что указанные линии параллельны длинным сторонам щели, и в большинстве практических задач течение действительно можно считать одномерным. В ряде работ [29, 31, 71, 72] плоскощелевые каналы были использованы для оценки реологических свойств расплавов полимеров.

Предположим, что жидкость течет через канал в виде плоской щели (т. е. между двумя плоскопараллельными пластинами) с шириной h и глубиной w (рис. V.21) и что течение является установившимся. Для такого течения уравнения движения в прямоугольных декартовых координатах (x, y, z) можно записать следующим образом [68]:

$$-(\partial p/\partial z) + (\partial \tau_{yz}/\partial y) = 0 \qquad \text{(V.45)}$$

$$-(\partial p/\partial y) + (\partial \tau_{yy}/\partial y) = 0 \qquad \text{(V.46)}$$

где z — направление течения, а y — направление, перпендикулярное оси z.

Интегрируя уравнение (V.45) в пределах от $y=0$ до некоторого значения y, имеем:

$$\tau_{yz} = (\partial p/\partial z)\, y \qquad \text{(V.47}$$

где $(\partial p/\partial z)$ — перепад давления.

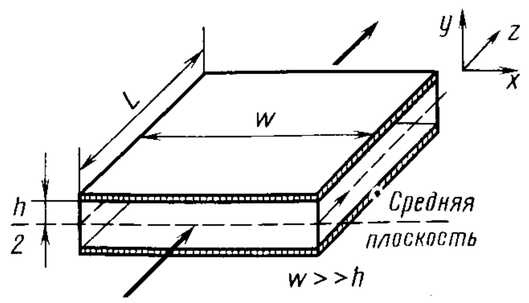


Рис. V.21. Схематическое изображение тонкой щели. Жирными стрелками показан вход материала в щель и выход его из щели.

Таким образом, dp/dz для полностью развившегося течения

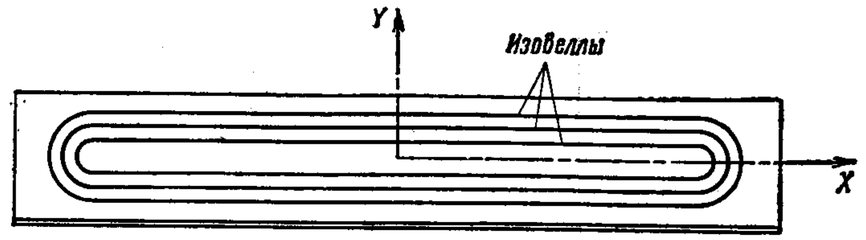


Рис. V.22. Схематическое изображение линий равных скоростей течения в тонкой щели.

является постоянной величиной, а напряжение сдвига на стенке (т. е. при $y=h/2$) выражается как:

$$\tau_w = (\partial p/\partial z)\, h/2 \qquad \text{(V.48)}$$

Соотношение между напряжениями сдвига в произвольном положении y и на стенке капилляра составит:

$$\tau_{yz}/\tau_w = 2y/h \qquad \text{(V.49)}$$

Если определить эффективную скорость сдвига для щели так же, как для капилляра [29, 71—73], то получим:

$$\dot{\gamma}_{эф} = 6Q/wh^2 \qquad \text{(V.50)}$$

Скорость сдвига на стенке в этом случае определится по формуле:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\dot{\gamma}_{эф}}{3}\left(2 + \frac{d \ln \dot{\gamma}_{эф}}{d \ln \tau_w}\right) \qquad \text{(V.51)}$$

На рис. V.19 представлены кривые течения, полученные по данным измерений давления на стенках щели для пяти образцов полимеров, а на рис. V.20 — соответствующие зависимости вязкости от скорости сдвига. На этих рисунках приведены также данные для круглых капилляров. Сопоставление показывает, что в пределах ошибки измерений кривые течения каждого полимера, полученные с помощью круглых и плоскощелевых каналов, тождественны. На рис. V.20, кроме того, представлены данные, полученные на реогониометре Вайссенберга. Можно отметить очень хорошее соответствие результатов, полученных на приборах различного типа, в диапазоне пяти порядков скорости сдвига.

Будем полагать, что течение является полностью развившимся и степенной закон удовлетворительно описывает поведение материала при таком режиме течения. Тогда уравнение для расчета профиля скоростей в щели может быть записано следующим образом [13]:

$$v_z = \overline{V}\,[(2n+1)/(n+1)]\,[1 - (2y/h)^{(n+1)/n}] \qquad \text{(V.52)}$$

где $\overline{V}$ — средняя скорость течения, определяемая как $\overline{V} = Q/(wh)$.

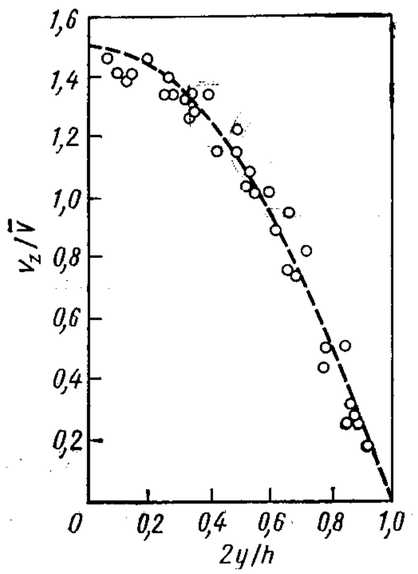


Рис. V.23. Профили скоростей течения ПС при 225 °С на участке полностью развившегося течения в щели при следующих параметрах [47]:

$Q=10{,}92$ см³/мин; $\bar{V}=9{,}54$ м/с; $n=0{,}935$; $K=1{,}061\cdot10^4$ Н·с$^{0{,}935}$/м². Пунктирной линией дана теоретическая кривая.

На рис. V.23 на примере полистирола при 225 °С сравниваются профили скоростей, рассчитанные теоретически и определенные экспериментально. Экспериментально профиль скоростей был определен по фотографиям трассеров [47]. Данные на рис. V.23 свдительствуют о хорошем соответствии эксперимента **расчету.**

V.4. ТЕЧЕНИЕ В ЗОНЕ ВЫХОДА ИЗ КАНАЛА

V.4.1. ЭФФЕКТ РАЗБУХАНИЯ И ЕГО РЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

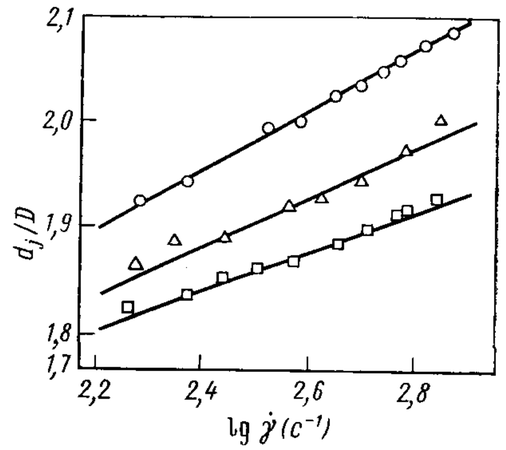
Давно известно, что на выходе из капилляра струя вязкоупругой жидкости разбухает. Ряд авторов [74—76] считает, что разбухание экструдата обусловлено релаксацией осевых нормальных напряжений на выходе из капилляра, другие исследователи [77—78] полагают, что эффект разбухания определяется радиальными нормальными напряжениями. В настоящее время большинство авторов придерживается мнения, что разбухание экструдата на выходе из капилляра характерно для неньютоновских вязкоупругих жидкостей и обусловлено высокоэластическими свойствами этих систем.

С точки зрения молекулярной структуры обсуждаемое явление представляет собой результат релаксации макромолекул, ориентированных при течении в капилляре вследствие воздействия на них высоких скоростей сдвига. С реологической точки зрения разбухание экструдата обусловлено релаксацией высокоэластической деформации, запасенной в полимерной системе при ее течении в капилляре. Понятно, что элемент жидкости, деформируемый в канале на выходе из него не будет мгновенно возвращать всю накопленную деформацию. Восстановление полностью завершается только на некотором расстоянии от выхода из капилляра (рис. I.2). Величина этого расстояния зависит от скорости движения элемента жидкости на выходе из капилляра и характерного времени релаксации системы.

На рис. V.24 показана зависимость коэффициента разбухания струи полиэтилена высокой плотности от скорости сдвига при различных температурах для капилляра с отношением $L/D=20$. Ко-

Рис. V.24. Зависимость коэффициента разбухания струи от скорости сдвига при выдавливании ПЭВП через капилляр с $L/D=20$ при различных температурах:

180 °С (○), 200 °С (△) и 220 °С (□).



эффициент разбухания определяют как отношение диаметра полностью отрелаксировавшего экструдата d_j к диаметру капилляра D; величина d_j/D возрастает с повышением скорости сдвига. Это, в свою очередь, вызвано тем, что обратимая высокоэластическая деформация, накопленная материалом при течении в капилляре, также увеличивается с ростом скорости сдвига. Отношение d_j/D уменьшается с повышением температуры расплава. Такое поведение материала при разбухании струи во многом аналогично другим независимо наблюдаемым проявлениям высокоэластических свойств расплавов полимеров (см. гл. III и IV).

Ранее исследовалась зависимость величины d_j/D от L/D для капилляров [12, 13, 15, 16, 18, 19, 21, 28, 79], зависимость d_j/D от отношения диаметра резервуара к диаметру капилляра (D_R/D) [6, 15] и, наконец, зависимость d_j/D от молекулярных характери-

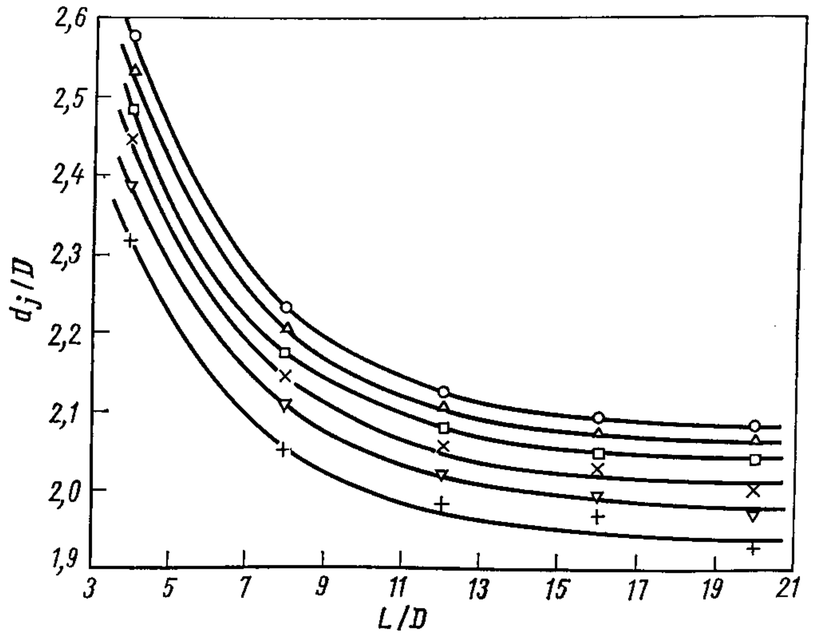


Рис. V.25. Коэффициент разбухания струи в зависимости от отношения длины капилляра к его диаметру для ПЭВП при 180°С и различных скоростях сдвига [28]:

○ — 700 с$^{-1}$; △ — 600; □ — 500; × — 400; ▽ — 300; + — 200 с$^{-1}$.

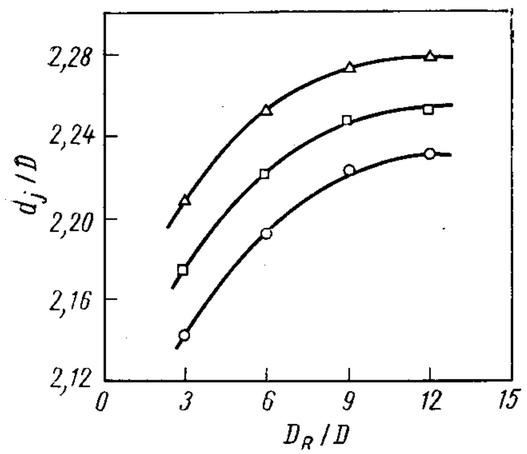


Рис. V.26. Коэффициент разбухания струи в зависимости от отношения диаметров резервуара и капилляра (с L/D=20) для ПЭВП при 180 °С и различных скоростях сдвига [6]: △ — 400 $с^{-1}$; □ — 350 $с^{-1}$; ○ — 300 $с^{-1}$.

стик полимеров, таких как молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение [21, 22, 80, 81].

На рис. V.25 показана зависимость величины d_j/D от L/D, а на рис. V.26—от D_R/D для ПЭВП при 180 °С. Из рис. V.25 видно, что значения d_j/D быстро уменьшаются при низких L/D, а затем остаются постоянными при дальнейшем увеличении L/D. Такая закономерность разбухания полимеров указывает на то, что высокоэластические свойства расплавов при постоянной скорости сдвига зависят от времени пребывания материала в капилляре. Это объясняется тем, что расплавы полимеров обладают так называемой «памятью» [13]. Интересно отметить (рис. V.26), что отношение d_j/D сначала увеличивается с ростом D_R/D, а затем остается постоянным при дальнейшем возрастании D_R/D. Зависимость d_j/D от D_R/D представляет большой интерес, так как она показывает, что на высокоэластическую энергию, запасенную расплавом в капилляре, влияет диаметр резервуара до определенных его значений, при которых образующиеся на входе в капилляр линии тока становятся свободными от воздействия стенок резервуара. Разбухание экструдата можно объяснить как результат высвобождения на выходе из канала остаточной (т. е. обратимой) высокоэластической энергии, запасенной расплавом вследствие большого перепада давления на входе в капилляр [6].

Реологическое поведение материала зависит от его молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и степени разветвленности макромолекул. Действительно, было установлено [21, 80], что степень разбухания экструдируемого материала увеличивается с повышением среднемассовой молекулярной массы $\overline{M}_w$, причем образцы с широким молекулярно-массовым распределением (оценивавшимся по величине отношения $\overline{M}_w$ к $\overline{M}_n$) обнаруживают более сильное разбухание, чем образцы с узким молекулярно-массовым распределением при тех же значениях $\overline{M}_w$. У полимеров с длинными разветвлениями цепей наблюдается бо́льшее разбухание, чем у полимеров с короткими разветвлениями [80]. Эти наблюдения находятся в очень хорошем соответствии с независимыми измерениями нормальных напряжений, которые обсуждались в гл. IV.

Зависимости степени разбухания экструдата от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения могут быть предсказаны теоретически, хотя это основывается на ряде дискуссионных предположений. Полагая, что при сдвиге выполняется закон Гука, Спенсер и Диллон [11] предложили метод расчета напряжения сдвига на стенке капилляра, используя для этого степень разбухания экструдата d_j/D:

$$\tau_w = G\,[(d_j/D) - 1/(d_j/D)] \qquad \text{(V.53)}$$

где $(d_j/D) - 1/(d_j/D)$ — деформация сдвига, а G — модуль высокоэластичности при сдвиге.

В области, где справедлив закон Гука при сдвиге, модуль G равен обратной величине высокоэластической податливости при сдвиге I_e:

$$G = 1/J_e \qquad \text{(V.54)}$$

Ферри [82] предложил уравнение, связывающее значение I_e с молекулярно-массовым распределением:

$$J_e = (0{,}4/\rho RT)\,(\overline{M}_z\,\overline{M}_{z+1}/\overline{M}_w) \qquad \text{(V.55)}$$

где ρ — плотность расплава; R — газовая постоянная; T — температура расплава; M_z и M_{z+1} — z-средняя и $(z+1)$-средняя молекулярные массы (см. гл. IV).

Понятно, что использование уравнений (V.54) и (V.55) в сочетании с уравнением (V.53) приводит, как уже указывалось выше (на основе экспериментальных данных), к выводу о влиянии молекулярной массы и ее распределения на разбухание экструдатов.

В дальнейшем при реологических исследованиях необходимо сопоставить значения нормальных напряжений, полученные при прямых измерениях, с величинами степени разбухания полимеров.

Предпринимались попытки сопоставить разбухание экструдатов с их высокоэластическими свойствами, и прежде всего с первой разностью нормальных напряжений; при этом использовали уравнение баланса сил в терминах момента и растягивающего напряжения в потоке [83], а также привлекали понятие о свободном высокоэластическом восстановлении [22, 84, 85]. Укажем, что такой подход пригоден только в тех случаях, когда инерционные эффекты доминируют над высокоэластическими, т. е. при очень высоких значениях числа Рейнольдса [86], и не дает правильных значений величины первой разности нормальных напряжений для потока расплава полимера [3, 22, 87].

Ниже представлены три теоретических уравнения, связывающих первую разность нормальных напряжений $\tau_{11}-\tau_{22}$ со степенью разбухания экструдата d_j/D:

по Бэгли и Даффи [84]

$$\tau_{11} - \tau_{22} = 2\tau_w\,[(d_j/D)^4 - (d_j/D)^{-2}]^{1/2} \qquad \text{(V.56)}$$

по Грессли и др. [22]

$$\tau_{11} - \tau_{22} = 2^{1/2}\,\tau_w\,[(d_j/D)^4 - (d_j/D)^{-2}]^{1/2} \qquad \text{(V.57)}$$

по Таннеру [85]

$$\tau_{11} - \tau_{22} = 2\tau_w\,[2\,(d_j/D)^6 - 2]^{1/2} \qquad \text{(V.58)}$$

Таблица V.1. Значения величины τ_{11}—τ_{22}, рассчитанные на основе данных по измерению разбухания ПЭВП при 180 °С

$\dot{\gamma}$, с$^{-1}$	τ_w, МПа	d_j/D	Значения $\tau_{11} - \tau_{22}$ (в МПа), рассчитанные по уравнениям		
			(V.56)	(V.57)	(V.58)
193,0	0,1039	1,925	0,762	0,5494	2,076
236,2	0,1085	1,947	0,815	0,5875	2,246
335,1	0,1192	1,981	0,927	0,6684	2,598
384,5	0,1245	2,011	0,999	0,7200	2,842
450,6	0,1316	2,025	1,071	0,7720	3,068
498,4	0,1367	2,035	1,124	0,8103	3,236
544,0	0,1416	2,047	1,179	0,8495	3,412
731,2	0,1546	2,076	1,324	0,9544	3,888

Уравнения (V.56) и (V.58) основаны на предпосылке, что материал подчиняется закону Гука при сдвиге, т. е. справедлива следующая формула:

$$S_R = \tau_w/G \qquad (V.59)$$

где S_R — обратимая деформация сдвига, определяемая как [88, 89]

$$S_R = (\tau_{11} - \tau_{22})/2\tau_w \qquad (V.60)$$

В табл. V.1 приведены значения первой разности нормальных напряжений, рассчитанные, исходя из различных теорий, базирующихся на концепции свободного высокоэластического восстановления; при этом использованы данные по разбуханию ПЭВП в капиллярах с отношением $L/D=20$. Все значения первой разности нормальных напряжений — величины одного порядка. Конечно, три теории (см. табл. V.1) не эквивалентны. Теория Таннера дает более точные результаты и поэтому заслуживает большего внимания.

V.4.2. ДАВЛЕНИЕ НА ВЫХОДЕ И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Сакиадис [32] первым измерил давление на выходе при течении в капиллярах растворов полимеров и использовал полученные значения для оценки реологических свойств вязкоупругих жидкостей. Позднее ряд авторов [25—31] с довольно высокой точностью измерили давление на выходе из каналов для расплавов полимеров и обнаружили, что они имеют довольно большие значения, которые нельзя объяснить ошибками эксперимента. Затем был найден ряд важных соотношений [27—31], связывающих величину остаточного давления расплавов на выходе из капилляров с их геометрическими размерами — углом входа, отношением длины к диаметру L/D, соотношением диаметров резервуара и капилляра D_R/D, а также условиями экструзии (т. е. температурой расплава и скоростью сдвига) и, наконец, со степенью разбухания струи.

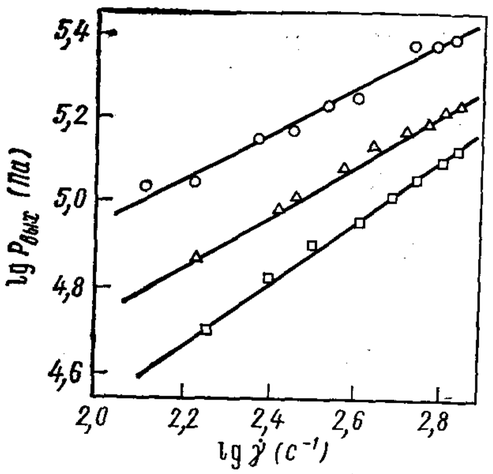


Рис. V.27. Зависимость давления на выходе из формующего инструмента с $L/D=20$ от скорости сдвига для ПЭВП при различных температурах:
180 °С (○), 200 °С (△) и 220 °С (□).

На рис. V.27 показана зависимость давления на выходе от скорости сдвига при различных температурах при течении ПЭВП в капилляре с отношением $L/D=20$. Необходимо помнить, что значения давления на выходе, представленные на рис. V.27, — это практически общие радиальные давления (которые отвечают нормальным напряжениям на стенке), полученные экстраполяцией линейной зависимости давления по длине капилляра к его выходу (см., например, рис. V.3). Из рис. V.27 видно, что так называемое остаточное давление растет со скоростью сдвига и уменьшается с увеличением температуры расплава. На рис. V.28 представлены зависимости давления на выходе ПЭВП при 180 °С от отношения длины капилляра к его динаметру при различных скоростях сдвига. Давление на выходе вначале быстро снижается с изменением отношения L/D, а затем остается практически постоянным. На рис. V.29 даны зависимости давления на выходе от отношения диаметров резервуара и капилляра для ПЭВП при 180 °С: остаточное давление сначала растет при низких значениях D_R/D, а затем при дальнейшем повышении величины D_R/D остается постоянным. Изменения давления на выходе при

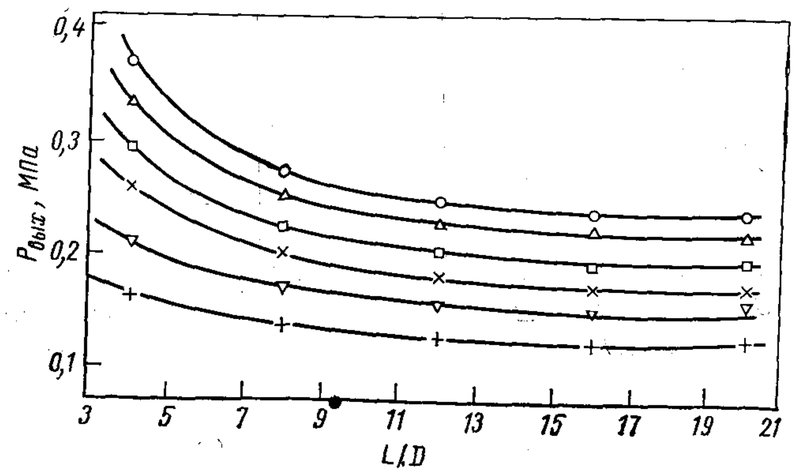


Рис. V.28. Зависимость давления на выходе от отношения длины капилляра к его диаметру при различных скоростях сдвига [28]:
○ — 700 с$^{-1}$; △ — 600; □ — 500; × — 400; ▽ — 300; + — 200 с$^{-1}$.

варьировании скорости сдвига, отношения L/D и D_R/D аналогичны зависимостям степени разбухания струи от тех же параметров (сравн. рис. V.24 и V.26, рис. V.27 и V.29 соответственно). Таким образом, становится понятным, что разбухание струи и давление на выходе имеют одинаковую природу, т. е. обусловлены высокоэластическими свойствами таких вязкоупругих жидкостей, какими являются расплавы полимеров.

Интересные экспериментальные данные могут быть получены, если построить зависимость давления на выходе и степени разбухания не от скорости сдвига, а от напряжения сдвига при различных температурах (см. рис. V.30 и V.31). На этих графиках зависимости давления на выходе и степени разбухания расплава от напряжения сдвига оказываются инвариантными относительно температуры. Следовательно, зависимость высокоэластических свойств от напряжения сдвига не меняется с температурой жидкости, в то время как изменение высокоэластических свойств от скорости сдвига зависит от температуры. Поэтому, для объективной и надежной оценки высокоэластических свойств расплавов полимеров необходимо использовать напряжение сдвига, а не скорость сдвига. Описанные результаты позволяют прогнозировать высокоэластические свойства систем при заданных температурах без проведения непосредственных измерений при этих температурах.

Ниже будет показано, что давление на выходе и степень разбухания взаимосвязаны, как это представлено на рис. V.32. Следует подчеркнуть, что в качестве параметра использовано напряжение сдвига, так как скорость сдвига не дает, как указывалось, кривой, инвариантной относительно температуры расплава.

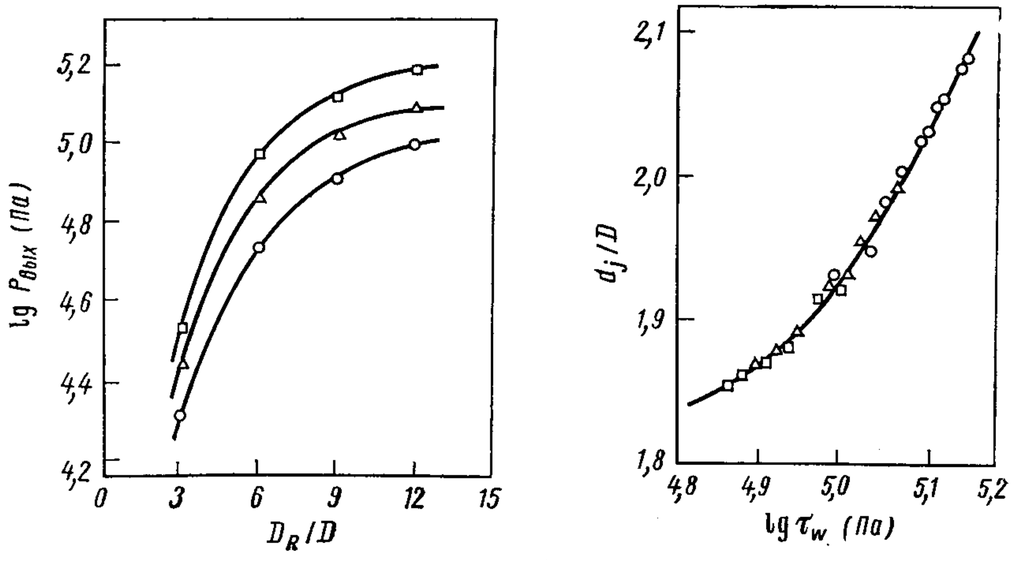


Рис. V.29. Зависимость давления на выходе от отношения диаметра резервуара к диаметру капилляра с $L/D=20$ для ПЭВП при 180 °С и различных скоростях сдвига [6]:
○ — 400 $с^{-1}$; △ — 500; □ — 600 $с^{-1}$.

Рис. V.30. Зависимость разбухания струи от напряжения сдвига для ПЭВП при экструзии через капилляр с $L/D=20$ при различных температурах:
180 °С (○), 200 °С (△) и 220 °С (□).

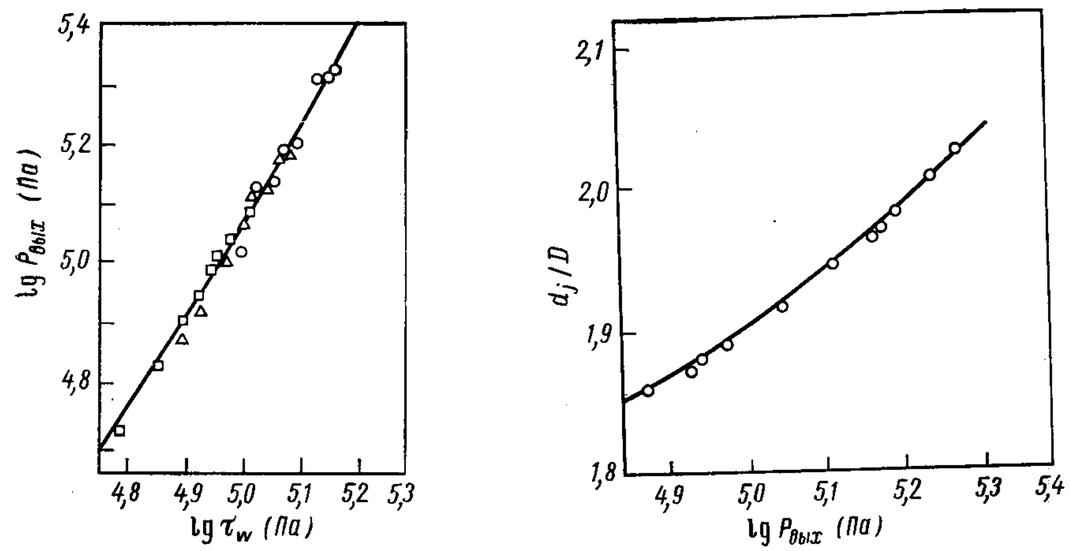


Рис. V.31. Зависимость давления на выходе из капилляра с $L/D=20$ от напряжения сдвига для ПЭВП при различных температурах:
180 °С (○), 200 °С (△) и 220 °С (□).

Рис. V.32. Коэффициент разбухания экструдата в зависимости от давления на выходе для ПЭВП, выдавливаемого через капилляр с отношением $L/D=20$ при постоянном напряжении сдвига.

Давление на выходе определяют в предположении, что при приближении жидкости к выходу из щелевого канала напряжения и скорости сдвига, имеющиеся на участке полностью развившегося течения, сохраняются вплоть до плоскости выхода. Была предпринята попытка [90] проверить справедливость этого предположения непосредственно, на основании наблюдений динамооптических картин и движения трассеров, введенных в расплав полимера, в области выхода из плоской щели.

На рис. V.33 показана картина изохроматических полос в расплаве полистирола при 200 °С. После выхода расплава из щели обнаруживаются остаточные напряжения, причем вблизи плоскости выхода в свободном экструдате они почти такие же, как и в самом канале. Это можно объяснить тем, что после выхода полимера из капилляра напряжения в свободном экструдате релаксируют очень медленно — происходит замедленное высокоэластическое восстановление. Если бы напряжения в жидкости после ее выхода из щели релаксировали очень быстро, (т. е. с большей скоростью происходила бы дезориентация макромолекул), то экстраполяция зависимости давления от длины канала к выходу была бы неправомочной.

Было найдено [90], что величина так называемого эффекта выхода (т. е. аномалия напряжений) зависит от скорости сдвига в жидкости. Согласно данным работы [90], при течении расплава

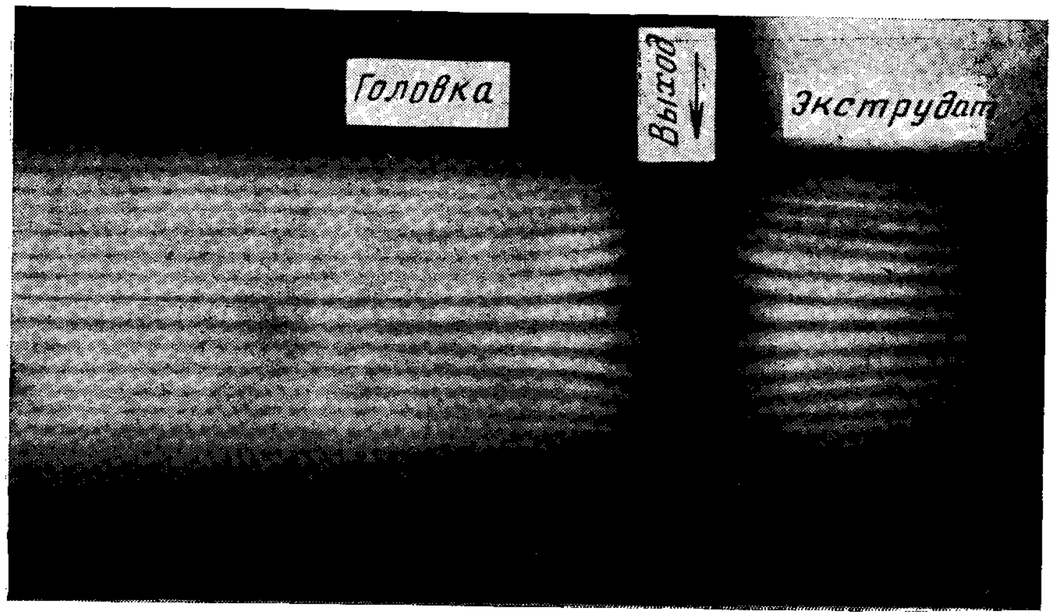


Рис. V.33. Фотографии изохроматических полос расплава ПС при 200 °С в области выхода из прямоугольной щели толщиной 2 мм при $\dot{\gamma}=4{,}55$ с$^{-1}$ [90].

полимера со скоростью сдвига 10 с$^{-1}$ и выше эффектом выхода можно пренебречь. Однако значение критической скорости сдвига зависит от природы исследуемого материала.

Обычно датчики давления монтируют в маленьких отверстиях, высверленных в стенке капилляра. При использовании капиллярных трубок нельзя избежать возникновения небольших застойных («мертвых») зон, так как рабочая поверхность датчиков давления плоская, а размер рабочего элемента, чувствительного к изменению давления, значительно превышает диаметр капилляра. Это, конечно, повышает ошибку измерения нормальных напряжений на стенке капилляра и, следовательно, самой величины давления на выходе. Рядом авторов были поставлены эксперименты [91—97] по исследованию «мертвых» зон, возникающих при установке датчиков давления. Так, в работе [93] были использованы датчики давления, вмонтированные непосредственно в стенки длинного плоскощелевого канала один напротив другого. Однако значительных ошибок при оценке давления с помощью датчиков, вмонтированных в круглых отверстиях, обнаружить не удалось. Аналогичную экспериментальную технику использовали авторы работы [96] при исследовании течения ряда растворов полимеров, а именно: водных растворов полиакриламида (ET597) различных концентраций (от 0,6 до 8,0% масс.), 2%-ного раствора карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в воде и 2%-ного раствора полиизобутилена (ПИБ) в декалине. Для растворов полимеров были обнаружены существенные погрешности, возникающие под влиянием датчиков давления, причем с увеличением концентрации растворов

эта погрешность быстро снижается. Например, для 6%-ного раствора ET597 этой погрешностью можно пренебречь, так как она находится в пределах ошибки измерений. Описанные результаты хорошо согласуются с данными Блюма и других [33], которые исследовали течение через прямоугольную щель 12%-ного раствора ПИБ в минеральном масле и установили, что в этом случае не возникает существенных ошибок при измерении давления с помощью датчиков, установленных в круглых отверстиях стенки канала. Хан и Ким [96] объяснили концентрационную зависимость погрешности измеряемых значений давления в круглых отверстиях, использовав такие параметры, как высокоэластичность жидкости и критерий Рейнольдса. Напомним, что авторы [91, 92, 94, 97], обнаруживавшие ошибки измерения давления с помощью датчиков, смонтированных в круглых отверстиях, использовали в своих работах разбавленные растворы полимеров. Можно считать, что именно разбавленные растворы, обладающие вязкоупругостью, дают существенные погрешности при измерении давления. С учетом этого легко объяснить, почему в ряде работ [98, 99] получены отрицательные значения давления на выходе: это наблюдается в тех случаях, когда измерения нормальных напряжений на стенке капилляров проводят на разбавленных растворах полимеров.

Ниже будут рассмотрены теоретические уравнения, позволяющие определить функции нормальных напряжений по результатам измерений давления на выходе [31]. Интегрируя уравнение (V.21) в пределах от $r=0$ до $r=R$, получаем:

$$p(R, z) = p(0, z) + \tau_{rr}(R) + \int_0^R (S_{rr} - S_{\theta\theta})\, d \ln r \qquad \text{(V.61)}$$

Используя определение, данное уравнением (V.22), выражение (V.61) можно переписать следующим образом (при $z=L$):

$$S_{rr}(R, L) = -p(0, L) - \int_0^R (S_{rr} - S_{\theta\theta})\, d \ln r \qquad \text{(V.62)}$$

Подставляя (V.28) в интеграл правой части уравнения (V.62) и дифференцируя обе части этого уравнения, получаем результирующее выражение, которое фактически определяет вторую разность нормальных напряжений:

$$S_{rr} - S_{\theta\theta} = -\tau_w [dp(0, L)/d\tau_w] + \tau_w (dP_{R,L}/d\tau_w) \qquad \text{(V.63)}$$

Заметим, что величина $P_{R,L}$ в уравнении (V.63) — это обсуждавшееся выше давление на выходе, определяемое как

$$-S_{rr}(R, L) = P_{R,L} \qquad \text{(V.64)}$$

С другой стороны, может быть получено соотношение [88]

$$(2S_{zz} - S_{rr} - S_{\theta\theta})_R = \frac{1}{\pi R^2 \tau_w} \frac{d}{d\tau_w} \left[\tau_w^2 (T_L + \pi R^2 P_{R,L})\right] \qquad \text{(V.65)}$$

в котором T_L — уменьшение общего осевого давления, вызванное высокоэластичностью системы и связанное с величиной $S_{zz}(r, L)$ следующим образом:

$$T_L = 2\pi \int_0^R r S_{zz}(r, L)\, dr \qquad (V.66)$$

Сочетание уравнений (V.63) и (V.65) дает выражение:

$$(S_{zz} - S_{rr}) = P_{R,L} + \frac{\tau_w}{2} \frac{dp(0, L)}{d\tau_w} + \left[\frac{1}{2} \frac{1}{\pi R^2 \tau_w}\right] \frac{\partial}{\partial \tau_w} \left[\tau_w^2 T_L\right] \qquad (V.67)$$

Уравнение (V.66) определяет первую разность нормальных напряжений.

Теперь рассмотрим течение жидкости через тонкие прямоугольные щели (см. рис. V.21). Интегрируя уравнение (V.46) в пределах от $y=0$ до $y=b$ (здесь b — половина толщины щели), можно получить:

$$p(b, L) = p(0, L) + \tau_{yy}(b) \qquad (V.68)$$

Из определения девиатора напряжения имеем:

$$S_{yy}(b, L) = -p(b, L) + \tau_{yy}(b) \qquad (V.69)$$

Объединяя уравнения (V.68) и (V.69), получаем

$$p(0, L) = -S_{yy}(b, L) \qquad (V.70)$$

Поскольку величина $S_{yy}(b, L)$ соответствует давлению на выходе $P_{b,L}$

$$-S_{yy}(b, L) = P_{b,L} \qquad (V.71)$$

то уравнение (V.70) принимает вид:

$$p(0, L) = P_{b,L} \qquad (V.72)$$

Из соотношения (V.72) следует интересный вывод, состоящий в том, что давление на оси канала в плоскости выхода из канала равно общему нормальному напряжению на стенке в выходной зоне.

Подобно (V.66), общее осевое давление T_L при течении в щели можно выразить через осевое нормальное напряжение $S_{zz}(y, L)$ следующим образом:

$$T_L = 4w \int_0^b S_{zz}(y, L)\, dy \qquad (V.73)$$

Следовательно

$$T_L = 4w \int_0^b (S_{zz} - S_{yy})\, dy + 4w \int_0^b S_{yy}(y, L)\, dy \qquad (V.74)$$

Из выражения (V.46) видно, что:

$$S_{yy}(y, L) = \text{const} \qquad (V.75)$$

С учетом соотношения (V.71) уравнение (V.74) преобразуется к виду:

$$\int_0^b (S_{zz} - S_{yy})\, dy = (1/4w)\left[T_L + 4bwP_{b,L}\right] \qquad (V.76)$$

Заменяя уравнением (V.49) выражение в левой части интеграла (V.76) и дифференцируя обе его части, получаем выражение для τ_w:

$$(S_{zz} - S_{yy})_b = P_{b,L} + \tau_w (dP_{b,L}/d\tau_w) + (1/4bw)\left[\partial(\tau_w T_L)/\partial\tau_w\right] \qquad (V.77)$$

Уравнение (V.77) определяет первую разность нормальных напряжений при течении полимеров в щелевом канале.

Поскольку значения числа Рейнольдса при течении расплавов полимеров очень малы (практически всегда в пределах 10^{-5}—10^{-2}), то вклад осевого усилия в параметры, входящие в уравнения (V.67) и (V.77), можно считать пренебрежимо малым по сравнению с другими членами уравнений. Это позволяет из выражения (V.67) получить следующее соотношение для описания течения расплава полимера в круглом канале:

$$(S_{zz} - S_{rr})_R = P_{R,L} + (\tau_w/2)\left[dp(0, L)/d\tau_w\right] \qquad (V.78)$$

Аналогично, из (V.77) для течения в щели имеем:

$$(S_{zz} - S_{yy})_b = P_{b,L} + \tau_w (dP_{b,L}/d\tau_w) \qquad (V.79)$$

Для определения первой разности нормальных напряжений $(S_{zz}—S_{rr})$ при течении в капилляре кроме давления на выходе $P_{R,L}$ необходима дополнительная информация о том, как изменяется давление на оси $p(0, L)$ при варьировании напряжения сдвига на стенке. Однако для течения полимера в щели измерения давления на выходе $P_{b,L}$ вполне достаточно для определения первой разности нормальных напряжений $(S_{zz}—S_{rr})$. Практически измерить давление $p(0, L)$ очень трудно, если вообще возможно. Поэтому, ранее ряд авторов [32, 83, 100, 101] допускали, что величина $p(0, L)$ не изменяется с напряжением сдвига.

Хан впервые измерил давление на выходе при течении расплавов полимеров через тонкие щели и сравнил результаты со значениями давления на выходе, полученными при течении тех же образцов в капиллярах [29, 31]. На рис. V.34 сопоставлены зависимости давления на выходе от скорости сдвига для капилляров и плоскощелевых каналов. Можно отметить, что в пределах ошибок измерений полученные результаты отвечают одинаковым значениям давления на выходе:

$$P_{b,L} = P_{R,L} = P_{\text{вых}} \qquad (V.80)$$

Сравнивая правые части уравнений (V.78) и (V.79), получаем для течения в капилляре:

$$p(0, L) = 2P_{R,L} \qquad \text{(V.81)}$$

Подстановка уравнения (V.81) в (V.78) и (V.63) дает:

$$(S_{zz} - S_{rr})_R = P_{R,L} + \tau_w (dP_{R,L}/d\tau_w) \qquad \text{(V.82)}$$

$$(S_{rr} - S_{\theta\theta})_R = -\tau_w (dP_{R,L}/d\tau_w) \qquad \text{(V.83)}$$

Используем индекс 1 для обозначения направления (оси) течения z, а индекс 2 — для обозначения направления, перпендикулярного оси течения (r и y), которое одновременно перпендикулярно также граничной поверхности канала; индекс 3 отнесем к направлению θ. Тогда с применением выражений (V.22) и (V.80) уравнения (V.79), (V.82) и (V.83) перепишутся следующим образом: для первой разности нормальных напряжений

$$\tau_{11} - \tau_{22} = P_{\text{вых}} + \tau_w (dP_{\text{вых}}/d\tau_w) \qquad \text{(V.84)}$$

для второй разности нормальных напряжений

$$\tau_{22} - \tau_{33} = -\tau_w (dP_{\text{вых}}/d\tau_w) \qquad \text{(V.85)}$$

Из соотношений (V.84) и (V.85) можно сделать два важных вывода. Во-первых, измерение давления на выходе позволяет определить как первую, так и вторую разность нормальных напряжений. Во-вторых, вторая разность нормальных напряжений имеет отрицательный знак, и ее величина всегда меньше, чем величина первой разности нормальных напряжений. Дэвис с соавторами [102] из независимых измерений также получили результаты, ана-

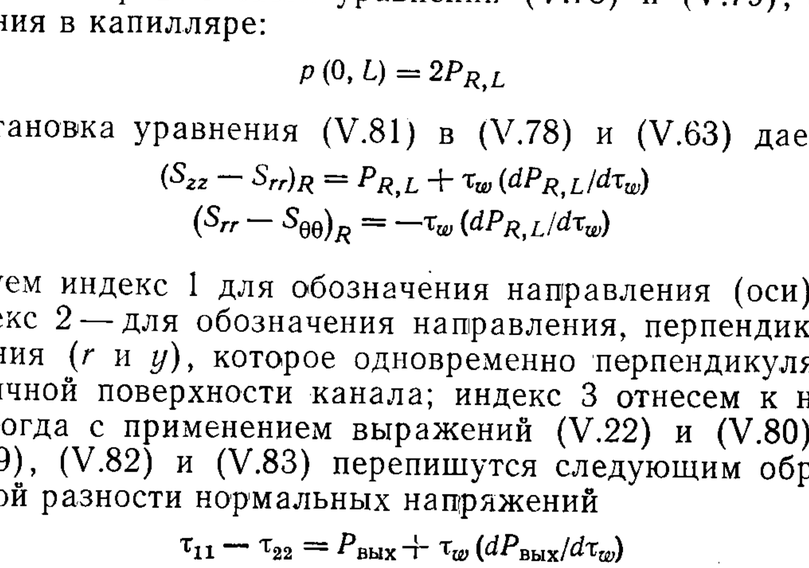


Рис. V.34. Зависимость давления на выходе от скорости сдвига для расплавов полимеров при 200 °С [31]. Светлые точки отвечают данным, полученным на щелевом канале, черные — данным для круглых капилляров:

○, ● — ПЭВП; □, ■ — ПП; △, ▲ — ПС; ♦ — ПММА; ▽, ▼ — ПЭНП.

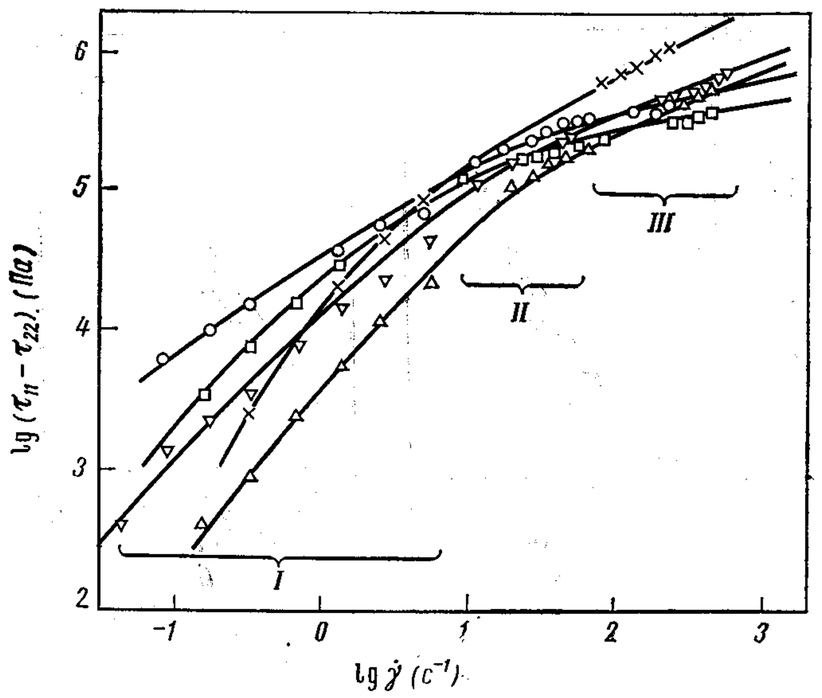


Рис. V.35. Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для расплавов полимеров при 200 °С [31]:

○ — ПЭВП; ▽ — ПЭНП; □ — ПС; △ — ПП; × — ПММА; *I* — данные, полученные на реогониометре; *II* — данные, полученные на щелевом капилляре; *III* — данные, полученные на круглом капилляре.

логичные соотношениям (V.84) и (V.85) [31]. На рис. V.35 даны зависимости первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для расплавов полимеров, полученные подстановкой результатов измерения давления на выходе из капилляров и плоских щелей в уравнение (V.84). На рис. V.35, кроме того, представлены результаты измерений на реогониометре Вайссенберга. Можно отметить вполне удовлетворительное совпадение результатов в диапазоне изменения скорости сдвига, охватывающем около пяти порядков.

На рис. V.36 приведены зависимости величины $\tau_{11} - \tau_{22}$ от скорости сдвига для расплавов полистирола при различных температурах. Эти данные получены

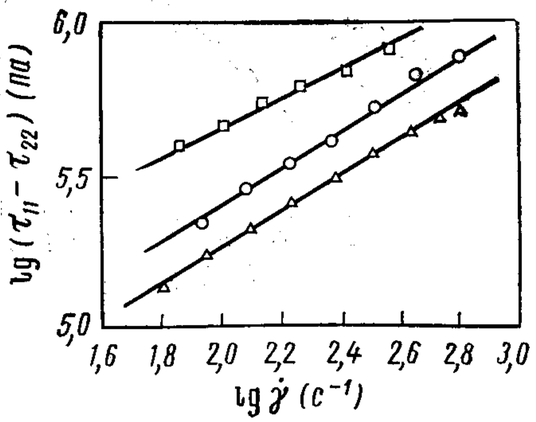


Рис. V.36. Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для ПС при различных температурах:

200 °С (□), 220 °С (○) и 240 °С (△).

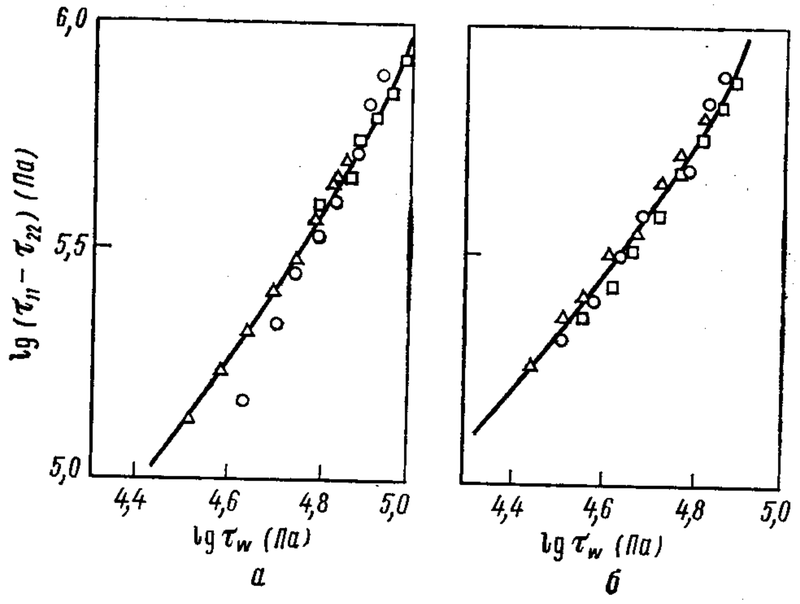


Рис. V.37. Зависимость первой разности нормальных напряжений от напряжения сдвига для ПС (а) и ПЭВП (б) при различных температурах:
200 °С (□), 220 °С (○) и 240 °С (△).

на капиллярном реометре, причем расчеты проведены по уравнению (V.84). Величина $\tau_{11}-\tau_{22}$ уменьшается с повышением температуры расплава, что согласуется с другими независимыми характеристиками высокоэластичности системы (такими, например, как разбухание струи, представленное на рис. V.24). На рис. V.37 даны зависимости значений $\tau_{11}-\tau_{22}$ от напряжения сдвига для ПС и ПЭВП при различных температурах. Использование в качестве аргумента напряжения сдвига вместо скорости сдвига позволяет исключить зависимость $\tau_{11}-\tau_{22}$ от температуры и, следовательно, сопоставлять зависимости $\tau_{11}-\tau_{22}$ от τ_w, не принимая во внимание температуру опытов.

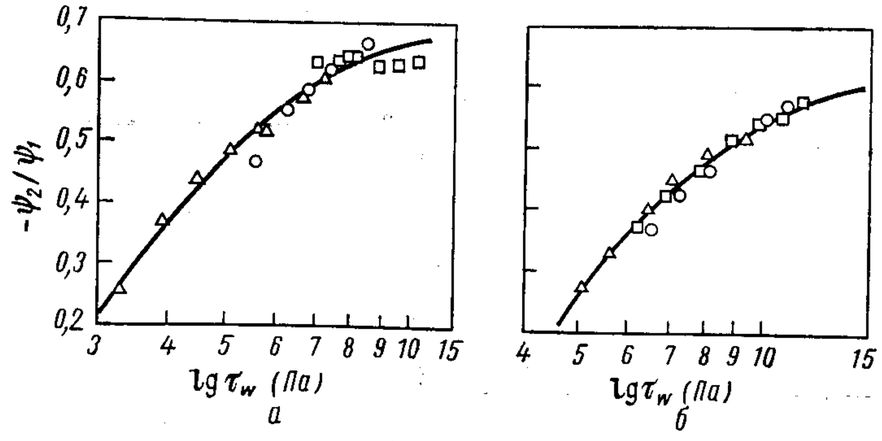


Рис. V.38. Зависимость отношения второй и первой разностей нормальных напряжений от напряжения сдвига для ПС (а) и ПЭВП (б) при различных температурах:
200 °С (□), 220 °С (○) и 240 °С (△).

На рис. V.38 дана зависимость отношения коэффициентов второй и первой разностей нормальных напряжений Ψ_2/Ψ_1 от напряжения сдвига для расплавов ПС и ПЭВП при различных температурах. Эти зависимости получены с помощью уравнений (V.84) и (V.85) и данных измерения давления на выходе из капилляров.

Отметим, что измерение давления на выходе из плоскощелевых каналов не дает информации о второй разности нормальных напряжений. Из рис. V.38 видно, что в диапазоне напряжений сдвига от $3\cdot10^4$ до $1{,}3\cdot10^5$ Па отношение Ψ_2/Ψ_1 составляет от 0,2 до 0,6. Этот результат совпадает с данными, независимо полученными другими авторами [103—107] с использованием приборов типа конус — плоскость, в которых напряжения по меньшей мере на один порядок ниже соответствующих величин на рис. V.38.

ЗАДАЧИ

V.1. При экструзии ПЭВП через капилляры с различными значениями отношения L/D были получены следующие значения общего перепада давления на выходе из каналов:

Значения L/D каналов	Общий перепад давления ΔP, МПа	Эффективная скорость сдвига c^{-1}	Давление на выходе, МПа
4	2,55	93,5	0,137
4	3,17	189,2	0,207
4	4,07	357,7	0,320
4	4,69	497,2	0,402
8	3,66	82,7	0,109
8	4,34	148,2	0,147
8	6,23	359,3	0,236
8	6,78	457,3	0,276
12	5,16	93,0	0,104
12	6,66	181,8	0,152
12	8,40	361,4	0,215
12	8,90	423,4	0,245
16	6,73	84,9	0,111
16	8,58	182,6	0,161
16	10,60	356,2	0,214

Примечание. Диаметр капилляра 3,2; плотность расплава 0,745 Мг/м³.

Исходя из приведенных условий задачи, получить следующую информацию о реологических свойствах расплава полимера: а) построить кривую течения материала; б) построить зависимость эффективной вязкости расплавов от скорости сдвига; в) построить зависимость концевых поправок по Бэгли от напряжения сдвига на стенке капилляра; г) определить модуль сдвига материала, использовав зависимость, построенную согласно пункту «в»; д) построить профиль давления в капилляре с отношением $L/D=16$ с учетом поправки на давление на выходе; е) построить зависимость истинного перепада давления на входе от скорости сдвига; ж) предполагая, что при течении материала выполняется степенной закон, определить индекс течения n и коэффициент консистенции K из кривых течения, построенных согласно пункту «а».

V.2. При экструзии ПЭВП была проведена оценка разбухания струи и измерены нормальные напряжения при 220 °С в капилляре с отношением $L/D=\backsimeq20$ ($D=3{,}2$ мм). Результаты этих экспериментов приведены ниже:

Скорость сдвига, c^{-1}	Напряжение сдвига, МПа	Степень (коэффициент) разбухания струи (d_j/D)	Давление на выходе, МПа
185,2	0,648	1,827	0,556
237,6	0,691	1,838	0,633
277,1	0,734	1,856	0,691
320,0	0,759	1,862	0,755
376,4	0,805	1,870	0,840
455,5	0,871	1,880	0,961
520,1	0,924	1,901	1,061
579,3	0,973	1,915	1,154
621,1	1,007	1,921	1,221
685,3	1,060	1,930	1,324

Используя данные по разбуханию струи, рассчитать величины τ_{11}—τ_{22} на основе теории Бэгли и Даффи [уравнение V.56)], Грэссли [уравнение (V.57)] и Таннера [уравнение (V.58)].

Исходя из данных по давлению на выходе из капилляра, рассчитать значения τ_{11}—τ_{22}, использовав теорию Хана [уравнение (V.84)]. Сопоставить значения τ_{11}—τ_{22}, полученные при использовании указанных теорий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. B. Bagley,* J. Appl. Phys. **28**, 624 (1957).
2. *W. Philippoff and F. H. Gaskins,* Trans. Soc. Rheol. **2**, 263 (1958).
3. *H. L. LaNieve and D. C. Bogue,* J. Appl. Polym. Sci. **12**, 353 (1968).
4. *R. L. Boles, H. L. Davis, and D. C. Bogue,* Polym. Eng. Sci. **10**, 24 (1970).
5. *C. D. Han,* AIChE J. **17**, 1480 (1971).
6. *C. D. Han and K. U. Kim,* Polym. Eng. Sci. **11**, 395 (1971).
7. *D. P. Thomas and R. S. Hagan,* Polym. Eng. Sci. **9**, 164 (1969).
8. *T. F. Ballenger and J. L. White,* J. Appl. Polym. Sci. **15**, 1949 (1971).
9. *T. F. Ballenger, I. J. Chen, J. W. Crowder, G. E. Hagler, D. C. Bogue, and J. L. White,* Trans. Soc. Rheol. **15**, 195 (1971).
10. *C. D. Han and M. Charles,* AIChE J. **16**, 499 (1970).
11. *R. S. Spencer and R. E. Dillon,* J. Colloid Sci. **3**, 163 (1948).
12. *A. B. Metzner, E. L. Carley, and I. K. Park,* Mod. Plast. **37** (11), 133 (1960).
13. *E. B. Bagley, S. H. Storey, and D. C. West,* J. Appl. Polym. Sci. **7**, 1661 (1963).
14. *J. C. Miller,* SPE Trans. **3** (4), 134 (1963).
15. *R. Kowalski,* Ph. D. dissertation (Ch. E.), Polytechnic Inst. Brooklyn, New York, 1963.
16. *T. Arai and H. Aoyama,* Trans. Soc. Rheol. **7**, 333 (1963).
17. *G. Vinogradov and N. Prozorovskaya,* Rheol. Acta **3**, 156 (1964).
18. *N. Nakajima and M. Shida,* Trans. Soc. Rheol. **10**, 299 (1966).
19. *C. McLuckie and M. G. Rogers,* J. Appl. Polym. Sci. **13**, 1049 (1969).
20. *C. D. Han and M. Charles,* Trans. Soc. Rheol. **14**, 213 (1970).
21. *M. G. Rogers,* J. Appl. Polym. Sci. **14**, 1679 (1970).
22. *W. W. Graessley, S. D. Glasscock, and R. L. Crawley,* Trans. Soc. Rheol. **14**, 519 (1970).
23. *C. D. Han and M. Charles,* Trans. Soc. Rheol. **15**, 371 (1971).
24. *C. D. Han,* Trans. Soc. Rheol. **17, 375 (1973).**
25. *Y. Mori and K. Funatsu,* Chem. High Polym. (Japan) **25**, 391 (1968).
26. *T. Arai,* Proc. Int. Congr. Rheol., 5th (S. Onogi, ed.), Vol. 4, p. 497. University Park Press, Baltimore, Maryland, 1970.
27. *C. D. Han, M. Charles, and W. Philippoff,* Trans. Soc. Rheol. **13**, 453 (1969).
28. *C. D. Han, M. Charles, and W. Philippoff,* Trans. Soc. Rheol. **14**, 393 (1970).
29. *C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **15**, 2567, 2579, 2591 (1971).
30. *C. D. Han, T. C. Yu, and K. U. Kim,* J. Appl. Polym. Sci. **15**, 1149, 1163 (1971).
31. *C. D. Han,* Trans. Soc. Rheol. **18**, 163 (1974).
32. *B. C. Sakiadis,* AIChE J. **8**, 317 (1962).
33. *D. B. Blum, J. Yerushalmi, and D. J. Williams,* Can J. Chem. Eng. **50**, 581 (1972).
34. *C. D. Han and K. U. Kim,* Rheol. Acta **11**, 323 (1972).
35. *C. D. Han,* Polym. Eng. Sci. **11**, 205 (1971).
36. *D. C. Bogue,* Ind. Eng. Chem. **51**, 874 (1959).
37. *M. Collins and W. R. Schowalter,* AIChE J. **9**, 804 (1963).
38. *M. M. Denn,* Chem. Eng. Sci. **22**, 395 (1976).
39. *A. B. Metzner and J. L. White,* AIChE J. **11**, 989 (1965).
40. *H. L. Weissberg,* Phys. Fluids **5**, 1033 (1962).
41. *C. D. Han and L. H. Drexler,* J. Appl. Polym. Sci. **17**, 2369 (1973).
42. *J. Tordella,* Trans. Soc. Rheol. **1**, 203 (1957).
43. *E. B. Bagley and A. M. Birks,* J. Appl. Polym. Sci. **31**, 556 (1960).
44. *E. A. Uebler,* Ph. D. Dissertation (Ch. E.), Univ. of Delaware, Neward, Delaware, 1966.
45. *H. Giesekus,* Rheol. Acta **7**, 127 (1968); **8**, 411 (1969).
46. *D. V. Boger,* paper presented at the Soc. Rheol. Meeting, Amherst, Massachusetts, October 1974.
47. *L. H. Drexler and C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **17, 2355 (1973).**
48. *H. P. Schreiber, A. Rudin, and E. B. Bagley* J. Appl. Polym. Sci. **9**, 887 (1965).
49. *A. Ram and M. Narkis,* J. Appl. Polym. Sci. **10**, 361 (1966).
50. *H. Schott and W. S. Kaghan,* J. Appl. Polym. Sci. **5**, 175 (1961).
51. *J. Galt and B. Maxwell,* Mod. Plast. **42**(12), 115 (1964).
52. *J. L. den Otter, J. L. S. Wales, and J. Schiff,* Rheol. Acta **6**, 205 (1967).
53. *A. V. R. Murthy and D. V. Boger,* Trans. Soc. Rheol. **15**, 709 (1971).
54. *O. Bartoš and J. Holomek,* Polym. Eng. Sci. **11**, 323 (1971).
55. *A. B. Metzner, E. A. Uebler, and C. F. Chan Man Fong,* AIChE J. **15**, 750 (1969).
56. *E. B. Adams, J. C. Whitehead, and D. C. Bogue,* AIChE J. **11**, 1026 (1965).
57. *T. R. Fields and D. C. Bogue,* Trans. Soc. Rheol. **12**, 39 (1968).
58. *K. Funatsu and Y. Mori,* Chem. High Polym. (Japan) **25**(278), 337 (1968).
59. *T. Arai and H. Asano,* Chem. High Polym. (Japan) **29**(327), 510 (1972).
60. *C. D. Han and L. H. Drexler,* J. Appl. Polym. Sci. **17**, 2329 (1973).
61. *A. J. Durelli and W. F. Riley,* «Introduction to Photomechanics». Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1965.
62. *M. M. Frocht,* «Photoelasticity», Vol. 1. Wiley, New York, 1954.
63. *A. W. Hendry,* «Photoelastic Analysis». Pergamon, Oxford, 1966.
64. *A. S. Lodge,* Nature (London) **176**, 838 (1955).
65. *A. S. Lodge,* Trans. Faraday Soc. **52**, 127 (1956).
66. *W. Philippoff,* J. Appl. Phys. **27**, 984 (1956).
67. *W. Philippoff,* Trans. Soc. Rheol. **1**, 95 (1957); **5**, 163 (1961).
68. *R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot,* «Transport Phenomena». Wiley, New York, 1960.
69. *B. Rabinowitsch,* Z. Phys. Chem. **A145**, 1 (1929).
70. *M. Mooney,* J. Rheol. **2**, 210 (1931).
71. *R. Eswaran, H. Janeschitz-Kriegl, and J. Schiff,* Rheol. Acta **3**, 83 (1963).
72. *J. L. S. Wales, J. L. den Otter, and H. Janeschitz-Kriegl,* Rheol. Acta **4**, 146 (1965).
73. *J. M. McKelvey,* «Polymer Processing». Wiley, New York, 1961.
74. *S. L. Goren, S. Middleman, and J. Gavis,* J. Appl. Polym. Sci. **3**, 367 (1960).
75. *S. Middleman and J. Gavis* Phys. Fluids **4**, 355 (1961).
76. *J. Gavis and S. Middleman,* J. Appl. Polym. Sci. **7**, 493 (1963).
77. *O. Truesdell,* Trans. Soc. Rheol. **4**, 9 (1960).

78. *A. S. Lodge,* «The Rheology of Elastomers» (P. Mason and N. Wookey, ed.), Pergamon, Oxford, 1958.
79. *M. Sekiguchi,* Chem. High Polym. (Japan) **26**(295), 721 (1969).
80. *J. E. Guillet, R. L. Combs, D. F. Slonaker, D. A. Weems, and H. W. Coover,* J. Appl. Polym. Sci. **9**, 757 (1965).
81. *R. A. Mendelson and F. L. Finger,* J. Appl. Polym. Sci. **17**, 797 (1973).
82. *J. D. Ferry,* «Viscoelastic Properties of Polymers», 2nd ed. Wiley, New York, 1970*.
83. *A. B. Metzner, W. T. Houghton, R. A. Sailor, and J. L. White,* Trans. Soc. Rheol. **5**, 133 (1961).
84. *E. B. Bagley and H. J. Duffey,* Trans. Soc. Rheol. **14**, 454 (1970).
85. *R. L. Tanner,* J. Polym. Sci. A **2**, 8, 2067 (1970).
86. *C. D. Han and K. U. Kim,* Rheol. Acta **11**, 313 (1972).
87. *C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **14**, 1775 (1970).
88. *A. S. Lodge,* «Elastic Liquids». Academic Press, New York, 1964**.
89. *D. C. Bogue and J. Doughty,* Ind. Eng. Chem. Fund. **5**, 243 (1966).
90. *C. D. and L. H. Drexler,* Trans. Soc. Rheol. **17**, 659 (1973).
91. *A. Kaye, A. S. Lodge, and D. C. Vale,* Rheol. Acta **7**, 368 (1968).
92. *R. I. Tanner and A. C. Pipkin,* Trans. Soc. Rheol. **13**, 471 (1969).
93. *C. D. Han,* AIChE J. **18**, 116 (1972).
94. *E. A. Kearsley,* Trans. Soc. Rheol. **17**, 617 (1973).
95. *J. B. Broadbent, A. Kaye, A. S. Lodge, and D. C. Vale,* Nature (London) **217**, 55 (1968).
96. *C. D. Han and K. U. Kim,* Trans. Soc. Rheol. **17**, 151 (1973).
97. *K. Higashitani and W. G. Pritchard,* Trans. Soc. Rheol. **16**, 687 (1972).
98. *C. R. Shertzer,* Ph. D. dissertation (Ch. E.), Univ. of Delaware, Newark, Delaware, 1965.
99. *N. D. Sylvester,* Ph. D. dissertation (Ch. E.), Carnegie-Mellon Univ., Pittsburgh, Pennsylvania, 1968.
100. *C. R. Shertzer and A. B. Metzner,* Trans. Plast. Inst. (London) **31**, 148 (1963).
101. *C. D. Han and M. Charles,* Trans. Soc. Rheol. **14**, 409 (1970).
102. *J. M. Davis, J. F. Hutton, and K. Walters,* J. Phys. D. **6**, 2259 (1973).
103. *R. F. Ginn and A. B. Metzner,* Trans. Soc. Rheol. **13**, 429 (1969).
104. *R. I. Tanner,* Trans. Soc. Rheol. **14**, 483 (1970).
105. *E. B. Christiansen and M. J. Miller,* Trans. Soc. Rheol. **15**, 189 (1971).
106. *O. Olabisi and M. C. Williams,* Trans. Soc. Rheol. **16**, 727 (1972).
107. *B. L. Lee and J. L. White,* Trans. Soc. Rheol. **18**, 467 (1974).

ГЛАВА VI

ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ ЧЕРЕЗ КАНАЛЫ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ***

VI.1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что многие расплавы полимеров в условиях переработки ведут себя как вязкоупругие среды и что степень проявления вязкоупругих свойств в определенной мере зависит от геометрических параметров канала, по которому течет полимер. Они определяют характер деформирования.

При таких процессах переработки, как формование волокон, литье под давлением и раздув пленок, осуществляется течение расплавов полимеров через каналы сложной конфигурации. Например, во многих процессах используют экструзионные мундштуки, поперечное сечение которых отличается от круглого (примерами может служить изготовление нитей и экструзия термопластов и пенопластов). Текстильная промышленность давно уже производит волокна, имеющие разнообразные некруглые поперечные сечения,— так называемые профилированные волокна [1—4] (см. также гл. VIII). Наиболее интересным при получении профилированных волокон является то, что требуемой формы волокна можно добиться, продавливая полимер через фильеру, форма отверстий которой совершенно отлична от формы сечения самого волокна. В силу этого возникает задача теоретического определения формы отверстий многоканальной фильеры, способных давать волокна заданного поперечного сечения.

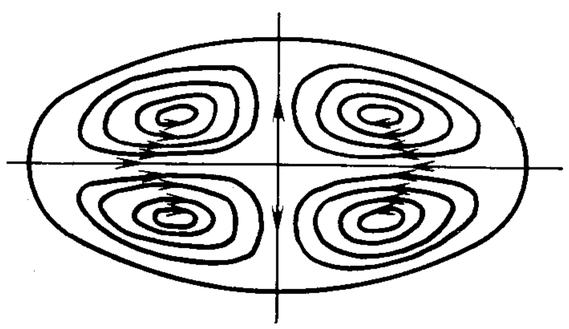
С точки зрения технологии переработки пластмасс большой интерес представляет выявление корреляции между реологическими свойствами полимерных материалов и параметрами переработки, влияющими, например, на перепад давления в формующих каналах и показатели свойств готового продукта. Однако точное теоретическое решение задачи о течении вязкоупругих жидкостей через каналы более сложной геометрической формы, чем круглая труба или плоская щель, в общем виде получить очень трудно. Поэтому конструирование формующих инструментов до сих пор проводилось в основном методом «проб и ошибок», и достижения в этой области, естественно, держались различными фирмами по переработке пластмасс в секрете.

В работах [5—8] исследовали устойчивое течение степенных жидкостей через каналы прямоугольного сечения. Так как степенной закон течения не может описывать высокоэластические свойства полимерных материалов, то решение уравнений движения в этих работах основывалось на модели, не учитывающей аномального поведения вязкоупругой жидкости. Высокоэластичность полимеров приводит, например, к такому явлению, как разбухание экструдатов на выходе из каналов прямоугольного сечения. Ввиду этого теоретические исследования течения вязкоупругих жидкостей через трубы с некруглым поперечным сечением приобрели актуальность для технологии переработки пластмасс [9—17]. Например, используя теорию возмущений, некоторые исследователи показали, что в квадрантах сечения трубы эллиптической формы при течении материала возникает циркуляция частиц, как схематически показано на рис. V.1. Особенный интерес представляет анализ Лэнглуиса и Ривлина [12], которые используя основное уравнение состояния, предложенное Ривлином и Эриксеном [18], нашли, что в так называемых жидкостях четвертого порядка име-

* Имеется русский перевод: *Ферри Д.* Вязкоупругие свойства полимеров. Пер. с англ. М., Химия, 1963. — *Прим. ред.*

** Имеется русский перевод: *Лодж А.* Эластичные жидкости. Пер. с англ. М., Наука, 1969. — *Прим. ред.*

*** Разделы VI.1, VI.2 и VI.4 переведены В. Д. Севрук; раздел VI.3 — Н. Е. Николаевой.



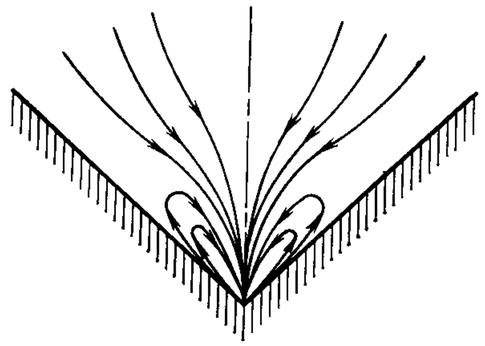


Рис. VI.1. Схема вторичных течений вязкоупругой жидкости в трубе с эллиптическим поперечным сечением.

Рис. VI.2. Схема вторичных течений вязкоупругой жидкости в коническом канале.

ют место вторичные течения, что свойства жидкостей второго порядка влияют только на распределение давления по каналу, и, наконец, что для жидкостей третьего порядка происходит только отклонение профиля скоростей потока от обычного ньютоновского.

Экспериментальные данные в этой области разноречивы. Одни исследователи [19, 20] описали наблюдения вторичных течений, другие не нашли их. Хан [21] предположил, что этот эффект слабо выражен, по крайней мере у расплавов полимеров, и чтобы обнаружить появление вторичных течений в экспериментах, необходимо использовать высокие скорости экструзии.

Предметом значительного количества исследований [22—23] служило также течение полимерных материалов через каналы с коническими входами. Во многих экструзионных головках, например в формующих инструментах, используемых для получения волокон или экструзии труб, конфигурация входовой зоны гораздо сложнее, чем цилиндр с плоским входом. Конический вход в экструзионных головках рекомендуют применять по двум основным причинам. Первая, как показано в гл. V, состоит в том, что при коническом входе удается избежать образования застойных («мертвых») зон в углах вискозиметрических резервуаров. Важно подчеркнуть, что в промышленных условиях переработки в некоторых полимерах при задержке их в застойной зоне могут происходить сшивание и (или) деструкция, а с помощью каналов с коническим входом можно исключить эти нежелательные явления. Вторая причина использования каналов конической формы состоит в возможности повышения производительности процесса формования благодаря увеличению значений критических скоростей сдвига, т. е. тех скоростей, начиная с которых возникает явление неустойчивого течения, или так называемое «разрушение расплава». Этот вопрос будет рассмотрен ниже в гл. XII.

При теоретическом анализе течения вязкоупругих жидкостей через конвергентные (сужающиеся) каналы и конические щели с помощью метода возмущений некоторые исследователи [22—27] пришли к заключению, что применение выражений возмущений приводит к получению профилей скоростей, наблюдаемых при наличии вторичных течений (циркуляций) частиц. На рис. VI.2 показана схема теоретически предсказываемых вторичных течений в коническом канале. Отметим, что вторичные циркуляционные течения расплавов полимеров отмечались также в капиллярах с плоским входом [34—36]. Кроме того, хорошо известно, что для устранения вторичных течений угол входа в канал необходимо выполнять меньшим, чем угол, образуемый конвергентными потоками расплава.

В настоящее время нет теоретических формул, которые можно было бы использовать для расчета и конструирования каналов произвольного сечения или для расчета перепада давления и степени разбухания полимерных материалов, экструдируемых через каналы сложной формы. В этой главе мы рассмотрим характерные особенности поведения вязкоупругих расплавов полимеров при течении через некруглые каналы, конические щели с постоянным и изменяющимся по длине поперечным сечением. Мы также обсудим практическое значение реологических измерений нормальных напряжений, возникающих при течении через конические каналы, и выражений для напряжения сдвига, разности нормальных напряжений и градиента нормальных напряжений при течении через конвергентные каналы и конические щели.

VI.2. ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ ЧЕРЕЗ ПРЯМОУГОЛЬНЫЕ КАНАЛЫ ПОСТОЯННОГО ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ

VI.2.1. РАЗБУХАНИЕ РАСПЛАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НОРМАЛЬНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ТЕЧЕНИИ ЧЕРЕЗ ПРЯМОУГОЛЬНЫЙ КАНАЛ

В литературе много внимания было уделено разбуханию экструдата после выхода из круглого отверстия и относительно мало описано это явление для насадок некруглого сечения. Первая попытка выявить количественную связь между разбуханием экструдата после его выхода из прямоугольного канала с реологическими характеристиками жидкости была предпринята Ханом [37].

На рис. VI.3 представлена фотография поперечного сечения экструдата полиэтилена высокой плотности, полученного при его продавливании через канал прямоугольного сечения с отношением сторон (большей стороны прямоугольника к меньшей), равным 6. В этом примере обращают на себя внимание два факта. Во-первых, разбухание полимера больше на длинной стороне прямоугольного канала, чем на короткой, причем максимального значения разбухание струи достигает в центре длинной стороны. Во-вторых, чем больше объемная скорость течения, тем сильнее рабухание экструдата (см. рис. VI.4). Эти результаты согласуются с наблю-

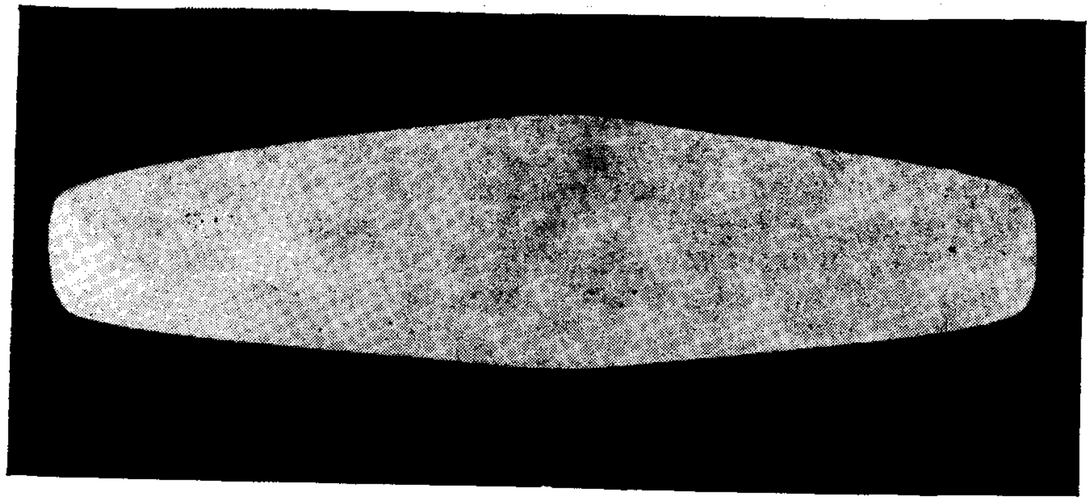


Рис. VI.3. Фотография поперечного сечения струи ПЭВП, выдавленной через канал прямоугольного сечения с отношением сторон, равным 6, при температуре 180 °С и объемной скорости 72,6 см³/мин [37].

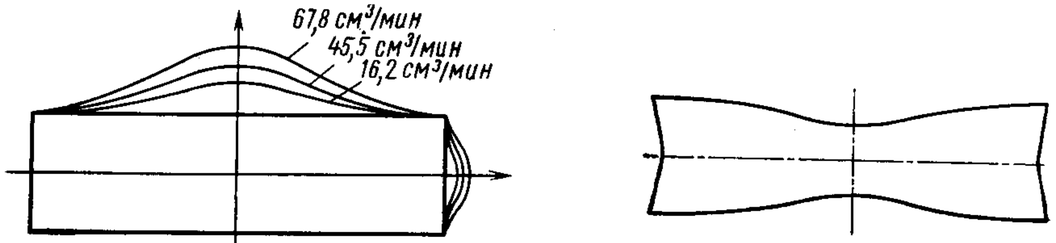


Рис. VI.4. Схематическое изображение разбухания экструдата при различных объемных скоростях течения [3].

Рис. VI.5. Поперечное сечение фильеры (типа «собачья кость»), пригодной для получения экструдата прямоугольного сечения.

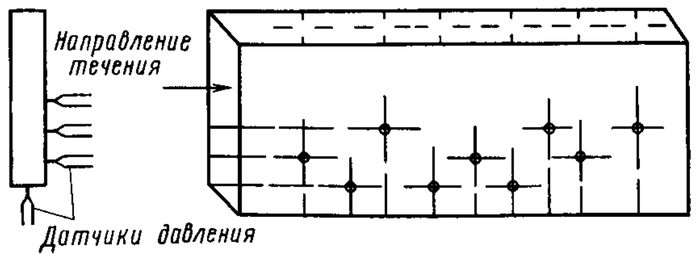


Рис. VI.6. Схема расположения отверстий для измерения давления в канале с сечением в виде прямоугольника с отношением сторон, равным 6.

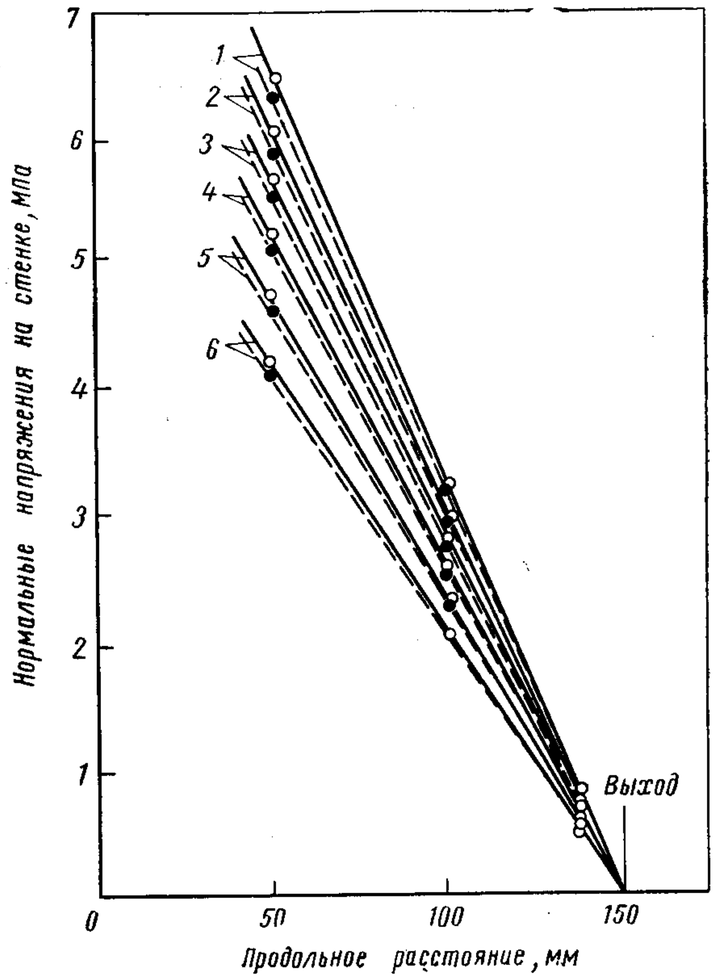


Рис. VI.7. Профиль изменения нормальных напряжений на стенках прямоугольного канала вдоль средних линий длинной и короткой сторон (отношение сторон 6) для ПЭНП при температуре 180 °С [37]. Светлые значки отвечают длинной стороне сечения канала, темные — короткой. Объемная скорость течения равна:

1 — 97,1 см³/мин; *2* — 72,6; *3* — 65,7; *4* — 47,6; *5* — 36,6; *6* — 26,5 см³/мин.

дениями при течении вязкоупругих жидкостей через круглые трубы.

Неоднородность разбухания экструдата при выходе из прямоугольных каналов приводит к возникновению серьезных проблем при получении изделий прямоугольной формы. Например, необходимым становится удаление материала с разбухшей стороны профильного изделия. Эта дополнительная операция увеличивает стоимость переработки за счет регенерации отходов. Однако усовершенствование конструкции формующего инструмента (рис. VI.5) позволяет получить прямоугольный экструдат и исключить стадии удаления и переработки отходов. Сложность, однако, заключается в определении кривизны длинной и короткой сторон прямоугольника, которую необходимо предусмотреть при конструировании экструзионной головки. Эта кривизна канала будет зависеть от реологических свойств перерабатываемого материала и от таких

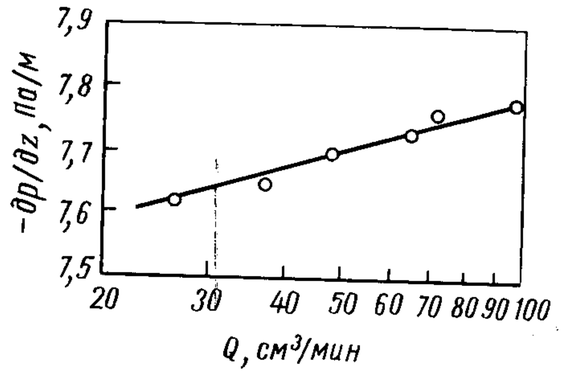


Рис. VI.8. Зависимость перепада давления от объемной скорости течения ПЭНП при 180 °С на средней линии длинной стороны прямоугольного канала [37].

технологических параметров переработки, как объемная скорость течения и температура расплава. К сожалению, в настоящее время нет точных, теоретически обоснованных формул для расчета кривизны стенок формующих мудштуков, и необходимы дальнейшие теоретические исследования с целью решения этой чрезвычайно трудной задачи.

Существует корреляция между остаточным давлением расплава на выходе из канала и коэффициентом разбухания при течении вязкоупругих жидкостей в круглых каналах (см. гл. V). Поэтому интерес представляет нахождение аналогичной корреляции между разбуханием и распределением нормальных напряжений при продавливании вязкоупругой жидкости через некруглые фильеры. С этой целью Хан [37] измерял распределение по продольной оси прямоугольного канала нормальных напряжений на двух смежных стенках.

На рис. VI.6 схематически показана конструкция канала, использованного автором для указанных измерений нормальных напряжений, а на рис. VI.7 представлен типичный вид профиля изменения нормальных напряжений НЭНП при 180 °С. Из рисунка видно, что нормальные напряжения на стенке, измеренные вдоль средней линии длинной стороны сечения, больше, чем нормальные напряжения вдоль средней линии короткой стороны. На рис. VI.8 даны графики зависимости градиента давления ($-dp/dz$) вдоль средней линии длинной стороны сечения канала от объемной скорости течения Q. Можно считать, что эти кривые «эквивалентны» обычным кривым течения (т. е. графикам зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига) полимеров в круглых каналах. Однако использование термина «кривые течения» в данном случае неправомочно, так как градиенты скорости и давления на стенке изменяются вдоль обеих сторон прямоугольника. Графики на рис. VI.8 иллюстрируют важный факт, а именно то, что зависимость градиента давления от объемной скорости в неньютоновской области течения подчиняется степенному закону.

На рис. VI.9 приведен график зависимости остаточного давления расплава ПЭНП на выходе из формующего канала от объемной скорости течения. Так как указанное давление на выходе можно рассматривать как меру обратимой упругой энергии, накопленной в жидкости (см. гл. V), то вид кривой на рис. VI.9 объясняет две важные особенности разбухания экструдата, отме-

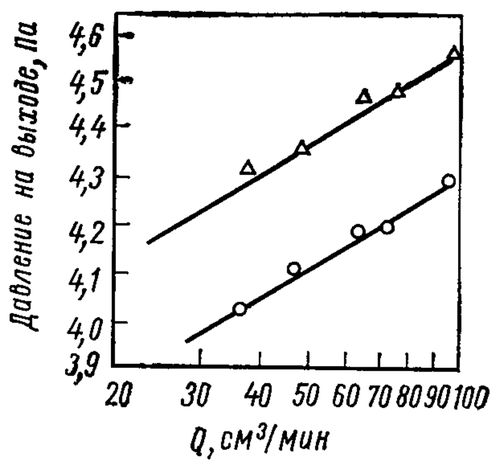


Рис. VI.9. Влияние объемного расхода в процессе течения ПЭНП при температуре 180 °С на давление на выходе из прямоугольного канала с отношением сторон, равным 6, в центре длинной (△) и короткой (○) сторон поперечного сечения [37].

ченные выше. Во-первых, тот факт, что давление на выходе в центре длинной стороны сечения канала больше, чем в центре короткой стенки, хорошо согласуется с соотношением коэффициентов разбухания в тех же точках смежных сторон насадки. Во-вторых, повышение остаточного давления расплава при возрастании скорости течения также согласуется с тем, что увеличение скорости деформирования вызывает усиление разбухания полимера.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что неоднородность распределения разбухания экструдата, показанная на рис. VI.3, коррелирует с неравномерностью профиля нормальных напряжений при выходе расплава из канала прямоугольного сечения. Вопрос о неоднородности распределения нормальных напряжений при течении полимеров в каналах некруглой формы являлся предметом теоретического рассмотрения в работах [13, 15].

VI.2.2. ТЕЧЕНИЕ В КАНАЛАХ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ

Некоторые исследователи [9—12, 16, 17] проанализировали устойчивое течение неньютоновских вязкоупругих жидкостей в каналах сложной формы, привлекая различные реологические уравнения состояния. Они пришли к выводу, что течение вязкоупругих жидкостей в таких каналах при постоянном перепаде давления нельзя рассматривать как чисто продольное и частицы среды должны вовлекаться в так называемые вторичные течения (см. рис. VI.1).

Для того, чтобы выявить направления движения частиц при вторичных течениях (возникающих, например, в каналах сложной конфигурации), определяющее уравнение необходимо решить относительно всех трех составляющих движения, в то время как в отсутствие вторичных «токов» достаточным оказывается решение только осевой составляющей уравнения движения. Трудности решения уравнения движения при рассмотрении вторичных течений связаны обычно с очень сложным видом реологических уравнений состояния для вязкоупругих жидкостей. Веллер и Уислер [16] численным методом решили уравнения движения, полученные при анализе течения жидкости Рейнера — Ривлина (см. гл. III) в канале квадратного сечения, и определили таким образом направления вторичных течений.

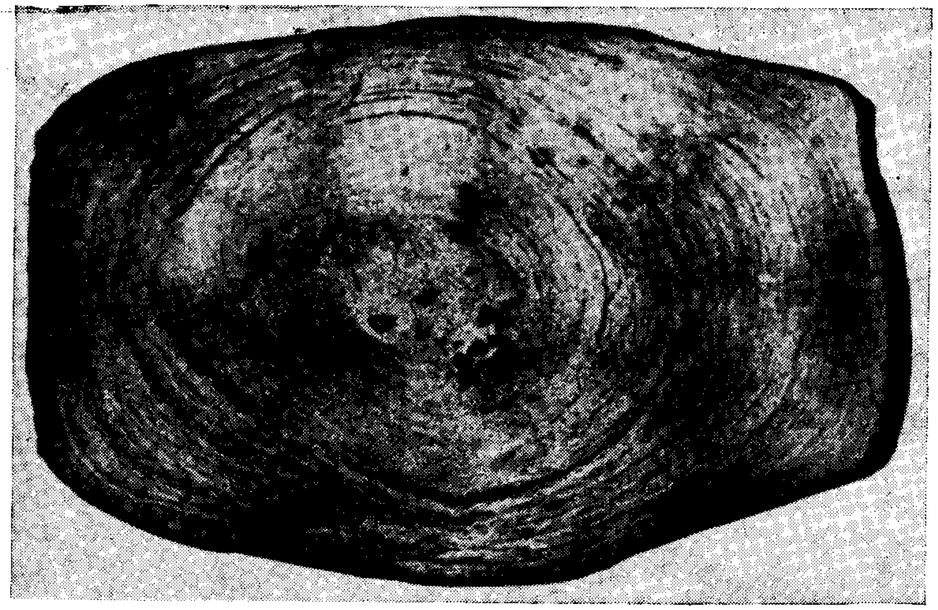


Рис. VI.10. Микрофотография поперечного сечения струи, экструдированной через прямоугольный канал с отношением сторон, равным 2. Материал — смесь 20% (масс.) полистирола и 80% (масс.) полипропилена. Размеры капилляра: 5,08×10,16×58 мм.

Следует указать на то, что экспериментальные работы в этой области отстают от теоретических исследований. Можно назвать только несколько экспериментальных работ [19, 20], результаты которых подтверждают теоретические предсказания.

С целью наблюдения особенностей движения расплавов полимеров в каналах сложной формы Хан [21] проводил эксперименты по выдавливанию различных смесей несовместимых полимеров и изучал распределение (диспергирование) материалов в экструдатах по фотографиям их микроструктуры. Использование смесей полимеров оправдано благодаря несовместимости двух полимеров в расплавленном состоянии. Например, в смесях полистирола с полипропиленом или с полиэтиленом образуются две фазы, причем один полимер диспергирован в другом (см. гл. VII).

На рис. VI.10—VI.12 приведено несколько микрофотографий поперечных сечений получаемых экструдатов. Эти снимки иллюстрируют возникновение вторичных течений. Видно, что ПС (черные области) образует дискретную фазу в ПП или ПЭ (области белого цвета), которым отвечает непрерывная фаза; режим течения — ламинарный, в то время как из теоретических соображений должны наблюдаться циркуляционные токи.

По фотографиям легко заметить, что наибольшее разбухание экструдата происходит в середине длинной стороны прямоугольника, хотя в некоторых случаях оно симметрично относительно оси поперечного сечения канала. Можно предположить, что несимметричность разбухания экструдата возникает вследствие того, что на выходе имеет место неравномерность охлаждения материала. По-

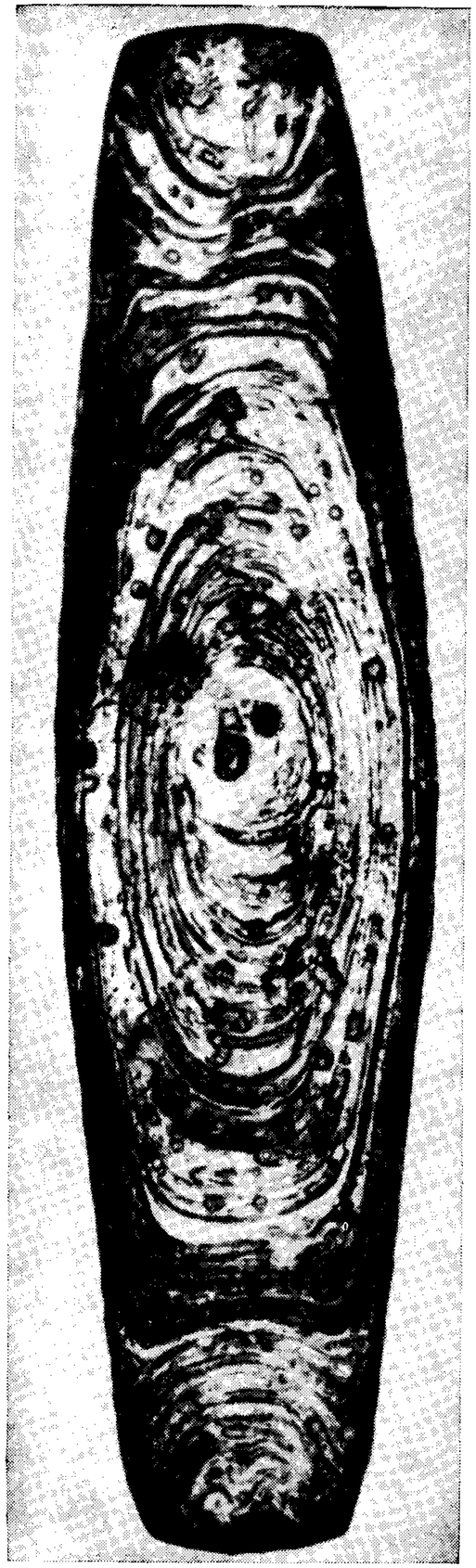


Рис. VI.11. Микрофотография поперечного сечения струи, экструдированной через прямоугольный канал с отношением сторон, равным 6. Материал: смесь 80% (масс.) полистирола и 20% (масс.) полиэтилена высокой плотности. Размеры капилляра: 2,54×15,25×152,5 мм.



Рис. VI.12. Микрофотография поперечного сечения струи, экструдированной через прямоугольный канал с отношением сторон, равным 20. Материал — смесь 80% (масс.) полистирола и 20% (масс.) полипропилена. Размеры канала: 1,27×25,4×58 мм.

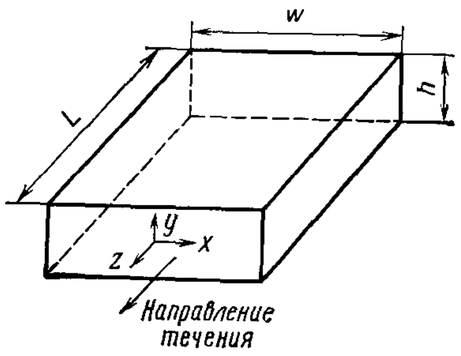


Рис. VI.13. Схема течения жидкости через канал прямоугольного сечения.

следнее, в свою очередь, оказывает влияние на скорость кристаллизации ПП в смеси ПС/ПП (отметим, что как ПЭ, так и ПП — кристаллизующиеся полимеры, в то время как ПС — аморфный).

На приведенных фотографиях отсутствуют циркуляционные течения, несмотря на то, что некоторые исследователи [9—12, 16, 17] предсказывали, что при течении вязкоупругих жидкостей в призматических каналах прямоугольного сечения должны возникать вторичные потоки, как это схематически показано на рис. VI.1. Это кажущееся несоответствие теоретических и экспериментальных данных по вторичным течениям объясняется по-видимому, очень низкой скоростью течения, характерной для экструзии расплавов полимеров.

Здесь следует напомнить о теоретической работе Лэнглуиса и Ривлина [12], которые показали, что циркуляционные токи возникают при продавливании жидкости четвертого порядка. Это, возможно, тот случай, когда течение полимерной жидкости Ривлина—Эриксена описывается тензорами ускорения меньшего порядка. В другой теоретической работе Веллер и Уислер [16] численным методом решили полные уравнения движения и неразрывности для жидкости Рейнера — Ривлина. Авторы пришли к выводу, что поперечная компонента скорости составляет приблизительно 1% от осевой составляющей, в то время как по Рейнольдсу она равна 100%, и что профиль продольной скорости, рассчитанный для чисел Рейнольдса [26 и 38], действительно совпадает с распределением скоростей в отсутствие вторичных течений.

Теперь перейдем к рассмотрению установившегося течения расплава полимера в призматическом канале с постоянным поперечным сечением в виде прямоугольника. При использовании картезианской системы координат, направленной, как показано на рис. VI.13, уравнение движения примет сравнительно простой вид [38]:

$$(-\partial p/\partial z) + (\partial \tau_{zx}/\partial x) + (\partial \tau_{zy}/\partial y) = 0 \qquad \text{(VI.1)}$$

Поле скоростей в этом случае может быть записано как:

$$v_z = f(x, y); \qquad v_x = v_y = 0 \qquad \text{(VI.2)}$$

Для решения уравнения (VI.1) необходимо привлечь реологическое уравнение состояния (РУС) жидкости, которое описывает взаимосвязь между тензорами напряжений и скоростей деформации. Для целей, рассматриваемых в настоящем разделе, наибольший интерес представляет получение выражения для поля скоро-

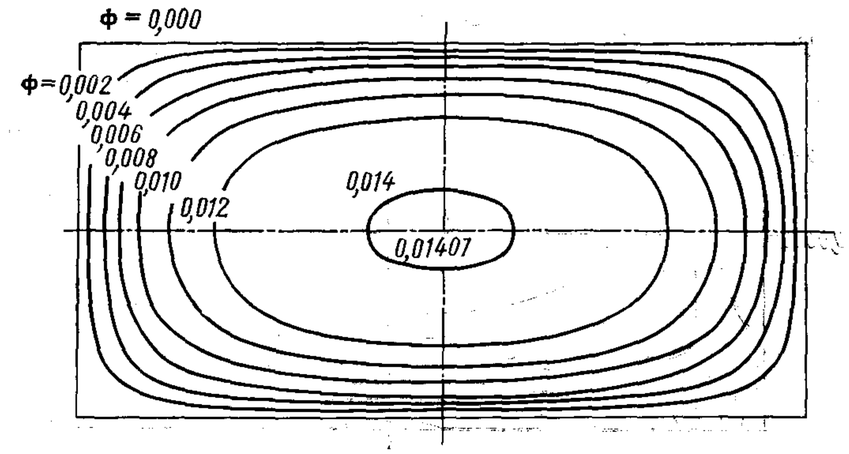


Рис. VI.14. Распределение безразмерной скорости сдвиги в прямоугольном канале [8]; $A_s = 2{,}0$; $n = 0{,}4$; $S_p = 4{,}84 \cdot 10^{-2}$.

стей $v_z(x, y)$ при устойчивом установившемся течении в прямоугольном канале. Поэтому применим степенной закон течения*.

Для жидкости, подчиняющейся степенному закону, имеем:

$$\tau_{zx} = K\,[(\partial v_z/\partial x)^2 + (\partial v_z/\partial y)^2]^{(n-1)/2}\,[(\partial v_z/\partial x) + (\partial v_x/\partial z)] \qquad \text{(VI.3)}$$

$$\tau_{zy} = K\,[(\partial v_z/\partial x)^2 + (\partial v_z/\partial y)^2]^{(n-1)/2}\,[(\partial v_z/\partial y) + (\partial v_y/\partial z)] \qquad \text{(VI.4)}$$

где K и n — константы материала.

Подставляя соотношения (VI.3) и (VI.4) в уравнение (VI.1) и дополнительно используя уравнения (VI.2), получим [7, 8] следующее выражение:

$$-1 + \frac{\partial}{\partial \xi}\left(\eta \frac{\partial \Phi}{\partial \xi}\right) + \frac{\partial}{\partial \Psi}\left(\eta \frac{\partial \Phi}{\partial \Psi}\right) = 0 \qquad \text{(VI.5)}$$

Здесь

$$\xi = x/h; \qquad \Psi = y/h; \qquad A_s = w/h \qquad \text{(VI.6)}$$

$$\Phi = (1/h)\,[K/(h\partial p/\partial z)]^{1/h}\, v_z \qquad \text{(VI.7)}$$

$$\eta = [(\partial \Phi/\partial \xi)^2 + (\partial \Phi/\partial \Psi)^2]^{(n-1)/2} \qquad \text{(VI.8)}$$

На рис. VI.14 показано распределение безразмерной скорости течения по каналу, а на рис. VI.15 — распределение безразмерной

* Это допущение основано на экспериментальных результатах, описываемых уравнениями (VI.10) и (VI.11). Однако при наличии вторичных течений в дополнение к соотношению (VI.1) необходимо рассмотреть два других компонента уравнений движения, а именно:

$$-\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} = 0 \qquad \text{(VI.2а)}$$

$$-\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} = 0 \qquad \text{(VI.2б)}$$

Поле скоростей в этом случае записывается как:

$$v_z = v_z(x, y); \qquad v_x = v_x(x, y); \qquad v_y = v_y(x, y) \qquad \text{(VI.2в)}$$

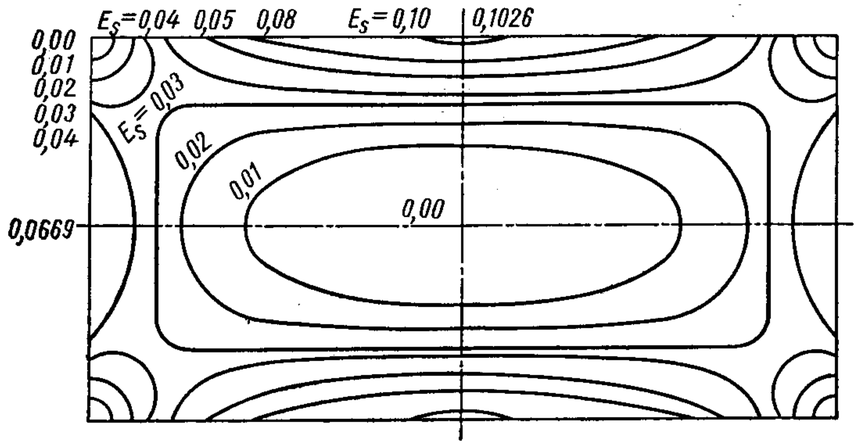


Рис. VI.15. Распределение безразмерной скорости сдвига в прямоугольном канале [8]; A_s=2,0; n=0,4; S_p=4,84·10^{-2}.

скорости сдвига; графики получены по расчетной схеме с использованием уравнения (VI.5). Отметим, что безразмерные скорость течения S_p и скорость сдвига на рис. VI.14 и VI.15 определяются следующим образом:

$$S_p = (Q/\omega h^2)\,[2K/(h\partial p/\partial z)]^{1/n} \qquad \text{(VI.9)}$$

$$E_s = [(\partial\Phi/\partial\xi)^2 + (\partial\Phi/\partial\Psi)^2]^{1/2} \qquad \text{(VI.10)}$$

Сравнение рис. VI.14 и VI.10 показывает, что расчетные изовеллы (линии, отвечающие совокупности точек среды, имеющих одинаковую скорость) по виду подобны экспериментально наблюдаемым линиям тока.

Особый интерес представляет профиль скоростей сдвига, показанный на рис. VI.15. Видно, что скорость сдвига не одинакова по всем направлениям, а изменяется от точки к точке вдоль длинной и короткой сторон прямоугольника сечения канала. Отметим, что скорость сдвига максимальна в середине длинной стороны прямоугольника и превышает скорость сдвига в центре его короткой стороны. Кроме того, распределение скорости сдвига на стенках канала (как на длинной, так и на короткой) сильно напоминает форму поперечного сечения экструдата, показанного на рис. VI.11. С учетом хорошо известного факта, что разбухание экструдата тем больше, чем выше скорость сдвига, становится совершенно ясно, почему в центре длинной стороны сечения экструдата наблюдается большее разбухание, чем в середине короткой стороны прямоугольника.

Аналогичными соображениями может быть объяснена обсуждавшаяся выше неравномерность значений экспериментально измеряемых нормальных напряжений на стенке канала, поскольку нормальные напряжения также увеличиваются с повышением скорости сдвига, как это показано на рис. VI.7 (см. также гл. V).

Следует отметить, что реологические уравнения состояния для вязкоупругих жидкостей (VI.1) и (VI.2), как правило, не позволяют получить решения задач о течении расплавов полимеров в каналах сложной формы, если не накладываются определенные ограничения на реологические характеристики системы. Так, используя уравнение состояния Рейнера — Ривлина, Эриксен [9] показал, что течение не может быть прямолинейным, если не наложено ограничение α_2/α_1=const [см. уравнение (III.35), определяющее жидкость Рейнера — Ривлина]. Грин и Ривлин [10] провели анализ течения жидкости Рейнера — Ривлина в трубе с эллиптическим поперечным сечением и показали, что в этом случае течение сопровождается возникновением циркуляционных токов в плоскости, перпендикулярной оси канала. Эти вторичные течения образуются в каждом из четырех секторов эллипса, как это показано на рис. VI.1. Для детализации особенностей течения жидкостей в призматических каналах (трубах) с поперечным сечением сложной формы читатель может обратиться к оригинальным работам [9, 10, 12].

Отметим, что в тех случаях, когда из используемой реологической модели следует, что вторая разность нормальных напряжений равна нулю (т. е. $\tau_{xx}=\tau_{yy}$), анализ не приводит к предсказанию появления вторичных течений. Из этого можно заключить, что вторая разность нормальных напряжений ответственна за возникновение поперечных циркуляционных токов в трубах с некруглым поперечным сечением (см. вывод VI.1 в конце главы).

VI.3. ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ ЧЕРЕЗ КОНВЕРГЕНТНЫЕ КАНАЛЫ

Течение вязкоупругих жидкостей в конвергентных каналах является предметом пристального интереса реологов — как теоретиков, так и экспериментаторов [22—31, 39]. С теоретической точки зрения поле конвергентного потока дает прекрасную возможность проверить потенциальную пригодность различных реологических уравнений состояния. До недавнего времени большинство теоретических исследований ограничивалось рассмотрением простейших случаев, например простого стационарного сдвига или стационарного пуазейлевского (вязкого) течения, т. е. в основном изучалось вискозиметрическое течение [40]. Следует отметить, что большинство разработанных к настоящему времени приборов для оценки реологических свойств полимеров рассчитано на простейшие случаи течения. При использовании сложных реологических уравнений состояния даже для рассмотрения простого сдвигового течения возникают значительные трудности математического характера. С практической точки зрения, углубление понимания особенностей течения расплавов полимеров в конвергентных каналах чрезвычайно важно для совершенствования различных процессов переработки, например экструзии, формования волокон и т. д.

Проблемы, связанные с течением вязкоупругих расплавов полимеров, будут рассмотрены ниже как с теоретической, так и с практической точек зрения, т. е. применительно к реальным процессам переработки.

VI.3.1. ПОЛЕ НОРМАЛЬНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ТЕЧЕНИИ ЖИДКОСТИ В КОНВЕРГЕНТНОМ КАНАЛЕ

Существует много различных экспериментальных методов исследования течения вязкоупругих жидкостей в конвергентных каналах. Например, Хан [31] провел измерения нормальных напряжений в пристенных слоях расплавов вдоль центральной линии верхней из двух непараллельных пластин, образующих конвергентный канал. При этом полуугол между пластинами составлял 15°. На рис. VI.16 дана схема расположения отверстий в стенке канала для установки датчиков давления. На рис. VI.17 конвергентный канал для удобства изображен в цилиндрической системе координат. Из рассмотрения этого рисунка ясно, что нормальные напряжения, измеряемые в пристенных слоях,— это общие нормальные напряжения $S_{\theta\theta}$ $(r,\ \theta\text{-}\alpha)$ на стенке канала в θ-направлении, связанные с изотропным давлением $p(r,\ \theta\text{-}\alpha)$ следующим соотношением:

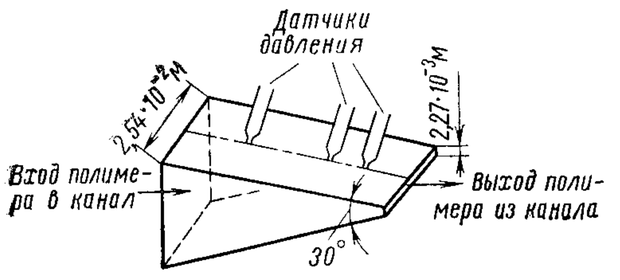
$$S_{\theta\theta}\,(r, \theta = \alpha) = -p\,(r, \theta = \alpha) + \tau_{\theta\theta}\,(r, \theta = \alpha) \qquad \text{(VI.11)}$$

или

$$(S_{\theta\theta})_\alpha = -p_\alpha + (\tau_{\theta\theta})_\alpha \qquad \text{(VI.12)}$$

где α — полуугол канала, а $\tau_{\theta\theta}$ — девиаторная компонента тензора напряжений.

Следует подчеркнуть, что понятие «градиент давления», обычно используемое при определении напряжений сдвига на стенке для развитого, установившегося течения, не отражает реальных процессов, происходящих в поле конвергентного потока. Причина этого состоит, по-видимому, в том, что на девиаторную компонен-



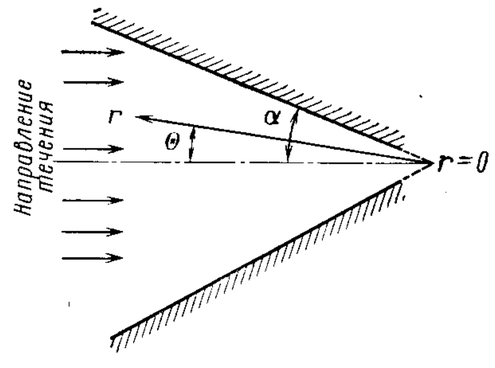


Рис. VI.16. Схема расположения отверстий для датчиков давления в конвергентном канале [31].

Рис. VI.17. Схема течения в канале, образованном двумя непараллельными пластинами, в цилиндрических координатах.

ту тензора напряжений в последнем случае оказывает дополнительное влияние направление течения. Из уравнения (VI.11) следует:

$$(\partial S_{\theta\theta}/\partial r) = (-\partial p/\partial r)_\alpha + (\partial \tau_{\theta\theta}/\partial r)_\alpha \qquad \text{(VI.13)}$$

Отсюда видно, что для определения градиента давления $(-\partial p/\partial r)_\alpha$ в конвергентном канале при градиенте девиаторной составляющей напряжения на стенке $(\partial\,\tau_{\theta\theta}/\partial r)_\alpha$, равном нулю (что справедливо только для неупругих жидкостей), вообще говоря, недостаточно измерения только нормальных напряжений на стенке $(S_{\theta\theta})$.

На рис. VI.18 показано распределение нормальных напряжений вдоль стенки конвергентного канала с полууглом 15° при течении расплавов ПЭВП и ПП при 200 °С. Из рисунка видно, что в процессе течения расплава от входа к выходу канала нормальные напряжения на стенке проходят через минимум. На рис. VI.19 дано распределение нормальных напряжений для расплава полипропилена при 200 °С вдоль конического канала, имеющего полуугол 15°. На основании этого графика можно сделать вывод, что распределение напряжений в этом случае аналогично представленному на рис. VI.18. Увеличение нормальных напряжений (восходящие ветви кривых на рис. VI.18 и VI.19) объясняется значительным ускорением течения расплава по мере приближения к выходу из канала.

Хотя на первый взгляд это может показаться странным, профили напряжений, подобные показанным на рис. VI.18 и VI.19, обусловлены, по-видимому, хорошо известным фактом уменьшения напряжения при течении расплава в канале постоянного сечения (см. гл. V). Несмотря на переменное сечение в конвергентном, в частности коническом, канале, имеется зона, на течение в которой сильное влияние оказывает предыстория деформирования на предыдущем участке канала. Это способствует постепенному снижению нормальных напряжений в пристенных слоях. При дальнейшем течении по каналу расплав попадает в другую зону, где движение жидкости резко ускоряется, вызывая рост нормальных напряжений.

Сказанное позволяет сделать вывод, что положения минимумов на приведенных графиках и значения градиентов нормальных напряжений зависят от вязкостных и высокоэластических свойств жидкости, а также от скорости ее течения.

Теперь перейдем к теоретическому рассмотрению установившегося течения вязкоупругой жидкости между двумя непараллельными пластинами, образующими конвергентный канал (см. рис. VI.17). Такое течение иногда называют течением Хемила [41]. Примем, что циркуляционные течения внутри конвергентного потока отсутствуют. Это допущение будет обосновано ниже при рассмотрении методов измерений скоростей и напряжений.

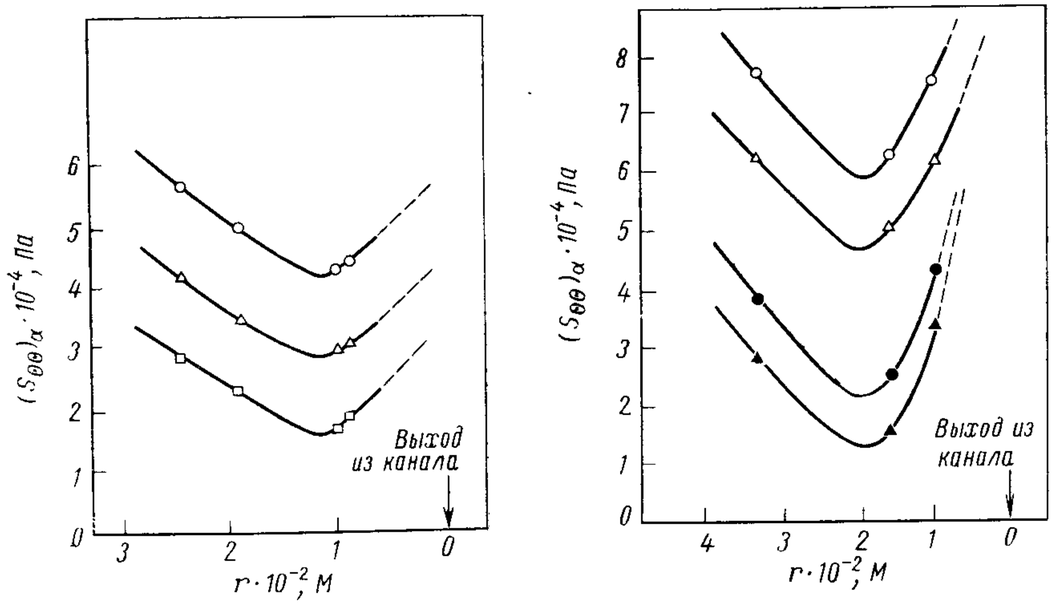


Рис. VI.18. Распределение пристенных нормальных напряжений на стенке конвергентного канала с полууглом 15° вдоль центральной линии верхней пластины [31]. Светлые точки отвечают данным, полученным для ПЭВП при 200 °С и объемном расходе 55,1 (○) и 37,3 (△) см³/мин; темные точки — данным для ПП при 220 °С и объемном расходе 55,1 (○) и 37,3 (△) см³/мин; темные точки — данным для ПП при 200 °С и объемном расходе 57,0 (●) и 35,1 (▲) см³/мин.

Рис. VI.19. Распределение нормальных напряжений на стенке конического канала с полууглом 15° для расплава ПП при температуре 200 °С и различных значениях объемного расхода [31]:

○ — 84,4 см³/мин; △ — 56,8; □ — 25,1 см³/мин.

В цилиндрической системе координат поле скоростей задается следующим образом*:

$$v_r = v_r(r, \theta); \qquad v_\theta = v_z = 0 \tag{VI.14}$$

После подстановки в уравнение непрерывности

$$\partial (r v_r)/\partial r + \partial v_\theta/\partial \theta = 0 \tag{VI.15}$$

это условие принимает вид:

$$v_r(r, \theta) = f(\theta)/r; \qquad v_\theta = v_z = 0 \tag{VI.16}$$

где $f(\theta)$ — так называемая функция неопределенности, зависящая только от θ.

Функцию $f(\theta)$, входящую в уравнение (VI.16), можно определить, решив уравнение движения относительно $v_r(r, \theta)$ в следующих граничных условиях:

1) $v_r(r, \theta = \pm\alpha) = 0$ (VI.17) 2) $(\partial v_r/\partial\theta)_{\theta=0} = 0$ (VI.18)

* При наличии вторичных течений поле скоростей задают в более общей форме:

$$v_r = v_r(r, \theta); \qquad v_\theta = v_\theta(r, \theta); \qquad v_z = 0 \tag{VI.14a}$$

Уравнения движения в цилиндрических координатах можно записать как [38]:

$$-\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\tau_{rr}) + \frac{1}{r}\frac{\partial \tau_{r\theta}}{\partial \theta} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} = 0 \tag{VI.19}$$

$$-\frac{1}{r}\frac{\partial p}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\tau_{r\theta}) + \frac{1}{r}\frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial \theta} = 0 \tag{VI.20}$$

Инерционные члены, входящие в них, пренебрежимо малы, что вполне обосновано для течения расплавов полимеров.

Отсюда понятно, что решение уравнений (VI.19) и (VI.20) совместно с уравнениями (VI.17) и (VI.18) невозможно без установления соотношений между компонентами напряжений и скоростей деформации. Как было показано в гл. III, для вязкоупругих жидкостей напряжение является сложной функцией скорости деформации, зависящей не только собственно от скорости, но и от ее временных производных (т. е. от ускорений). Более того, локальные напряжения определяются не только локальной скоростью деформации, но также предысторией деформирования жидкости.

Выбор реологического уравнения состояния (РУС) определяется тем, насколько хорошо оно описывает экспериментально наблюдаемые параметры течения, явление аномалии вязкости и эффект нормальных напряжений. Даже при использовании РУС простейших видов анализ процессов течения достаточно сложен. Для решения проблем, связанных с течением вязкоупругих жидкостей в конвергентных каналах, применение интегральных реологических уравнений состояния оказывается в общем случае более плодотворным, чем РУС дифференциального типа [42, 43]. Однако Хан и Дрекслер, использовавшие в своей работе [30] модифицированную модель жидкости Колемана — Нолла второго порядка, основываясь на том, что изменение скорости деформации при течении расплавов полимеров происходит очень медленно, привлекли для анализа уравнение состояния скоростного типа. Модифицированную модель жидкости второго порядка, принятую Ханом и Дрекслером [30], можно представить следующим образом (см. также, гл. III):

$$\tau_{ij} = \eta(\mathbf{I}_2)\,\hat{A}^{(1)}_{ij} + \beta(\mathbf{I}_2)\,\hat{A}^{(1)\,k}_{i}\,\hat{A}^{(1)}_{kj} + \nu(\mathbf{I}_2)\,\hat{A}^{(2)}_{ij} \tag{VI.21}$$

где $\hat{A}^{(1)}_{ij}$ и $\hat{A}^{(2)}_{ij}$ — физические компоненты тензоров Ривлина — Эриксена $A^{(1)}_{ij}$ и $A^{(2)}_{ij}$ соответственно.

Было принято, что три материальные константы $\eta(\mathbf{I}_2)$, $\beta(\mathbf{I}_2)$ и $\nu(\mathbf{I}_2)$ — простые функции второго инварианта $\mathbf{I}_2$, т. е.:

$$\eta(\mathbf{I}_2) = K_1[\mathbf{I}_2/2]^{m/2}; \quad \beta(\mathbf{I}_2) = K_2[\mathbf{I}_2/2]^{p/2}; \quad \nu(\mathbf{I}_2) = K_3[\mathbf{I}_2/2]^{q/2} \tag{VI.22}$$

Константы K_1, K_2, K_3, m, p и q определяются из экспериментов, проведенных при простом сдвиговом течении.

Для поля скоростей, заданного уравнением (VI.16), имеем:

$$\hat{\mathbf{A}}_{(1)} = \frac{1}{r^2}\begin{Vmatrix} -2f & f' & 0 \\ f & 2f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix} \qquad \text{(VI.23)}$$

$$\hat{\mathbf{A}}_{(2)} = \frac{1}{r^4}\begin{Vmatrix} 8f^2 & -4ff' & 0 \\ -4ff' & 2f'^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix} \qquad \text{(VI.24)}$$

и

$$\mathbf{I}_2 = \operatorname{tr} \hat{\mathbf{A}}_{(1)}^2 = (2/r^4)\,(4f^2 + f'^2) \qquad \text{(VI.25)}$$

где $\mathbf{I}_2$ — производная от f по θ.

Подстановка уравнений (VI.23)—(VI.25) в уравнение (VI.21) дает следующие выражения:

$$\tau_{rr} = \frac{-2\eta(\mathbf{I}_2)\,f}{r^2} + \frac{\beta(\mathbf{I}_2)\,(4f^2 + f'^2)}{r^4} + \frac{8\nu(\mathbf{I}_2)\,f^2}{r^4} \qquad \text{(VI.26)}$$

$$\tau_{\theta\theta} = \frac{2\eta(\mathbf{I}_2)\,f}{r^2} + \frac{\beta(\mathbf{I}_2)\,(4f^2 + f'^2)}{r^4} + \frac{2\nu(\mathbf{I}_2)\,f'^2}{r^4} \qquad \text{(VI.27)}$$

$$\tau_{r\theta} = \frac{\eta(\mathbf{I}_2)\,f'}{r^2} - \frac{4\nu(\mathbf{I}_2)\,ff'}{r^4} \qquad \text{(VI.28)}$$

$$\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta} = \frac{4\eta(\mathbf{I}_2)\,f}{r^2} + \frac{\nu(\mathbf{I}_2)\,(8f^2 - 2f'^2)}{r^4} \qquad \text{(VI.29)}$$

Здесь

$$\eta(\mathbf{I}_2) = \frac{K_1[\Phi]^{m/2}}{r^{2m}}; \qquad \beta(\mathbf{I}_2) = \frac{K_2[\Phi]^{p/2}}{r^{2p}}; \qquad -\nu(\mathbf{I}_2) = \frac{K_3[\Phi]^{q/2}}{r^{2q}} \qquad \text{(VI.30)}$$

где

$$\Phi = 4f^2 + f'^2 \qquad \text{(VI.31)}$$

Для решения уравнений (VI.19) и (VI.20) рассмотрим частный случай уравнения (VI.30), когда соотношение между коэффициентами в степенном законе задается в виде:

$$p = q = m - 1 \qquad \text{(VI.32)}$$

В табл. VI.1 представлены формулы $(\tau_{\theta})_{\alpha}$ и $(\tau_{rr}-\tau_{\theta\theta})_{\alpha}$ для модифицированной модели жидкости второго порядка (два частных случая), а также для модели Олдройда с возмущением первого порядка, ранее рассмотренной Калони [22].

В табл. VI.2 даны выражения для вычисления значений $(\partial\tau_{\theta\theta}/\partial r)_{\alpha}$ и $(-\partial p/\partial r)_{\alpha}$ для тех же моделей, что и в табл. VI.1.

В табл. VI.3 сведены численные значения различных реологических характеристик, рассчитанные для модифицированной модели жидкости второго порядка. Из этой таблицы видно, что значения всех приведенных величин возрастают по мере приближения жидкости к выходу из канала. Это хорошо согласуется с профи-

Таблица VI.1. Формулы для $(\tau_{r\theta})_{\alpha}$ и $(\tau_{rr}-\tau_{\theta\theta})_{\alpha}$ при течении жидкости в конвергентном канале [40]

Модель	$(\tau_{r\theta})_{\alpha}$	$(\tau_{rr}-\tau_{\theta\theta})_{\alpha}$
Модифицированная модель жидкости второго порядка ($p=q=m-1$)	$\frac{K_1[f'(\alpha)]^{m+1}}{r^{2m+2}}$	$\frac{2K_3[f'(\alpha)]^{m+1}}{r^{2m+2}}$
Модель жидкости второго порядка Колемана—Нолла ($p=q=m=0$)	$\frac{\eta_0 f'(\alpha)}{r^2}$	$\frac{-2\nu[f'(\alpha)]^2}{r^4}$
Модель неупругой степенной жидкости ($K_2=K_3=0$, $m=n-1$)	$\frac{K_1[f'(\alpha)]^n}{r^{2n}}$	0
Модель Олдройда* (возмущение первого порядка)	$\frac{2\eta_0 N \sin 2\alpha}{r^2}$**	$\frac{8\eta_0(\lambda_1-\lambda_2)N^2\sin^2 2\alpha}{r^4}$

* $\mu_0 = 0$, $\mu_1 = \lambda_1$, $\mu_2 = \lambda_2$, $\nu_1 = \frac{2}{3}\lambda_1$, $\nu_2 = \frac{2}{3}\lambda_2$.

** $N = Q/(\sin 2\alpha - 2\alpha\cos 2\alpha)$.

лями нормальных напряжений на стенке, показанными на рис. VI.18 и VI.19, и характерно для течения в конвергентных каналах.

Особый интерес представляет увеличение разности нормальных напряжений $(\tau_{rr}-\tau_{\theta\theta})_{\alpha}$. Поскольку разность нормальных напряжений можно рассматривать как меру высокоэластичности (упругости) жидкости, то возрастание этой разности указывает на увеличение накопления упругой энергии в расплаве по мере его приближения к выходной зоне канала.

Рассмотрим установившееся течение вязкоупругой жидкости в коническом канале. Можно полагать, что такой канал в принципе соответствует схеме, показанной на рис. VI.17, с той только разницей, что в данном случае целесообразно использовать сферические координаты (r, θ, φ). Для установившегося течения несжимаемых жидкостей с малой скоростью (т. е. практически в режиме ползучести) уравнения движения приобретают следующий вид [38]:

$$-\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\tau_{rr}) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\tau_{r\theta}\sin\theta) - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} = 0 \qquad \text{(VI.33)}$$

$$-\frac{1}{r}\frac{\partial p}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\tau_{r\theta}) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{1}{\partial\theta}(\tau_{\theta\theta}\sin\theta) + \frac{\tau_{r\theta}}{r} - \frac{\operatorname{ctg}\theta}{r}\tau_{\varphi\varphi} = 0 \qquad \text{(VI.34)}$$

Уравнение неразрывности может быть записано как:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 v_r) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(v_\theta\sin\theta) = 0 \qquad \text{(VI.35)}$$

Таблица VI.2. Формулы для $(\partial\tau_{\theta\theta}/\partial r)_\alpha$ и $(-\partial p/\partial r)_\alpha$ при течении жидкости в конвергентном канале [44]

Модель	$(\partial\tau_{\theta\theta}/\partial r)_\alpha$	$(-\partial p/\partial r)_\alpha$
Модифицированная модель жидкости второго порядка	$\dfrac{(2m+2)(-K_2+2K_3)[f'(\alpha)]^{m+1}}{r^{2m+3}}$	$-\dfrac{\{(m+1)K_1[f'(\alpha)]^m f^n(\alpha)+(6K_3-(2m+2)K_2)[f'(\alpha)]^{m+1}\}}{r^{2m+3}}$
Модель жидкости второго порядка Колемана—Нолла	$\dfrac{4(\beta+2\nu)[f'(\alpha)]^2}{r^5}$	$\dfrac{-\eta_0 f''(\alpha)}{r^3}+\dfrac{(4\beta+6\nu)[f'(\alpha)]^2}{r^5}$
Модель неупругой степенной жидкости	0	$\dfrac{-nK_1[f'(\alpha)]^{n-1}f''(\alpha)}{r^{2n+1}}$
Модель Олдройда (возмущение первого порядка)	0*	$\dfrac{-4\eta_0 N\cos 2\alpha}{r^3}-\dfrac{8\eta_0(\lambda_1-\lambda_2)N^2\sin^2 2\alpha}{r^5}$

* Для возмущений более высокого порядка $(\partial\tau_{\theta\theta}/\partial r)_\alpha \neq 0$.

Таблица VI.3. Численные значения $(\tau_{r\theta})_\alpha$, $(\tau_{rr}-\tau_{\theta\theta})_\alpha$ и $(\partial S_{\theta\theta}/\partial r)_\alpha$ для полиэтилена высокой плотности при его течении в конвергентном канале с полууглом 15° [44]*

$r\cdot10^2$, м	$(\tau_{r\theta})_\alpha\cdot10^{-4}$, Н/м²	$(\tau_{rr}-\tau_{\theta\theta})_\alpha\cdot10^{-4}$, Н/м²	$(-\partial p/\partial r)_\alpha\cdot10^{-4}$, Н/м²	$(\partial S_{\theta\theta}/\partial r)_\alpha\cdot10^{-4}$, Н/м²
		$Q=1{,}565\cdot10^{-7}$ м³/с		
1,732	1,1145	3,2807	1,022	1,6276
1,198	1,4748	4,3494	1,9564	3,1140
0,244**	4,9425	14,576	33,190	51,238
		$Q=2{,}67\cdot10^{-7}$ м³/с		
1,732	1,5085	4,4487	7,8420	8,6611
1,198	1,9962	5,8872	15,004	16,571
0,244**	6,6899	19,731	246,88	272,66
		$Q=3{,}183\cdot10^{-7}$ м³/с		
1,732	1,6955	5,5000	13,751	14,671
1,198	2,2438	6,6172	26,308	28,069
0,244**	7,5195	22,176	432,87	461,85

* Реологические параметры: $m=0{,}62$; $K_1=1{,}18\cdot10^4$ Н·с$^{m+1}$/м²; $K_2=2{,}02\cdot10^4$ [Н·с$^{m+1}$/м²]; $K_3=1{,}74\cdot10^4$ [Н·с$^{m+1}$/м²].
** Конец канала (выход).

Используем модифицированную модель жидкости второго порядка, заданную уравнениями (VI.21) и (VI.22), и запишем поле скоростей в виде*:

$$v_r(r,\theta)=g(\theta)/r^2; \qquad v_\theta=v_\varphi=0 \tag{VI.36}$$

где $g(\theta)$ — неопределенная функция, зависящая только от θ.

Тогда получим:

$$\hat{A}_{ij}^{(1)}=\frac{1}{r^3}\begin{Vmatrix} -4g & g' & 0 \\ g' & 2g & 0 \\ 0 & 0 & 2g \end{Vmatrix} \tag{VI.37}$$

и

$$\hat{A}_{ij}^{(2)}=\frac{1}{r^6}\begin{Vmatrix} 28g^2 & -8gg' & 0 \\ -8gg' & 2(g'^2-g^2) & 0 \\ 0 & 0 & -2g^2 \end{Vmatrix} \tag{VI.38}$$

* Подразумевается, что вторичные течения в конвергентном канале отсутствуют. При наличии вторичных потоков для поля скоростей применяют более общее выражение:

$$v_r=v_r(r,\theta); \qquad v_\theta=v_\theta(r,\theta); \qquad v_\varphi=0 \tag{VI.36a}$$

Таблица VI.4. Значения величин $(\tau_{r\theta})_\alpha$ и $(\tau_{rr}-\tau_{\theta\theta})_\alpha$ при течении жидкости в коническом канале [44]

Модель	$(\tau_{r\theta})_\alpha$	$(\tau_{rr}-\tau_{\theta\theta})_\alpha$
Модифицированная модель жидкости второго порядка ($p=q=m-1$)	$\dfrac{K_1[g'\alpha]^{m+1}}{r^{3m+3}}$	$\dfrac{2K_3[g'(\alpha)]^{m+1}}{r^{3m+3}}$
Модель жидкости второго порядка Колемана—Нолла ($p=q=m=0$)	$\dfrac{\eta_0 g'(\alpha)}{r^3}$	$\dfrac{-2\nu[g'(\alpha)]^2}{r^6}$
Модель неупругой степенной жидкости ($K_2=K_3=0$, $m=n-1$)	$\dfrac{K_1[g'(\alpha)]^n}{r^{3n}}$	0
Модель Олдройда (возмущение первого порядка)*	$\dfrac{\eta_0 M\sin 2\alpha}{r^3}$**	$\dfrac{2\eta_0(\lambda_1-\lambda_2)M^2\sin^2 2\alpha}{r^6}$

* $\mu_0=0$, $\mu_1=\lambda_1$; $\mu_2=\lambda_2$; $\nu_1=2/3\,\lambda_1$; $\nu_2=2/3\,\lambda_2$.
** $M=3Q/[2\pi(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)]$.

Подстановка соотношений (VI.37) и (VI.38) в уравнение (VI.21) дает [44]:

$$\tau_{rr}=\frac{-4\eta(\mathrm{I}_2)g}{r^3}+\frac{\beta(\mathrm{I}_2)(16g^2+g'^2)}{r^6}+\frac{28\nu(\mathrm{I}_2)g^2}{r^6} \qquad \text{(VI.39)}$$

$$\tau_{\theta\theta}=\frac{2\eta(\mathrm{I}_2)g}{r^3}-\frac{\beta(\mathrm{I}_2)(4g^2+g'^2)}{r^6}+\frac{2\nu(\mathrm{I}_2)(g'^2-g^2)}{r^6} \qquad \text{(VI.40)}$$

$$\tau_{r\theta}=\frac{\eta(\mathrm{I}_2)g'}{r^3}-\frac{2\beta(\mathrm{I}_2)gg'}{r^6}-\frac{8\nu(\mathrm{I}_2)gg'}{r^6} \qquad \text{(VI.41)}$$

$$\tau_{rr}-\tau_{\theta\theta}=\frac{-6\eta(\mathrm{I}_2)g}{r^3}+\frac{12\beta(\mathrm{I}_2)g^2}{r^6}+\frac{2\nu(\mathrm{I}_2)(15g^2-g'^2)}{r^6} \qquad \text{(VI.42)}$$

Здесь

$$\eta(\mathrm{I}_2)=K_1[\mathrm{I}_2/2]^{m+2};\quad \beta(\mathrm{I}_2)=K_2[\mathrm{I}_2/2]^{p/2};\quad -\nu(\mathrm{I}_2)=K_3[\mathrm{I}_2/2]^{q/2} \qquad \text{(VI.43)}$$

Второй инвариант I_2 определяется как:

$$\mathrm{I}_2=\mathrm{tr}\,\hat{\mathrm{A}}^2_{(1)}=(2/r^6)(12g^2+g'^2) \qquad \text{(VI.44)}$$

где g' — производная от g по θ.

В табл. VI.4 даны выражения для $(\tau_{r\theta})_\alpha$ и $(\tau_{rr}-\tau_{\theta\theta})_\alpha$ для различных моделей, а в табл. VI.5 — выражения для градиента нормальных напряжений $(\tau_{rr}-\tau_{\theta\theta})_\alpha$ на стенке и градиента давления $(-\partial p/\partial r)_\alpha$ для тех же моделей, что и в табл. VI.4.

VI.3.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ И НАПРЯЖЕНИЙ В КОНВЕРГЕНТНОМ КАНАЛЕ

На рис. VI.20 представлена фотография траекторий частиц порошка меди, взвешенных в расплаве полистирола при течении последнего в конвергентном канале. Видно, что штриховые линии

Таблица VI.5. Значения величин $(\partial\tau_{\theta\theta}/\partial r)_\alpha$ и $(-\partial p/\partial r)_\alpha$ при течении жидкости в коническом канале [44]

Модель	$(\partial\tau_{\theta\theta}/\partial r)_\alpha$	$(-\partial p/\partial r)_\alpha$
Модифицированная модель жидкости второго порядка ($p=q=m-1$)	$\dfrac{(3m+3)(-K_2+2K_3)[g'(\alpha)]^{m+1}}{r^{3m+4}}$	$\dfrac{-1}{r^{3m+4}}\{(m+1)K_1[g'(\alpha)]^m g''(\alpha)+K_1[g'(\alpha)]^{m+1}\operatorname{ctg}\alpha+$ $+[10K_3-(3m+3)K_2][g'(\alpha)]^{m+1}\}$
Модель жидкости второго порядка Колемана—Нолла ($p=q=m=0$)	$\dfrac{-6(\beta+2\nu)[g'(\alpha)]^2}{r^7}$	$-\dfrac{\eta_0[g''(\alpha)+g'(\alpha)\operatorname{ctg}\alpha]}{r^4}+\dfrac{(6\beta-10\nu)[g'(\alpha)]^2}{r^7}$
Модель неупругой степенной жидкости ($K_2=K_3=0$, $m=n-1$)	0	$-\dfrac{K_1[g'(\alpha)]^{n-1}[ng''(\alpha)+g'(\alpha)\operatorname{ctg}\alpha]}{r^{3n+1}}$
Модель Олдройда (возмущение первого порядка)	0*	$\dfrac{-2\eta_0 M(3\cos^2\alpha-1)}{r^4}-\dfrac{3\eta_0(\lambda_1-\lambda_2)M^2\sin^2 2\alpha}{r^7}$

* Для возмущений более высокого порядка $(\partial\tau_{\theta\theta}/\partial r)_\alpha\neq 0$.

вблизи центральной оси канала длиннее, чем на периферии. Это свидетельствует о том, что в центральной зоне канала частицы движутся с повышенной скоростью (см. гл. V). Можно заметить также удлинение штрихов около входа в плоскощелевой участок канала. Следует подчеркнуть, что все траектории ориентированы вдоль канала, и нет никаких указаний на наличие циркуляционных токов. Это противоречит данным некоторых опубликованных теоретических работ [22, 25, 27], авторы которых рассматривали течение вязкоупругих жидкостей в конвергентных каналах, образованных двумя непараллельными пластинами. При анализе процесса течения с использованием так называемого метода возмущений исследователи пришли к заключению, что дополнительное введение в уравнения движения членов, соответствующих возмущениям второго порядка, отвечающих за неньютоновские нелинейные эффекты, приводит к предсказанию наличия в профилях скоростей вторичных циркуляционных потоков, накладывающихся на основные (первичные). И действительно, в некоторых экспериментах [24, 28] удалось наблюдать возникновение вторичных потоков при течении жидкостей в конических каналах.

Следует отметить, что к предсказанию существования вторичных течений в конвергентных каналах подобно тому, как это сделано в работах [22, 25, 27], можно прийти, если использовать

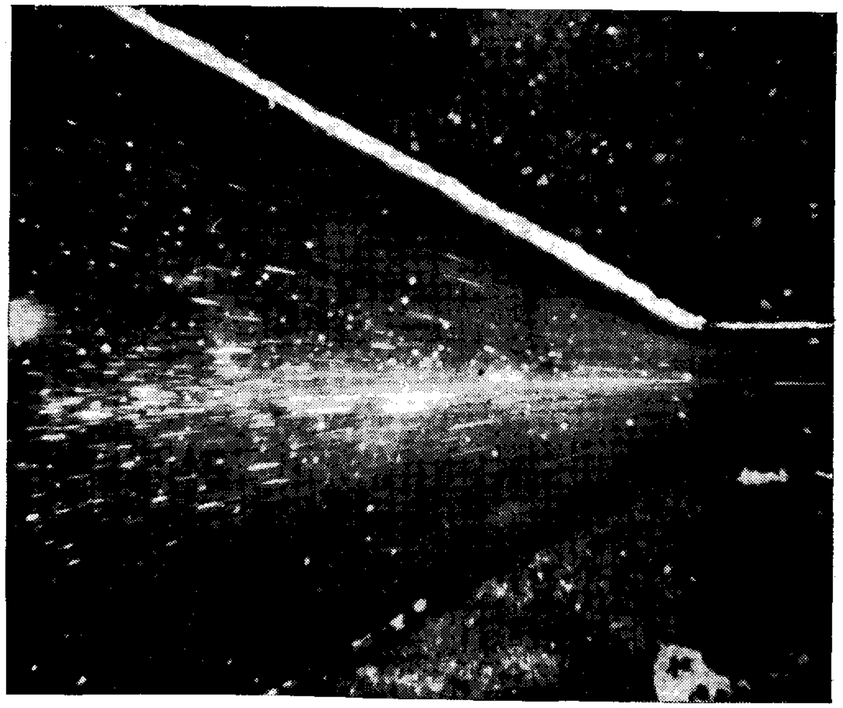


Рис. VI.20. Фотография (полученная методом интерференционных полос) траекторий частиц, взвешенных в расплаве полистирола, при его выдавливании через конвергентный канал с полууглом 30° при температуре 200 °С и объемном расходе $Q=8{,}44$ см³/мин [30].

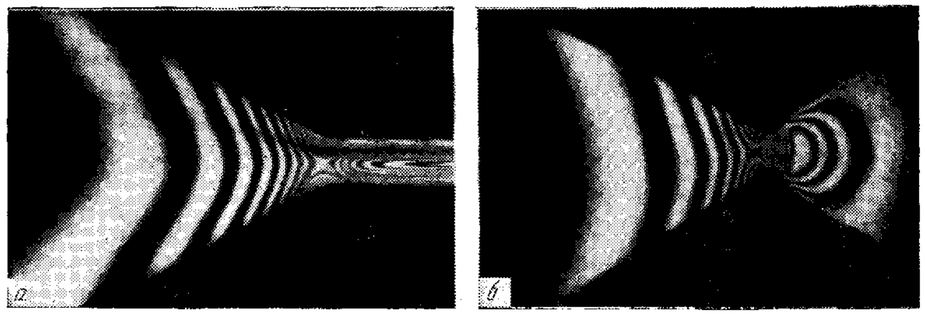


Рис. VI.21. Вид изохроматических интерференционных полос в расплаве полистирола, выдавливаемом при 200 °С через конвергентный канал с полууглом 30° [45]:

а — насадка с длинным плоскощелевым участком ($Q=4{,}33$ см³/мин); *б* — насадка без плоскощелевого участка ($Q=1{,}5$ см³/мин).

подстановку в уравнение (VI.15) соотношений (VI.14а) вместо (VI.14) и решить уравнения (VI.19) и (VI.20) совместно с уравнением (VI.21). Вывод о появлении вторичных течений можно сделать также при анализе течения сред в конических каналах аналогично подходу работы [23], если в уравнение (VI.35) вместо выражения (VI.36) подставить соотношение (VI.36 а) и решить уравнения (VI.33) и (VI.34) совместно с уравнением (VI.21). Ввиду ограниченности объема книги мы не будем обсуждать результаты этого решения. Для получения информации по этому вопросу читатель может обратиться к оригинальным работам [22, 23, 26, 27], в которых подробно рассмотрен метод возмущений, и затем попытаться самостоятельно решить задачи VI.2 и VI.3, приведенные в конце настоящей главы.

Трудности экспериментального обнаружения и оценки циркуляционных токов вблизи зоны входа в канал объясняются, по-видимому, следующими двумя факторами: во-первых, конвергентные потоки сами по себе могут образовывать углы бóльшие, чем угол входа в канал (в данном случае 60°) и, во-вторых, линейная скорость основного потока, вероятно, слишком мала для возникновения вторичных (циркуляционных) течений.

Выше было показано, что измерение нормальных напряжений на стенке канала дает очень полезную информацию об особенностях течения, но не позволяет получить полного представления о характере распределения напряжений в жидкости. Это связано, по-видимому, с тем, что нормальные напряжения зависят от геометрических параметров входового участка канала. Тем не менее указанные экспериментальные данные очень важны для конструирования экструзионных головок, а в теоретическом плане — для анализа течения вязкоупругих жидкостей в конвергентных каналах.

Хан и Дрекслер [30] подробно изучали распределение напряжений в расплавах полимеров при их течении в плоскощелевом

канале с клиновидным (коническим) входом. На рис. VI.21 представлена картина изохроматических интерференционных полос для расплава полистирола при 200 °С, протекающего через призматический (клиновидный) конвергентный канал с углом входа 60° и последующей плоскощелевой зоной или без нее.

На основе этого рисунка можно дать некоторые качественные оценки. Во-первых, изохроматические полосы (черные и белые) в зоне, прилегающей к оси канала, выгнуты в направлении течения. Это указывает на более ускоренное течение в конвергентном канале по сравнению с цилиндрической насадкой с плоским входом и острыми краями (см. рис. V.13). Во-вторых, наличие плоскощелевого участка (см. рис. VI.21, *а*) приводит к тому, что интерференционные полосы «исходят» от центра зоны в начале этого участка.

Рассмотрим более подробно характерные особенности течения картины распределения изохроматических интерференционных полос в конвергентном канале, не имеющем плоскощелевого участка (рис. VI.21, *б*). В этом случае наблюдается, во-первых, чрезвычайно сильное разбухание экструдата и, во-вторых, значительные остаточные напряжения, сохраняющиеся в экструдате после его выхода из канала. Высокое значение степени разбухания объясняется тем, что по мере приближения к выходу из канала течение расплава полимера ускоряется, вследствие чего в среде накапливается дополнительно упругая энергия, которая реализуется после выхода экструдата из канала. При наличии плоскощелевой зоны

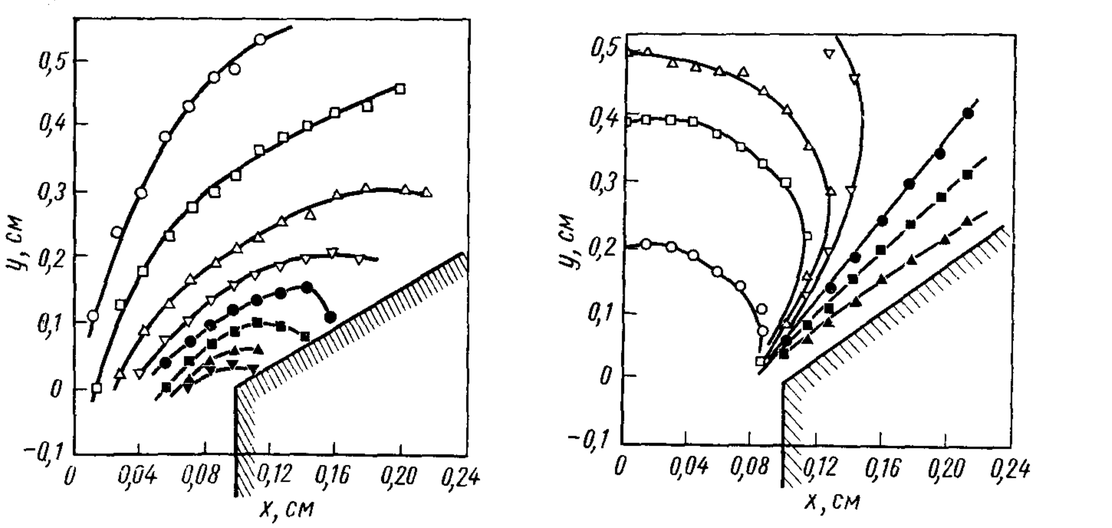


Рис. VI.22. Распределение касательных напряжений в расплаве полистирола, выдавливаемом через конвергентный канал с полууглом 30° при температуре 200 °С, объемной скорости 5,36 см³/мин и различных напряжениях сдвига $\tau \cdot 10^{-4}$:

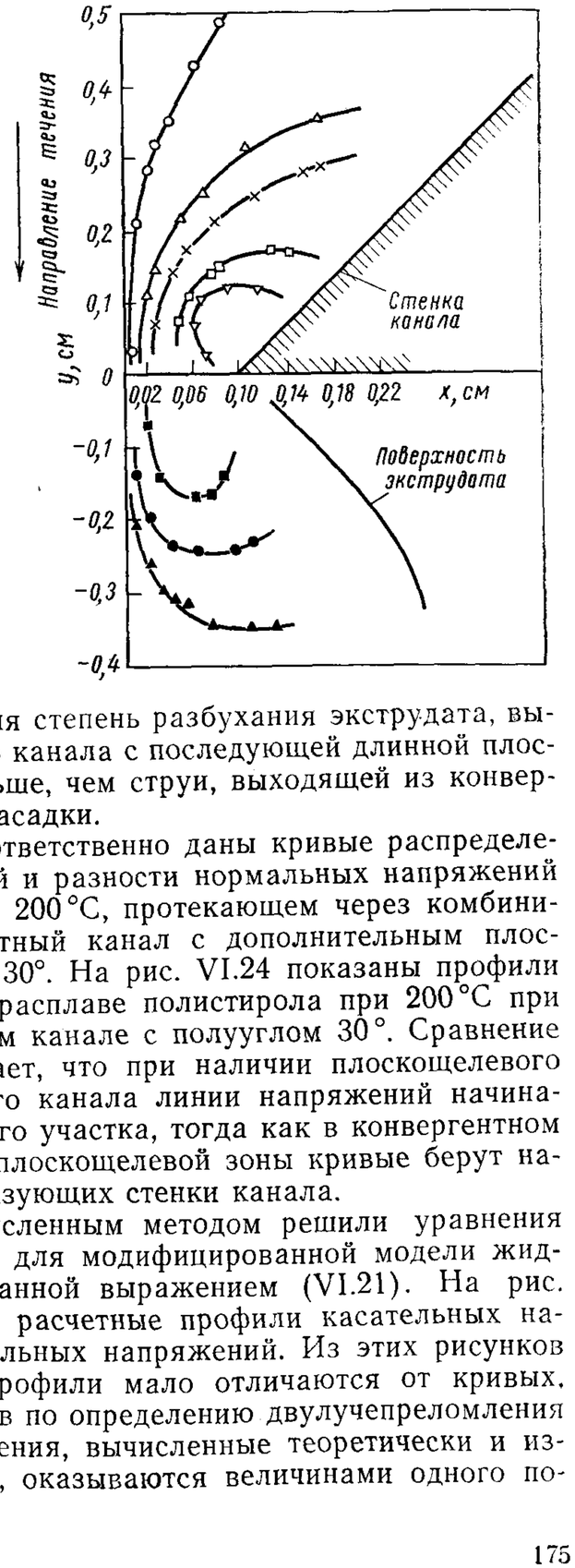
○ — 0,14 Па; □ — 0,28; △ — 0,49; ▽ — 0,70; ● — 0,82; ■ — 1,12; ▲ — 1,4; ▼ — 1,54.

Рис. VI.23. Распределение разности нормальных напряжений в расплаве полистирола, экструдируемом через конвергентный канал с полууглом 30° при температуре 200 °С, объемной скорости 5,36 см³/мин и различных напряжениях сдвига $\tau \cdot 10^{-4}$:

○ — 1,12 Па; □ — 0,56; △ — 0,42; ▽ — 0,28; ● — 0,00; ■ — 0,28; ▲ — 0,84.

Рис. VI.24. Распределение касательных напряжений в расплаве полистирола, экструдируемом через конвергентный канал без плоскощелевого участка при температуре 200 °С, объемном расходе 1,5 см³/мин [45] и напряжениях сдвига на стенке канала $\tau \cdot 10^{-4}$, равных:

○ — 0,68 Па; △ — 1,76; × — 2,34; □ — 3,78; ▽ — 4,78; ■ — 2,06; ● — 0,146; ▲ — 0,912 Па.



после конвергентного канала упругая энергия, запасенная полимером при течении, рассеивается в плоскощелевой насадке при релаксации макромолекул. Вследствие этого только некоторая часть первоначально запасенной в полимере упругой энергии может «восстанавливаться» и вызывать разбухание экструдата. Поэтому следует ожидать, что при равных скоростях течения степень разбухания экструдата, вытекающего из конвергентного канала с последующей длинной плоскощелевой зоной, будет меньше, чем струи, выходящей из конвергентного канала без такой насадки.

На рис. VI.22 и VI.23 соответственно даны кривые распределения касательных напряжений и разности нормальных напряжений в расплаве полистирола при 200 °С, протекающем через комбинированный канал (конвергентный канал с дополнительным плоским участком) с полууглом 30°. На рис. VI.24 показаны профили касательных напряжений в расплаве полистирола при 200 °С при его течении в конвергентном канале с полууглом 30 °. Сравнение рис. VI.22 и VI.24 показывает, что при наличии плоскощелевого участка после конвергентного канала линии напряжений начинаются практически на оси этого участка, тогда как в конвергентном канале без дополнительной плоскощелевой зоны кривые берут начало у кромок пластин, образующих стенки канала.

Хан и Дрекслер [30] численным методом решили уравнения движения (VI.19) и (VI.20) для модифицированной модели жидкости второго порядка, заданной выражением (VI.21). На рис. VI.25 и VI.26 представлены расчетные профили касательных напряжений и разности нормальных напряжений. Из этих рисунков видно, что теоретические профили мало отличаются от кривых, полученных из экспериментов по определению двулучепреломления потока. Более того, напряжения, вычисленные теоретически и измеренные экспериментально, оказываются величинами одного порядка.

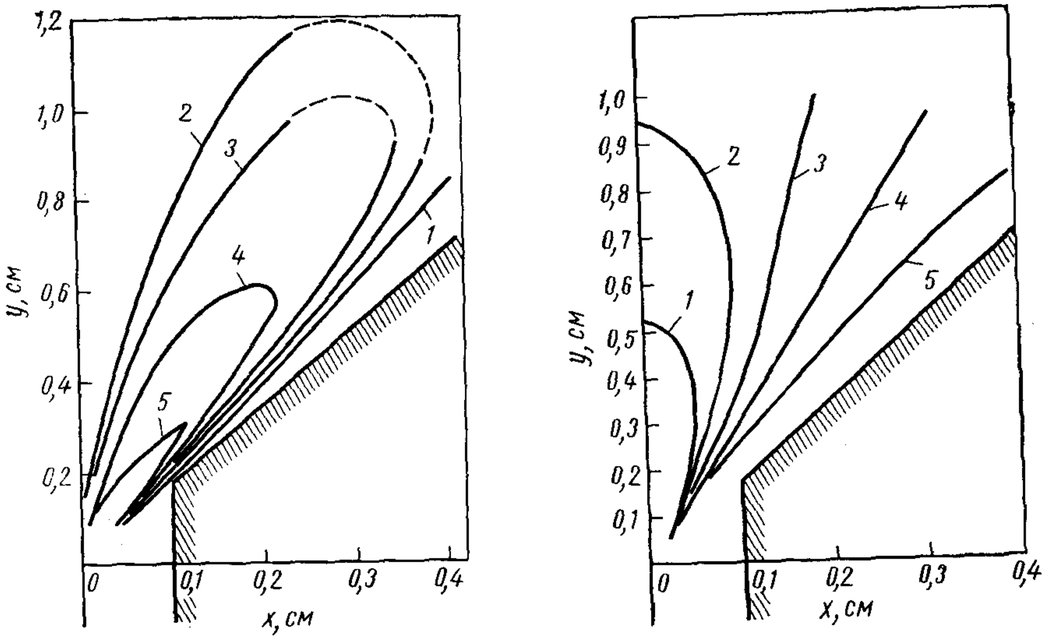


Рис. VI.25. Теоретические профили распределения касательных напряжений для модифицированной модели жидкости второго порядка с реологическими параметрами $m=-0{,}69$; $K_1=1{,}73\cdot10^4$; $K_2=1{,}77\cdot10^4$; $K_3=1{,}64\cdot10^4$ Н·с$^{m+1}$/м^2 при объемном расходе $Q=5{,}36$ см^3/мин и различных напряжениях сдвига $\tau\cdot10^{-4}$ [30]:

1 — 0,35 Па; *2* — 1,04; *3* — 1,38; *4* — 2,07; *5* — 3,45 Па.

Рис. VI.26. Расчетные кривые распределения первой разности нормальных напряжений для модифицированной модели жидкости второго порядка с реологическими параметрами $m=-0{,}69$; $K_1=1{,}73\cdot10^4$; $K_2=1{,}77\cdot10^4$; $K_3=1{,}64\cdot10^4$ Н·с$^{m+1}$/м^2 при объемном расходе 5,36 см^3/мин и различных напряжениях сдвига $\tau\cdot10^{-4}$ [30]:

1 — 4,83 Па; *2* — 3,45; *3* — 2,07; *4* — 0; *5* — 3,45 Па.

VI.3.3. ВЛИЯНИЕ ЗАХОДНОГО УГЛА КАНАЛА НА ПЕРЕПАД ДАВЛЕНИЯ НА ВХОДЕ И ОБРАТИМУЮ ДЕФОРМАЦИЮ

В гл. V уже обсуждался вопрос о том, что при попадании полимеров из резервуара большой емкости в канал происходит резкое падение давления, обусловленное, по-видимому, скорее упругими, чем вязкостными, свойствами расплавов. Поскольку этот перепад давления непосредственно связан с особенностями течения материала на входовом участке канала, то изменение геометрических параметров входовой зоны должно оказывать влияние на падение давления в канале и на обратимые (упругие) деформации полимера, проявляющиеся на выходе из формующего инструмента.

На рис. VI.27 представлены графики зависимости падения давления на входе ($\Delta P_{вх}$) от скорости сдвига при течении полиэтилена при 154 °С в цилиндрических каналах с отношением $L/D=20$ и различными углами входа. Из рисунка видно, что при постоянном значении входового угла с ростом скорости сдвига потери давления повышаются. Кроме того, при увеличении входового угла от 15 до 60° перепад давления на входе сначала уменьшается,

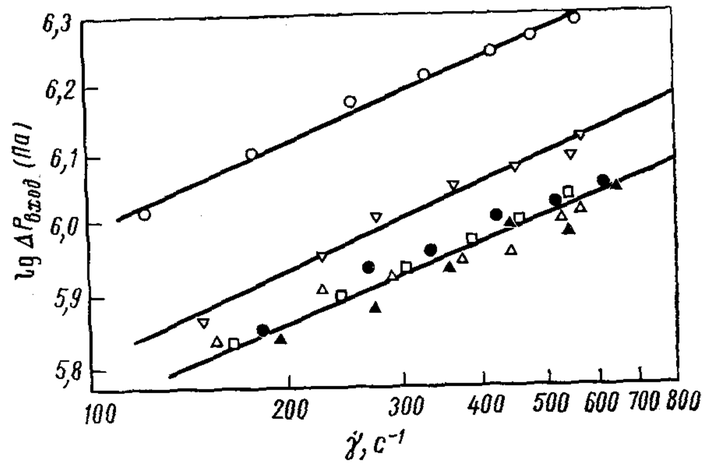


Рис. VI.27. Зависимость падения давления на входе от скорости сдвига при течении ПЭВП при 154 °С через каналы с различными входовыми углами [33]:

○ — 15°; ▽ — 30°; ● — 60°; ▼ — 90°; △ — 120°; □ — 180°.

а при дальнейшем росте угла стабилизируется («насыщается»).

Поскольку канал с малым углом при вершине конуса длиннее канала с большим углом, то и перепад давления в таком формующем инструменте будет выше. Причем конический участок с углом около 15° можно рассматривать как продолжение цилиндрического капилляра. В технологической практике экструзии полимерных материалов предпочтительнее применять формующие инструменты с малыми входовыми углами, потому что в этом случае повышаются значения критических скоростей сдвига, при которых наступает «разрушение» расплава, и, следовательно, может быть повышена производительность процессов. В литературе имеется несколько работ, посвященных влиянию входовых углов на критические параметры течения [46—50]. В гл. XII мы продолжим рассмотрение этого вопроса.

На рис. VI.28 дана зависимость давления на выходе экструдата ($P_{вых}$) от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при различных углах входа для полиэтилена высокой плотности при 154 °С. Очевидно, что при варьировании входовых углов в пределах от 180 до 60° существенного изменения величины давления расплава на выходе не происходит. Однако дальнейшее уменьшение угла от 60 до 15° приводит к значительному снижению значения $P_{вых}$. Это уменьшение давления, по-видимому, является следствием увеличения длины конической зоны канала. Влияние длины канала на давление на выходе уже обсуждалось в гл. V.

В качестве иллюстрации влияния входового угла на обратимую упругую деформацию на рис. VI.29 представлен график зависимости величины $P_{вых}/\Delta P_{вх}$ (отношения остаточного давления на выходе к падению давления на входе) от скорости сдвига для по-

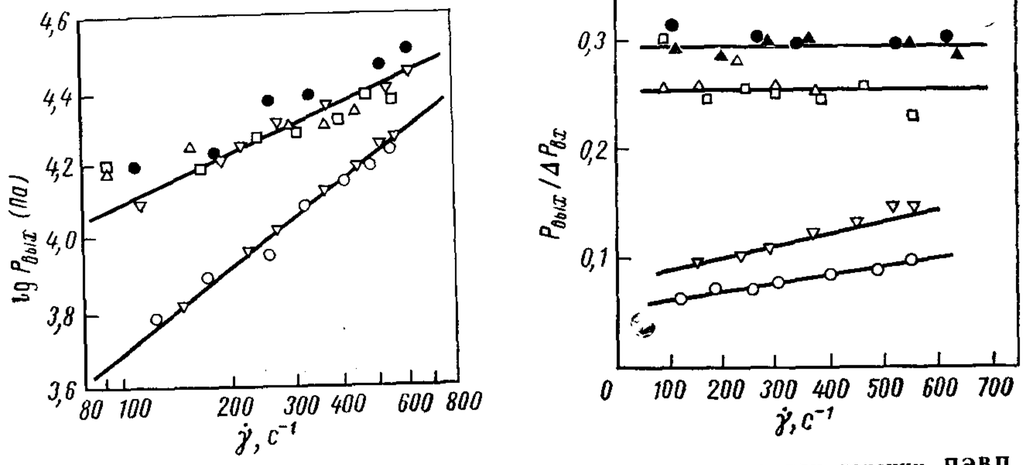


Рис. VI.28. Зависимость давления на выходе от скорости сдвига при течении ПЭВП при T=154 °С в каналах с различными входовыми углами [33]:
○ — 15°; ▽ — 30°; ● — 60°; ▼ — 90°; △ — 120°; □ — 180°.

Рис. VI.29. Зависимость отношения остаточного давления на выходе к перепаду давления на входе ($P_{вых}/\Delta P_{вх}$) от скорости сдвига при течении ПЭВП при T=154 °С в каналах с различными входовыми углами [33]:
○ — 15°; ▽ — 30°; ● — 60°; ▲ — 90°; △ — 120°; □ — 180°.

лиэтилена высокой плотности при различных углах входа в каналы. Отсюда видно, что при изменении входового угла от 180 до 60° отношение $P_{вых}/\Delta P_{вх}$ остается практически постоянным. Однако для входовых углов 15 и 30° наблюдается заметное уменьшение отношения $P_{вых}/\Delta P_{вх}$. Графики на рис. VI.29 показывают, что при определенном критическом значении входового угла или ниже его часть общего падения давления на входе, способная восстанавливаться по мере приближения материала к выходу, быстро уменьшается. Это указывает и на то, что разбухание экструдата также в этом случае будет снижаться, поскольку разбухание полимеров и возникновение остаточного давления на выходе из формующего инструмента, как было показано в гл. V, имеют аналогичную физическую природу. Поллер и Риди [32] показали, что разбухание расплавов действительно изменяется при варьировании входовых углов каналов.

VI.4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ТЕЧЕНИИ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ В КАНАЛАХ СЛОЖНОЙ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

Многие экструзионные головки (например, для формования волокон, экструзии пленок и вспененных изделий) имеют гораздо более сложную конфигурацию входовой зоны, чем цилиндрическая труба с плоским или коническим входом. Геометрические параметры формующих отверстий используемого многоканального мундштука являются очень важным фактором, оказывающим значительное влияние на показатели физико-механических свойств получаемого волокна. Очевидно, что сильная ориентация макромо-

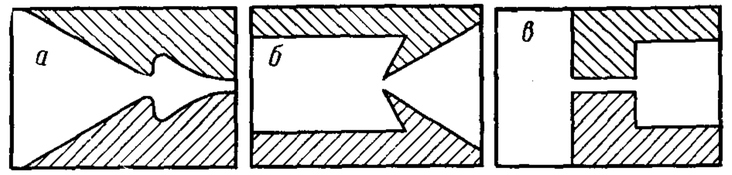


Рис. VI.30. Схема каналов геометрически сложной формы.

лекул внутри отверстий многоканального мундштука должна способствовать повышению прочности формуемого волокна при том условии, что ориентация материала, возникшая в формующих каналах, сохранится в готовом продукте. Сказанное определяет важность формы сечения каналов фильеры, обеспечивающей максимальную ориентацию макромолекул.

Ханом [51] было экспериментально изучено двойное лучепреломление расплавов полимеров при их течении через каналы сложного сечения, схематически изображенные на рис. VI.30. Канал *а* имеет два конических участка; канал *б* представляет собой канал «нулевой» длины; канал *в* обладает прямоугольным формующим участком и круглой передней зоной.

На рис. VI.31 показаны изохроматические полосы, наблюдаемые при течении расплава через эти каналы. Каждая полоса (белая или черная) отвечает расположению совокупности точек с постоянной главной разностью нормальных напряжений и максимальным значением напряжения сдвига. Подробная интерпретация изохроматических полос имеется в литературе [52—54].

На рис. VI.31, *а* видно, что все полосы начинаются вблизи поверхности канала, имеющей наибольшую кривизну, и развиваются по направлению к центральной линии канала, смещаясь вдоль направления течения жидкости. Это характерно для обеих частей формующего инструмента. Наибольшая концентрация напряжений отвечает области с максимальным числом полос (т. е. участку с наибольшей плотностью их расположения). В связи с этим из рис. VI.31, *а* можно сделать вывод о том, что при течении расплава слева направо наибольшая концентрация напряжений возникает в угловых зонах левой половины насадки, а релаксация напряжений происходит в ее правой части. В процессе перемещения полимера к выходу из канала напряжения вновь начинают накапливаться.

На рис. VI.31, *б* изохроматические полосы начинаются у двух углов узкой части канала и развиваются по направлению к центру как в правой, так и в левой частях формующего инструмента. Отметим, что канал *б* на рис. VI.30 можно рассматривать в качестве примера насадки с «нулевой» длиной, так как угол входа составляет 240 °С. Каналы с углом входа больше 180 °С редко используют в технологии формования волокон. В большинстве случаев применяют фильеры, угол входа которых находится в диапа-

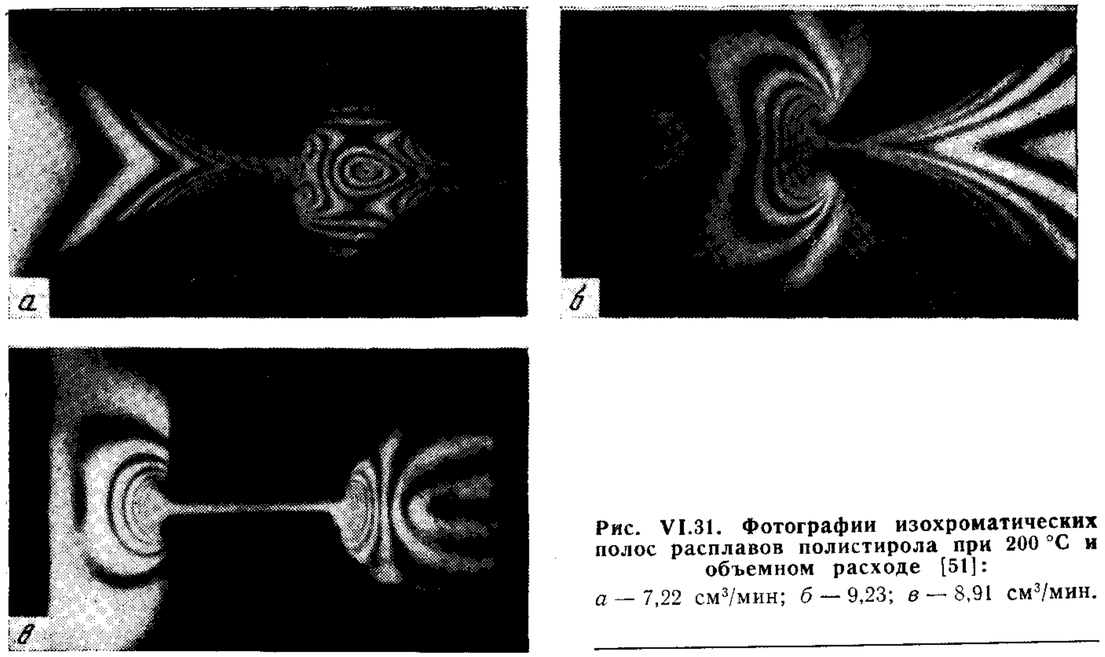


Рис. VI.31. Фотографии изохроматических полос расплавов полистирола при 200 °С и объемном расходе [51]:
а — 7,22 см³/мин; *б* — 9,23; *в* — 8,91 см³/мин.

зоне 60—120° в зависимости от типа перерабатываемого материала. Однако до сих пор отсутствует четкое теоретическое объяснение взаимосвязи между величиной входового угла каналов и реологическими характеристиками волокнообразующих полимерных материалов.

На рис. VI.31, *в* показаны изохроматические полосы, наблюдаемые при течении расплава полистирола из резервуара большого размера через призматический канал небольшого поперечного сечения и далее вновь в большую емкость. По геометрической схеме указанное сочетание каналов напоминает системы, используемые при литье под давлением (см. гл. XI). Так, призматический канал с двумя вискозиметрическими резервуарами прямоугольного сечения можно рассматривать как модель литниковой системы. Между изохроматическими полосами, наблюдаемыми при течении жидкости на левом (конвергентном) и правом (дивергентном) участках канала, существует определенное подобие, хотя более подробное изучение позволяет обнаружить некоторые тонкие, но важные различия между ними.

На рис. VI.32, VI.33 и VI.34 на примере расплава ПС при 200 °С дано распределение напряжений сдвига в каналах *а*, *б* и *в* соответственно. Из рис. VI.32 видно, что на левом участке канала *а* распределение напряжений соответствуют картине, наблюдаемой при течении в конвергентной насадке, в то время как на правом участке напряжения релаксируют в зоне около центральной линии и затем возникают вновь по мере приближения расплава к выходу из системы.

На рис. VI.33 в левой части канала *б* напряжения как бы образуют петлю, совершенно идентичную той, которая наблюдается

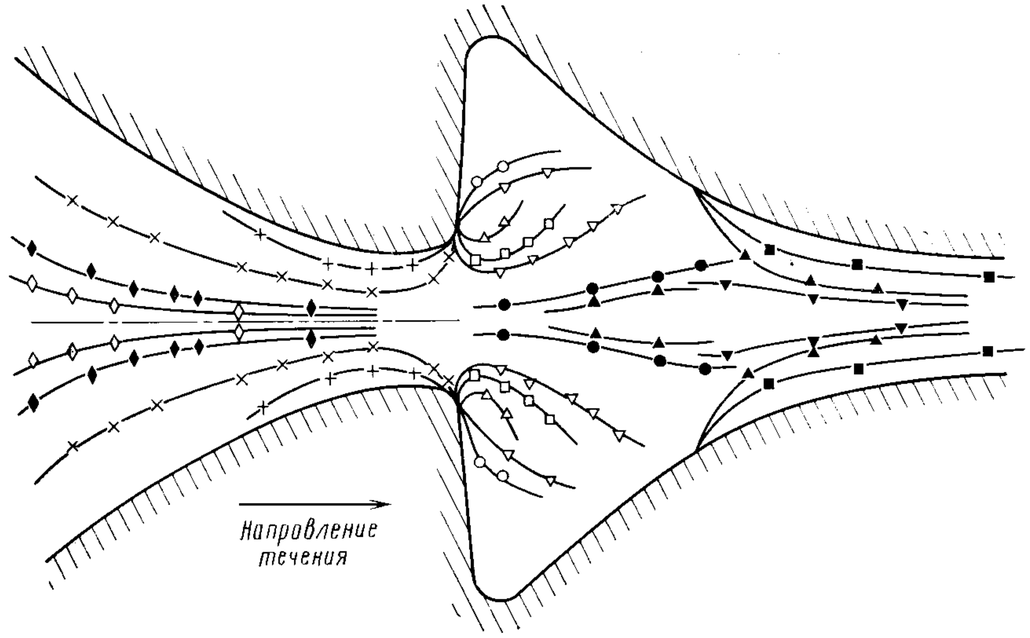


Рис. VI.32. Распределение касательных напряжений в канале (рис. VI.31, а) для расплава полистирола при 200 °С, объемном расходе 5,11 см³/мин и различных напряжениях сдвига $\tau \cdot 10^{-3}$ [51]:
○ — 5,69 Па; ● — 2,19; △ — 11,35; ▲ — 1,44; ▽ — 7,62; ▼ — 0,82; □ — 9,10; ■ — 2,63; × — 6.09; + — 11,45; ◇ — 0,85; ◆ — 2,74 Па.

при течении в конвергентной насадке; на правом участке напряжения релаксируют. Таким образом, картина их распределения идентична (но обратна по направлению) «профилю» напряжений в левой части рис. VI.32. Наконец, распределение напряжений на левом участке канала *в* (см. рис. VI.34) подобно распределению, показанному на соответствующей части рис. VI.33 для канала *б*. Однако «профили» напряжений на правых участках сопоставляемых каналов не совпадают, что является следствием различий геометрических параметров инструментов. Интересно отметить, что распределение напряжений сдвига на рис. VI.34 симметрично (правая и левая части одинаковы, но противоположны по направлению). Этого следовало ожидать, исходя из особенностей геометрической схемы канала *в*. По-видимому, это может служить указанием на то, что при одинаковых геометрических параметрах конвергентного и дивергентного участков формующего инструмента информацию о закономерностях течения в сужающейся зоне можно получать на основе изучения течения только в расширяющейся зоне, и наоборот. Однако если сопоставляемые участки каналов отличаются по геометрическим параметрам, то особенности деформирования жидкости в дивергентной и конвергентной областях необходимо анализировать независимо друг от друга.

В заключение настоящего раздела следует отметить, что методика исследований, основанная на измерениях двойного лучепре-

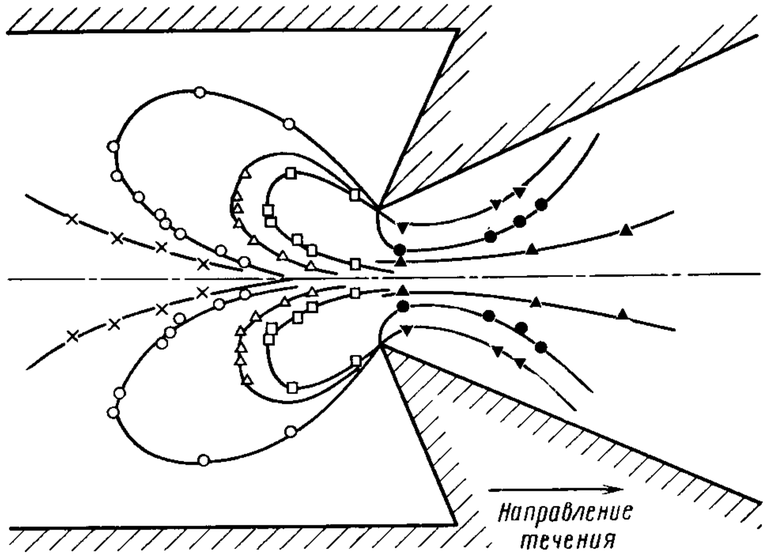


Рис. VI.33. Распределение касательных напряжений в канале (рис. VI.31, б) для расплава полистирола при 200 °С, объемном расходе 7,21 см³/мин и различных напряжениях сдвига $\tau \cdot 10^{-3}$ [51]:

○ — 1,82 Па; △ — 3,69; ▽ — 4,10; □ — 4,96; × — 1,04; ● — 2,49; ▲ — 1,31 Па.

ломления, очень полезна для изучения распределения напряжений в вязкоупругих жидкостях при их течении через каналы сложной формы. Прикладное значение указанного метода тем более важно, что строгий теоретический анализ течения полимеров в каналах произвольного сечения очень труден, если вообще возможен.

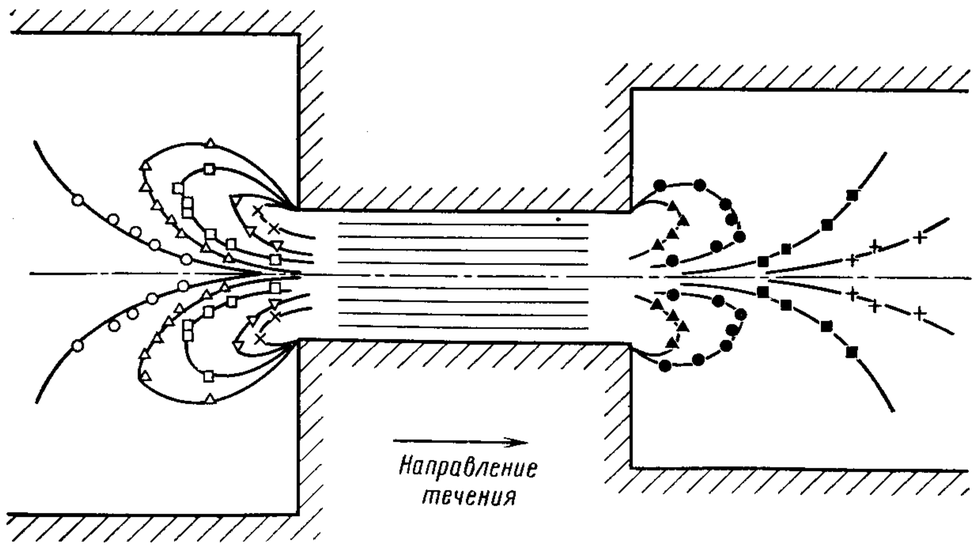


Рис. VI.34. Распределение касательных напряжений в канале (см. рис. VI.31, в) для расплава полистирола при 200 °С, объемном расходе 6,54 см³/мин и напряжениях сдвига $\tau \cdot 10^{-3}$ [51]:

○ — 2,62 Па; △ — 4,67; □ — 6,17; ▽ — 8,87; × — 10,92; ◔ — 6,06; ▲ — 7,12; ■ — 5,24; + — 2,34 Па.

ВЫВОДЫ

VI.1. Рассмотрено течение расплавов полимеров в каналах прямоугольного сечения (см. рис. VI.13). С использованием уравнений движения [выражения (VI.1), (VI.2а) и (VI.2б)] и скорости [соотношение (VI.2в)] показано, что трехконстантная модель Олдройда, заданная уравнением (III.16), не может предсказывать возникновение вторичных течений, тогда как, применяя обобщенную модель Джеффри, описываемую соотношением (III.18), удается прогнозировать их появление.

VI.2. Рассмотрено течение расплавов полимеров между двумя непараллельными (конвергентными) пластинами (см. рис. VI.17) и высказано предположение, что профиль скоростей в этом случае может описываться уравнением (VI.16). С использованием обобщенной модели Джеффри (III.18) при граничных условиях (VI.17) и (VI.18) получено выражение, позволяющее найти распределение напряжений сдвига и разности нормальных напряжений $(\tau_{rr}-\tau_{\theta\theta})$ в канале. Для предсказания условий возникновения вторичных течений на основе теории возмущений вместо уравнения (VI.14а) использовано соотношение (VI.14).

VI.3. Рассмотрено устойчивое течение в конических каналах, при котором скорость задается уравнением (VI.36). С использованием обобщенной модели Джеффри получено выражение, позволяющее охарактеризовать распределение напряжений сдвига $\tau_{r\theta}$, и разности нормальных напряжений $(\tau_{rr}-\tau_{\theta\theta})$ в коническом канале. При этом для предсказания условий возникновения вторичных течений на основе теории возмущений вместо уравнения (VI.36) также использовано соотношение (VI.14а).

ЛИТЕРАТУРА

1. *R. C. Forney, L. K. McCune, N. C. Pierce, and R. Y. Tompson,* Chem. Eng. Progr. **62(3)**, 89 (1966).
2. *R. A. Buskley and R. J. Phillips,* Chem. Eng. Progr. **65(10)**, 41 (1969).
3. *C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **15**, 1091 (1971).
4. *C. D. Han and J. Y. Park,* J. Appl. Polym. Sci. **17**, 187 (1973).
5. *R. S. Schechter,* AIChE J. **7**, 445 (1961).
6. *J. A. Wheeler and E. H. Wissler,* AIChE J. **11**, 207 (1965).
7. *S. Middleman,* Trans. Soc. Rheol. **9**, 83 (1965).
8. *T. Arai and H. Toyoda,* Proc. Int. Congr. Rheol., 5th (S. Onogi, ed.), Vol. 4, p. 461. University Park Press, Baltimore, Maryland, 1970.
9. *J. L. Ericksen,* Quart. Appl. Math. **14**, 318 (1956).
10. *A. E. Green and R. S. Rivlin,* Quart. Appl. Math. **14**, 299 (1956).
11. *R. S. Rivlin,* in «Second-Order Effects in Elasticity, Plasticity and Fluid Dynamics» (M. Reiner and D. Abir, ed.), p. 668. Macmillan, New York, 1964.
12. *W. E. Langlois and R. S. Rivlin,* Rend. Math. **22**, 169 (1963).
13. *A. C. Pipkin and R. S. Rivlin,* Z. Angew. Math. Phys. **14**, 738 (1963).
14. *A. C. Pipkin,* Arch. Ration. Mech. Anal. **15**, 1 (1964).
15. *A. C. Pipkin,* Proc. Int. Congr. Rheol., 4th (E. H. Lee, ed.), Part 1, p. 213. Wiley (Interscience), New York, (1965).
16. *J. A. Wheeler and E. H. Wissler,* Trans. Soc. Rheol. **10**, 353 (1966).
17. *N. C. P. Ramacharyulu,* Z. Angew. Math. Mech. **47**, 359 (1967).
18. *R. S. Rivlin and J. L. Ericksen,* J. Ration. Mech. Anal. **4**, 323 (1955).
19. *H. Giesekus,* Rheol. Acta **4**, 85 (1965).
20. *V. V. Semjonow,* Rheol. Acta **6**, 171 (1967).
21. *C. D. Han,* Unpublished work, 1972.
22. *P. N. Kaloni,* J. Phys. Soc. Japan **20**, 132 (1965).
23. *P. N. Kaloni,* J. Phys. Soc. Japan **20**, 610 (1965).
24. *P. Schümmer,* Rheol. Acta **6**, 192 (1967).
25. *P. Schümmer,* Rheol. Acta **7**, 271 (1968).
26. *N. C. P. Ramacharyulu,* Z. Angew. Math. Mech. **47**, 9 (1967).

27. *E. H. Wissler,* Ind. Eng. Chem. Fund. **10**, 411 (1971).
28. *H. Giesekus,* Rheol. Acta **7**, 127 (1968).
29. *E. B. Adams, J. C. Whitehead, and D. C. Bogue,* AIChE J. **11**, 1026 (1965).
30. *C. D. Han and L. H. Drexler,* J. Appl. Polym. Sci. **17**, 2369 (1973).
31. *C. D. Han,* AIChE J. **19**, 649 (1973).
32. *D. Poller and O. L. Reedy,* Mod Plast. **41(3)**, 133 (1964).
33. *C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **17**, 1403 (1973).
34. *E. B. Bagley and A. M. Birks,* J. Appl. Phys. **31**, 556 (1960).
35. *J. Tordella,* Trans. Soc. Rheol. **1**, 203 (1957).
36. *T. F. Ballenger and J. L. White,* J. Appl. Polym. Sci. **15**, 1949 (1971).
37. *C. D. Han,* AIChE J. **17**, 1418 (1971); **18**, 1286 (1972).
38. *R. S. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot,* «Transport Phenomena». Wiley, New York, 1960.
39. *A. B. Metzner, E. A. Uebler, and C. F. Chan Man Fong,* AIChE J. **15**, 750 (1969).
40. *B. D. Coleman, W. Noll, and H. Markovitz,* «Viscometric Flows of Non-Newtonian Fluids». Springer-Verlag, New York, 1966.
41. *G. Hamel,* Jahresber. Math. Verein. **34** (1916).
42. *D. C. Bogue and J. O. Doughty,* Ind. Eng. Chem. Fund. **5**, 243 (1966).
43. *D. C. Bogue and J. L. White,* Engineering Analysis of Non-Newtonian Fluids. NATO Agerdograph, No. 144, 1970.
44. *C. D. Han,* Rheol. Acta **14**, 182 (1975).
45. *C. D. Han,* Rheol. Acta **14**, 173 (1975).
46. *J. P. Tordella,* Trans. Soc. Rheol. **1**, 203 (1957).
47. *J. P. Tordella,* Rheol. Acta **1**, 216 (1958).
48. *E. B. Bagley,* Ind. Eng. Chem. **51**, 714 (1959).
49. *H. Schott and W. S. Kaghan,* Ind. Eng. Chem. **51**, 844 (1959).
50. *E. B. Bagley and H. P. Schreiber,* Trans. Soc. Rheol. **5**, 341 (1961).
51. *C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **19**, 2403 (1975).
52. *M. M. Frocht,* «Photoelasticity», Vol. 1, Wiley, New York, 1941.
53. *A. J. Durelli and W. F. Riley,* «Introduction to Photomechanics». Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1965.
54. *A. W. Hendry,* «Photoelastic Analysis». Pergamon, Oxford, 1966.

ГЛАВА VII

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ*

VII.1. ВВЕДЕНИЕ

Различают два типа двухфазного течения, исходя из степени фазового разделения. Один тип — это двухфазный поток дисперсной системы, в котором один компонент существует как дисперсная фаза, диспергированная в другом компоненте, образующем непрерывную фазу. Другой тип — это послойное течение, в котором оба компонента образуют непрерывные фазы, имеющие непрерывную поверхность раздела. Здесь рассматриваются только реологические свойства дисперсных двухфазных систем, в которых капельки

* Переведена канд. техн. наук М. В. Цебренко.

или твердые частички суспендированы в расплавленном полимере; обсуждению послойного (стратифицированного) двухфазного течения посвящена гл. X.

Существуют различные принципы классификации дисперсных двухфазных систем — в зависимости от того, является ли суспензия разбавленной или концентрированной, что собой представляет дисперсная фаза (жесткие частицы или деформируемые капельки), является дисперсионная среда и суспендированные капельки ньютоновскими или неньютоновскими вязкоупругими жидкостями.

Эйнштейн [1] впервые теоретически получил следующее выражение для расчета вязкости η разбавленной суспензии жестких сфер:

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2{,}5\Phi \qquad \text{(VII.1)}$$

где η_0 — вязкость среды; Φ — объемная доля сферических частиц.

Уравнение (VII.1) выполняется только для очень разбавленных суспензий и в том случае, когда среда, в которой диспергированы сферические частицы, является ньютоновской жидкостью. В прошлом были сделаны многочисленные попытки развить классическое исследование Эйнштейна. Некоторые авторы рассматривали влияние формы частиц в суспензии [2—5], другие изучали вязкость концентрированных суспензий [6—15]; ряд исследователей анализировали нелинейные эффекты, обусловленные неньютоновской вязкостью и нормальными напряжениями [16—19]. Современное состояние проблемы описано в немногих монографиях [20, 21].

Деформация капли ньютоновской жидкости, суспендированной в другой ньютоновской (или неньютоновской) среде, также явилась объектом многочисленных исследований [22—35]. Так, Тейлор [22] впервые вычислил ожидаемое значение вязкости разбавленной эмульсии, в которой суспендированы сферические капли. Для расчета вязкости эмульсии η он получил выражение:

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2{,}5\left[\left(\eta_s + \frac{2}{5}\eta_0\right)/(\eta_s + \eta_0)\right]\Phi \qquad \text{(VII.2)}$$

где η_s и Φ — вязкость и объемная доля суспендированных капель соответственно; η_0 — вязкость среды, в которой суспендированы капли.

Необходимо отметить, что при $\eta_s \longrightarrow \infty$ (т. е. для жестких частиц) уравнение (VII.2) преобразуется в уравнение (VII.1). Из-за математических сложностей почти все теоретические рассмотрения до сих пор ограничены областью малых деформаций.

Опубликованы результаты исследований, в которых рассмотрено течение двухфазных дисперсных систем для случая, когда обе фазы являются вязкоупругими [36—44]. Шаг вперед в теоретическом описании дисперсий, обе фазы которых представляют собой вязкоупругие жидкости, сделал Ван-Оуэн [36]. Он рассмотрел механизмы образования двух фаз с морфологической точки зрения.

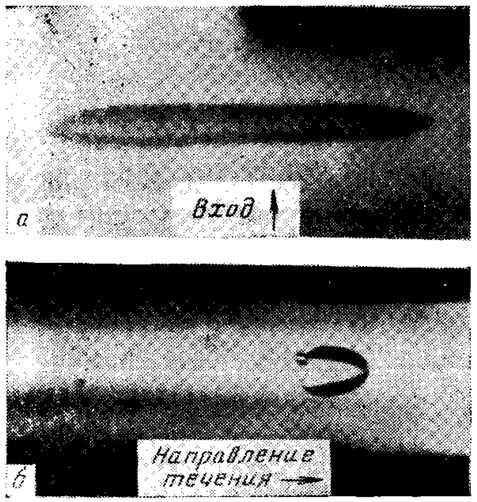


Рис. VII.1. Изображения деформированной капли вязкоупругой жидкости [2%-ный (по массе) раствор полиизобутилена в декалине], суспендированной в другой вязкоупругой жидкости [2%-ный (по массе) водный раствор полиакриламида], при течении со скоростью сдвига 7,8 $с^{-1}$ через щелевой канал шириной 2,5 мм:

а — во входовой зоне; *б* — в зоне полностью развитого потока.

Хан с соавторами [38—43] по результатам измерений на щелевых и капиллярных реометрах описали своеобразное реологическое поведение смесей двух гомополимеров одной и той же структуры, но различного молекулярно-массового распределения, а также смесей двух гомополимеров различной структуры. Они обнаружили, что при некотором соотношении компонентов зависимость вязкости смеси от ее состава проходит через минимум (или максимум), в то время как эластичность, наоборот, проходит через максимум (или минимум).

Можно предположить, что когда обе фазы являются вязкоупругими средами, то реологические свойства двухфазных систем, по-видимому, определяются не только соотношением вязкостей компонентов, но также соотношением высокоэластичностей двух фаз. Конечно, размеры, форма и распределение капель по размерам, межфазное поверхностное натяжение также влияют на реологическое поведение двухфазных систем.

Рис. VII.1 иллюстрирует, что происходит с каплей вязкоупругой жидкости, суспендированной в другой вязкоупругой среде [45], при ее течении из вискозиметрического резервуара в отверстие (фильеру) и по каналу. В резервуаре капля имеет сферическую форму, но по мере прохождения входовой зоны и участка установившегося течения она в значительной степени деформируется.

Важно отметить (см. рис. VII.1), что капля, которая вытягивается во входовой зоне, затем релаксирует в области полностью развитого (установившегося) потока. Причем равновесной формой капли не является сплюснутый шар (эллипсоид), как это принято в некоторых теоретических работах [27—30]. Для сравнения на рис. VII.2 показана степень деформации капли ньютоновской жидкости, суспендированной в вязкоупругой среде [45]. Видно, что капля ньютоновской жидкости не релаксирует в области полностью установившегося потока. Наблюдаемое различие равновесных форм капель вязкоупругой и ньютоновской жидкостей очень важно как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Жесткие и деформируемые частицы, суспендированные в жидкости, протекающей через трубу, часто мигрируют в радиальном

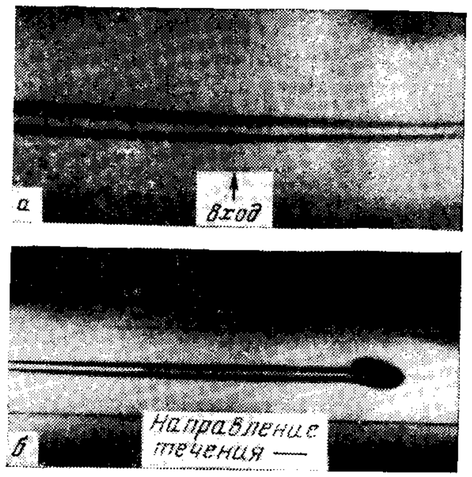


Рис. VII.2. Изображения деформированной капли ньютоновской жидкости (низкомолекулярный полибутен Индопол L 50), суспендированной в вязкоупругой жидкости (4%-ный водный раствор полиакриламида), при течении со скоростью сдвига 7,8 $с^{-1}$ через щелевой канал шириной 2,5 мм:

а — во входовой зоне; *б* — в зоне полностью развитого потока.

направлении, или перпендикулярно линиям тока пуазейлевского течения [21]. Например, жесткие частицы, суспендированные в ньютоновских жидкостях, при низких числах Рейнольдса перемещаются в слои, расположенные на половине расстояния между осью трубы и стенкой. Если такие частицы суспендированы в вязкоупругих жидкостях, то они мигрируют, наоборот, по направлению к оси трубы. Деформируемые частицы всегда перемещаются к оси трубы независимо от того, суспендированы они в ньютоновской или в вязкоупругой жидкости.

Развитие таких процессов, как экструзия и литье под давлением, стимулировало изучение реологических свойств и морфологии различных полимерных смесей, сополимеров и наполненных полимерных систем.

Полимерные смеси обычно образуют две или более фаз в расплавленном состоянии из-за низкой энтропии смешения разнородных полимеров [46]. Рядом исследователей выполнены работы в области получения полимерных смесей и определения критериев описания их морфологии и физических свойств [47—54]. Во многих случаях вместо производства нового полимера более экономичным оказывается смешение полимеров подобного или различного молекулярного строения, с различными молекулярными массами и молекулярно-массовыми распределениями, в результате которого могут быть обеспечены необходимые физические или механические свойства получаемых изделий. Чтобы достичь этого, полезно знать закономерности смешения, которые позволят предсказать реологические свойства смесей расплавов полимеров, исходя из состава и реологических свойств индивидуальных компонентов. Ряд попыток в этой области был предпринят в прошлом [55—57], однако «правила» смешения и четкие рекомендации по получению смесей с заданными свойствами сформулированы не были.

Дисперсное двухфазное течение часто реализуется в технологии пластмасс. Два примера хорошо известны — это переработка полистирола, содержащего добавки каучука, и АБС-пластиков, а также переработка наполненных полимеров. В ударопрочном ПС и АБС-пластике каучук диспергирован в застеклованной матрице. Это обеспечивает значительное увеличение прочности при ударных нагрузках по сравнению с прочностью стеклообразных полимеров без существенного снижения модуля упругости и теплостойкости

материалов, которое может иметь место при обычной (внутренней) и внешней (так называемой межструктурной) пластификации [58, 59]. В случае расплава АБС частицы полибутадиенового каучука гомогенно диспергированы в стирол-акрилонитрильном сополимере. Модификаторы, предназначенные для увеличения ударной вязкости (обычно применяемые в очень малых количествах), также могут быть диспергированы в основном полимере с образованием двухфазной системы.

Твердые частицы, диспергированные в твердых полимерах или эластомерах, обеспечивают их армирование. Например, присутствие сажи в вулканизованном каучуке увеличивает такие показатели продукта, как модуль высокоэластичности, разрушающее напряжение при растяжении, износостойкость [60—63]. Содержание, размер и структура частиц сажи влияют на показатели технологических свойств эластомерных материалов. К таким показателям относятся, например, вязкость расплавов, склонность экструдата к искажению формы, степень разбухания полимера на выходе из формующего канала [64—70]. Аналогичные эффекты получены при введении наполнителей (карбонат кальция, сульфат бария) в термопласты [71—73].

В этой главе обсуждаются важнейшие реологические свойства дисперсных двухфазных полимерных систем, а именно: полимерных смесей и наполненных полимеров. При этом основное внимание уделено взаимосвязи их реологических свойств и строения, которые существенно влияют на условия (режимы) их переработки в изделия.

VII.2. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

VII.2.1. ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ДВУХФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

Ряд исследователей [37—44, 74—76], в том числе Хан с соавторами [38—43], экспериментально изучали реологические свойства смесей гомополимеров и сополимеров. Они рассматривали влияние состава на вязкость и высокоэластичность смесей и изменение этих показателей в зависимости от режимов переработки (скорости сдвига и температуры расплава). Начнем с рассмотрения экспериментальных данных по вязкости расплавов, а затем перейдем к высокоэластичности двухфазных полимерных смесей.

На рис. VII.3—VII.5 представлены зависимости вязкости от напряжения сдвига для смесей полистирола (ПС) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) при температурах 200, 220 и 240 °С. Из рисунков видно, что при фиксированной температуре вязкость расплавов уменьшается с увеличением напряжения сдвига, подчиняясь степенному закону:

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} = K^{1/n}\tau_w^{(n-1)/n} \qquad \text{(VII.3)}$$

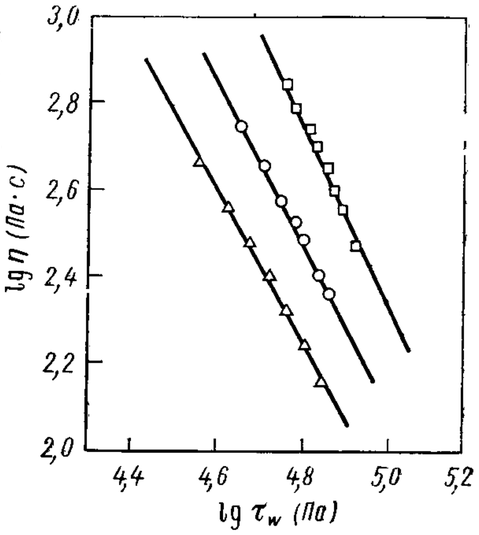
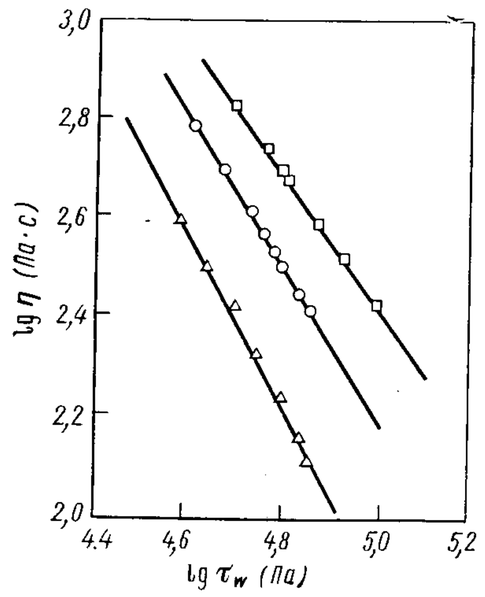


Рис. VII.3. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для смеси 25% (масс.) ПЭВП и 75% (масс.) ПС [43] при различных температурах: 200 °С (□), 220 °С (○) и 240 °С (△).

При фиксированном напряжении сдвига, вязкость уменьшается при повышении температуры, подчиняясь уравнению Аррениуса, как это показано на рис. VII.6. Зависимости вязкости от состава смесей даны на рис. VII.7—VII.9.

Из рис. VII.7 видно, что при относительно низких напряжениях сдвига ($\tau_w = 0{,}6 \cdot 10^5$ Па) вязкость полистирола выше вязкости полиэтилена высокой плотности. Вязкость смесей этих двух полимеров проходит через минимум при содержании 45% (масс.) ПЭВП и через максимум при содержании 80% (масс.) ПЭВП в смеси. При более высоких напряжениях сдвига ($\tau_w = 1{,}2 \cdot 10^5$ Па) вязкость ПС становится ниже вязкости ПЭВП. Кроме того, на графике зависимости вязкости смеси от ее состава нет минимума, хотя максимум при 80% (масс.) ПЭВП все еще сохраняется. Подобные выводы могут быть сделаны также из рис. VII.8 и VII.9, на которых представлены результаты ана-



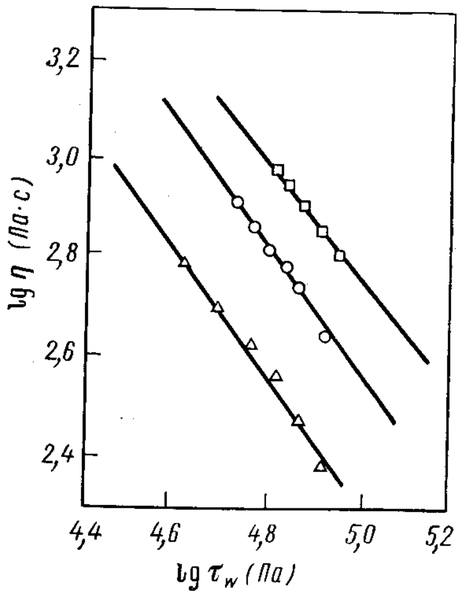


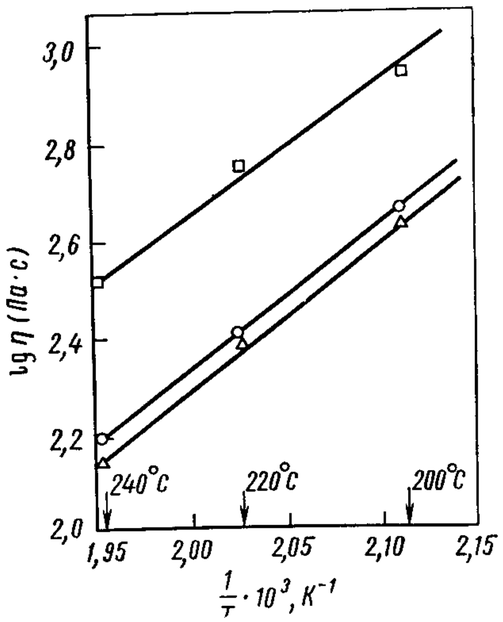
Рис. VII.4. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для смеси 50% (масс.) ПЭВП и 50% (масс.) ПС [43] при различных температурах: 200 °С (□), 220 °С (○) и 240 °С (△).

Рис. VII.5. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для смеси 75% (масс.) ПЭВП и 25% (масс.) ПС [43] при различных температурах: 200 °С (□), 220 °С (○) и 240 °С (△).

логичных экспериментов при более высоких температурах (220 и 240 °С), при которых вязкость полистирола ниже, чем полиэтилена во всем исследованном диапазоне напряжений сдвига. Можно сделать вывод, что независимо от изменения соотношения вязкостей индивидуальных полимеров, особенности вязкостных свойств исследованных смесей остаются одними и теми же. Ответ на вопрос о причинах возникновения при некоторых соотношениях компонентов экстремумов на кривых вязкость — состав будет дан ниже, после рассмотрения высокоэластических свойств тех же смесей.

Влияние состава на высокоэластические свойства двухфазных систем можно проследить по рис. VII.10, на котором показаны зависимости остаточного давления расплавов на выходе из канала от содержания компонентов в смеси при постоянном напряжении сдвига (τ_w = const). Кривые на рис. VII.10 инварианты относительно температуры (см. гл. V).

Из рис. VII.10 следует, что с увеличением напряжения сдвига давление на выходе из капилляра проходит через максимум при содержании ПЭВП примерно 25% (масс.) и затем через минимум при содержании ПЭВП около 75% (масс.). Сравнение графиков на рис. VII.10 и на рис. VII.7 — VII.9 показывает, что для состава смеси, отвечающего минимуму эффективной вязкости, наблюдается максимум остаточного давления на выходе из канала, а для состава смеси, отвечающего максимуму вязкости, характерен



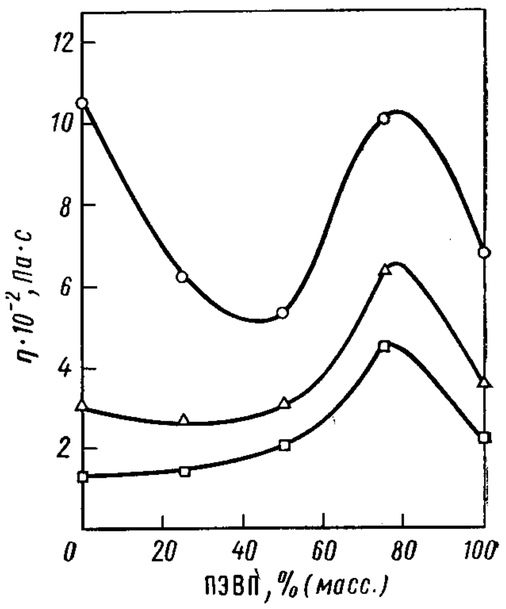
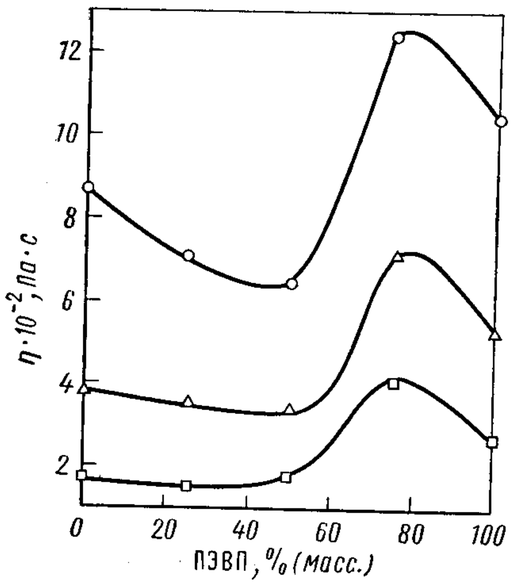


Рис. VII.6. Температурная зависимость вязкости расплавов различных смесей ПЭВП и ПС при напряжении сдвига 0,07 МПа:

○ — ПЭВП/ПС-25/75; △ — ПЭВП/ПС-50/50; □ — ПЭВП/ПС-75/25.

Рис. VII.7. Зависимость вязкости от состава смеси ПЭВП и ПС при температуре 200 °С и различных напряжениях τ [43]:

○ — 0,06 МПа; △ — 0,09; □ — 0,12 МПа.



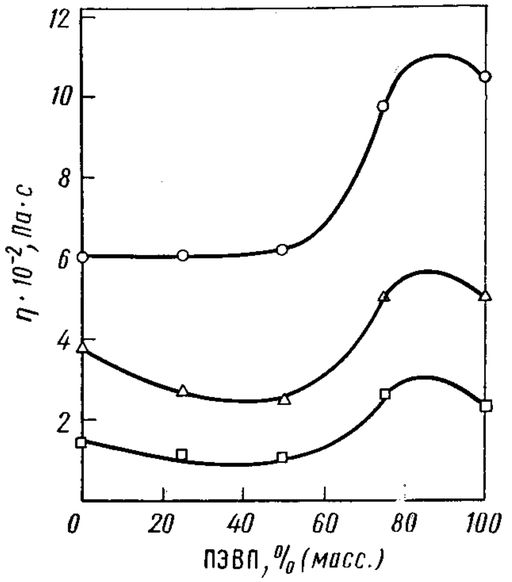
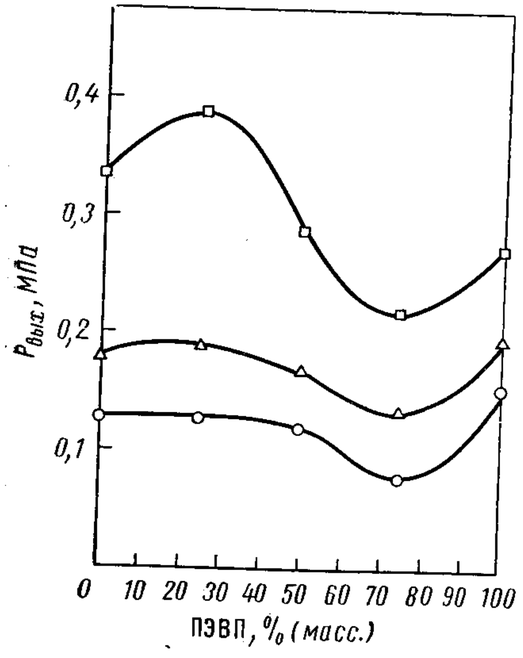


Рис. VII.8. Зависимость вязкости от состава смеси ПЭВП и ПС при 220 °С и различных напряжениях сдвига τ [43]:

○ — 0,04 МПа; △ — 0,06; □ — 0,09 МПа.

Рис. VII.9. Зависимость вязкости от состава смеси ПЭВП и ПС при 240 °С и различных напряжениях сдвига τ [43]:

○ — 0,03 МПа; △ — 0,06; □ — 0,08 МПа.



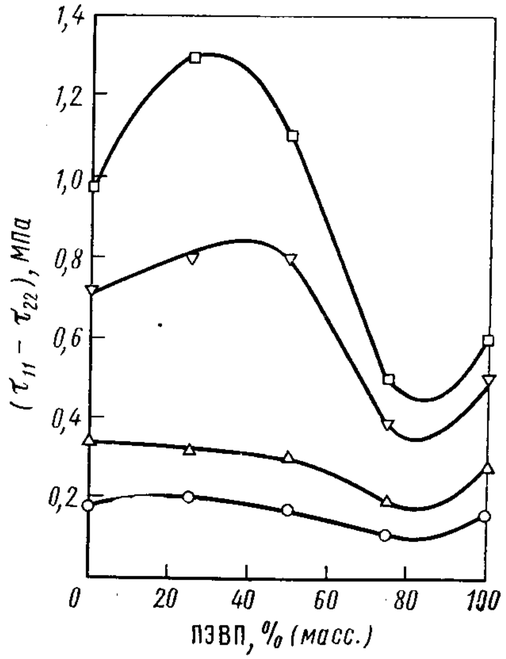


Рис. VII.10. Зависимость давления на выходе от состава смесей ПЭВП и ПС при различных напряжениях сдвига τ:

□ — 0,103 МПа; ▽ — 0,069; ○ — 0,048 МПа.

Рис. VII.11. Зависимость разности нормальных напряжений от состава смесей ПЭВП и ПС при различных напряжениях сдвига τ [43]:

□ — 0,1 МПа; ▽ — 0,09; △ — 0,06; ○ — 0,04 МПа.

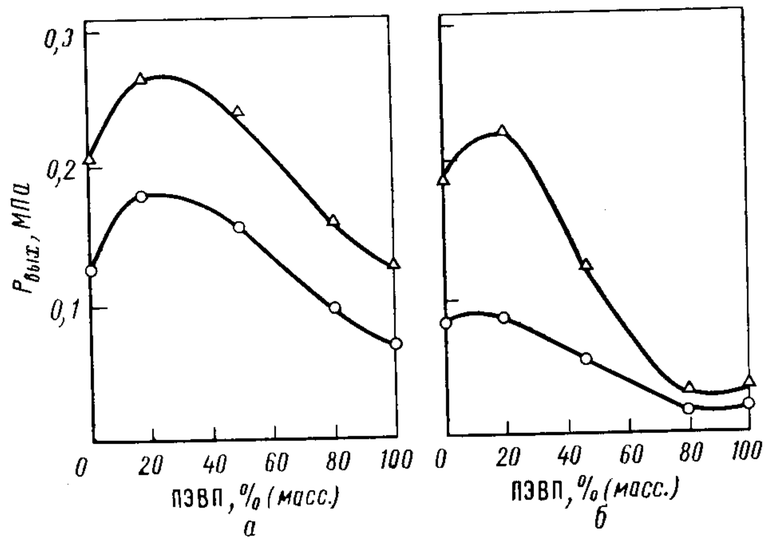


Рис. VII.12. Зависимость давления на выходе от состава смесей ПЭВП и ПС при 200 °С [40]:
а: $L/D=4$; $\tau_w=0{,}125$ МПа (△) или $\tau_w=0{,}084$ МПа (○); *б:* $L/D=12$; $\tau_w=0{,}098$ МПа (△) или $\tau_w=0{,}077$ МПа (○).

минимум этого давления. На рис. VII.11 представлена зависимость разности нормальных напряжений $\tau_{11}-\tau_{22}$ от состава смеси при постоянном напряжении сдвига. Из рисунка видно, что с повышением напряжения сдвига величина $\tau_{11}-\tau_{22}$ проходит через максимум и затем через минимум так же, как это имеет место для остаточного давления на выходе из канала на рис. VII.10. Значения $\tau_{11}-\tau_{22}$ на рис. VII.11 определены по уравнению (V.84).

Хан и Ю [40] исследовали высокоэластические свойства двухфазных систем двумя независимыми методами, а именно, определяя остаточное давление и коэффициент разбухания экструдата на выходе из формующего инструмента. На рис. VII.12 показана зависимость остаточного давления расплава от состава смеси ПС и ПЭВП при ее продавливании через капилляр с отношением L/D, равным 4 и 12, при 200 °С. На рис. VII.13 дана зависимость степени разбухания экструдата от состава для тех же смесей. Из графиков следует, что давление на выходе и разбухание проходят через максимум при содержании около 20% (масс.) ПЭ и 80% (масс.) ПС соответственно. Это свидетельствует о хорошем согласии результатов оценки высокоэластичности расплавов двумя различными экспериментальными методами. Существование корреляции между остаточным давлением и разбуханием расплавов на выходе из каналов подробно обсуждалось в главе V для гомополимеров.

Необходимо дать теоретическое обоснование существованию экстремумов вязкости и высокоэластичности двухфазных систем при некоторых соотношениях компонентов. Для объяснения сложного характера реологических свойств двухфазных вязкоупругих жидкостей необходимо детальное рассмотрение указанных явлений

с точек зрения строения и структуры полимеров в сочетании с общим подходом феноменологической реологии. В последующих разделах главы мы остановимся на объяснении наблюдаемых закономерностей вязкостных и высокоэластических свойств дисперсных двухфазных систем.

VII.2 2. СОСТОЯНИЕ ДВУХФАЗНЫХ ДИСПЕРСИЙ (СМЕСЕЙ) ПОЛИМЕРОВ

При сдвиговом течении расплавов двух несовместимых полимеров в одной фазе возникают капельки другой фазы. Какая из двух жидкостей образует капли — это определяется объемным содержанием компонентов, соотношением их эффективных вязкостей и высокоэластичностей, а также межфазным поверхностным натяжением двух жидкостей. Таким образом, в зависимости от состава смеси менее вязкая жидкость может образовать капельки и быть диспергирована в более вязкой жидкости, или наоборот. Возникающие капельки неоднородны по размерам. Средний размер капелек и их распределение по размерам во многом зависят от типа оборудования, используемого для смешения компонентов.

Размер капелек очень сильно влияет на стабильность дисперсной системы. Малые капли имеют склонность коалесцировать, обеспечивая образование больших капель. Возможность контроля размеров капель в потоке очень важна для поддержания стабильного режима течения и управления процессами переработки.

Ряд исследователей изучали зависимость морфологии двухфазных полимерных смесей от условий переработки [36, 37, 39, 40, 43]. Экструдаты, полученные из образцов материалов, заливали

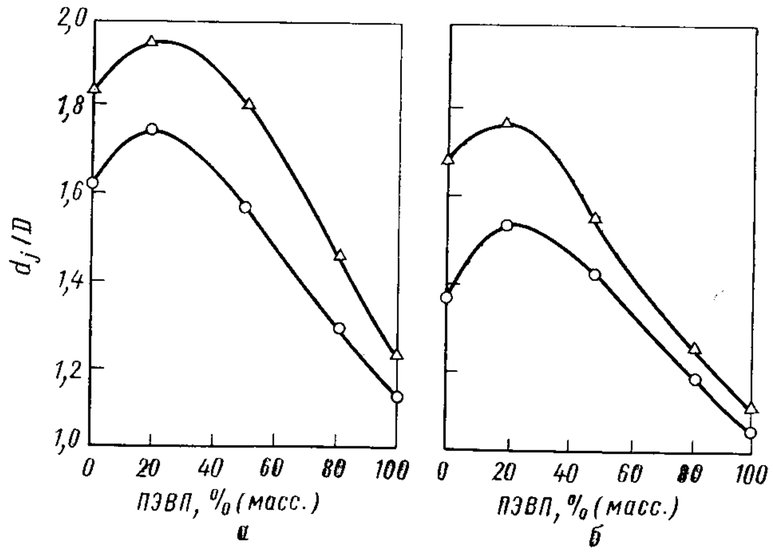


Рис. VII.13. Зависимость разбухания экструдатов, полученных из смесей ПЭВП и ПС при 200 °С [40]:
а: $L/D=4$; $\tau_w=0{,}098$ МПа (△) или $\tau_w=0{,}084$ МПа (○); *б:* $L/D=12$; $\tau_w=0{,}084$ МПа (△) или $\tau_w=0{,}069$ МПа (○).

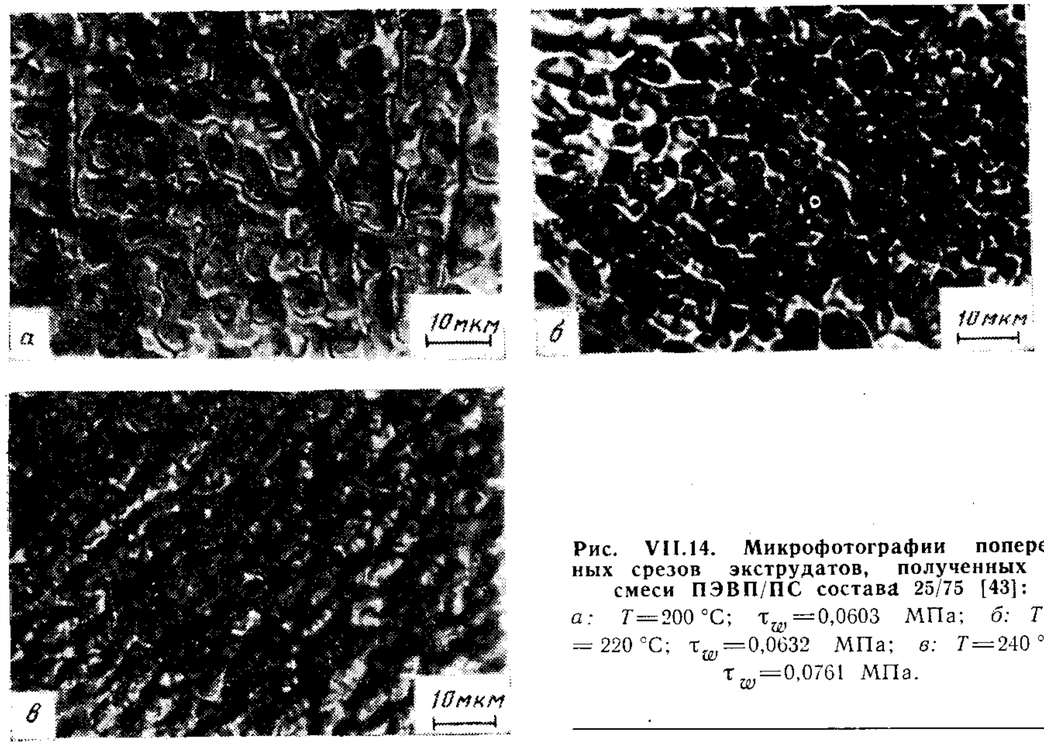


Рис. VII.14. Микрофотографии поперечных срезов экструдатов, полученных из смеси ПЭВП/ПС состава 25/75 [43]:
а: $T=200$ °С; $\tau_w=0{,}0603$ МПа; *б:* $T=220$ °С; $\tau_w=0{,}0632$ МПа; *в:* $T=240$ °С; $\tau_w=0{,}0761$ МПа.

эпоксидной смолой («консервировали») и затем после отверждения смолы, шлифовали и полировали. Затем одну фазу растворяли и образцы фотографировали в отраженном свете с целью наблюдения распределения компонентов.

На рис. VII.14 представлены микрофотографии поперечных срезов экструдатов, изготовленных из смеси ПЭВП/ПС в соотношении 25/75 при трех температурах: 200, 220 и 240 °С. Белые области на этих микрофотографиях представляют собой полиэтиленовую фазу, а темные — полистирол, который в процессе подготовки объектов растворяли в толуоле. Из рис. VII.14 видно, что при 200 и 220 °С полистирол образует дисперсную фазу (капельки), а полиэтилен дает непрерывную фазу (матрицу), в то время как при 240 °С наблюдается обратная картина. Из рисунка видно, что с повышением температуры расплава размеры капелек уменьшаются, что может быть следствием уменьшения вязкости расплава при повышении температуры.

На рис. VII.15 даны микрофотографии поперечных срезов экструдатов, приготовленных из смеси ПЭВП/ПС в соотношении 50/50 при температурах 200, 220 и 240 °С. Полистирол образует дискретную фазу (темные области), а полиэтилен — непрерывную фазу (белые области). Принципиальных различий в обоих случаях диспергирования (ПЭВП/ПС с соотношениями компонентов 25/75 и 50/50) не наблюдается.

На рис. VII.16 показаны микрофотографии поперечных срезов прутков, экструдированных из смеси ПЭВП/ПС с содержанием по-

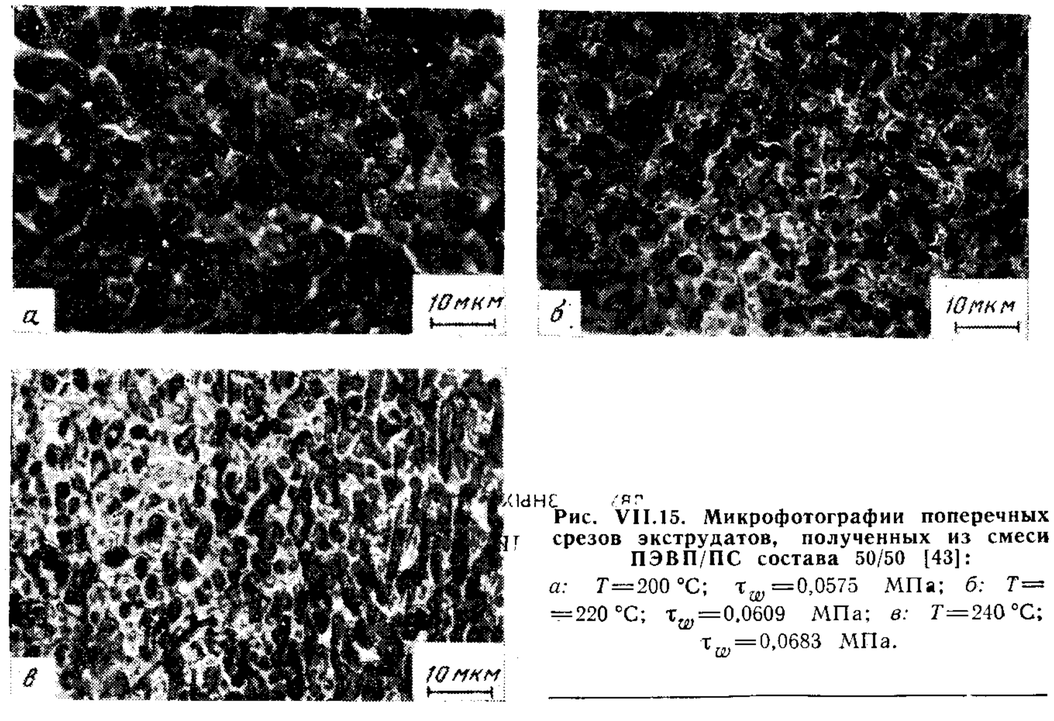


Рис. VII.15. Микрофотографии поперечных срезов экструдатов, полученных из смеси ПЭВП/ПС состава 50/50 [43]:
а: $T=200$ °С; $\tau_w=0{,}0575$ МПа; *б:* $T=220$ °С; $\tau_w=0{,}0609$ МПа; *в:* $T=240$ °С; $\tau_w=0{,}0683$ МПа.

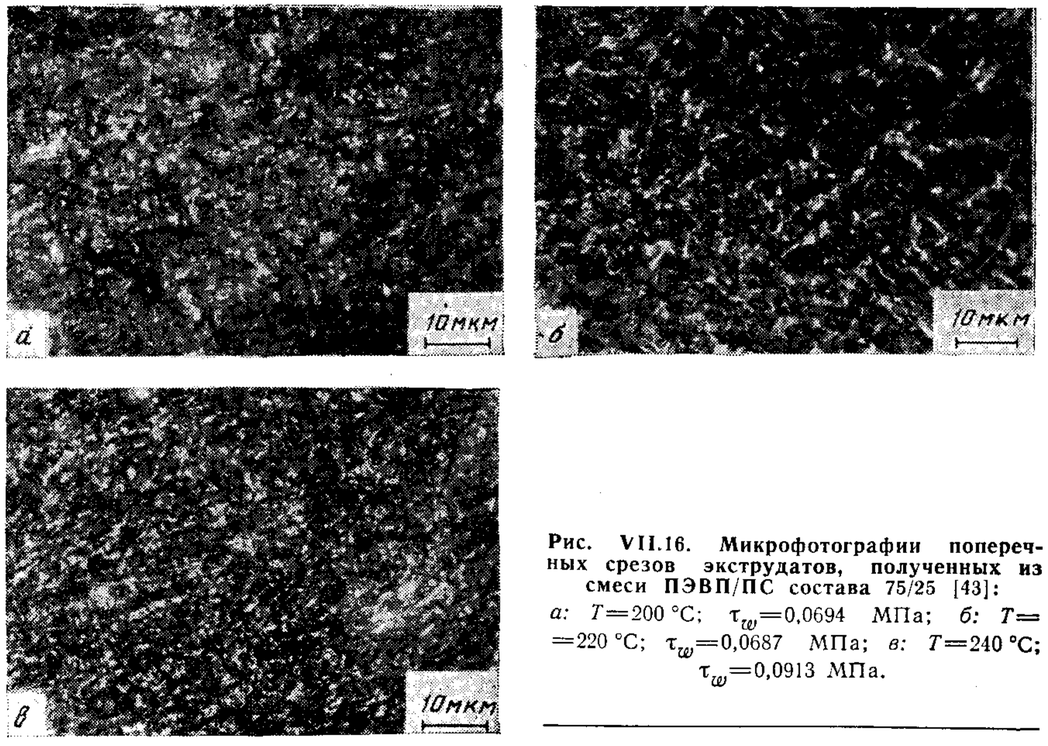


Рис. VII.16. Микрофотографии поперечных срезов экструдатов, полученных из смеси ПЭВП/ПС состава 75/25 [43]:
а: $T=200$ °С; $\tau_w=0{,}0694$ МПа; *б:* $T=220$ °С; $\tau_w=0{,}0687$ МПа; *в:* $T=240$ °С; $\tau_w=0{,}0913$ МПа.

лимеров 75/25 при трех температурах: 200, 220 и 240 °С. Видно, что эта дисперсная система значительно отличается от двух других смесей. Более того, обнаруживается, что ни температура, ни напряжение сдвига на стенке не влияют на состояние этой двухфазной системы. Неясно даже, какой из двух компонентов образует дискретную фазу, а какой — непрерывную. Оба компонента — полистирол и полиэтилен переплетены между собой так, что трудно идентифицировать один компонент как дискретную фазу, а другой — как непрерывную фазу (матрицу).

Отметим, что микрофотографии, представленные на рис. VII.14—VII.16, получены на экструдатах смесей полимерных материалов, приготовленных при тех же условиях, которые указаны на рис. VII.3—VII.11.

VII.2.3. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СМЕШЕНИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

В процессе смешения двух или более полимеров или полимера и добавок (ингредиентов) необходимо обеспечивать хорошее диспергирование одного полимера в другом. Ввиду высокой вязкости полимерных материалов в расплавленном состоянии это достигается только с помощью смесительного оборудования специальной конструкции. Усилия конструкторов направлены на усовершенствование смесительных машин. Так, был создан смеситель без движущихся частей, или так называемый «статический смеситель» [77]. Другим примером высокоэффективной машины может служить комбинированный шнековый смеситель [78], получивший широкое распространение в технологии переработки пластмасс.

Хан с соавторами [79] экспериментально исследовали влияние технологии смешения на реологические свойства смесей полистирола и полипропилена. Образцы экструдировали через капилляр с использованием одношнекового экструдера, экструдера в комбинации со «статическим смесителем» и комбинированного шнекового смесителя.

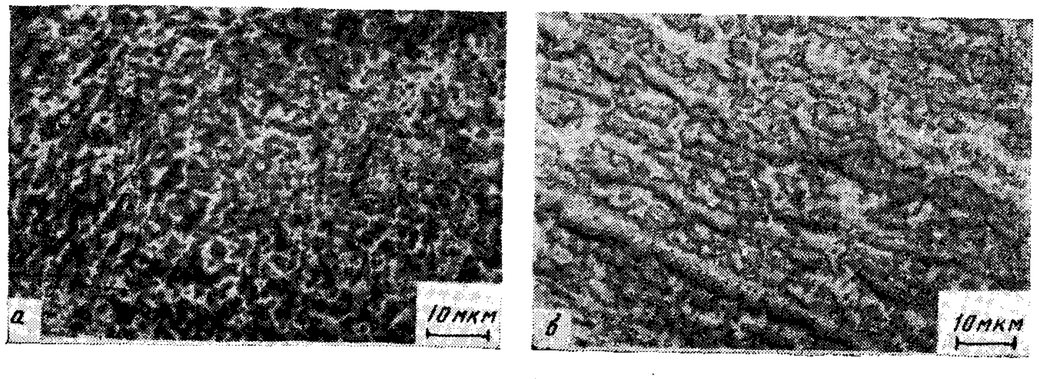


Рис. VII.17. Микрофотографии сечений образцов, полученных из смеси ПС и ПП состава 50/50 на одношнековом экструдере при 200 °С [79]:
а — поперечное сечение; *б* — продольное сечение.

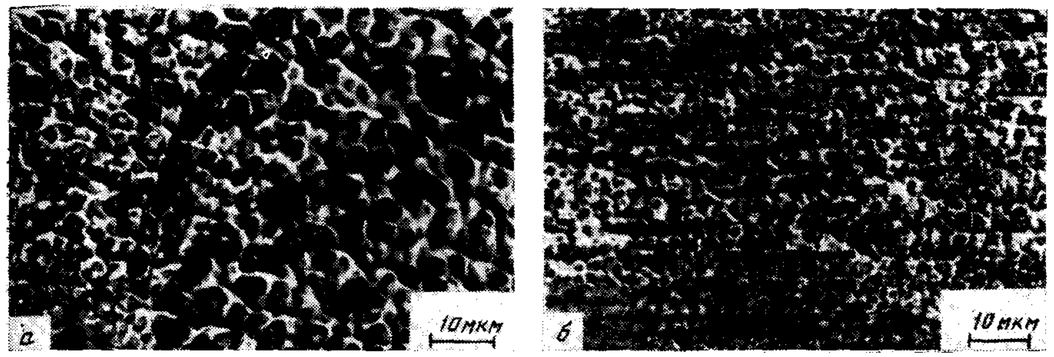


Рис. VII.18. Микрофотографии сечений образцов, полученных из смеси ПС и ПП состава 50/50 при 200 °С на одношнековом экструдере, оснащенном статической смесительной камерой [79]:
а — поперечное сечение; *б* — продольное сечение.

На рис. VII.17 показаны микрофотографии срезов экструдатов, полученных с использованием одночервячного экструдера. На рис. VII.18 приведены микрофотографии срезов образцов, экструдированных с применением одношнекового экструдера, оснащенного «статическим смесителем». На этих фотографиях черные участки — это полистирол, а белые — полипропилен. Видно, что полистирол образует дискретную фазу, диспергированную в полипропилене как в непрерывной фазе (матрице). Из рис. VII.17 и VII.18 следует, что типы дисперсий, получаемых в обоих случаях, различны.

При использовании одношнекового экструдера полистирольная фаза дает удлиненные фибриллы (рис. VII.17, *б*), в то время как дополнительное оснащение машины статической смесительной камерой приводит к тому, что полистирольная фаза образует частички хорошо очерченной формы (рис. VII.18, *б*).

Таким образом, применение «статического смесителя» оказывает существенное влияние на состояние двухфазной системы из несовместимых полимеров при ее течении. Улучшение качества смешения может достигаться за счет разрушения длинных фибрилл дисперсной фазы (полистирола) до частиц меньшего размера.

На рис. VII.19 представлены зависимости вязкости от состава смесей и от типа смесительных устройств, а на рис. VII.20 — для тех же смесей показаны аналогичные зависимости первой разности нормальных напряжений. Из рисунков видно, что независимо от типа смесительной аппаратуры вязкость проходит через минимум, а эластичность — через максимум при некотором составе смеси. Однако форма кривых зависит от типа использованного смесительного оборудования. Важно отметить, что эластичность системы намного более чувствительна к состоянию дисперсии, чем вязкость. Это неудивительно, если принять во внимание, что реологические свойства двухфазных полимерных смесей зависят от раз-

меров и распределения по размерам капелек, диспергированных в непрерывной фазе, и что указанные факторы, в свою очередь, зависят от технологии приготовления смеси.

Изучение морфологии двухфазных полимерных смесей позволяет объяснить причину, по которой при исследовании вязкости и высокоэластичности двухфазных жидкостей изменение свойств правильнее оценивать при варьировании напряжения сдвига, чем при изменении скорости сдвига. Дело в том, что в межфазной области двухфазного потока скорость сдвига не может быть непрерывной, тогда как напряжение сдвига действует непрерывно. Рассмотрим случай, когда дисперсная среда деформируется при течении через капилляр. Деформация дисперсной фазы отлична от деформаций непрерывной фазы, и скорость сдвига в межфазной области будет изменяться от точки к точке. Однако напряжение сдвига в межфазной области будет действовать непрерывно, так как независимо от деформации дисперсной фазы скольжение практически отсутствует.

При течении вязкоупругих расплавов из резервуара большого диаметра в цилиндрическую трубу (капилляр) во входовой зоне имеют место значительные потери давления (см. гл. V). Ряд исследователей [80—85] пытались объяснить возникновение относительно больших потерь давления на входе эластическими свойствами полимерных систем. В случае двухфазных вязкоупругих полимерных расплавов общие потери давления на входе складываются из потерь давления дисперсной фазы (жидкость α) и дисперсионной среды (жидкость β). Так как жидкость α образует ка-

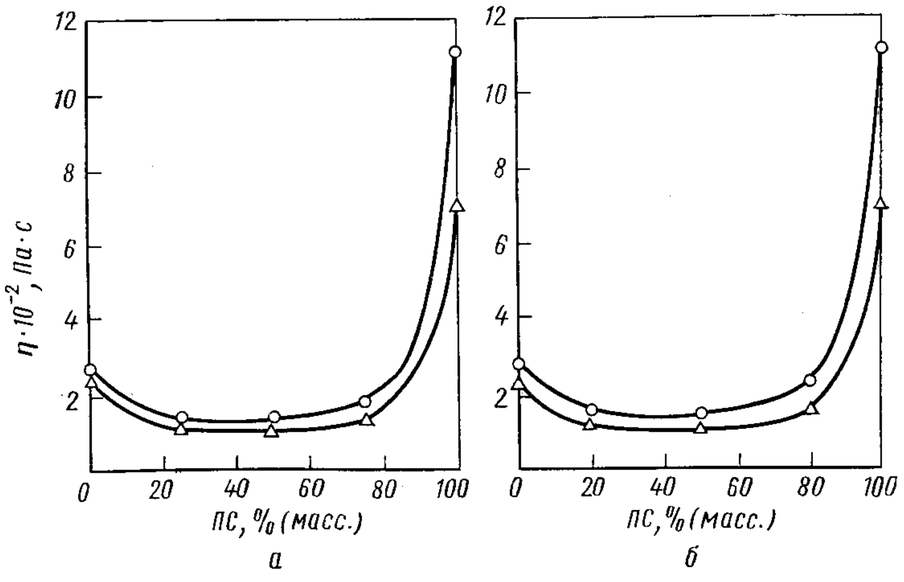


Рис. VII.19. Зависимость вязкости при 200 °С от состава смесей ПС и ПП [79]:
а — образцы получены на одношнековом экструдере; *б* — образцы получены на одношнековом экструдере, оснащенном статической смесительной камерой; напряжения сдвига при экструзии равны τ_w =0,041 МПа (○) или τ_w=0,048 МПа (△).

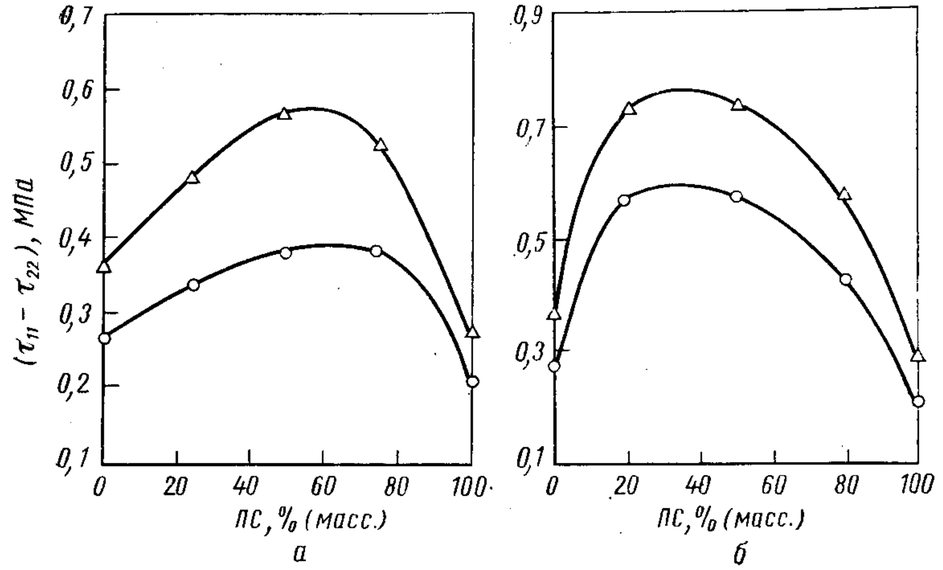


Рис. VII.20. Зависимость первой разности нормальных напряжений от состава смесей ПС и ПП при 200 °С [79]:
а — образцы получены на одношнековом экструдере; *б* — образцы получены на одночервячном экструдере, оснащенном статической смесительной камерой; напряжения сдвига при экструзии равны τ_w=0,041 МПа (○) или τ_w=0,048 МПа (△).

пельки, произвольной формы, диспергированные в жидкости β, величина деформации, которая развивается в жидкостях α и β во входовой зоне, будет определяться рядом факторов, в том числе исходным размером капель, их распределением по размерам, межфазным поверхностным натяжением и различием в вязкоупругих свойствах двух жидкостей.

Приводимое ниже феноменологическое рассмотрение объясняет наблюдаемые особенности проявления вязкоупругих свойств двухфазных жидкостей. Предположим, что тип дисперсии полностью определяется условиями плавления смеси двух полимеров и режимом сдвигового деформирования в шнековой машине. Далее представляется обоснованным допущение о том, что дисперсная фаза (жидкость α) не контактирует со стенкой трубы, в то время как дисперсионная среда (жидкость β) может прилипать к стенке. Поэтому капли будут деформироваться и удлиняться во входовой зоне (рис. VII.1 и VII.2). За время, пока капли проходят входовую зону и перемещаются по трубе, может иметь место одно из двух явлений: релаксация капель или их разрушение. Разрушение будет происходить только в том случае, когда отношение вязкостей двух жидкостей (η_α / η_β) ниже некоторого критического значения, а усилия сдвига больше некоторой критической величины [28, 36]. Можно предположить, что при рассматриваемых экспериментальных условиях течения по трубе разрушению подвергается небольшое количество капель. Допустим, что в отличие от непрерывной фазы, которая смачивает стенку трубы, суспендированные капли не оказывают большого сопротивления течению. Си-

туация будет совершенно иной, если суспендированные частицы не будут деформироваться, т. е. будут вести себя подобно твердым телам. Таким образом, наше рассмотрение базируется на деформируемости капель, которые способны запасать упругую энергию.

Выше показано (см. рис. VII.14 и VII.15), что смеси ПЭВП и ПС в соотношениях 25%/75% и 50%/50% представляют собой двухфазные системы, в которых одна жидкость образует капли, а другая является непрерывной фазой (матрицей). Вязкость расплавов этих смесей ниже (см. рис. VII.7—VII.9), а эластичность выше (см. рис. VII.10 и VII.11), чем это следует из правила аддитивности. Повышенная эластичность смесей, отличающихся низкой вязкостью, не является случайной. Причина этого состоит в том, что обе фазы обладают высокоэластичностью и могут запасать упругую энергию во входовой зоне капилляра. Однако можно ожидать, что в процессе течения дисперсная фаза (капли) будет диссипировать меньше энергии, чем непрерывная фаза, которая смачивает стенку трубы. Поэтому дисперсная фаза будет запасать больше упругой энергии, чем непрерывная фаза. Таким образом, общая упругая энергия на выходе из капилляра (или остаточное давление на выходе) будет больше для двухфазной системы, содержащей деформируемые частицы. Это приводит, в свою очередь, к выводу о том, что двухфазная жидкость, содержащая деформируемые капли, будет оказывать меньшее сопротивление течению, и, следовательно, будет характеризоваться меньшим перепадом давления в канале при той же скорости сдвига (т. е. меньшей вязкостью) и большей запасенной упругой энергией (т. е. повышенной эластичностью), чем однофазная жидкость или двухфазная система, содержащая недеформируемые частицы.

С другой стороны, в тех случаях, когда два вязкоупругих полимера образуют переплетенную («войлокоподобную») структуру, как, например, в случае смеси ПЭВП и ПС в соотношении 75%/25% (см. рис. VII.16), система может обладать более высокой вязкостью и меньшей эластичностью, чем это следует из правила аддитивности. Сказанное подтверждается данными, приведенными на рис. VII.7—VII.11. Таким образом, можно заключить, что вязкоупругие свойства двухфазных жидкостей зависят от типа структуры, образующейся в процессе переработки материалов.

VII.3. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

VII.3.1. ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА И ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Наполненные полимеры можно рассматривать как концентрированные суспензии. Для таких систем следует учитывать возможность взаимодействия между частицами, которое способно оказывать влияние на характер потока. Некоторые исследователи [6—

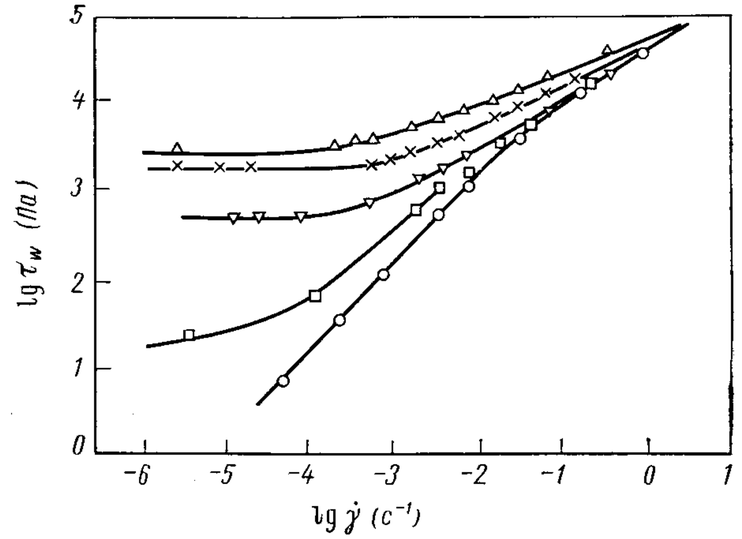


Рис. VII.21. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для наполненного полиизобутилена (ПИБ) при 60 °С и различной концентрации сажи [69]:
○ — 0% (об.); □ — 2,5; ▽ — 5; × — 9; △ — 13% (об.).

12] предпринимали попытки обобщить формулу Эйнштейна с целью получения соотношения для вычисления вязкости концентрированных суспензий. Были предложены также полуэмпирические уравнения [13, 70, 71]. Вязкость концентрированных суспензий несомненно должна зависеть от размера частиц и их распределения по размерам.

На рис. VII.21 представлены графики зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига (т. е. кривые течения) для полиизобутилена, наполненного сажей, при различных концентрациях наполнителя по данным Виноградова с сотр. Видно, что при низкой скорости сдвига система ведет себя как твердое тело, т. е. она не течет до тех пор, пока не достигнуто некоторое критическое напряжение сдвига τ_0, называемое пределом сдвиговой прочности, или пределом текучести.

Поведение систем подобного рода может быть описано следующими уравнениями:

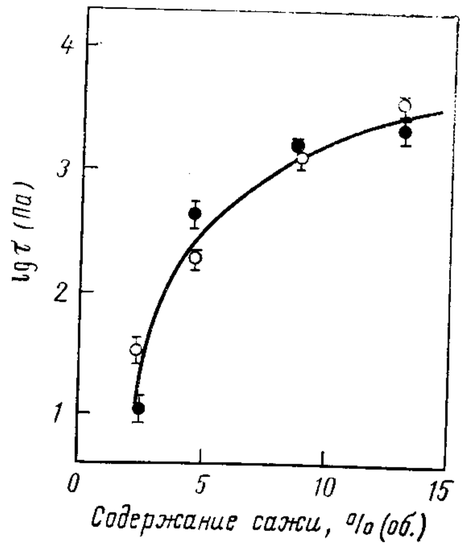
$$\dot{\gamma} = 0 \quad \text{для} \quad \tau_w < \tau_0$$
$$\tau_w = \tau_0 + \eta_0 \dot{\gamma} \quad \text{для} \quad \tau_w > \tau_0 \qquad \text{(VII.4)}$$

Из рис. VII.21 видно, что с увеличением концентрации наполнителя кривые течения образцов смещаются вверх, причем это особенно заметно при низких скоростях сдвига. Другими словами, для достижения заданной скорости сдвига при течении систем с высокой концентрацией наполнителя требуется большее напряжение. На рис. VII.22 приведены данные Виноградова с сотр. о зависимости предела текучести системы от концентрации наполните-

ля, которые свидетельствуют о том, что предельное напряжение увеличивается с возрастанием концентрации наполнителя.

Камбе и Токано [71] измеряли динамическую вязкость расплавов полимеров (на примере несшитого полиэтилена) с высоким содержанием наполнителей (стеклянные шарики, порошкообразные сульфат бария и карбонат кальция) с различными размерами частиц. Эти исследования показали, что динамическая вязкость систем при низких частотах деформации очень чувствительна к структурным изменениям физической сетки, образуемой частицами наполнителя. Камбе и Такано отметили также, что с повышением концентрации наполнителя динамическая вязкость увеличивается, причем для суспензий, содержащих тонкодисперсные частицы, динамическая вязкость расплава наполненного полимера возрастает скачкообразно, при некоторой критической концентрации наполнителя, в то время как для суспензий, наполненных частицами относительно больших размеров, такая критическая концентрация не обнаруживается вплоть до самых высоких концентраций наполнителя, использованных в экспериментах. Таким образом, можно сделать вывод о том, что указанная критическая концентрация наполнителя определяется размерами его частиц. Необходимо указать, что концентрация наполнителя, при которой он образует непрерывную структурную сетку, зависит как от природы наполнителя, так и от взаимодействия между наполнителем и дисперсионной средой (т. е. расплавом полимера).

На рис. VII.23 приведены зависимости вязкости при 200 °С от напряжения сдвига для расплава полипропилена, содержащего



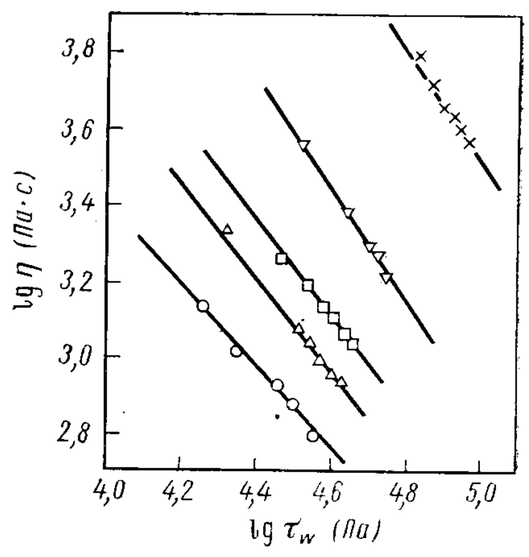
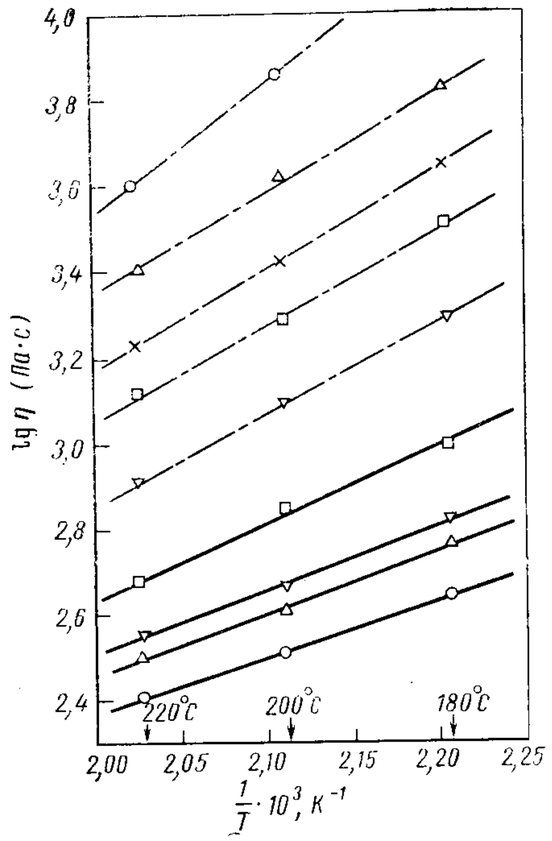


Рис. VII.22. Зависимость предела текучести наполненного высокомолекулярного (●) и низкомолекулярного (○) ПИБ при 60 °С от содержания сажи [69].

Рис. VII.23. Зависимость вязкости от напряжения сдвига при 200 °С для расплавов ПП, наполненного карбонатом кальция при различных концентрациях наполнителя [73]:
○ — 0% (масс.); △ — 10; □ — 20; ▽ — 40; × — 70% (масс.).

Рис. VII.24. Температурная зависимость вязкости расплавов ПП, наполненного карбонатом кальция [73]. Сплошные линии отвечают образцам с 10% (масс.) $CaCO_3$ при напряжениях сдвига τ, равных 0,05 МПа (□); 0,07 (▽); 0,08 (△) и 0,10 МПа (○), а пунктирные линии — образцам с 40% (масс.) $CaCO_3$ при напряжениях сдвига τ, равных 0,02 МПа (○); 0,03 (△); 0,04 (×); 0,05 (□) и 0,07 МПа (▽).



различные количества карбоната кальция. При фиксированном напряжении сдвига вязкость системы увеличивается с ростом концентрации наполнителя; при постоянной температуре течение материалов подчиняется степенному закону, выражающемуся уравнением (VII.3). На рис. VII.24 для тех же образцов показана температурная зависимость вязкости $\lg\eta = f(1/T)$ при различных значениях напряжения сдвига. Видно, что в исследованном диапазоне напряжений сдвига наклон прямых остается практически постоянным для материалов с различным содержанием наполнителя. Это свидетельствует о независимости энергии активации вязкого течения композиции на основе полипропилена от концентрации карбоната кальция. Отметим, однако, что по данным Виноградова с сотр. [69] при очень низких скоростях сдвига наклон графиков зависимости $\lg\eta = f(1/T)$ непостоянен при варьировании содержания наполнителя в системе.

Так как течение расплавов полипропилена, наполненного карбонатом кальция, при высоких скоростях (или напряжениях) сдвига подчиняется степенному закону (см. рис. VII.23), то можно записать следующее соотношение:

$$\tau_w = \tau_n + K\dot{\gamma}^n \qquad \text{(VII.5)}$$

Режим течения, описываемый выражением (VII.5), впервые экспериментально наблюдали Гершель и Балки [86, 87], а позднее — ряд других исследователей [88—90]. Скиллэнд [91] использовал уравнение (VII.5) для решения задач, связанных с течением наполненных полимеров в цилиндрических трубах и каналах с плоскопараллельными стенками. Уравнение (VII.5) описывает нелинейную Бингамовскую жидкость и иногда его называют моделью Гершеля — Балки [91].

Для наполненных полимеров типично снижение вязкости и неньютоновское поведение при сдвиге. Были сделаны попытки теоретически предсказать аномалию вязкости таких систем при течении [16—18]. Однако теоретическое предсказание вязкости концентрированных суспензий, содержащих частицы различных размеров, затруднительно.

Шэхин [92] предложил следующее безразмерное соотношение для расчета вязкости η концентрированных суспензий:

$$\eta/\eta_0 = f\left[\Phi, \left(d_p^2 \dot{\gamma} \rho_0/\eta_0\right)\right] \qquad \text{(VII.6)}$$

где d_p — средний диаметр частиц; ρ_0 и η_0 — соответственно плотность и вязкость дисперсионной среды; $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига; Φ — объемная доля частиц наполнителя в суспензии.

На примере полиизобутиленов, наполненных сажей, Уайт и Кроудер [70] нашли, что вязкостные свойства наполненных систем достаточно хорошо описываются следующим эмпирическим выражением:

$$(\eta - \eta_0)/\eta_0 = A(\dot{\gamma}^2)(\Phi k/d_p) + B(\dot{\gamma}^2)\left(\Phi k/d_p^2\right) \qquad \text{(VII.7)}$$

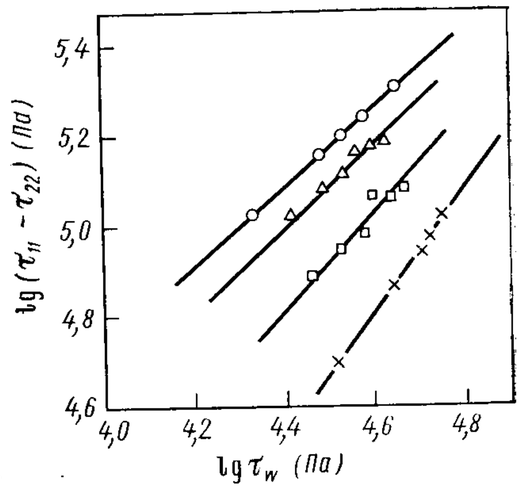
В уравнении (VII.7) величина k — это постоянная, зависящая от типа (в первую очередь формы частиц) использованного наполнителя; A и B — функции, зависящие от скорости сдвига. Согласно уравнению (VII.7), вязкость растет с увеличением размера частиц (или увеличением площади поверхности) и концентрации наполнителя.

VII.3.2. ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

В технологии переработки каучука хорошо известно, что добавление сажи к натуральному каучуку обеспечивает возможность его экструзии. Обычно это объясняют снижением эластичности натурального каучука. В настоящее время общепризнанно, что наполнитель улучшает технологические свойства полимеров, уменьшая, главным образом, разбухание и искажение формы экструдата [62—65, 67—70].

На рис. VII.25 представлены зависимости первой разности нормальных напряжений от напряжения сдвига при 200 °С для расплавов полипропилена, наполненных различным количеством карбоната кальция. Как и ожидалось, высокоэластичность системы уменьшается с увеличением концентрации наполнителя. Пониженная эластичность высоконаполненных полимеров по сравнению с материалами, содержащими наполнитель в небольшой концентрации, может быть объяснена тем, что наполнитель увеличивает жесткость полимера. Рост жесткости, в свою очередь приводит к уменьшению подвижности макромолекулярных цепей при воздействии напряжения сдвига.

Рис. VII.25. Зависимость разности нормальных напряжений от напряжения сдвига для расплавов ПП, наполненного карбонатом кальция, при 200 °С; содержание $CaCO_3$ [73]:
○ — 0% (масс.); △ — 10; □ — 20; × — 40.



На рис. VII.26 приведены экспериментальные данные Виноградова с сотр. по зависимости модуля высокоэластичности от напряжения сдвига для полиизобутилена, наполненного сажей, при различном содержании наполнителя. При концентрации сажи до 5% модуль высокоэластичности системы с ростом напряжения повышается незначительно; при 9% модуль фактически не зависит от напряжения сдвига и, наконец, при 13% сажи он уменьшается с увеличением напряжения.

Аналогичные данные были получены Ханом [93] для расплавов полиэтилена, наполненного глиной (каолином).

На рис. VII.27 показана зависимость степени разбухания полиизобутилена, наполненного сажей, от напряжения сдвига при различной концентрации наполнителя в образцах. Стрелками *I* на рис. VII.27 отмечены значения критических напряжений сдвига, при которых поверхность экструдата становится тусклой и шероховатой (первое проявление эластической турбулентности), а стрелками *II* указаны значения критических напряжений, отвечающих усилению шероховатости и появлению винтообразных искажений струи. Данные, приведенные на рис. VII.27, показывают, что с увеличением концентрации наполнителя степень разбухания расплавов уменьшается. Вместе с тем критическое напряжение сдвига, при котором начинает проявлять эластическая турбулентность, возрастает. Подробнее эффект эластической турбулентности описан в гл. XII. Отмеченное повышение критического напряжения сдвига сопровождается уменьшением высокоэластичности системы. Улучшение технологических свойств полимеров при введении наполнителей подтверждается многочисленными литературными данными [62—65, 67—70].

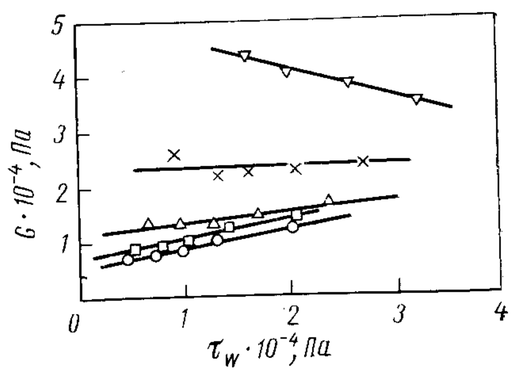


Рис. VII.26. Зависимость модуля высокоэластичности от напряжения сдвига для полиизобутилена, наполненного сажей; содержание наполнителя [69]:
○ — 0% (об.); □ — 2,5; △ — 5; × — 9; ▽ — 13% (об.).

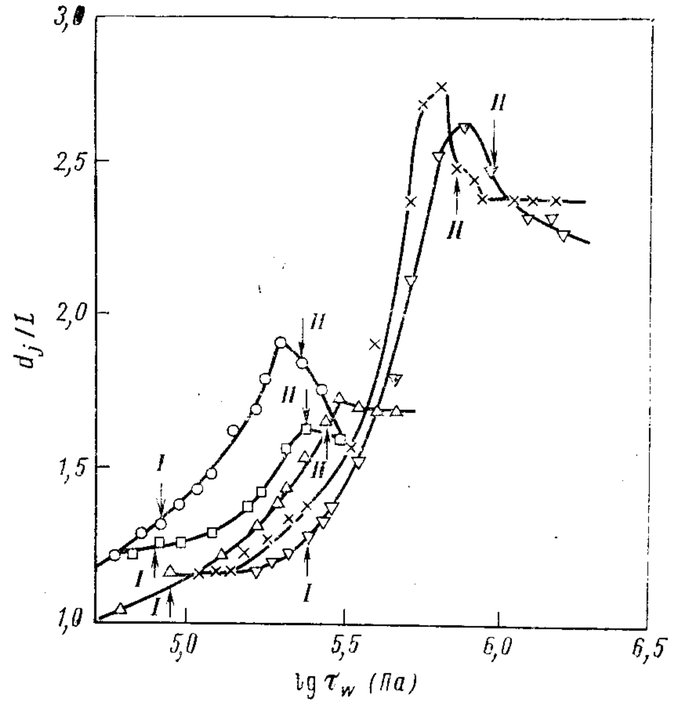


Рис. VII.27. Зависимость разбухания от напряжения сдвига для полиизобутилена, наполненного сажей; содержание наполнителя [69]:

○ — 0% (об.); □ — 2,5; △ — 5; × — 9; ▽ — 13% (об.). Пояснения в тексте.

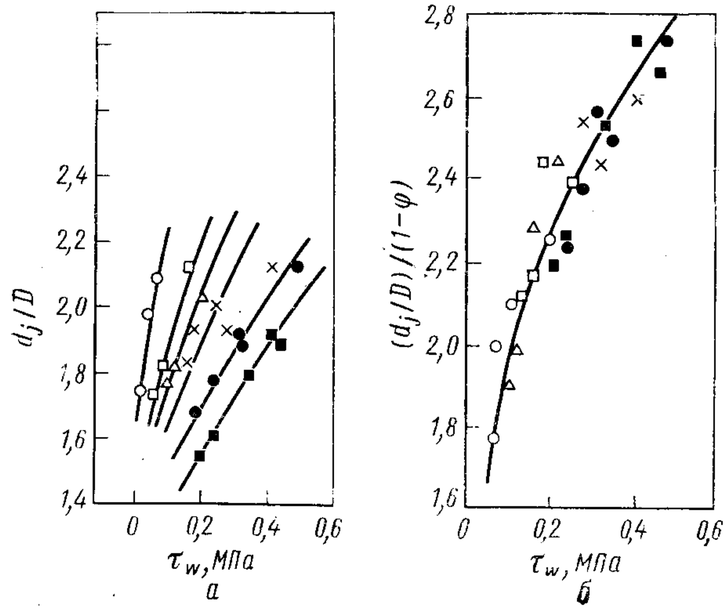


Рис. VII.28. Влияние концентрации сажи на разбухание бутадиен-стирольного каучука при 120 °С [67]:

а — некоррегированные коэффициенты разбухания; *б* — коррегированные коэффициенты разбухания; содержание сажи в образцах:
○ — 0 масс. ч.; △ — 15; □ — 35; × — 50; ● — 65; ■ — 80 масс. ч.

Котэн [67] показал, что экспериментальные данные о влиянии наполнителей на разбухание расплавов могут быть представлены одной кривой, инвариантной относительно концентрации наполнителя, если должным образом учесть последнюю. На рис. VII.28 дана зависимость степени разбухания струи от напряжения сдвига для бутадиен-стирольного каучука (БСК), наполненного сажей, с коррекцией и без коррекции на концентрацию сажи. Объемная доля полимера БСК на рисунке обозначена $(1-\varphi)$. Из приведенных данных вытекает, что ответственной за разбухание расплава является полимерная фаза. Видно, что простая коррекция, учитывающая этот факт, позволяет «уложить» все экспериментальные данные на одну обобщенную кривую. Котэн также указал на то, что при введении в каучук сажи, обладающей высокой структурирующей способностью (т. е. активной сажи), простая коррекция на объемную долю наполнителя не дает обобщенной кривой, и на практике уменьшение коэффициента разбухания при определенном напряжении сдвига оказывается намного больше, чем это вытекает из пересчета с коррекцией на объемную долю сажи. Из этого примера следует, что механизм влияния активной сажи на снижение разбухания, по-видимому, отличается от простого разбавления.

ЗАДАЧИ

1. Рассмотреть задачу о течении сферической капли жидкости, суспендированной в другой жидкости, в сходящемся канале круглого поперечного сечения и большой длины. Полагая, что начальный диаметр капли d_p пренебрежимо мал по сравнению с диаметром капилляра D (т. е. $d_p < 10\ D$), получить выражения, позволяющие определить формы капли во входовой зоне и на участке установившегося течения для следующих различных случаев:

а) как капля, так и дисперсионная среда являются ньютоновскими жидкостями;

б) капля является ньютоновской жидкостью, а дисперсионная среда — вязкоупругой, представляющей собой жидкость второго порядка Колемана — Нолла;

в) капля — вязкоупругая жидкость второго порядка Колемана — Нолла, а дисперсионная среда — ньютоновская жидкость;

г) обе жидкости — капля и дисперсионная среда — вязкоупругие жидкости второго порядка Колемана — Нолла.

При решении задачи принять, что поле скоростей в объеме жидкости описывается уравнением (IV.36), т. е. что циркуляционные токи в конической области канала отсутствуют, капля течет по оси канала и внутри нее также нет циркуляционных потоков. Можно сформулировать также другие допущения для облегчения решения поставленных задач.

2. Полагая, что реологические свойства полиэтилена, наполненного глиной (каолином), хорошо описываются моделью Гершеля — Балки, выраженной уравнением (VII.5), рассмотреть задачу об экструзии этого материала через круглый канал с целью получения армированных полиэтиленовых нитей. Необходимо получить выражение, связывающее потери давления при течении с размерами канала (т. е. отношением длины к диаметру), объемной скоростью течения и материальными константами модельной жидкости τ_0, K, n.

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. Einstein,* Ann. Phys. **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).
2. *G. B. Jeffrey,* Proc. Roy Soc. London **A102**, 161 (1922).
3. *R. Simha,* J. Res. Nat. Bur. Std. **42**, 409 (1949).
4. *W. Kuhn,* Z. Phys. Chem. **A161**, 1 (1932).
5. *H. L. Frisch and R. Simha,* in «Rheology» (F. R. Eirich, ed.), **Vol. 1, p. 525.** Academic Press, New York, 1956.
6. *E. Guth and R. Simha,* Kolloid Z. **74**, 266 (1936).
7. *R. Simha,* J. Appl. Phys. **23**, 1026 (1952).
8. *R. Simha and T. Somcynsky,* J. Appl. Phys. **2**, 278 (1965).
9. *V. Vand,* J. Phys. Colloid. Chem. **52**, 277 (1948).
10. *G. J. Kynch,* Proc. Roy. Soc. London **A237**, 90 (1956).
11. *J. Happel,* J. Appl. Phys. **28**, 1288 (1957).
12. *N. A. Frankel and A. Acrivos,* Chem. Eng. Sci. **22**, 847 (1967).
13. *M. Mooney,* J. Colloid Sci. **6**, 162 (1951).
14. *S. J. Allen and K. A. Kline,* Trans. Soc. Rheol. **12**, 457 (1968).
15. *D. I. Lee,* Trans. Soc. Rheol. **13**, 273 (1969).
16. *N. Saito,* J. Phys. Soc. Japan **6**, 297 (1951); **6**, 352 (1951).
17. *S. Prager,* Trans. Soc. Rheol. **1**, 53 (1957).
18. *T. Kotaka,* J. Chem. Phys. **30**, 1566 (1959).
19. *G. Segre and A. Silberberg,* J. Colloid Sci. **18**, 312 (1963).
20. *J. Happel and H. Brenner,* «Low Reynolds Number Hydrodynamics». Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1965.
21. *H. L. Goldsmith and S. G. Mason,* in «Rheology» (F. R. Eirich, ed.), Vol. 4, p. 86. Academic Press, New York, 1967.
22. *G. I. Taylor,* Proc. Roy. Soc. London **A138**, 41 (1932); **A146**, 501 (1934).
23. *F. H. Garner, K. B. Mathur, and V. G. Jenson,* Nature (London) **180**, 331 (1957).
24. *A. Fararoui and R. C. Kintner,* Trans. Soc. Rheol. **5**, 369 (1961).
25. *C. E. Chaffey and H. Brenner,* J. Colloid Interface Sci. **24**, 258 (1967).
26. *W. R. Schowalter, C. E. Chaffey, and H. Brenner,* J. Colloid Interface Sci. **26**, 152 (1968).
27. *B. M. Turner and C. E. Chaffey,* Trans. Soc. Rheol. **13**, 411 (1969).
28. *R. G. Cox,* J. Fluid Mech. **37**, 601 (1969).
29. *T. D. Taylor and A. Acrivos,* J. Fluid Mech. **18**, 466 (1964).
30. *F. Y. Pan and A. Acrivos,* Ind. Eng. Chem. Fund. **7**, 227 (1968).
31. *F. Gauthier, H. L. Goldsmith, and S. G. Mason,* Trans. Soc. Rheol. **15**, 297 (1971).
32. *Y. Nakano and C. Tien,* AIChE J. **14**, 145 (1968).
33. *R. Ehrlich and J. C. Slattery,* Ind. Eng. Chem. Fund. **10**, 466 (1971).
34. *W. Hyman and R. Skalak,* AIChE J. **18**, 149 (1972).
35. *S. Choi,* Ph. D. (Chem. E.) dissertation, Princeton Univ., Princeton, New Jersey, 1972.
36. *H. VanOene,* J. Colloid Interface Sci. **40**, 448 (1972).
37. *J. Starita,* Trans. Soc. Rheol. **16**, 339 (1972).
38. *C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **15**, 2579 (1971).
39. *C. D. Han and T. C. Yu,* J. Appl. Polym. Sci. **15**, 1163 (1971).
40. *C. D. Han and T. C. Yu,* Polym. Eng. Sci. **12**, 81 (1972).
41. *C. D. Han, K. U. Kim, J. Parker, N. Siskovic, and C. R. Huang,* Appl. Polym. Symp. No. 21, p. 191 (1973).
42. *C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **18**, 481 (1974).
43. *C. D. Han and Y. W. Kim,* Trans. Soc. Rheol. **19**, 245 (1975).
44. *A. S. Hill and B. Maxwell,* Polym. Eng. Sci. **10**, 289 (1970).
45. *C. D. Han and Funatsu,* unpublished work (1974).
46. *P. F. Flory,* «Principles of Polymer Chemistry». Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.
47. *E. H. Merz, G. C. Claver and M. Baer,* J. Polym. Sci. **22**, 325 (1956).
48. *S. Newman and S. Strella,* J. Appl. Polym. Sci. **9**, 2297 (1965).
49. *B. W. Bender,* J. Appl. Polym. Sci. **9**, 2887 (1965).
50. *W. Rovatti and E. G. Bobalek,* J. Appl. Polym. Sci. **7**, 2269 (1963).
51. *E. Cuddihy, J. Moacanin, and A. Rembaum,* J. Appl. Polym. Sci. **9**, 1385 (1965).
52. *Y. Minoura, H. Iino and M. Tsukasa,* J. Appl. Polym. Sci. **9**, 1299 (1965).
53. *C. C. Lee, W. Rovatti, S. M. Skinner and E. G. Bobalek,* J. Appl. Polym. Sci. **9**, 2047 (1965).
54. *H. Iino, M. Tsukasa, T. Nagafune, K. K. Sekaicho, and Y. Minoura,* Nippon Gomu Kyodaishi **40**, 726 (1967).
55. *S. Uemura and M. Takayanagi,* J. Appl. Polym. Sci. **10**, 113 (1966).
56. *M. Horio, T. Fujii and S. Onogi,* J. Phys. Chem. **68**, 778 (1964).
57. *K. Ninoyama,* J. Colloid Sci. **17**, 759 (1962).
58. *I. Mellan,* «The Behavior of Plasticizer». Pergamon, Oxford, 1961.
59. *P. F. Bruins* (ed.), «Plasticizer Technology». Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1965.
60. *G. Kraus,* Rubber Chem. Technol. **38**, 1070 (1965).
61. *L. Mullins,* «The Chemistry and Physics of Rubberlike Substances» (L. Bateman, ed.). MacLaren, London, 1963.
62. *J. W. Snyder and M. H. Leonard,* «Introduction to Rubber Technology» (M. Morton, ed.). Van Nostrand Reinhold, Princeton, New Jersey, 1965.
63. *M. L. Studebaker,* «Reinforcement of Elastomers» (G. Kraus, ed.), Wiley (Interscience), New York, 1965.
64. *J. R. Hopper,* Rubber Chem. Technol. **40**, 463 (1967).
65. *C. C. McCabe and N. Mueller,* Trans. Soc. Rheol. **5**, 329 (1961).
66. *N. V. Zekharenko, F. S. Tolstukhina, and G. M. Bartenev,* Rubber Chem. Technol. **35**, 326 (1962).
67. *G. R. Cotten,* Rubber Age **100** (11), 51 (1968).
68. *A. I. Medalia,* J. Colloid Interface Sci. **32** (1), 115 (1970).
69. *G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, E. P. Plotnikova, O. Yu. Sabsai, and N. E. Nikolayeva,* Int. J. Polym. Mater. **2**, 1 (1972).
70. *J. L. White and J. W. Crowder,* J. Appl. Polym. Sci. **18**, 1013 (1974).
71. *H. Kambe and M. Takano,* Proc. Int. Congr. Rheol., 4th (E. H. Lee, ed.), Part 3, p. 557. Wiley (Interscience), New York, 1965.
72. *F. M. Chapman and T. S. Lee,* SPE J. **26**, 37 (1970).
73. *C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **18**, 821 (1974).
74. *M. Natov, L. Peeva, and E. Djagarova,* J. Polym. Sci. Part C No. 16, p. 4497 (1968).
75. *A. Plochocki,* J. Appl. Polym. Sci. **16**, 987 (1972).
76. *V. L. Folt and R. W. Smith,* Rubber Chem. Technol. **46** (5), 1193 (1973).
77. *S. J. Chen and W. E. Segl,* paper presented at 32nd ANTEC of SPE, San Francisco, California, May 13—16, 1974.
78. Technical Bulletins, Werner Pfleiderer Corp., Stuttgart, Germany.
79. *C. D. Han, Y. W. Kim, and S. J. Chen,* J. Appl. Polym. Sci. **19**, 2831 (1975).
80. *W. Philippoff and F. H. Gaskins,* Trans. Soc. Rheol. **2**, 263 (1958).
81. *H. L. LaNieve and D. C. Bogue,* J. Appl. Polym. Sci. **12**, 353 (1968).
82. *C. D. Han,* AIChE J. **17**, 1480 (1971).
83. *C. D. Han and K. U. Kim,* Polym. Eng. Sci. **11**, 395 (1971).
84. *R. L. Boles, H. L. Davis, and D. C. Bogue,* Polym. Eng. Sci. **10**, 24 (1970).
85. *T. F. Ballenger and L. J. White,* J. Appl. Polym. Sci. **15**, 1949 (1971).
86. *W. H. Herschel and R. Bulkley,* Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **26**, 621 (1926).
87. *W. H. Herschel and R. Bulkley,* Kolloid Z. **39**, 291 (1926).
88. *P. R. Crowley and A. S. Kitzes,* Ind. Eng. Chem. **49**, 888 (1957).
89. *H. A. Kearsey and A. G. Cheney,* Trans. Inst. Chem. Eng. (London) **39**, 91 (1961).
90. *R. Murdoch and H. A. Kearsey,* Trans. Inst. Chem. Eng. (London) **38**, 165 (1960).
91. *A. H. P. Skelland,* «Non-Newtonian Flow and Heat Transfer». Wiley, New York, 1967.
92. *E. J. Shaheen,* Ph. D. (Ch. E.) dissertation, Univ. of Tennessee, Knoxville, Tennessee, 1967.
93. *C. D. Han,* unpublished work (1973).

ЧАСТЬ III

МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ И НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВА

Методы переработки настолько разнообразны, что объема настоящей книги не хватило бы для их рассмотрения. В последующих главах будут рассмотрены только четыре метода: формование волокон (гл. VIII), получение пленок экструзией с раздувом (гл. IX), соэкструзия (гл. X) и литье под давлением (гл. XI). Мы не коснемся таких важных процессов переработки, как выдувное формование, термоформование, переработка вспененных полимеров и др., не только из-за ограниченности объема книги, но и потому, что исследования этих процессов еще не привели к полному пониманию их закономерностей.

Подробный анализ четырех указанных способов переработки также затруднителен из-за большого объема информации. Однако формование волокон и литье под давлением явились предметами отдельных монографий. Каждый из процессов будет рассмотрен нами только с точки зрения реологии. Речь идет об основах процессов формования и установлении взаимосвязей между реологическими свойствами полимерных материалов и условиями переработки. Кратко будут освещены принципы выбора типа и параметров перерабатывающего оборудования, характеристик различных полимерных материалов для получения изделий высокого качества.

Шнековая экструзия — один из наиболее важных процессов переработки — рассматриваться не будет, поскольку это потребовало бы описания процесса плавления твердого полимера, что невозможно без информации о теплофизических свойствах полимеров в твердом состоянии, при переходе из твердого в расплавленное состояние и в расплаве. В этом случае следовало бы также остановиться на влиянии различных конструктивных параметров шнеков, давления и температуры в различных зонах шнека на характеристики расплавов полимеров. Названные проблемы выходят за рамки задач настоящей монографии, и читатель при необходимости может обратиться к специальной литературе по перечисленным вопросам.

Проблемы взаимосвязи между реологическими свойствами и кинетикой кристаллизации также будут опущены, хотя не вызывает сомнений полезность подобного обсуждения для понимания процессов переработки, в первую очередь, формования волокон и пленок из кристаллизующихся полимеров. Кристаллизация полимеров — очень сложное и недостаточно описанное в литературе явление. Кроме того, структурообразование в кристаллизующихся полимерах, по-видимому, предпочтительнее рассматривать с точки зрения морфологии полимеров, чем с точки зрения реологии.

Возникновение неустойчивого течения при переработке полимеров может ограничивать скорости получения продукта или приводить к значительному снижению его качества. После рассмотрения основ различных методов переработки (гл. XII) перейдем к обсуждению явления неустойчивого течения, возникающего при свободной экструзии, формовании волокон, плоских пленок и выдувных изделий. Особое внимание будет уделено обсуждению зависимости условий появления неустойчивости течения от реологических свойств полимера, геометрических размеров каналов и режимов переработки. Будут также даны рекомендации по устранению этого явления за счет изменения конструкции канала или модификации реологических характеристик перерабатываемого материала.

ГЛАВА VIII

ФОРМОВАНИЕ ВОЛОКОН*

VIII.1. ВВЕДЕНИЕ

За последние три десятилетия промышленность синтетических волокон получила широкое развитие. Были созданы не только новые виды волокон, но и принципиально новые процессы их формования, которые позволяют значительно улучшить комплекс свойств получаемых продуктов. В промышленности волокон постоянно предпринимаются попытки усовершенствования существующих и развития новых технологических процессов. Однако информация о новинках технологии волокон тщательно охраняется различными фирмами, и никаких подробностей о результатах этих работ не удается найти в многочисленных патентах и других публикациях.

Некоторые результаты фундаментальных исследований процесса формования волокон обобщены в литературе [1]. Для глубокого понимания процесса формования волокон требуются знания в области массопереноса, термодинамики, балансов импульса и энергии. Кроме того, важными являются сведения о поведении высокомолекулярных соединений при деформировании (в первую очередь при вытяжке), так как они определяют такие сложные явления, как молекулярная ориентация при растяжении, кинетика

* Разделы VIII.1—VIII.3 переведены В. Д. Севрук; раздел VIII.4 — канд. техн. наук М. В. Цебренко.

кристаллизации при охлаждении и структурообразование в волокнах в зависимости от условий формования.

Условия проведения синтеза волокнообразующих полимерных материалов также оказывают большое влияние на свойства конечных продуктов. Однако если не определены так называемые критерии формуемости волокон, то прогресс в области синтеза новых волокнообразующих материалов или модификации структуры существующих полимеров сильно затрудняется. Критерии формуемости волокон (способность материала к волокнообразованию) должны быть связаны с особенностями поведения волокнообразующего материала при течении. Все волокнообразующие материалы состоят из макромолекул, и понимание поведения расплавов или растворов таких полимеров требует знания основ реологии. Развитие реологии полимеров шло очень медленно, поэтому о таких фундаментальных вопросах, как взаимосвязь способности материалов к формованию волокон с их молекулярной структурой, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением, написано очень мало.

Существует три основных метода получения волокон: а) формование расплава; б) «мокрый» способ формования и в) «сухой» способ формования. При формовании из расплава полимер расплавляют и продавливают через фильеру со множеством отверстий (многоканальный мундштук), после чего экструдат отверждают, проводя его через охлаждающую среду. Промышленные волокна из таких полимеров, как найлон, полиэфиры и полиолефины, получают из расплавов. Для формования из расплава необходимо, чтобы материал не разрушался при размягчении в результате нагрева. Следовательно, полимер, деструктирующий при температурах формования, непригоден для получения волокон из расплава. Иногда проблему, связанную с термодеструкцией материала, удается решить, вводя в него стабилизаторы или пластификаторы. Пластификаторы, являющиеся низкомолекулярными веществами, понижают температуру плавления полимера ниже температуры его термического разложения.

При так называемом «мокром» способе формования волокон полимер предварительно растворяют в соответствующем растворителе и полученный раствор экструдируют через многоканальный мундштук. Отформованные таким способом волокна проводят через осадительную ванну, где материал переходит в твердое состояние. Добавленный вначале растворитель удаляют в осадительной ванне по принципу противоточной диффузии. Иногда в ванне может протекать химическая реакция (например, при получении вискозного волокна).

Процесс получения волокон из расплава имеет некоторые преимущества по сравнению с формованием из раствора, а именно: более высокие скорости процесса и исключение операции удаления растворителя. Большую скорость формования при относительно небольшой силе натяжения волокна можно обеспечить также

с использованием газообразной охлаждающей среды. Например, скорость вытяжки в этом случае может быть очень большой (1.500—3.000 м/мин) в зависимости от типа перерабатываемого материала, его реологических свойств и температуры формования. Однако следует помнить, что величина силы натяжения нити увеличивается по мере повышения скорости вытяжки. Известно несколько работ, в которых предложены методики расчета силы натяжения нити при формовании из расплава [2, 3]. Так как вязкость расплава намного больше вязкости раствора, используемого при «мокром» формовании, то кратность вытяжки, определяемая как отношение скорости волокна на приемо-намоточном устройстве к средней скорости расплава на выходе из отверстий фильеры (многоканального мундштука), при формовании из расплава значительно выше. Ввиду того, что кратность вытяжки оказывает сильное влияние на молекулярную ориентацию и кристалличность полимера, варьирование этого технологического параметра позволяет регулировать в определенных пределах физико-механические свойства получающихся волокон. При «мокром» формовании не удается достичь высоких скоростей вытяжки. Скорость получения волокна в этом случае невелика, главным образом из-за того, что при прохождении осадительной ванны с жидкой средой оно подвергается воздействию больших усилий. Метод определения силы натяжения волокна при «мокром» способе формования дан в работе [4].

Как указывалось выше, процесс «мокрого» формования волокон менее выгоден с экономической точки зрения, чем процесс формования из расплава, также в силу того, что при «мокром» способе необходимы дополнительные затраты на удаление растворителя из продукта. Для осуществления этой операции часто приходится использовать несколько ванн, а в некоторых случаях осуществлять вторичную обработку (промывку и сушку) волокон.

«Сухой» способ формования обычно рекомендуют применять в тех случаях, когда полимер переходит в вязкотекучее состояние в некотором диапазоне температур или легко разлагается при нагревании. «Сухой» метод получения волокон состоит в следующем: раствор полимера экструдируют через многоканальную фильеру, получаемые волокна проводят через открытую камеру, в которую пропускают сухой горячий газ; при этом растворитель испаряется из волокон, и последние отверждаются. Процесс формования характеризуют как «сухой», если растворитель обладает низкой температурой кипения и малой теплотой испарения. Как правило, предпочтение отдают неполярным растворителям по сравнению с полярными. Кроме этого, растворитель должен удовлетворять следующим требованиям: легко восстанавливаться, обладать высокой термостабильностью, химической инертностью, быть нетоксичным, безопасным в эксплуатации, иметь минимальную склонность к электризации. Примерами продуктов, получаемых «сухим» формованием, могут служить акриловое и поливинилхлоридное волокна.

Для «сухого» формования предпочтительно применять концентрированные растворы полимеров. Однако на практике использовать их очень сложно как из-за ограниченности растворимости большинства материалов, так и из-за трудностей работы с ними. Тем не менее аналогично формованию из расплава «сухое» формование может обеспечивать высокие скорости вытяжки и, следовательно, большую производительность установок.

В настоящее время развивается сравнительно новый метод изготовления волокон, называемый формованием в воздушном зазоре, сочетающий достоинства «мокрого» и «сухого» способов. Эта технология была разработана с целью использования ценных характеристик традиционных процессов и получения продуктов с улучшенными физическими и механическими свойствами (например, повышенной способностью к растяжению).

Разработано еще два новых метода получения волокон. Один — это производство так называемых «профилированных» волокон и второй — получение «сопряженных», или бикомпонентных, волокон. Профилированными называют волокна, имеющие некруглое поперечное сечение. Получение «сопряженных» волокон предполагает совместную экструзию (соэкструзию) двух различных материалов. Каждый из указанных типов волокон обладает определенными преимуществами по сравнению с волокнами, получаемыми традиционными способами.

В данной главе мы рассмотрим важнейшие аспекты процессов формования волокон. Особое внимание при этом будет уделено взаимосвязи между реологическими свойствами волокнообразующих материалов и условиями получения волокон. В гл. XII обсуждается проблема неустойчивости течения, возникающего при формовании волокон.

VIII.2. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

При использовании растворов и расплавов полимеров приходится сталкиваться с фундаментальным вопросом о критерии формуемости волокон. Известно, что каждому классу материалов отвечают определенные условия формования, и жидкость, которая способна к волокнообразованию при одних условиях, может не формоваться при других. Известно, что способность материалов к формованию в волокна зависит от ряда факторов, в том числе от: а) реологических свойств жидкости; б) кратности вытяжки; в) размеров и формы каналов фильеры и г) скорости массо- и теплообмена между экструдируемым волокном и осадительной средой (в случае «мокрого» формования) или охлаждающей средой (при формовании из расплава). При этом под кратностью вытяжки V_L/V_0 понимают отношение скорости волокна на приемном устройстве к средней линейной скорости экструдата на выходе из многоканальной фильеры.

Рядом исследователей предпринимались попытки [5—8] оценить способность материалов к волокнообразованию исходя из их свойств. Некоторые авторы исследовали растяжение коллоидных растворов с помощью высокоскоростной фотосъемки и пришли к выводу о том, что максимальная вытяжка достигается при некоторых средних значениях вязкости и упругости среды [6]. Другие исследователи рассматривали растяжение сред с позиций коллоидной химии (оценивая вязкость по так называемому методу каплепадения) и установили, что ни вязкость, ни поверхностное натяжение не определяют способности материалов к вытяжке, а что самое важное значение имеет упругость (высокоэластичность) жидкостей [7]. Из модельных опытов по растяжению стержней некоторые авторы сделали вывод, что если время релаксации среды сопоставимо по величине со временем испытания, то более вероятно разрушение волокон, чем их вытяжка. Они пришли к выводу, что высокоэластические свойства волокнообразующих материалов определяют их способность к растяжению. Необходимо, однако, отметить, что условия проведения указанных выше экспериментов нельзя считать близкими к реальным условиям получения волокон.

В настоящее время признано, что почти все материалы, используемые для изготовления волокон, в той или иной степени проявляют высокоэластичность и эффект нормальных напряжений.

VIII.2.1. АНАЛИЗ СТАЦИОНАРНОГО ТЕЧЕНИЯ ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

Формование волокна — это в принципе процесс его одноосного растяжения. Ничман и Шрейд [5] предположили, что жидкости можно растягивать только в том случае, если они обладают вязкостью при растяжении большей, чем вязкость при сдвиговом деформировании (ньютоновская вязкость). Понятие о вязкости при растяжении впервые было введено Трутоном [9], который показал, что при одноосном растяжении вязкость η_T в три раза больше ньютоновской вязкости η_0:

$$\eta_T = 3\eta_0 \qquad \text{(VIII.1)}$$

Величину η_T принято называть трутоновской вязкостью.

Позднее ряд исследователей с позиций реологии анализировали стационарное течение вязкоупругих жидкостей при растяжении [10—18].

Рассмотрим несжимаемую вязкоупругую жидкость, подвергаемую одноосному растяжению. Для стационарного течения (т. е. при постоянной скорости одноосного деформирования) в картезианской системе координат (x_1, x_2, x_3,) имеем:

$$\dot{\gamma}_E = \frac{dv_1}{dx_1}, \qquad \frac{dv_2}{dx_2} = \frac{dv_3}{dx_3} \qquad \text{(VIII.2)}$$

где $\mathbf{v}$ (v_1, v_2, v_3) — скорость.

В этом и последующих выражениях индекс 1 соответствует направлению вытяжки, 2 — направлению, перпендикулярному направлению вытяжки, и 3 — свободному направлению. Для соблюдения условия неразрывности необходимо, чтобы

$$d_{11} + d_{22} + d_{33} = 0 \qquad \text{(VIII.3)}$$

где

$$d_{11} = \frac{dv_1}{dx_1}, \qquad d_{22} = \frac{dv_2}{dx_2}, \qquad d_{33} = \frac{dv_3}{dx_3} \qquad \text{(VIII.4)}$$

Используя уравнения (VIII.2) и (VIII.3), можно записать следующее выражение для тензора скорости деформации:

$$\|\mathbf{d}\| = \begin{vmatrix} \dot{\gamma}_E & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\gamma}_E/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\gamma}_E/2 \end{vmatrix} \qquad \text{(VIII.5)}$$

Для любой жидкости ij-тая компонента напряжения задается следующим образом:

$$S_{ij} = -p\delta_{ij} + \tau_{ij} \quad (i, j = 1,2,3) \qquad \text{(VIII.6)}$$

где p — изотропное давление; δ_{ij} — дельта Кронекера и τ_{ij} — ij-тая компонента девиатора тензора напряжений (см. гл. II).

Если определить изотропное давление p как

$$-p = \frac{1}{3}(S_{11} + S_{22} + S_{33}) \qquad \text{(VIII.7)}$$

то сумму компонент девиатора напряжений можно записать в виде

$$\tau_{11} + \tau_{22} + \tau_{33} = 0 \qquad \text{(VIII.8)}$$

Если поверхности, перпендикулярные основному направлению вытяжки, не ограничены, то имеем

$$S_{22} = S_{33} = 0 \qquad \text{(VIII.9)}$$

Из уравнения (VIII.7) следует, что

$$-p = \frac{1}{3} S_{11} \qquad \text{(VIII.10)}$$

Подстановка формулы (VIII.10) в (VIII.6) дает*

$$S_{11} = \frac{3}{2} \tau_{11} \qquad \text{(VIII.11)}$$

Из соотношений (VIII.6) и (VIII.9) следует, что

$$p = \tau_{22} = \tau_{33} \qquad \text{(VIII.12)}$$

* Отметим, что для некоторых концентрированных растворов давление не может быть задано уравнением (VIII.7); в этих случаях для определения вязкости при растяжении не следует использовать уравнение (VIII.11), как это показано на примере модели Лоджа.

Подстановка выражения (VIII.12) в (VIII.6) позволяет получить еще одно выражение для S_{11}:

$$S_{11} = -\tau_{22} + \tau_{11} \qquad \text{(VIII.13)}$$

Уравнения (VIII.11) и (VIII.13) представляют собой два эквивалентных выражения для главного напряжения в случае изохорного течения при растяжении.

Если определить вязкость при растяжении η_E как

$$\eta_E = S_{11}/\dot{\gamma}_E \qquad \text{(VIII.14)}$$

то подстановка соотношения (VIII.11) в (VIII.14) дает:

$$\eta_E = 3\tau_{11}/2\dot{\gamma}_E \qquad \text{(VIII.15)}$$

Из уравнений (VIII.13) и (VIII.14) получаем другое выражение для величины η_E:

$$\eta_E = (\tau_{11} - \tau_{22})/\dot{\gamma}_E \qquad \text{(VIII.16)}$$

Следует помнить, что если изотропное давление p не задано уравнением (VIII.7) (в принципе совершенно произвольным), то не должно соблюдаться также уравнение (VIII.15).

Используя трехконстантную модель Олдройда*, можно получить следующие выражения для τ_{11} и τ_{22} в случае стационарного течения при растяжении [13]:

$$\tau_{11} = 2\eta_0 \left(\frac{1 - \lambda_2\dot{\gamma}_E}{1 - \lambda_1\dot{\gamma}_E} \right) \dot{\gamma}_E \qquad \text{(VIII.17)}$$

$$\tau_{22} = -\eta_0 \left(\frac{1 - \lambda_2\dot{\gamma}_E}{1 - \lambda_1\dot{\gamma}_E} \right) \dot{\gamma}_E \qquad \text{(VIII.18)}$$

Подстановка формулы (VIII.17) в соотношение (VIII.15) дает:

$$\eta_E = 3\eta_0 \left(\frac{1 - \lambda_2\dot{\gamma}_E}{1 - \lambda_1\dot{\gamma}_E} \right) \approx 3\eta_0 [1 + (\lambda_1 - \lambda_2)\dot{\gamma}_E] \qquad \text{(VIII.19)}$$

Используя четырехконстантную модель Спригса** [20], можно получить следующие выражения для напряжений τ_{11} и τ_{22} в случае стационарного течения при растяжении:

$$\tau_{11} = 2\eta_p\dot{\gamma}_E/(1 - \lambda_p\dot{\gamma}_E) \qquad \text{(VIII.20)}$$

$$\tau_{22} = -\eta_p\dot{\gamma}_E/(1 - \lambda_p\dot{\gamma}_E) \qquad \text{(VIII.21)}$$

* Подробное описание этой реологической модели см. в гл. III.

** Описание этой модели см. в гл. III.

Подстановка уравнения (VIII.20) в выражение (VIII.15) дает:

$$\eta_E = \frac{3\eta_p}{1-\lambda_p\dot{\gamma}_E} = \frac{3\eta_0}{Z(\alpha)}\sum_{p=1}^{\infty}\frac{1}{p^{\alpha}(1-\lambda_p\dot{\gamma}_E)} \qquad \text{(VIII.22)}$$

где $Z(\alpha)$ — так называемая дзета-функция Римана [см. уравнение (III.25)].

В простейшем случае, когда $p=1$, уравнение (VIII.22) принимает вид, напоминающий соотношение (VIII.19):

$$\eta_E = \frac{3\eta_0}{1-\lambda_1\dot{\gamma}_E} \approx 3\eta_0(1+\lambda_1\dot{\gamma}_E) \qquad \text{(VIII.23)}$$

Используя модель вязкоупругой жидкости Лоджа* [14], можно получить следующие выражения для τ_{11} и τ_{22} в случае стационарного течения при растяжении

$$\tau_{11} = \eta_0/[\lambda_1(1-2\lambda_1)\dot{\gamma}_E] \qquad \text{(VIII.24)}$$

$$\tau_{22} = \eta_0/[\lambda_1(\lambda_1\dot{\gamma}_E+1)] \qquad \text{(VIII.25)}$$

Подстановка соотношений (VIII.24) и (VIII.25) в уравнение (VIII.16) дает:

$$\eta_E = 3\eta_0/[(\lambda_1\dot{\gamma}_E+1)(1-2\lambda_1\dot{\gamma}_E)] \approx 3\eta_0(1+\lambda_1\dot{\gamma}_E) \qquad \text{(VIII.26)}$$

Следует, однако, отметить, что в модели Лоджа изотропное давление p не определяется уравнением (VIII.7) и использование уравнения (VIII.15) не оправдано для получения выражений для вязкости при растяжении.

Для ньютоновских жидкостей (т. е. при $\lambda_1=0$, $\lambda_2=0$) уравнения (VIII.19), (VIII.23) и (VIII.26) сводятся к уравнению (VIII.1). Кроме того, во всех перечисленных случаях результаты теоретических расчетов указывают на то, что вязкость возрастает с увеличением скорости растяжения.

Следует отметить, что в последнее время некоторые исследователи [21—23] провели анализ нестационарного поведения вязкоупругих жидкостей при растяжении. Однако здесь мы не будем останавливаться на этих исследованиях, поскольку они, по-видимому, не имеют непосредственного отношения к деформационным процессам, происходящим на практике при формовании волокон.

VIII.2.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Сравнительно недавно рядом исследователей [24—37] были проведены эксперименты по изучению течения при растяжении полимеров. При этом выполнялись эксперименты двух основных типов: в режимах стационарного течения при растяжении, при которых скорость деформации оставалась постоянной, и нестационарного течения при растяжении, когда скорость деформации изменялась в направлении течения.

* Модель Лоджа подробно описана в гл. III.

При проведении экспериментов по стационарному течению следует обращать внимание на то, чтобы длина образца L изменялась во времени по следующему закону:

$$L = L_0\exp(\dot{\gamma}_E t) \qquad \text{(VIII.27)}$$

где L_0 — первоначальная длина измеряемого участка образца; $\dot{\gamma}_E$ — постоянная скорость деформации при растяжении (см. рис. VIII.2).

В ряде работ [24, 25, 27—29, 32] были осуществлены такие эксперименты и действительно подтверждено, что продольная вязкость увеличивается с возрастанием скорости растяжения, как это предсказывает теория [см. уравнения (VIII.19), (VIII.23) и (VIII.26)].

С другой стороны, некоторые исследователи [31, 34, 35, 37, 38] на основе изучения течения при растяжении в процессе формования волокон (из расплава или по «мокрому» способу) отметили, что стационарного растяжения не наблюдается. При определении продольной вязкости, например, в процессе формования волокон из расплава, необходимо быть уверенным в том, что не происходит одновременного протекания нескольких процессов, например процессов охлаждения и растяжения нити. Это связано прежде всего с тем, что охлаждение вытягиваемого волокна само по себе повышает продольную вязкость согласно уравнению Эйринга — Френкеля:

$$\eta_E = \alpha_0 e^{E/RT} \qquad \text{(VIII.28)}$$

где α_0 — константа; E — энергия активации; R — газовая постоянная; T — температура.

Для того чтобы обойти трудности, возникающие при проведении экспериментов по растяжению вследствие охлаждения вытянутого волокна, было предпринято несколько попыток использования процесса изотермического формования волокна из расплава [31, 34, 37], как это схематически показано на рис. VIII.1. Изотермическое формование волокна позволяет разделить влияние скорости растяжения и температуры на продольную вязкость. В подобных экспериментах необходимо измерять диаметр волокна (с помощью фотографирования) и его

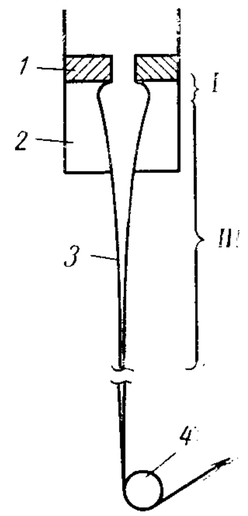


Рис. VIII.1. Схематическое изображение процесса деформирования волокна при растяжении:

1 — мундштук; *2* — изотермическая камера; *3* — волокно; *4* — приемно-намоточное устройство; *I* — область дезориентации молекул; *II* — область вытяжки и охлаждения.

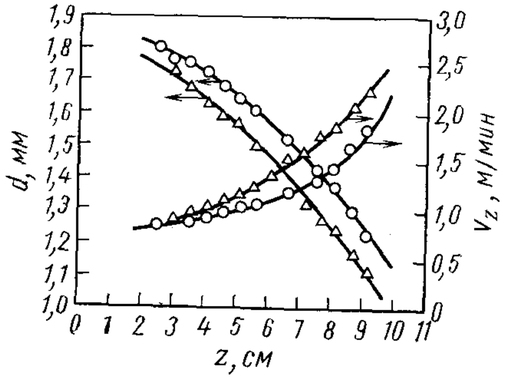


Рис. VIII.2. Типичные кривые изменения диаметра волокна и скорости формования в зависимости от расстояния для полипропилена при различных кратностях вытяжки V_L/V_0 [34]:

○ — 90,4; △ — 212,0. *Условия формования:* T=180 °С; W=1,606 г/мин; V_0=2,78 м/мин.

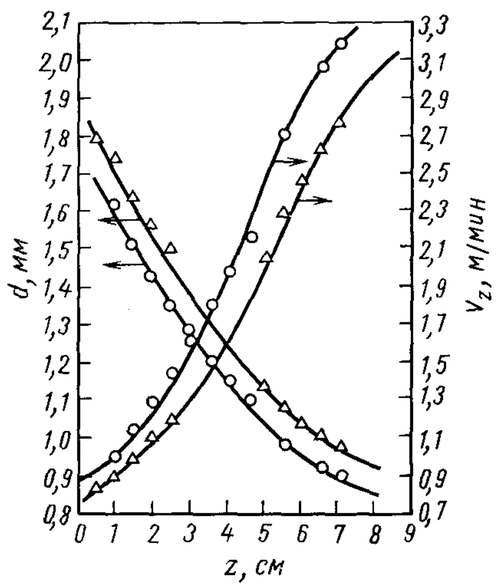


Рис. VIII.3. *Типичные кривые изменения диаметра волокна и скорости формования в зависимости от расстояния для ПЭНП при различных кратностях вытяжки V_L/V_0 [34]:*

△ — 4,93; ○ — 8,49. *Условия формования:* T=200 °С; W=1,481 г/мин; V_0=2,627 м/мин.

удлинение на приемном устройстве, обеспечивая при этом постоянство температуры материала (от расплава на выходе из фильеры до волокна, проходящего через нагревательную камеру). На рис. VIII.2 и VIII.3 показаны типичные профили волокон в зависимости от их диаметра и скорости формования. Скорость волокна v_z на этих рисунках рассчитывали по формуле, полученной исходя из уравнения неразрывности

$$v_z(z) = \frac{4W}{\rho\pi [d(z)]^2} \qquad \text{(VIII.29)}$$

где ρ — плотность расплава; W — скорость материала на выходе из отверстия многоканальной фильеры; $d(z)$ — диаметр волокна в сечении, положение которого определяется координатой z.

Диаметр волокна измеряли при той же температуре, при которой находился расплав в мундштуке, поэтому для расчета скорости волокна v_z можно использовать постоянное значение плотности расплава полимера. Из рисунков видно, что диаметр волокна уменьшается по мере увеличения расстояния z от фильеры и повышения скорости приемного устройства, которая, как и ожидалось, в свою очередь возрастает с увеличением значения z.

Если определены диаметр волокна, его скорость и удлинение, то далее можно рассчитать продольную вязкость η_E по уравнению (VIII.14), переписав его в следующем виде:

$$\eta_E = \frac{F_R/A(z)}{dv_z/dz} \qquad \text{(VIII.30)}$$

где $A(z)$ и dv_z/dz — соответственно поперечное сечение и градиент осевой скорости (т. е. скорость растяжения) волокна в положении z; F_R — сила растяжения, необходимая для деформации волокна.

При формовании волокна в изотермическом режиме величину F_R можно рассчитать из уравнения баланса сил:

$$F_R = F_L + F_G - F_D - F_I \qquad \text{(VIII.31)}$$

где F_L — экспериментально измеряемая сила растяжения при $z=L$; F_G — сила тяжести волокна; F_D — сила натяжения («натяг») волокна; F_I — сила инерции.

Для расчета величин F_G, F_D и F_I необходимо, однако, знание профиля сечения волокна и его скорости [3, 34].

На рис. VIII.4 показан график зависимости эффективной продольной вязкости* η_E от скорости растяжения для расплавов четырех полимеров. Для ПЭВП, ПП и ПС происходит уменьшение η_E с увеличением $\dot{\gamma}_E$. Для НЭНП величина η_E остается практически постоянной, по крайней мере в изученном интервале скоростей растяжения.

Указанное изменение эффективной продольной вязкости, показанное на рис. VIII.4, не согласуется с теоретическими выводами [см. уравнения (VIII.19), (VIII.23) и (VIII.26)]. Следует, однако, напомнить, что теоретическое предсказание изменения вязкости базировалось на предпосылке, что скорость растяжения dv_z/dz не зависит от расстояния z в направлении течения. На рис. VIII.5

* Термин «эффективная вязкость» в данном случае использован для описания экспериментально наблюдаемого поведения материала при растяжении; он не согласуется с определением стационарного значения продольной вязкости, данным уравнением (VIII.14).

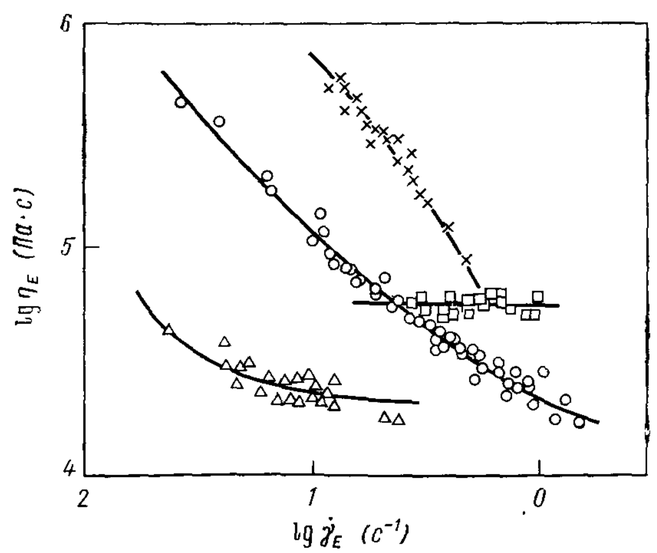


Рис. VIII.4. Зависимость эффективной продольной вязкости от скорости растяжения [34]:

× — ПЭВП при 220 °С; ○ — ПП при 180 °С; □ — ПЭНП при 200 °С; △ — ПС при 220 °С.

и VIII.6 показаны типичные кривые изменения скорости растяжения расплавов различных полимеров. При рассмотрении этих рисунков становится очевидным, что постоянства скорости растяжения (по крайней мере, в изученном диапазоне изменения параметров формования) не наблюдается. Можно сказать, что формование из расплава может сопровождаться «усилением нестационарности течения» при растяжении*. Данные по изменению продольной вязкости, полученные в работах различных авторов, сведены в табл. VIII.1.

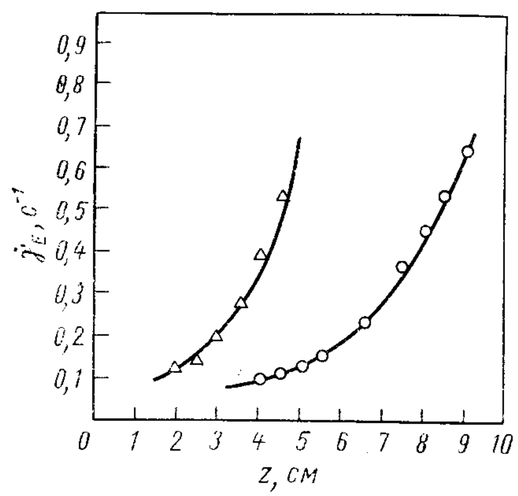
Из приведенной таблицы видно, что некоторые исследователи наблюдали повышение продольной вязкости с увеличением скорости деформации, другие, наоборот, ее уменьшение, а в некоторых случаях продольная вязкость оставалась постоянной (т. е. практически не зависела от скорости растяжения), причем имела гораздо большие значения, чем трутоновская вязкость (см. рис. VIII.1).

Общий вид зависимости продольной вязкости от скорости деформации в широком диапазоне изменения последней схематически показан на рис. VIII.7.

При формовании волокна его скорость на приемном устройстве V_L остается постоянной и, следовательно, изменение градиента скорости вытяжки dv_z/dz на всем участке вытяжки нити практически не контролируется. Значение dv_z/dz изменяется с координатой z, как показано на рис. VIII.5 и VIII.6, что в свою очередь указывает на непостоянство dv_z/dz во времени t (по Лагранжу). Растягивающее напряжение также не остается постоянным при изменении значения z, потому что поперечное сечение волокна с увеличением расстояния z уменьшается. Таким образом, из уравнения (VIII.30) можно заключить, что эффективная продольная вязкость при формовании волокна,— реологическая характеристика, зависящая от времени.

Известно несколько теоретических работ, в которых расчетные кривые течения при растяжении по форме совпадают с графиками, показанными на рис. VIII.7. Существует также несколько экспериментальных работ [39, 40], результаты которых, по-видимому, подтверждают такую форму кривых растяжения. Однако строгого объяснения характера изменения продольной вязкости (ее повышения или уменьшения с переходом через максимум при

* Нестационарное течение при растяжении удобно анализировать, используя систему координат Лагранжа.



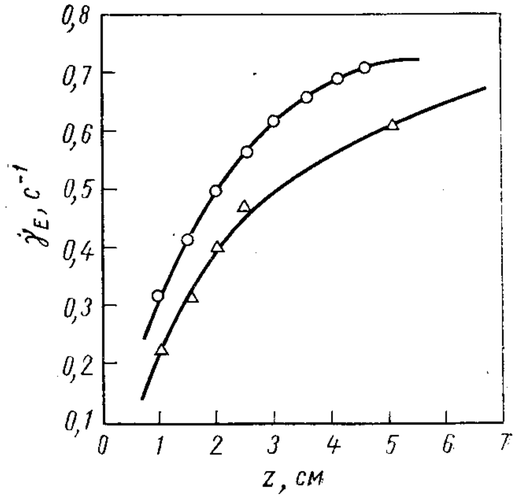


Рис. VIII.5. Зависимость скорости растяжения от расстояния для ПП при 180°С и различных кратностях вытяжки V_L/V_0 [34]:

△ — 108,8; ○ — 90,4.

Рис. VIII.6. Зависимость скорости растяжения от расстояния для ПЭНП при 200 °С и различных кратностях вытяжки V_L/V_0 [34]:

○ — 8,49; △ — 4,93.

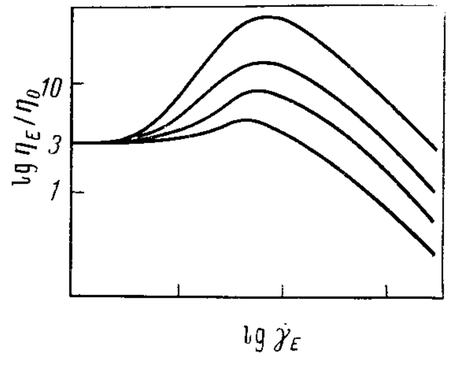


Рис. VIII.7. Схематическое изображение семейства кривых изменения нормированной продольной вязкости от скорости деформирования.

Таблица VIII.1. Данные по изменению продольной вязкости, полученные различными исследователями

Исследователи	Материал	Режим течения при растяжении	Изменение продольной вязкости при возрастании скорости деформации
Ацерио с сотр. [31]	ПС, ПВП	Нестационарный	Понижается
Блиэн [24]	ПС	То же	Повышается
Чен с сотр. [35]	ПНП, ПВП	»	Остается постоянной ($>3\eta_0$)
Когсвел [26, 33]	ПММА, ПНП	»	Остается постоянной; повышается; остается постоянной ($>3\eta_0$)
Хан с сотр. [34. 37]	ПВП, ПНП	»	Понижается; остается постоянной ($>3\eta_0$)
	ПП	»	Понижается
	ПС	»	Понижается
Метцнер [25, 32]	ПНП	Стационарный	Остается постоянной; повышается
Спиро и Метцнер [36]	ПВП	То же	Остается постоянной; повышается
Стивенсон [30]	Сополимер полиизобутилена и изопрена	»	Остается постоянной ($3\eta_0$)
Виноградов с сотр. [27—29]	Полиизобутилен и ПС	»	Остается постоянной ($3\eta_0$)

варьировании скорости растяжения от низких до высоких значений) до сих пор не предложено, хотя были сделаны некоторые попытки объяснить это явление с позиций теории зацеплений [1]. Очевидно, необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования этого важного эффекта.

VIII.2 3. ПРОДОЛЬНАЯ ВЯЗКОСТЬ, ФОРМУЕМОСТЬ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

В настоящее время считается общепринятым, что продольная вязкость служит важной характеристикой перерабатываемого материала. Для использования этого параметра для описания процесса формования волокна необходимо установить корреляции между продольной вязкостью и молекулярной структурой, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением полимера (и, следовательно, его способностью к формованию). Такие корреляции были бы особенно полезны для решения проблем, связанных с получением новых и направленной модификацией существующих волокнообразующих материалов с целью улучшения определенных показателей качества волокна. Было сделано несколько попыток исследовать эти корреляции.

На рис. VIII.8 представлен график зависимости эффективной продольной вязкости от скорости растяжения для образцов ПЭВП с различным молекулярно-массовым распределением. Видно, что в изученном диапазоне скоростей растяжения материал, имеющий бóльшую полидисперсность ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$), обладает более высокой продольной вязкостью. На основании этих экспериментов можно также сделать вывод о том, что чем у́же молекулярно-массовое распределение (при фиксированном значении среднемассовой молекулярной массы $\overline{M}_w$), тем ниже продольная вязкость.

В технологической практике получения волокон хорошо известно, что при некоторой максимальной скорости приемного устройства $(V_L)_{max}$ нить обрывается. Кроме прочих факторов на это «критическое» значение скорости оказывает влияние молекулярная структура, молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение материала. По мере повышения линейной скорости расплава V_0 в каналах формующего инструмента

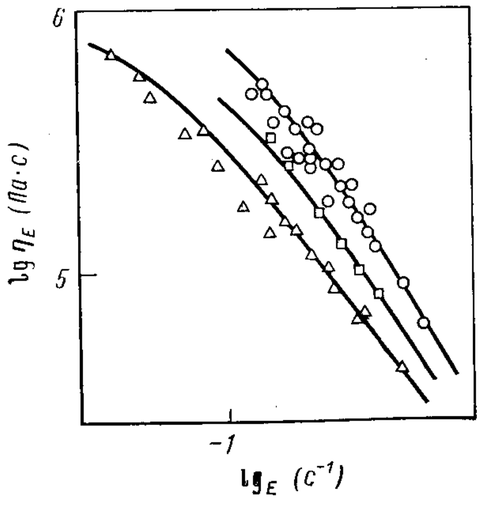


Рис. VIII.8. Зависимость эффективной продольной вязкости η_E от скорости растяжения γ_E для ПЭВП с различным молекулярно-массовым распределением [34]:

○ — $\overline{M}_w/\overline{M}_n=84$ ($\overline{M}_w=1{,}68\cdot10^5$); □ — $\overline{M}_w/\overline{M}_n=16$ ($\overline{M}_w=2{,}2\cdot10^5$); △ — $\overline{M}_w/\overline{M}_n=8$ ($\overline{M}_w=1{,}66\cdot10^5$).

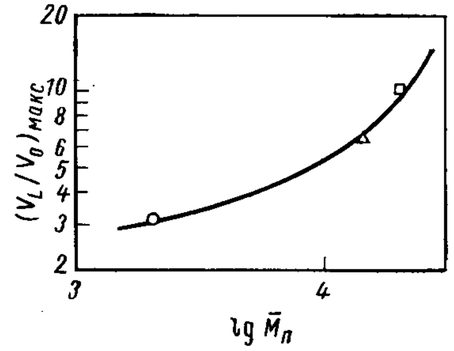


Рис. VIII.9. Зависимость максимальной кратности вытяжки от среднечисловой молекулярной массы для трех образцов ПЭНП [34].

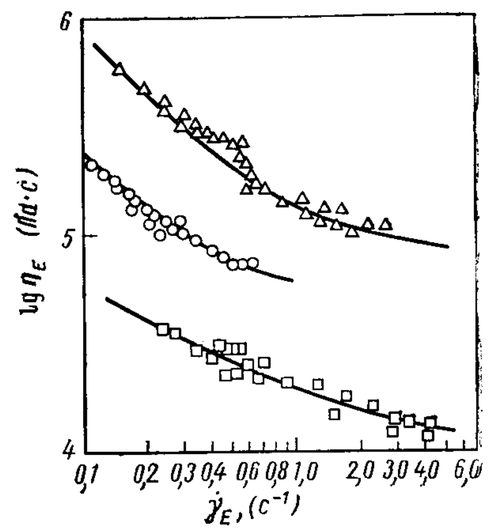


Рис. VIII.10. Зависимость эффективной продольной вязкости от скорости растяжения для трех гомополимеров при 200 °С [37]:

△ — ПЭНП (DMDJ 5140); ○ — ПС (STYRON 686); □ — ПС (STYRON 678).

можно также увеличивать скорость приемного устройства V_L. Отношение указанных двух скоростей (V_L/V_0) принято называть кратностью вытяжки. Этот параметр широко используют для описания процесса формования. По максимальному значению кратности вытяжки $(V_L/V_0)_{max}$ часто сравнивают способность различных материалов к формованию волокон. Можно считать, что чем большее значение $(V_L//V_0)_{max}$, тем выше способность материала к волокнообразованию. При высоких значениях $(V_L/V_0)_{max}$ достигается бóльшее растяжение волокна без его разрыва. Естественно, что сопоставление различных материалов по формуемости необходимо проводить в одинаковых условиях.

На рис. VIII.9 показана зависимость максимальной кратности вытяжки $(V_L/V_0)_{max}$ от среднечисловой молекулярной массы $\overline{M}_n$ для тех же образцов ПЭВП, что и на рис. VIII.8. Использование величины $\overline{M}_n$ вместо полидисперсности $(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$ объясняется тем, что значения $\overline{M}_w$ для всех трех образцов ПЭВП приблизительно одинаковы (см. табл. IV.1). Из данных, приведенных на рис. VIII.9, можно сделать вывод, что максимальная кратность вытяжки (и формуемость полимеров) возрастает с повышением значения $\overline{M}_n$, и, следовательно, чем у́же молекулярно-массовое распределение (меньше полидисперсность $\overline{M}_w/\overline{M}_n$) при определенном значении среднемассовой молекулярной массы $\overline{M}_w$, тем выше способность материала к волокнообразованию*.

* Отметим, что при сравнительно низкой молекулярной массе материала формование волокна затрудняется капиллярным эффектом в каналах, а при очень высокой молекулярной массе полимера имеют место разрывы нитей. Поэтому лучшей способностью к волокнообразованию обладают полимеры средней молекулярной массы [41, 42].

Таблица VIII.2. Значения максимальной кратности вытяжки для некоторых полимеров ($T=200$ °C)

Полимер	Фирма изготовитель и марка полимера	$(V_L/V_0)_{max}$
ПЭНП	«Юнион Карбайд Корп.» (ДМДJ 5140)	155
ПС (Стирон 686)	«Дау Кэмикл Ко.»	366
ПС (Стирон 678)	«Дау Кэмикл Ко.»	5096

С точки зрения эксперимента измерения максимальной кратности вытяжки совершенно не связаны с оценкой величин продольной вязкости. Однако экспериментальные данные, показанные на рис. VIII.8 и VIII.9, позволяют сделать вывод о том, что чем ниже продольная вязкость материала, тем выше его формуемость. Отсюда следует, что измерение продольной вязкости можно использовать для сопоставления различных материалов по способности к формованию волокон.

Сказанное, по-видимому, справедливо также для материалов с различной молекулярной структурой. На рис. VIII.10 дан график зависимости эффективной продольной вязкости от скорости растяжения для двух марок ПС и ПЭВП, а в табл. VIII.2 приведены результаты оценки максимальной кратности вытяжки для тех же материалов. Анализ данных, представленных на рис. VIII.10 и в табл. VIII.2, подтверждает, что материал Стирон 678, имеющий наименьшую продольную вязкость, обладает самой хорошей формуемостью (позволяет достичь наибольших значений кратности вытяжки), а ПЭВП, характеризуемый наибольшей продольной вязкостью, формуется в волокна хуже всех других рассмотренных образцов полимеров.

Резюмируя изложенное, можно сказать, что имеются экспериментальные доказательства того, что так называемая формуемость волокна увеличивается с уменьшением продольной вязкости и полидисперсности перерабатываемого полимера. Однако для углубления понимания обсуждаемой проблемы требуются дальнейшие как теоретические, так и экспериментальные исследования в этой области.

VIII.3. ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ФОРМОВАНИЯ ВОЛОКОН

VIII.3.1. ФОРМОВАНИЕ ИЗ РАСПЛАВА

Из всех существующих способов получения искусственных волокон (формование из расплава, «сухой» и «мокрый» способы) наиболее изучен способ формования из расплава [1, 11, 31, 34, 43—54] как простейший с точки зрения теоретических и экспериментальных исследований. Однако до сих пор отсутствует ясное

понимание ряда явлений, происходящих при формовании волокон этим методом. На первый взгляд, наибольший интерес представляет стадия вытяжки нити, которая сопровождается ориентацией макромолекул и оказывает сильное влияние на другие стадии процесса, а именно — на деформацию расплава полимера в многоканальной фильере и на релаксацию напряжений в расплаве после его выхода из формующего инструмента.

Хорошо известно, что после выхода из канала расплав разбухает, и максимальное значение диаметра струи достигается на небольшом расстоянии от фильеры. Расстояние от формующего инструмента, на котором коэффициент разбухания и диаметр волокна приобретают максимальные значения, для всех полимерных материалов зависит от истории деформирования расплава в отверстиях многоканальной фильеры.

Изучению явления разбухания экструдата уделялось большое внимание из-за важности этого вопроса для технологии переработки пластмасс.

Рассмотрим экструзию расплава из отверстия многоканальной фильеры с его последующей вытяжкой приемно-намоточным устройством. Из рис. VIII.1 видно, что макромолекулы, первоначально ориентированные внутри каналов фильеры, на незначительном расстоянии от ее края начинают дезориентироваться. Под воздействием градиента скорости растяжения вновь начинается ориентация макромолекул. Можно предположить, что молекулярная ориентация прекращается в точке, где отверждение расплавленного волокна достигает такой степени, при которой длинные молекулярные цепи теряют свою подвижность. Ниже область, в которой превалирует дезориентация макромолекул, обозначена как область 1, а область, в которой превалирует повторная молекулярная ориентация при вытяжке, — как область 2.

Точный анализ течения расплава в области 1 очень труден, если вообще возможен. Деформирование на этом участке в общем случае можно характеризовать как «случайно замедляющееся течение вязкоупругих жидкостей со свободными поверхностями». Трудность решения задачи состоит в том, что процесс следует рассматривать как трехмерное течение с неопределенными граничными условиями, описываемое обычно с помощью очень сложных выражений на основе известных реологических уравнений состояния вязкоупругих жидкостей.

Что касается области 2, то закономерности течения на этом участке настойчиво изучались; при этом для ясности было сделано несколько простых и обоснованных допущений. Для анализа течения расплавов полимеров в области 2 необходимо рассмотреть как мгновенный массоперенос при движении волокна, так и баланс энергии между движущимся волокном и охлаждающей средой. Указанная область очень важна для регулирования механических свойств получаемого продукта. Однако следует отметить, что различные волокнообразующие материалы по-разному реагируют на

условия вытяжки и, следовательно, проявляют различные реологические свойства при продольном течении.

Охлаждение волокна также очень важная стадия, и для получения высококачественного продукта необходим тщательный контроль скорости его охлаждения. Последняя (совместно со скоростью вытяжки) влияет как на степень молекулярной ориентации, так и на степень кристалличности полимера в изделии.

В некоторых работах [44, 46, 50, 51] изучался теплоперенос от движущегося волокна к охлаждающему агенту, в других [43, 49, 52] — молекулярная ориентация волокна в зависимости от различных условий вытяжки, а в третьих [31, 47—49, 53] деформация и теплоперенос рассматривались одновременно. К сожалению, взаимосвязи между степенью молекулярной ориентации полимера и скоростями растяжения и охлаждения до сих пор нельзя считать полностью раскрытыми.

При попытке совместного анализа деформации и теплопереноса при растяжении расплава рассмотрим участок (область 2 на рис. VIII.1) между фильерой и приемно-намоточным устройством, на котором расплав вытягивается и охлаждается. Используя цилиндрические координаты, можно записать следующие дифференциальные уравнения [55]:
уравнение неразрывности

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(\rho r v_r)+\frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z)=0 \qquad \text{(VIII.32)}$$

r-компонента уравнения движения

$$\rho\left(v_r\frac{\partial v_r}{\partial r}+v_z\frac{\partial v_r}{\partial z}\right)=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rS_{rr})-\frac{S_{\theta\theta}}{r}+\frac{\partial S_{rz}}{\partial z} \qquad \text{(VIII.33)}$$

z-компонента уравнения движения

$$\rho\left(v_z\frac{\partial v_z}{\partial r}+v_z\frac{\partial v_z}{\partial z}\right)=\rho g+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rS_{rz})+\frac{\partial S_{zz}}{\partial z} \qquad \text{(VIII.34)}$$

уравнение энергии

$$\rho C_v\left(v_r\frac{\partial T}{\partial r}+v_z\frac{\partial T}{\partial z}\right)=-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rq_r)-\frac{\partial q_z}{\partial z}+$$
$$+\left[S_{rr}\frac{\partial v_r}{\partial r}+S_{\theta\theta}\frac{v_r}{r}+S_{zz}\frac{\partial v_z}{\partial z}+S_{rz}\left(\frac{\partial v_z}{\partial r}+\frac{\partial v_r}{\partial z}\right)\right] \qquad \text{(VIII.35)}$$

В уравнениях (VIII.32)—(VIII.35) S_{ij} — ij-тые компоненты общего напряжения; ρ — плотность жидкости; C_v — теплоемкость среды; g — ускорение свободного падения; q_r и q_z — соответственно r- и z-компоненты теплового потока; v_r и v_z соответственно r- и z-компоненты скорости; T — температура жидкости.

Сделаем следующие допущения: 1) v_z зависит только от z, т. е. $v_z=v_z(z)$; 2) T зависит только от z, т. е. $T=T(z)$; 3) q_z — бесконечно малая величина; 4) C_v не зависит от T; 5) потери тепла в вязком потоке отрицательны; при этом выражение в квадратных

скобках в правой части уравнения (VIII.35) обращается в нуль. Тогда выражения (VIII.33)—(VIII.35) упрощаются и принимают вид:

$$\rho v_z\frac{\partial v_z}{\partial z}=\rho g+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rS_{rz})+\frac{\partial S_{zz}}{\partial z} \qquad \text{(VIII.36)}$$

$$\rho C_v v_z\frac{dT}{dz}=-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rq_r) \qquad \text{(VIII.37)}$$

Далее определим граничные условия следующим образом:

1) при $z=0$ $\quad v_z=0$ и $T(0)=T_0$ (VIII.38)

2) при $z=L$ $\quad v_z(L)=v_L$ (VIII.39)

3) при $z=R(z)$ $\quad q_r[R(z)]=U(T-T_a)+\lambda\varepsilon(T^4-T_a^4)$ (VIII.40)

где λ — постоянная Стефана — Больцмана; U — коэффициент теплопередачи; T_a — температура окружающей среды; ε — коэффициент излучения.

Умножив обе части уравнения (VIII.36) на rdr и проинтегрировав получившиеся выражения в пределах от $r=0$ до $r=R(z)$, получим:

$$\frac{\rho v_z R^2}{2}\frac{dv_z}{dz}=\rho g\frac{R^2(z)}{2}+R[S_{rz}-R'S_{zz}]_{r=R(z)}+\frac{d}{dz}\int_0^{R(z)}S_{zz}rdr \qquad \text{(VIII.41)}$$

где R' — производная от $R(z)$ по z.

Напряжения на поверхности $r=R(z)$ записываются следующим образом:

$$[S_{rz}-R'S_{zz}]_{r=R(z)}=-F_D/[\pi R^2(z)]-2H\sigma R' \qquad \text{(VIII.42)}$$

где F_D — растягивающая сила; σ — сила поверхностного натяжения; H — радиус кривизны, вычисляемый как

$$H=\frac{1}{R[1+(R')^2]^{3/2}}-\frac{R''}{[1+(R')^2]^{3/2}} \qquad \text{(VIII.43)}$$

Уравнение (VIII.41) можно переписать в виде:

$$\frac{1}{2}\rho v_z R^2 dv_z/dz=\frac{1}{2}\rho g R^2+R\{-F_D/[\pi R^2(z)]-2H\sigma R'\}+$$
$$+(d/dz)[{}^1/_2 S_{zz}R^2] \qquad \text{(VIII.44)}$$

Вновь умножим обе части уравнения (VIII.37) на rdr и проинтегрируем полученное выражение в пределах от $r=0$ до $r=R$. Тогда найдем следующее соотношение:

$$\frac{1}{2}\rho C_v R^2 dT/dz=-R\left[U(T-T_a)+\lambda\varepsilon\left(T^4-T_a^4\right)\right] \qquad \text{(VIII.45)}$$

в котором используется граничное условие (VIII.40).

Теперь можно упростить выражения (VIII.44) и (VIII.45), использовав уравнение неразрывности:

$$W=\rho\pi R^2 v_z \qquad \text{(VIII.46)}$$

где W — скорость массопереноса.

Использовав формулу (VIII.46) для вычисления величины R, уравнения (VIII.44) и (VIII.45) можно записать в следующем виде:

$$v_z \frac{dv_z}{dz} = g + v_z \frac{d}{dz}\left(\frac{S_{zz}}{\rho v_z}\right) + $$

$$+ 2\left(\frac{\pi v_z}{\rho W}\right)^{1/2} \{-F_D/[\pi R^2(z)] - 2H\sigma R'\} \qquad \text{(VIII.47)}$$

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{2}{C_v}\left(\frac{\pi}{\rho W v_z}\right)^{1/2}\left[U(T - T_a) + \lambda\varepsilon\left(T^4 - T_a^4\right)\right] \qquad \text{(VIII.48)}$$

Соотношения (VIII.47) и (VIII.48) образуют систему уравнений, решения которых описывают изменение температуры волокна вдоль участка растяжения. Следует, однако, отметить, что решение уравнений (VIII.47) и (VIII.48) требует определения величины S_{zz} в зависимости от скорости растяжения (dv_z/dz). Так как выше рассматривался изотермический процесс формования волокон, то необходимо дополнительно ввести выражение, учитывающее зависимость скорости растяжения от температуры. Необходимость этого вызвана также тем, что волокно охлаждается по мере своего движения. Однако до сих пор неясно, как учесть указанное влияние температуры.

Истинная продольная вязкость расплава при формовании волокна будет зависеть от предыстории деформирования, которому подвергался материал до достижения координаты z. Сказанное справедливо также для текущего («мгновенного») значения градиента скорости. Можно полагать, что растягивающее напряжение S_{zz} в точке z лучше всего может описываться реологическим уравнением состояния интегрального типа, содержащим функцию памяти и учитывающим предысторию деформирования (см. гл. III). Однако такое сложное уравнение применять затруднительно, поэтому вместо него используем следующее эмпирическое выражение [53]:

$$S_{zz} = 3\alpha e^{\beta/T}\left[k_1 + k_2 (dv_z/dz)^{q-1}\right]\frac{dv_z}{dz} \qquad \text{(VIII.49)}$$

где

$$\alpha = \eta_0 e^{-E/RT_0}; \qquad \beta = E/R$$

Здесь E — энергия активации; R — газовая постоянная; η_0 — продольная вязкость при различных температурах T_0; k_1, k_2 и q — константы, зависящие от природы материала.

Подставляя соотношение (VIII.49) в уравнения (VIII.47) и (VIII.48), получим:

$$v_z \frac{dv_z}{dz} = q + \frac{3\alpha e^{\beta/T}}{\rho}\left[k_1 + k_2 q\left(\frac{dv_z}{dz}\right)^{q-1}\right]\frac{d^2v_z}{dz^2} -$$

$$- \frac{3\alpha\beta e^{\beta/T}}{\rho T^2}\left[k_1 + k_2\left(\frac{dv_z}{dz}\right)^{q-1}\right]\frac{dv_z}{dz}\frac{dT}{dz} -$$

$$- \frac{3\alpha e^{\beta/T}}{\rho}\left[k_1 + k_2\left(\frac{dv_z}{dz}\right)^{q-1}\right]\left[\frac{1}{v_z}\frac{dv}{dz} + \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dT}\frac{dT}{dz}\right]\frac{dv_z}{dz} -$$

$$- 1{,}686\rho^0\left(\frac{\pi}{W\rho}\right)^{1/2} v_z^{5/2}\left[\frac{\pi\rho\nu^0(L-z)}{W}\right] \qquad \text{(VIII.50)}$$

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{2}{C_v}\left(\frac{\pi}{\rho W v_v}\right)^{1/2}\left[0{,}21(1+K)k^0\left(\frac{\pi\rho v_z}{W}\right)^{1/2} \times\right.$$

$$\left. \times \left(\frac{2}{\nu^0}\right)^{0{,}334}\left(\frac{\rho W v_z}{\pi}\right)^{0{,}117}(T - T_a) + \lambda\varepsilon\left(T^4 - T_a^4\right)\right] \qquad \text{(VIII.51)}$$

Заметим, что при выводе формул (VIII.50) и (VIII.51) мы предполагали, что сила поверхностного натяжения отрицательна (т. е. $\sigma = 0$), что растягивающая сила задается выражением [2]

$$F_D = (0{,}843/\pi R^2)(\rho^0/\rho) W v_z [\pi\rho\nu^0 (L - z)/W]^{0{,}915} \qquad \text{(VIII.52)}$$

и что коэффициент теплопередачи U вычисляется по формуле [47]

$$U = 0{,}21(1 + K) k^0 (\pi\rho v_z/W)^{1/2} (2/\nu^0)^{0{,}334} (\rho W v_z/\pi)^{0{,}117} \qquad \text{(VIII.53)}$$

где ρ^0 и ν^0 — соответственно плотность и кинематическая вязкость окружающей среды; ρ — плотность охлажденного волокна (значение ρ изменяется с температурой); L — длина участка от фильеры (точнее говоря, от точки, в которой растяжение расплава максимально) до координаты, в которой деформация волокна прекращается; k^0 — температуропроводность окружающей среды; K — параметр, зависящий от направления движения потока воздуха относительно волокна, а также от природы волокнообразующего материала.

Проведенный анализ можно рассматривать как обобщение результатов исследований, выполненных Кейсом и Матцио [47, 48].

Совместное решение уравнений (VIII.50) и (VIII.51) при граничных условиях, заданных соотношениями (VIII.38) и (VIII.39), позволяет определить профиль распределения скорости волокна v_z и температуры T вдоль оси вытяжки z. На рис. VIII.11 показаны теоретические (расчетные) профили скорости волокон из ПС при различных кратностях вытяжки, на рис. VIII.12 — температурные профили волокон из ПС и ПЭВП. Эти графики иллюстрируют приемлемость предложенной математической модели. Решения уравнений (VIII.50) и (VIII.51) практически не зависят от механизма теплопереноса при охлаждении расплавленного волокна. По расчетам [53] потери тепла вследствие излучения при получении волокон из ПЭВП распределяются следующим образом: приблизительно 30% от общих потерь тепла теряется в зоне около фильеры, а 10% тепла расходуется при отверждении продукта; для переработки ПЭНП эти цифры составляют соответственно около 20% и 2%, а для ПС — приблизительно 15% и менее 0,1%. Оцерно с сотр. [31] измерили действительную температуру материала на участке вытяжки и рассчитали потери тепла при растяжении расплава ПЭНП и ПС. Авторы установили, что приблизительно 20% от общих потерь тепла приходится на зону около фильеры, а 10% тепла теряется при отверждении волокна.

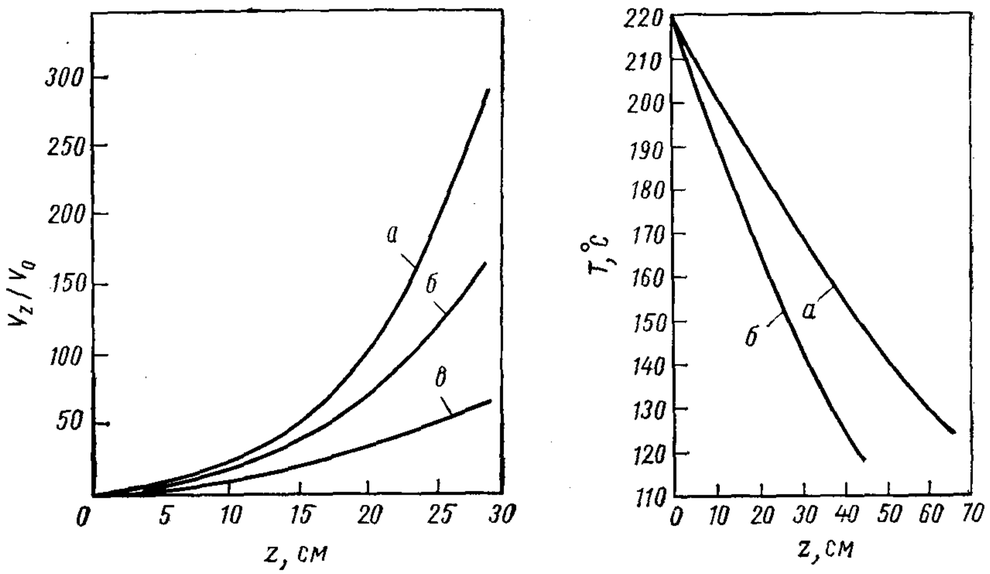


Рис. VIII.11. Теоретические профили скорости полистирола при различных кратностях вытяжки V_L/V_0 [53]:

а — 501,7; *б* — 250,7; *в* — 100,0. Условия формования: W=2,7 г/мин; T_0=220 °С; T_a=25 °С.

Рис. VIII.12. Теоретические профили температуры [53]:

а — для ПЭВП при V_L/V_0=8,2; W=1,5 г/мин; T_0=220 °С; T_a=25 °С; *б* — для ПС при V_L/V_0=100; W=2,7 г/мин; T_0=220 °С; T_a=25 °С.

Данные табл. VIII.3 иллюстрируют распределение нагрузок по волокну из ПС. Видно, что влияние силы тяжести очень быстро уменьшается при перемещении вдоль оси волокна, в то время как вклад сил инерции и растяжения в общую нагрузку, наоборот, увеличивается. Это хорошо согласуется с выводами, которые можно сделать при наблюдениях в условиях промышленного производства волокон и нитей.

Кроме описанных выше в процессе получения волокон имеют место также другие явления — кристаллизация, молекулярная

Таблица VIII.3. Распределение нагрузки по волокну из полистирола при неизотермическом растяжении (W=4,55·10⁻⁴ Н/с; V_0=2,17 см/с; V_L/V_0=501,78; T_0=220 °С)

z, см	$F_G \cdot 10^4$, Н	$F_I \cdot 10^4$, Н	$F_D \cdot 10^4$, Н	$F_R \cdot 10^2$, Н
1,0	8,11	0,04	0,06	2,87
3,0	3,98	0,17	1,72	2,85
5,0	2,12	0,52	4,19	2,85
7,0	1,22	1,37	9,02	2,87
9,0	0,35	3,15	17,41	2,91
12,5	0,37	10,41	44,23	3,09
17,5	0,17	39,83	115,00	5,22
27,6	0,05	369,99	337,31	7,81
30,1	0,04	580,0	345,94	9,39

ориентация и переход полимера из жидкого в твердое состояние. Несмотря на то, что эти явления имеют непосредственную связь с реологическими свойствами волокнообразующих материалов, здесь мы их касаться не будем, поскольку это рассмотрение выходит за рамки задач данной книги.

VIII.3.2. «МОКРЫЙ» СПОСОБ ФОРМОВАНИЯ

При «мокром» способе формования последовательно реализуется ряд процессов, к которым относятся выдавливание (экструзия) полимера через отверстия многоканальной фильеры, растяжение волокна, молекулярная ориентация и отверждение материала. Кроме того, имеет место диффузия растворителя и нерастворенного вещества между отвержденной оболочкой и жидкой «сердцевинной» нити, а также между волокном и осадительной ванной [56—63]. Не затрагивая процессов кристаллизации и теплопередачи, остановимся при рассмотрении процесса получения волокон по «мокрому» способу на вопросах массопереноса, реологического поведения жидкой среды при растяжении и деформации нити при вытяжке. Для сложных условий получения волокна очень трудно определить физические константы, необходимые для решения получающейся системы уравнений.

Рис. VIII.13 и VIII.14 иллюстрируют реологические свойства прядильного раствора (лака) полиакрилонитрила. Отметим, что при промышленном получении волокон по «мокрому» способу скорости сдвига в формующих каналах фильеры превышают 10^3 с$^{-1}$. При таких скоростях сдвига указанный раствор проявляет свойства неньютоновской жидкости. Как и при экструзии расплавов, течение прядильного раствора также сопровождается разбу-

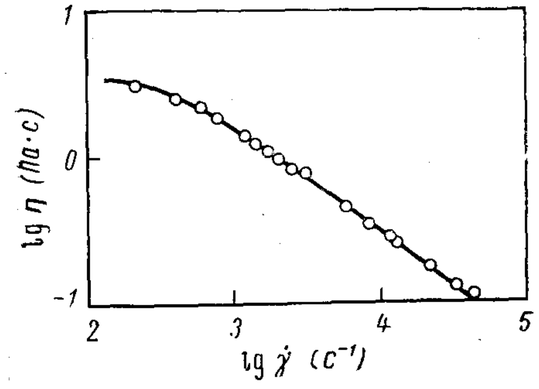


Рис. VIII.13. Зависимость эффективной вязкости прядильного раствора полиакрилонитрила от скорости сдвига.

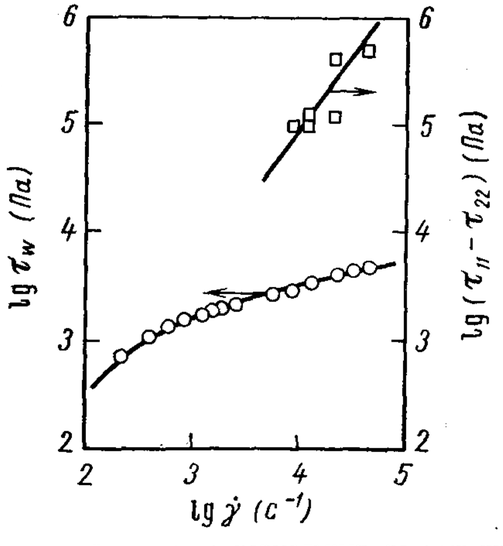


Рис. VIII.14. Зависимость напряжения сдвига и первой разности нормальных напряжений прядильного раствора полиакрилонитрила от скорости сдвига [38].

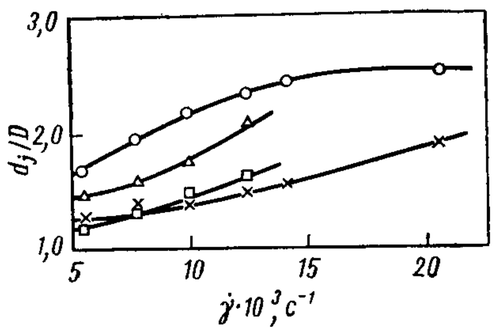


Рис. VIII.15. Зависимость коэффициента разбухания полиакрилонитрила от скорости сдвига при «мокром» способе формования волокон. Концентрация водного раствора NaSCN в осадительной ванне при температуре 20 °С равна [58]:

○ — 20% (масс.); △ — 10; □ — 0 (чистая вода); × — 25% (масс.).

ханием материала. На рис. VIII.15 показана зависимость коэффициента разбухания (d_j/D) от эффективной скорости сдвига при «мокром» способе формования прядильного раствора, содержащего приблизительно 10% (масс.) полиакрилонитрила (ПАН), осаждаемого в ванне с 40%-ным (масс.) раствором тиоцианата натрия (NaSCN). За исключением аномалии, имеющей место при концентрации NaSCN 25% (масс.), коэффициент разбухания возрастает с увеличением концентрации. Полагают, что при изменении концентрации раствора в ванне от 0 до 20% (масс.) повышение коэффициента разбухания при постоянной скорости сдвига (или заданной скорости отбора волокна) вызывается понижением скорости осаждения (затвердевания) волокна. Это предположение основано на том, что при «мокром» способе формования волокна на нем образуется твердая (коагулированная) корка, которая препятствует дальнейшему отверждению материала во внутренней зоне («сердцевине») нити [56—58]. Возникающая корка ограничивает разбухание материала. Образование корки ускоряется при повышении интенсивности массообмена между экструдированным волокном и осадительной ванной и, следовательно, при снижении концентрации раствора в ванне.

Уменьшение свободного диаметра струи при концентрации 25% (масс.) по сравнению с диаметром при концентрации 20% (масс.) может быть вызвано тем, что при повышенной концентрации и низкой скорости осаждения образование корки замедляется, и экструдированное волокно разбухает, приобретая гелеподобную структуру. Осаждающий агент недостаточно эффективно экстрагирует растворитель из волокна и при этом частично растворяет полимер. Разбухание геля ограничено его плохой растворимостью вследствие очень слабого взаимодействия между использованным полимером и растворителем. Поэтому, хотя изложенные соображения нельзя распространять на любые системы полимер — растворитель, они объясняют удивительно низкие значения коэффициента d_j/D для концентрации NaSCN 25% (масс.) (см. рис. VIII.15). Коэффициент разбухания струи d_j/D может служить мерой интенсивности осаждения волокна; минимальная скорость осаждения (отверждения материала) наблюдается при максимальном значении d_j/D.

На рис. VIII.16 даны значения коэффициента разбухания при различных температурах. Из рисунка видно, что коэффициент разбухания практически не зависит от температуры ванны. Во всех

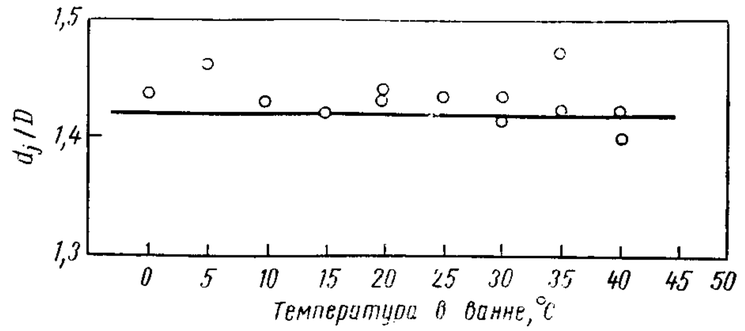


Рис. VIII.16. Зависимость коэффициента разбухания от температуры в осадительной ванне с 10%-ным (по массе) раствором NaSCN [58]. Скорость сдвига в формующем канале фильеры равна 10^4 $с^{-1}$.

случаях влияние температуры оказывается одинаковым, но оно мало по сравнению с более сильно выраженным влиянием концентрации осадительного раствора.

Важно отметить, что при заданной производительности процесса формования нельзя произвольно увеличивать линейную скорость приемно-намоточного устройства, потому что при некотором максимальном значении этой скорости волокно начинает обрываться в ванне или непосредственно около плоскости фильеры. Максимально допустимая скорость вытяжки зависит от таких факторов, как природа формуемого раствора, состав и температура содержимого осадительной ванны. Например, установлено [59], что максимальная кратность вытяжки уменьшается с увеличением концентрации осадительного раствора [58].

На рис. VIII.17 показано влияние концентрации раствора в ванне на общие усилия вытяжки, измеряемые на приемно-намоточном устройстве (длина участка растяжения $z=60$ см). Отметим, что усилие вытяжки имеет максимум при концентрации раствора около 10% (масс.). Этот факт особенно важен потому, что большое усилие вытяжки свидетельствует о высокой способности материала к формованию, или минимальной склонности волокна к обрыву. Формование при максимальной силе растяжения (и, следовательно, при максимальном напряжении) способствует также повышению показателей прочностных свойств получаемого волокна благодаря увеличению степени молекулярной ориентации полимера.

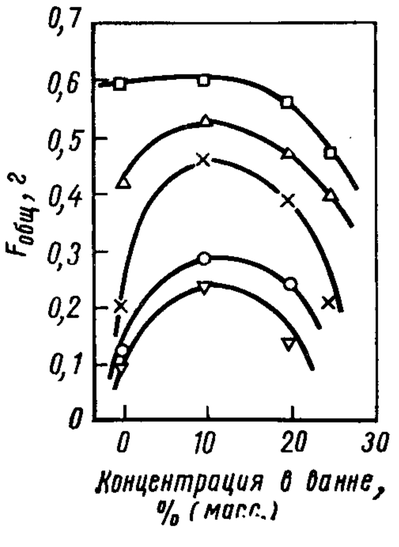


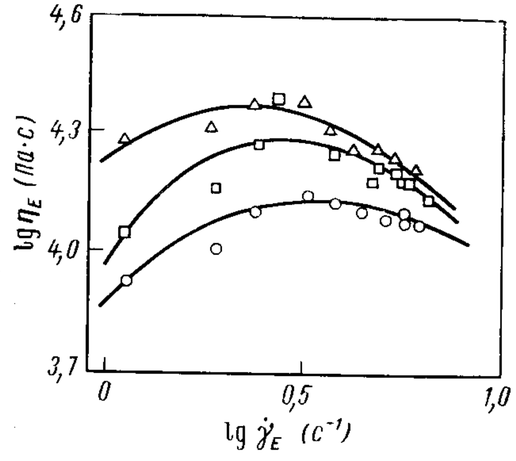
Рис. VIII.17. Влияние концентрации NaSCN в осадительной ванне на усилие вытяжки при «мокром» способе формования прядильного раствора полиакрилонитрила для различных значений скорости V_0 [38]:

▽ — 4,1; ○ — 6,0; × — 11,5; △ — 16,9; □ — 21,9.

Можно назвать следующие основные факторы, влияющие на формуемость и механизм разрыва волокна при «мокром» способе его получения: 1) концентрация раствора в ванне; 2) температура осадительной среды; 3) кратность вытяжки. Действительно, концентрация осадительного раствора определяет такие важные технологические параметры процесса, как скорость расплавленной нити, скорость коагуляции и образования отвержденной оболочки (корки) на волокне, максимальную кратность его вытяжки и напряжение растяжения. Температура ванны важна в первую очередь потому, что от нее зависит так называемая структурная вязкость вытягиваемого раствора. Другими словами, температура влияет, главным образом, на напряжение и кратность вытяжки, а не на скорость осаждения (коагуляции) волокна. Кратность вытяжки принято считать независимой величиной, потому что она служит мерой «долговечности» волокна при его прохождении в ванне: чем выше кратность вытяжки, тем ниже «долговечность» волокна. Можно полагать, что даже при оптимальной температуре и концентрации осадительной среды кратность вытяжки — независимый технологический параметр.

В промышленной практике формование волокон по «мокрому» способу проводят при небольшой концентрации и относительно низкой температуре раствора в ванне. По-видимому, эти условия близки к оптимальным, так как взаимное соотношение вязкости раствора, кратности вытяжки и скорости коагуляции оказывается «сбалансированным», т. е. таким, что обеспечивается достижение близких к максимальным значений усилия и напряжения вытяжки, а также становится минимальной вероятность обрыва волокна. При экстремально низкой концентрации раствора в ванне, которая приводит к быстрой коагуляции волокна, максимально достижимое растягивающее напряжение и кратность вытяжки ограничены, например, разрушением корки волокна, так как быстрое образование твердой оболочки при низких концентрациях осадительной среды препятствует дальнейшей коагуляции жидкой сердцевины, и корка имеет малую толщину [56—58]. Разрушение волокна в этом случае может быть вызвано также «проскальзыванием» твердой кольцевой оболочки относительно незатвердевшей сердцевины. Сравнительно медленное образование корки при повышенной концентрации раствора способствует отверждению волокна по всему сечению; при этом прочность изделия, зависящая от скорости осаждения, приближается к оптимальной. Разрушение волокна, полученного при медленном отверждении, может иметь место только в том случае, если превышено некоторое критическое растягивающее напряжение, и полное отделение отвержденного участка волокна от жидкого (внутри или около многоканальной фильеры) должно происходить по всему поперечному сечению изделия.

Отсюда следует, что должна существовать оптимальная скорость осаждения (коагуляции) продукта (как функция температуры и концентрации раствора в ванне), при которой увеличивается до известной степени прочность сцепления жидкой части и оболочки частично отвержденного волокна. Изменение температуры осадительной ванны сказывается на вязкости прядильного раствора сильнее, чем на скорости осаждения.



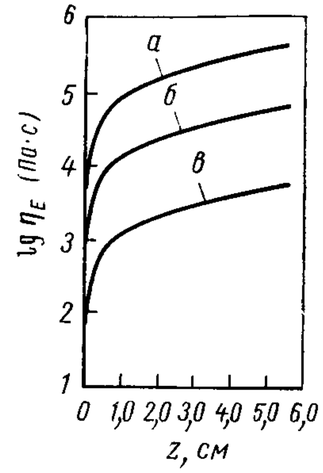


Рис. VIII.18. Зависимость эффективной вязкости от скорости растяжения для прядильного раствора полиакрилонитрила при различных температурах осадительной ванны [38]:
△ — 0 °С; □ — 20; ○ — 40.

Рис. VIII.19. Изменение эффективной вязкости при растяжении по длине струи прядильного раствора полиакрилонитрила в осадительной ванне с 20%-ным (по массе) раствором NaSCN при различных диаметрах формующих каналов фильеры [58]:
а — 0,125 мм; *б* — 0,30; *в* — 0,375 мм. Кратность вытяжки V_L/V_0=2,6; температура ванны 20 °С.

При постоянной температуре в ванне продольная вязкость перерабатываемого материала зависит не только от скорости вытяжки, но и от концентрации растворителя в растягиваемом волокне. Зависимость продольной вязкости полимера в волокне от концентрации растворителя можно выразить следующим соотношением [58]:

$$\eta_E(\dot{\gamma}_E, C) = f(\dot{\gamma}_E)\, g(C) \qquad \text{(VIII.54)}$$

Таким образом, можно разделить влияние концентрации растворителя и скорости растяжения на продольную вязкость. Эффективная продольная вязкость как функция скорости растяжения экспериментально изучена и описана Ханом и Сегалом [38]. Это исследование показало, что при увеличении скорости вытяжки эффективная продольная вязкость вначале несколько возрастает, а затем немного падает по мере того, как скорость деформирования достигает максимума (см. рис. VIII.18).

Кроме того, было установлено, что интенсивность коагуляции влияет сильнее на эффективную продольную вязкость, чем ско-

рость растяжения. В силу этого на практике в первом приближении можно считать, что продольная вязкость не зависит от скорости растяжения:

$$\eta_E(C) = 3\eta_0 g(C) \qquad \text{(VIII.55)}$$

где $3\eta_0$ — величина трутоновской вязкости [9].

Данные, приведенные на рис. VIII.19, иллюстрируют увеличение значения η_E полимера в растягиваемом волокне с возрастанием расстояния z. С учетом этого величина $g(C)$ в формуле (VIII.55) должна быть функцией понижения концентрации растворителя в волокне, сопровождаемого увеличением продольной вязкости материала. Это уменьшение концентрации служит причиной отверждения (коагуляции) волокна. Для описания $g(C)$ Хан и Сегал [58] использовали следующее эмпирическое выражение, полученное на основе собственных экспериментальных данных:

$$g(C) = 1 + A[C_0 - C(z)] + B[C_0 - C(z)]^2 \qquad \text{(VIII.56)}$$

где C_0 — первоначальная концентрация растворителя в прядильном растворе (на свободной поверхности полимера); $C(z)$ — концентрация растворителя в растягиваемом волокне; A и B — эмпирические константы.

Подстановка уравнений (VIII.55) и (VIII.56) в формулу (VIII.30) с учетом соотношения (VIII.29) дает следующее уравнение*:

$$\frac{1}{v_z}\frac{dv_z}{dz} = \frac{F_R(W/\rho)}{3\eta_0\{1 + A[C_0 - C(z)] + B[C_0 - C(z)]^2\}} \qquad \text{(VIII.57)}$$

Это уравнение необходимо решить относительно v_z как функции от z при граничном условии

$$v_z(0) = V_j \qquad \text{(VIII.58)}$$

где V_j — скорость в точке, в которой наблюдается максимальное разбухание струи и которая принята за начало системы координат.

Однако для решения уравнения (VIII.57) нужно знать функцию $C(z)$, характеризующую изменение концентрации растворителя в волокне на участке растяжения. В силу этого уравнение (VIII.57) необходимо решать совместно с уравнением сохранения массы. Как отмечалось выше, строгий анализ процесса массообмена при «мокром» формовании волокон очень сложен.

Поэтому с некоторым ущербом для точности решения воспользуемся приближением, при котором процесс массопереноса описывается следующим выражением:

$$W\frac{dC(z)}{dz} = -k_m \pi d(z)[C(z) - C_b] \qquad \text{(VIII.59)}$$

* Для простоты в данном случае не рассматривается влияние фрикционного торможения коагулирующей среды на движение волокна. Однако, как отмечалось Гриффитом [4] и Ерушалми и Шиннаром [64], это торможение играет важную роль при формовании волокон по «мокрому» способу. Следовательно, представленные ниже результаты можно считать верными лишь качественно.

где W — скорость массопереноса в прядильном растворе; $C(z)$ — массовая доля растворителя в волокне (на свободной поверхности полимера); k_m — общий коэффициент массопереноса (г/с·см²); $d(z)$ — диаметр растягиваемого волокна; C_b — концентрация растворителя в осадительной ванне.

При получении уравнения (VIII.59) были сделаны следующие допущения: 1) в любой точке z профиль распределения концентрации растворителя по сечению волокна плоский; 2) концентрация раствора в ванне постоянна.

Соотношение (VIII.59) можно переписать, заменив величину $d(z)$ на $v_z(z)$, взятую из уравнения неразрывности (VIII.29):

$$dC(z)/dz = -2k_m(\pi/\rho W)^{1/2}[C(z) - C_b]/[v_z(z)]^{1/2} \qquad \text{(VIII.60)}$$

где ρ — плотность материала волокна.

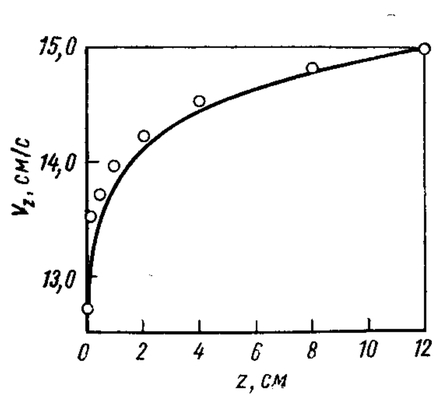
Уравнение (VIII.60) необходимо решить относительно $C(z)$ при граничном условии

$$C(0) = C_0 \qquad \text{(VIII.61)}$$

где C_0 — концентрация растворителя в прядильном растворе на свободной поверхности полимера.

Следует отметить, что использование уравнения неразрывности (VIII.29) для расчета процесса формования волокна по «мокрому» способу, строго говоря, неправомочно, если количество растворителя, диффундирующего из волокна, не балансируется полностью увеличением концентрации раствора в осадительной ванне. Несмотря на грубое приближение, изложенный подход позволяет удовлетворительно описать процесс коагуляции, особенно если чувствительность системы к изменению параметров A, B и k_m невелика.

Совместное решение уравнений сохранения массы (VIII.60) и равновесия сил (VIII.57) с учетом граничных условий (VIII.58) и



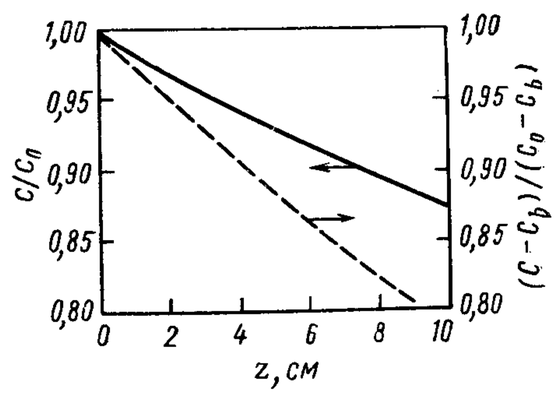


Рис. VIII.20. Сравнение теоретической и экспериментальной кривых изменения скорости растяжения по длине акрилового волокна при «мокром» способе формования [58]; $k_m = 5{,}57 \cdot 10^{-3}$; $A = 4{,}0 \cdot 10^5$; $B = 5{,}0 \cdot 10^2$.

Рис. VIII.21. Теоретическая кривая изменения концентрации растворителя (NaSCN) в акриловом волокне при «мокром» способе формования [58]. Кратность вытяжки $V_L/V_0 = 1{,}96$; диаметр формующих каналов фильеры 0,375 мм; температура ванны 20 °С; концентрация осадительного раствора 20% (масс.) NaSCN; $C_0 = 0{,}484$; $C_b = 0{,}20$.

(VIII.61) дает возможность рассчитать скорость волокна и изменение концентрации растворителя в нем. На рис. VIII.20 показаны профили скорости, определенные экспериментальным и расчетным путем при заданных значениях констант A и B. Из уравнения (VIII.60) видно, что концентрация растворителя в волокне $C(z)$ пропорциональна квадратному корню из величины скорости волокна $v_z(z)$. Поскольку на участке деформирования $v_z(z)$ изменяется незначительно, что $C(z)$ слабо зависит от $v_z(z)$ и, следовательно, от параметров A и B.

На рис. VIII.21 показан теоретический «профиль» концентрации растворителя в волокне. Необходимо помнить, что описанная модель является только некоторой физической аппроксимацией и наиболее точно соблюдается на коротком участке около фильеры, где происходит заметная деформация волокна и строго выполняется уравнение неразрывности. Из рис. VIII.21 видно, что на участке в 4 см от торца фильеры в волокне остается около 94% от первоначальной концентрации растворителя.

Так как величина $C(z)$ ни при каких условиях не может уменьшаться ниже значения равновесной концентрации осадительного раствора C_b, то отношение количества удаленного растворителя к максимальному количеству, которое можно удалить, составит $[C(z)-C_b]/(C_0-C_b)$. Изменение этого параметра также показано на рис. VIII.21, причем видно, что когда из волокна удалено 6% первоначального количества растворителя, то его концентрация примерно на 10% приближается к равновесной. При всех измерениях количество растворителя, удаленного из волокна, остается очень низким. Это неудивительно, поскольку разность концентраций растворителя в волокне и осадительном растворе очень мала. Отметим, что в данном случае рассматривается средняя концентрация растворителя в волокне при произвольном значении z.

Концентрация растворителя на поверхности волокна, конечно, очень низка, но эта оболочка принимается в расчет только как часть общего объема волокна. Из уравнения (VIII.21) следует, что большее количество растворителя целесообразней удалять на последующих стадиях (например, с помощью дополнительной промывки), чем при коагуляции или вытяжке волокна.

Наконец, следует отметить, что описанный выше механизм массопереноса начинает соблюдаться только на некотором расстоянии от плоскости фильеры, когда определяющим процессом становится диффузия растворителя через затвердевшую оболочку (корку) волокна. Необходимо также обратить внимание на то, что практически вся деформация волокна (т. е. удлинение) происходит на относительно небольшом расстоянии от фильеры. В том случае, когда в зоне формования не происходит деформирования материала, уравнение баланса сил (VIII.57) так же, как и уравнение баланса массы (VIII.60), теряет смысл. Попытки изучить диффузионный механизм массопереноса при «мокром» способе формования волокон были предприняты в работах [59, 60].

VIII.3.3. «СУХОЙ» СПОСОБ ФОРМОВАНИЯ

Так называемый «сухой» метод формования — самый сложный из трех общепринятых способов получения волокон — в последнее время привлекает внимание ученых, занимающихся фундаментальными исследованиями. Это вызвано в основном тем, что количественный анализ обсуждаемого процесса требует составления системы трех уравнений, описывающих сохранение импульса, энергии и массы. Уравнение баланса энергии кроме конвективной составляющей теплообмена при массопереносе должно учитывать скрытую теплоту испарения растворителя. В уравнение сохранения массы необходимо включать составляющие массопереноса, описывающие: 1) быстрое поверхностное испарение; 2) диффузию внутри волокна; 3) конвективный массоперенос с поверхности волокна в окружающую газообразную среду.

Следует отметить, что экспериментальное определение физических констант, связанных с массо- и теплопереносом (т. е. коэффициентов диффузии, массо- и теплопереноса), сопряжено с серьезными трудностями. Отсутствие указанных данных служит основной причиной того, что число теоретических работ по «сухому» формованию волокон сравнительно невелико. Следует учитывать, что продольную вязкость материала необходимо исследовать не только в зависимости от скорости растяжения, но и от температуры и концентрации растворителя, так как последние параметры варьируются в процессе отверждения волокна при его прохождении через зону вытяжки.

Поскольку в литературе имеется очень мало фундаментальных работ, посвященных исследованию «сухого» формования, глубокое обсуждение проблемы затруднительно, и читателю, интересующемуся этой проблемой, следует обратиться к статье Корбьера [69].

VIII.3.4. ФОРМОВАНИЕ ПРОФИЛИРОВАННЫХ ВОЛОКОН

Под термином «профилированные волокна» понимают выпускаемые в промышленности волокна, имеющие поперечное сечение, отличное от круглого [70, 71]. Наибольший интерес при получении профилированных волокон представляет возможность изготовления изделий заданной формы с использованием фильеры, каналы которой по виду поперечного сечения сильно отличаются от получаемого продукта. Изменение формы поперечного сечения волокна обусловлено рядом важных факторов. Так, эллиптические волокна, получаемые обычно по «мокрому» способу, можно изготовить с помощью фильеры, формующие каналы которой имеют прямоугольное сечение. Этого удается добиться варьированием таких технологических параметров, как кратность вытяжки и концентрация раствора в осадительной ванне [72]. При этом важно, что условия растяжения определяют проявление реологических свойств прядильного раствора («лака»).

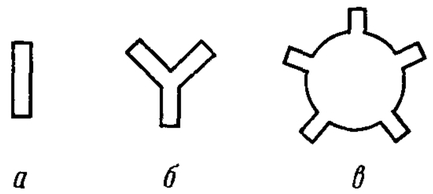


Рис. VIII.22. Различные сечения формующих каналов фильер:

а — прямоугольное; б — трехлопастное; в — круглое с прямоугольными пазами.

Из-за сложности проблемы в литературе отсутствует строгий анализ процессов, сопровождающих получение профилированных волокон. Развитие технологии их производства в настоящее время все еще идет по пути «проб и ошибок», и большинство технологических задач в этой области решается на основе частной информации различных фирм-изготовителей.

Экспериментальные наблюдения, проведенные Ханом [73], были использованы для объяснения возможности получения волокон эллиптической формы с помощью каналов с отверстиями прямоугольной формы. Установлено, что нормальные напряжения, распределенные неравномерно по сторонам прямоугольника, могут быть причиной неоднородного разбухания экструдата по сечению (см. гл. VI). Программа экспериментальных работ Хана и Парка [72] по изучению «сухого» и «мокрого» способов формования включала следующие исследования: 1) установление влияния формы и размеров отверстий фильеры на вид сечения экструдируемых волокон; 2) изучение влияния условий формования, таких как кратность вытяжки и концентрация осадительной среды, на форму вытягиваемого волокна. На рис. VIII.22 схематически показаны формующие каналы, использованные в этих экспериментах.

Установлено, что на форму сечения волокон, экструдируемых через фильеры, могут влиять три основных параметра: 1) кратность вытяжки; 2) концентрация раствора в ванне; 3) скорость отбора продукта. На рис. VIII.23 показаны фотографии поперечных сечений волокон, вытянутых с различной скоростью через прямоугольные каналы (с постоянным соотношением сторон) и осажденных в ванне с водой. Видно, что при низких скоростях вытяжки с помощью формующих каналов прямоугольного сечения можно получить даже круглые волокна. Однако при увеличении кратности вытяжки форма волокна все больше приближается к форме канала фильеры.

В результате опытов был сделан вывод, что для изготовления волокон, сечение которых по форме близко к отверстиям многоканальной фильеры, необходимо использовать инструмент с большим значением соотношения сторон прямоугольника [72]. Таким образом, выбор соотношения сторон прямоугольных каналов при изготовлении профилированных волокон очень важен, потому что при достаточно высоких скоростях вытяжки форма волокна приближается к форме отверстия. Заметим, однако, что слишком большое соотношение сторон каналов может оказывать вредное влияние: увеличение этого параметра фильеры за счет уменьшения размера малой стороны прямоугольника создает опасность

последующих разрывов волокна даже при средних значениях кратности вытяжки. С точки зрения технологии переработки полимеров существует оптимальное соотношение сторон прямоугольного сечения формующего инструмента, зависящее, естественно, от реологических свойств прядильного раствора и в некоторой степени от скорости отбора продукта.

При «мокром» способе формования силы поверхностного натяжения на границе между волокном и раствором в ванне могут быть достаточно большими и преобладать над нормальными напряжениями, действующими в жидком полимере после его выхода из фильеры. До тех пор, пока перерабатываемый материал находится в жидком состоянии, поверхностное натяжение стремится придать поперечному сечению струи круглую форму.

При очень высокой кратности вытяжки приложенное растягивающее усилие может передаваться через коагулированную в ванне нить к жидкой струе около поверхности фильеры. В этом случае приложенное напряжение превышает силу поверхностного натяжения, и волокно по форме приближается к отверстию многоканальной фильеры. Этим, например, объясняется тот факт, что волокна, экструдированные через прямоугольные отверстия с отношением сторон, равным 3, получаются более круглыми, чем при том же параметре, равном 5. Дело в том, что при сопоставимых значениях кратности вытяжки нормальные напряжения на стенках канала с меньшим отношением сторон будут более однородными, и проявление сил поверхностного натяжения, стремящихся «скруглить» сечение получаемых волокон, облегчается [72].

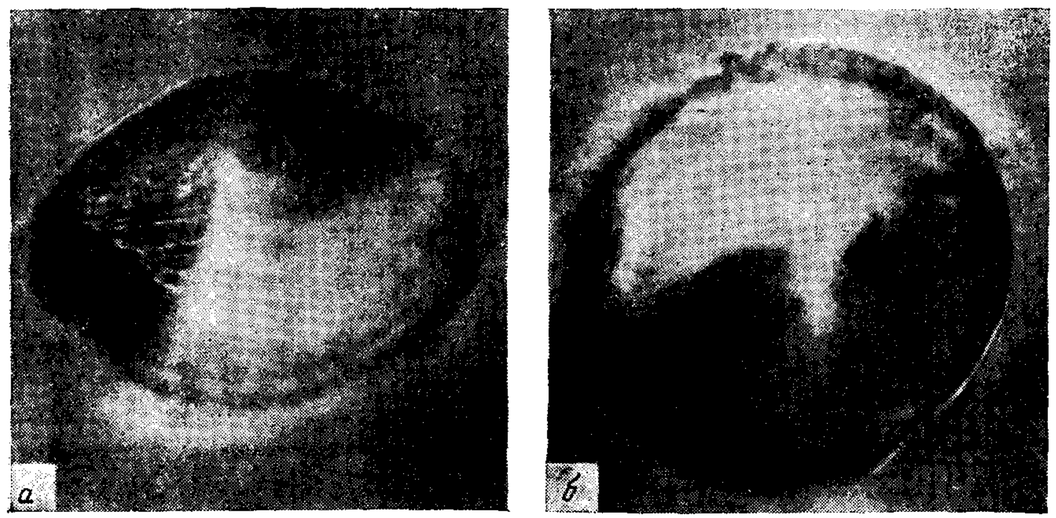


Рис. VIII.23. Сечения акриловых волокон, получаемых «мокрым» способом с использованием прямоугольных формующих каналов с отношением сторон, равным 5, при различных кратностях вытяжки V_L/V_0 [72]:

а — 20,5; б — 10,5. Концентрация осадительного раствора NaSCN — 5% (масс.); температура ванны 20 °С.

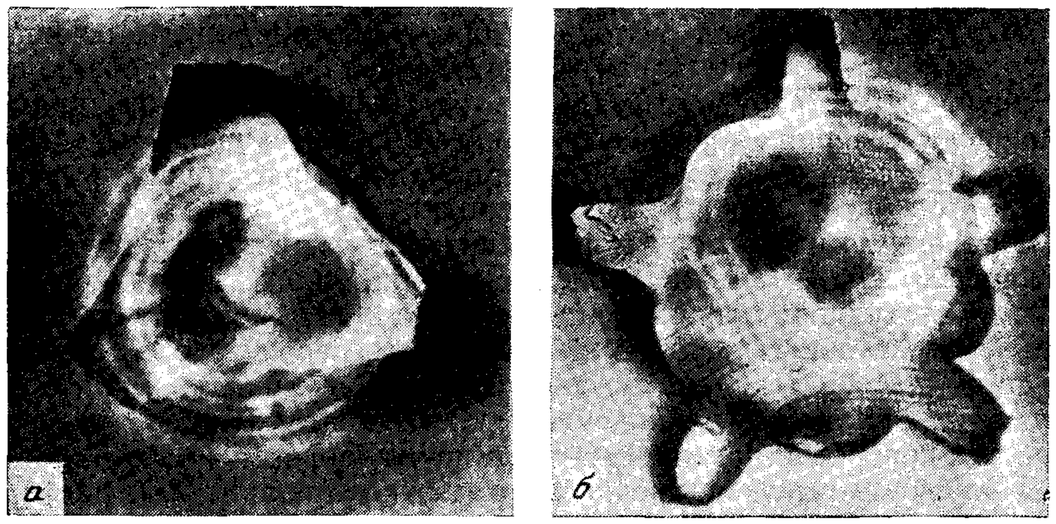


Рис. VIII.24. Сечения акриловых волокон, получаемых «мокрым» способом при использовании фильер с трехлопастным сечением (а) и с сечением в виде круга с прямоугольными пазами (б). Эффективная кратность вытяжки V_L/V_0:

а — 5,6; *б* — 10,5; осадительная жидкость — вода при 20 °С.

При экструзии полимеров через каналы с «трехлопастным» сечением и с сечением в виде круга с пазами (см. рис. VIII.22) увеличение кратности вытяжки также способствует приближению формы волокна к круглой. Влияние концентрации осадительного раствора в ванне при «мокром» формовании с помощью таких каналов так же незначительно, как при использовании фильер прямоугольного сечения. Некоторые результаты, полученные при изготовлении волокон «мокрым» способом и экструзией из расплава, приведены соответственно на рис. VIII.24 и VIII.25.

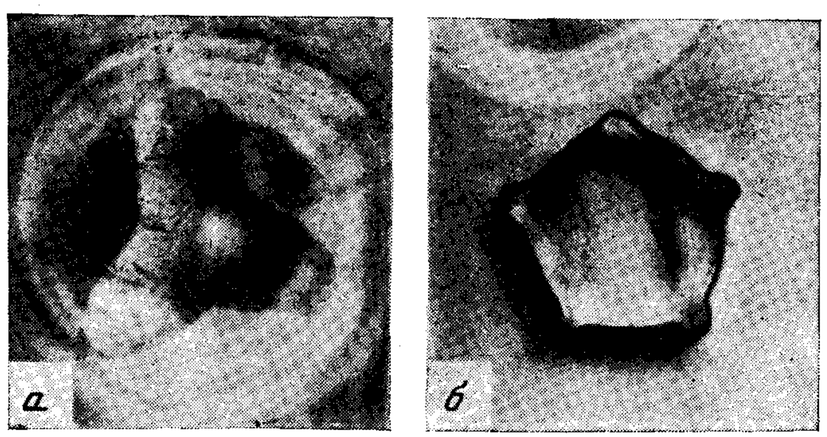


Рис. VIII.25. Сечения волокон из полистирола, получаемых прядением расплава при различных условиях [72]:

а — фильеры с трехлопастным сечением отверстий; эффективная кратность вытяжки $V_L/V_0=30{,}5$; *б* — фильеры с отверстиями в виде круга с прямоугольными пазами; $V_L/V_0=40{,}5$.

При получении бикомпонентных волокон, называемых иногда «сопряженными», раздельно нагнетаемые расплавы или растворы полимеров встречаются перед входом в фильеру и затем совместно выдавливаются через ее каналы [74—76]. Важные достижения в области технологии производства сопряженных волокон описаны в работах нескольких групп исследователей [74—76].

Достоинство процесса соэкструзии двухкомпонентных волокон состоит в том, что этот способ переработки позволяет получать волокна, приближающиеся по свойствам к натуральной шерсти, или так называемые «извитые» волокна. Извитость достигается благодаря тому, что различие в коэффициентах термического расширения соэкструдируемых компонентов приводит к «сморщиванию» волокна после его выхода из мундштука (в процессе охлаждения или коагуляции).

Наиболее сильное влияние на частоту и амплитуду извитости (основные геометрические параметры «извитка») получаемых бикомпонентных волокон оказывают следующие факторы: 1) распределение двух компонентов и 2) конфигурация границы их раздела внутри формующих каналов. Последняя определяется вязкоупругой природой волокнообразующих полимеров (их реологическими свойствами, в первую очередь, вязкостью и высокоэластичностью отдельных материалов), соотношением двух соэкструдируемых компонентов и геометрическими параметрами формующих каналов фильеры.

Ввиду важности этого вопроса для технологической практики основные характеристики двухслойного течения вязкоупругих полимеров, реализуемого при изготовлении сопряженных волокон, будут подробно рассмотрены в гл. X.

VIII.4. ФОРМОВАНИЕ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ДВУХФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Подобно промышленности пластмасс, в производстве волокон используют смеси двух или более полимеров или полимера с добавками, чтобы получить волокна с заданным комплексом физико-механических свойств.

При совместной переработке двух волокнообразующих материалов возникает вопрос о роли, которую играет каждый из них в процессе волокнообразования. Несомненно, что при переработке должно иметь место определенное взаимодействие между компонентами. Проблема усложняется в тех случаях, когда два материала образуют раздельные фазы. Несмотря на крайнюю важность этих вопросов, в настоящее время опубликовано мало работ на эту тему [37, 77].

На примере прядения смесей ПС (марок 687 и 678) и ПЭВП Хан и Ким [37] экспериментально изучали технологические свой-

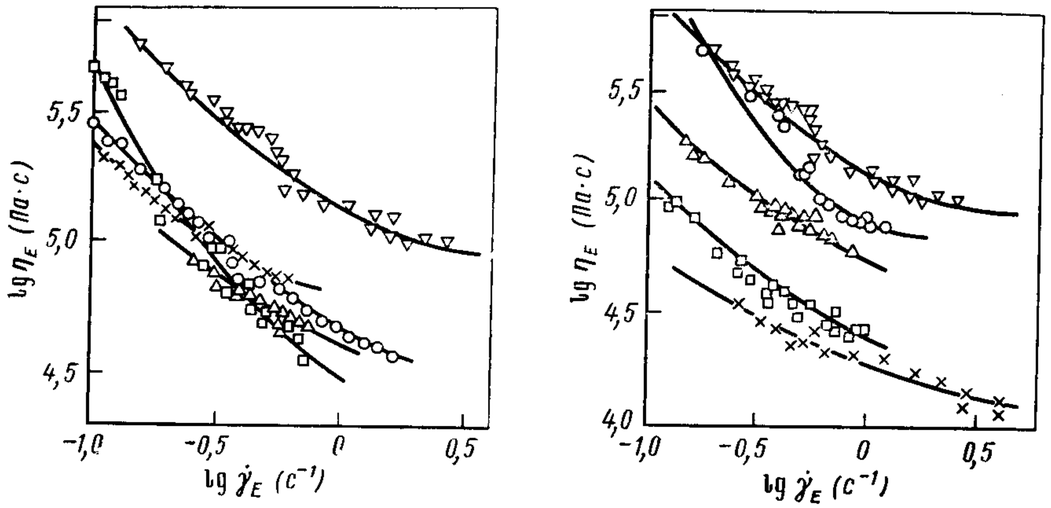


Рис. VIII.26. Зависимость кажущейся (эффективной) продольной вязкости от продольной скорости сдвига $\dot{\gamma}_E$ для смесей ПС марки 686 и ПЭВП при 200 °С [37]. Соотношение компонентов ПС/ПЭВП в % (масс.):
▽ — 0/100; × — 100/0; □ — 75/25; △ — 50/50; ○ — 25/75.

Рис. VIII.27. Зависимость кажущейся (эффективной) продольной вязкости от продольной скорости сдвиги $\dot{\gamma}_E$ для смесей ПС марки 678 и ПЭВП при 200 °С [37]. Соотношение компонентов ПС/ПЭВП в % (масс.):
▽ — 0/100; × — 100/0; ○ — 75/25; △ — 50/50; □ — 25/75.

ства двухфазных систем и морфологию волокон, получаемых из двух несовместимых полимеров. На рис. VIII.26 представлены кривые зависимости кажущейся (эффективной) продольной вязкости от продольной скорости течения для смесей ПС марки 686 и ПЭВП, а на рис. VIII.27 — для смесей ПС марки 678 и ПЭВП.

Во всех случаях кажущаяся продольная вязкость уменьшается с увеличением продольной скорости течения, причем во всем исследованном диапазоне скоростей вязкости смесей ПС марки 686 и ПЭВП ниже, чем вязкости исходных компонентов, а продольная вязкость смесей ПС марки 678 и ПЭВП занимает промежуточное положение между значениями продольных вязкостей чистых компонентов. На рис. VIII.28 и VIII.29 наглядно показано влияние состава смеси на продольную вязкость. На этих рисунках изображены области пересечения графиков, приведенных соответственно на рис. VIII.26 и VIII.27.

Из рис. VIII.28 видно, что эффективная продольная вязкость системы проходит через минимум для образца, содержащего 75% (масс.) ПС марки 686 и 25% (масс.) ПЭВП. Из рис. VIII.29 следует, что с повышением содержания ПЭВП в смесях ПС марки 678 и ПЭВП продольная вязкость системы увеличивается, но не обнаруживает максимума. Таким образом, сопоставляемые смеси ведут себя совершенно по-разному при формовании волокон. Для объяснения указанных особенностей продольного течения исследованных двухфазных полимерных систем, необходимо привлечь дополнительную информацию по взаимодействию между компонентами в расплаве. Такая информация может быть получена только при оценке микроструктуры отформованных волокон.

На рис. VIII.30 показаны микрофотографии образцов волокон, полученных при двух степенях вытяжки из смеси, содержащей 50% (масс.) ПС марки 678 и 50% (масс.) ПЭВП. Темные области отвечают непрерывной фазе ПС марки 678, а белые — диспергированной фазе ПЭВП. С увеличением степени вытяжки диспергированная фаза образует более длинные фибриллы. На рис. VIII.31 даны микрофотографии образцов волокон, отформованных при двух степенях вытяжки из смеси 75% (масс.) ПС марки 686 и 25% (масс.) ПЭВП. Здесь ПС марки 686 (темные области) образует фазу, диспергированную в ПЭВП, т. е. микроструктура этих волокон резко отличается от микроструктуры волокон из смесей ПС марки 678 и ПЭВП.

Описанное явление характеризуют как инверсию фаз в смесях в зависимости от марки полистирола, смешиваемого с полиэтиленом высокой плотности.

Чтобы объяснить закономерности продольной деформации двухфазных полимерных смесей, показанные на рис. VIII.28 и VIII.29, обратимся к схеме, иллюстрирующей процесс продольной деформации жидких капель, суспендированных в другой жидкости (см. рис. VIII.32). В смесях ПС марки 686 и ПЭВП полистирол, который образует дисперсную фазу, имеет меньшую продольную вязкость, чем ПЭВП. Можно ожидать, что при вытяжке системы

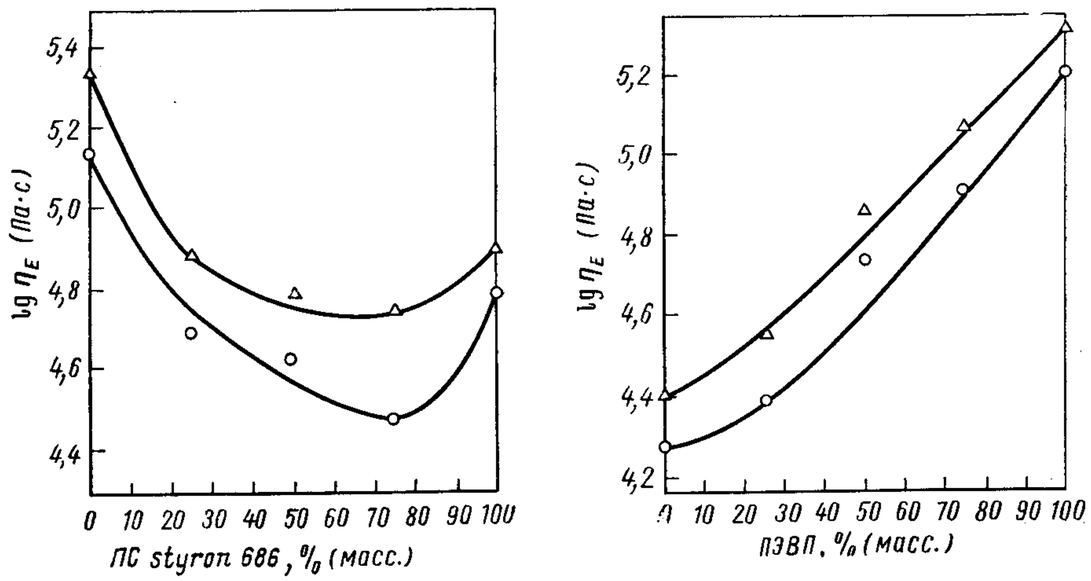


Рис. VIII.28. Зависимость кажущейся (эффективной) продольной вязкости от состава смесей ПС марки 686 и ПЭВП при значениях продольной скорости сдвига $\dot{\gamma}_E$=0,5 $с^{-1}$ (△) и 1,0 $с^{-1}$ (○) [37].

Рис. VIII.29. Зависимость кажущейся (эффективной) продольной вязкости от состава смесей ПС марки 678 и ПЭВП при значениях $\dot{\gamma}_E$=0,5 $с^{-1}$ (△) и 1,0 $с^{-1}$ (○) [37].

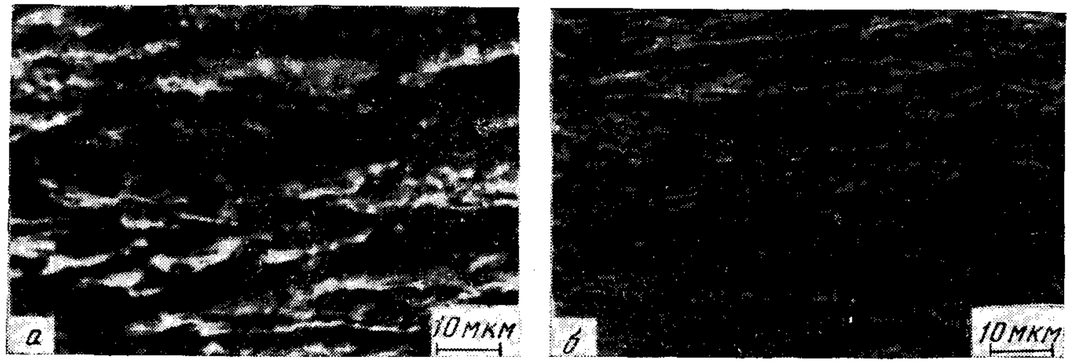


Рис. VIII.30. Микрофотографии образцов волокон из смеси ПС марки 678 и ПЭВП при соотношении компонентов 50/50 и эффективной степени вытяжки V_L/V_0=80 (а) и 240 (б) [37].

суспендированные капельки ПС марки 686 будут удлиняться намного легче, чем ПЭВП, составляющий непрерывную фазу. С другой стороны, для смесей ПС марки 678 и ПЭВП ситуация прямо противоположна. Так как вязкость ПЭВП, который образует дисперсную фазу, существенно выше, чем вязкость ПС марки 678, суспендированные капли ПЭВП при растяжении удлиняются меньше, чем непрерывная фаза ПС марки 678. Можно сделать вывод, что минимум продольной вязкости смесей ПС марки 686 и ПЭВП (см. рис. VIII.28) объясняется, по-видимому, повышенной деформируемостью дисперсной фазы (ПС марки 686) по сравнению с дисперсионной средой (ПЭВП).

Для подтверждения справедливости такого объяснения рассмотрим поведение полимерной системы, содержащей твердые частицы, при продольной вытяжке.

На рис. VIII.33 представлена зависимость эффективной продольной вязкости от продольной скорости течения для полипропилена, наполненного карбонатом кальция ($CaCO_3$). При постоян-

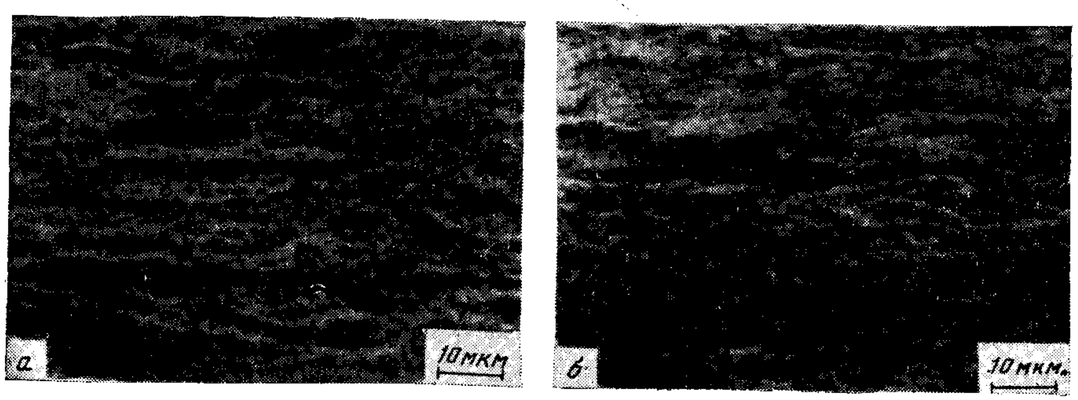


Рис. VIII.31. Микрофотографии образцов волокон из смеси ПС марки 686 и ПЭВП при соотношении компонентов 25/75 и эффективной степени вытяжки V_L/V_0=75 (а) и 308 (б) [37].

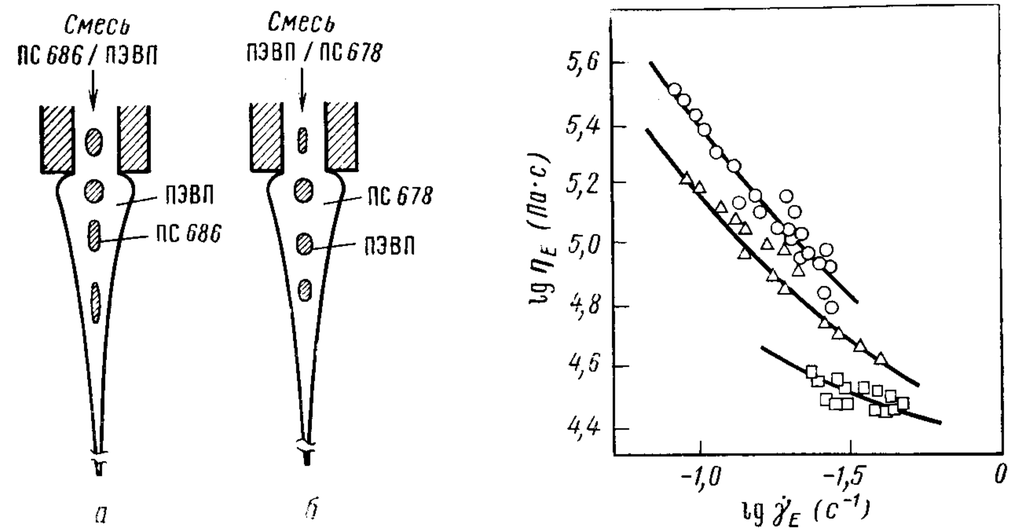


Рис. VIII.32. Схема, иллюстрирующая деформацию жидких капель, суспендированных в другой жидкой среде [37]:
$а - \eta_E$ ПС марки 686 $< \eta_E$ ПЭВП; $б - \eta_E$ ПЭВП $> \eta_E$ ПС марки 686.

Рис. VIII.33. Зависимость кажущейся (эффективной) продольной вязкости от продольной скорости сдвига $\dot{\gamma}_E$ для наполненного ПП при 200 °С. Содержание карбоната кальция [37]:
○ — 40% (масс.); △ — 20; □ — 10% (масс.).

ной скорости продольная вязкость растет с повышением концентрации наполнителя. Это обусловлено тем, что при вытяжке системы твердые частицы $CaCO_3$ не деформируются, и с увеличением их содержания сопротивление течению расплава возрастает.

На рис. VIII.34 показаны микрофотографии образцов волокон из этой композиции.

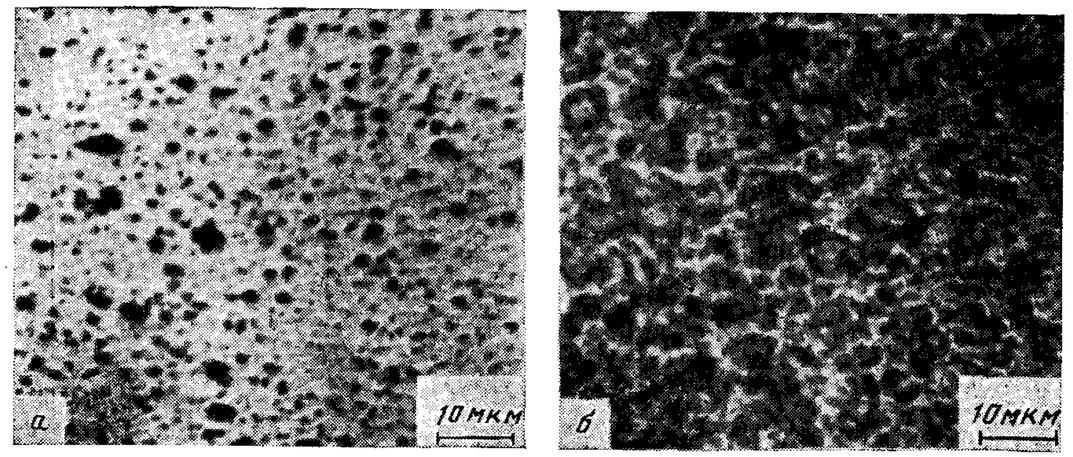


Рис. VIII.34. Микрофотографии образцов волокон из ПП, наполненного карбонатом кальция, при различном содержании наполнителя [37]:
$а$ — 10% (масс.); $б$ — 40% (масс.).

Для сопоставления технологических свойств (формуемости) различных материалов удобно использовать понятие о максимальной степени вытяжки $(V_L/V_0)_{макс}$ (здесь V_L — скорость приема нити, V_0 — линейная скорость расплава в фильере). Принято считать, что чем выше допустимая величина $(V_L/V_0)_{макс}$, тем больше способность материала к волокнообразованию, или формуемость системы.

На рис. VIII.35 дана зависимость $(V_L/V_0)_{макс}$ от состава смесей ПС марки 686 и ПЭВП, а на рис. VIII.36 — от состава смесей ПЭВП и ПС марки 678. Внимательное сопоставление данных, представленных на рис. VIII.28 и VIII.29, и результатов оценки формуемости (рис. VIII.35 и VIII.36) показывает, что полимерная система, имеющая меньшую продольную вязкость, характеризуется более высоким значением критерия $(V_L/V_0)_{макс}$, т. е. продольная вязкость коррелирует с формуемостью. Этот вывод согласуется с приведенными выше данными, полученными для гомополимеров, однако для установления надежной корреляции между продольной вязкостью и формуемостью материалов необходимы дополнительные исследования.

ЗАДАЧИ

VIII.1. Вывести уравнение (VIII.19).

VIII.2. Вывести уравнение (VIII.23).

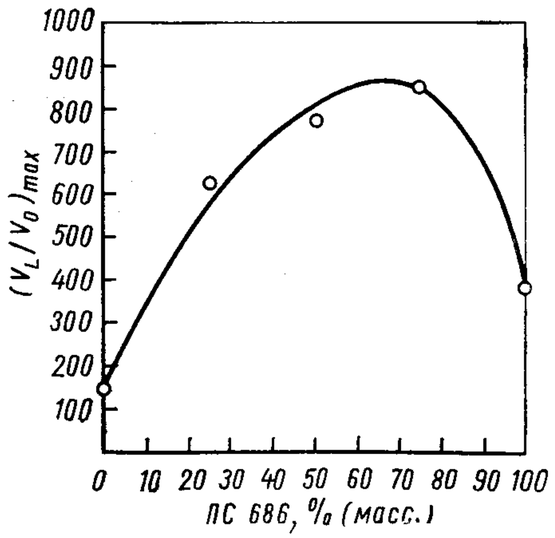
VIII.3. Углубление понимания процесса продольного вытягивания жидких капель, суспендированных в расплаве волокнообразующего полимера, очень важно для работ в области создания негорючих и антистатических волокон. Используя данные, приведенные на рис. VIII.32, рассмотреть поведение сферической капли в условиях, отвечающих максимальному разбуханию расплава; капля деформируется под действием напряжения вытяжки струи расплава вдоль оси растяжения. Ввиду сложности кинематики растяжения можно допустить, что профиль скоростей расплава описывается следующим полуэмпирическим уравнением:

$$v_z/V_0 = 1 + az + bz^2 \qquad \text{(VIII.62)}$$

где V_0 — скорость волокна при условиях, отвечающих максимуму разбухания; a, b — константы, зависящие от ряда факторов, в первую очередь от реологических и физических свойств волокнообразующего полимера и скорости охлаждения.

Считая, что уравнение (VIII.62) хорошо описывает процесс вытяжки струи на относительно коротком расстоянии от плоскости фильеры и пренебрегая охлаждением струи на этом участке, вывести теоретические выражения для оценки изменения формы капли вдоль оси прядения (т. е. в функции от z) для следующих случаев: 1) капля представляет собой ньютоновскую жидкость; 2) капля — вязкоупругая жидкость второго порядка Колмана — Нолла; 3) капля — вязкоупругая жидкость, описываемая обобщенной моделью Джеффри.

VIII.4. Вывести систему уравнений, описывающую процесс формования волокон; четко сформулировать все допущения, принятые при выводе.



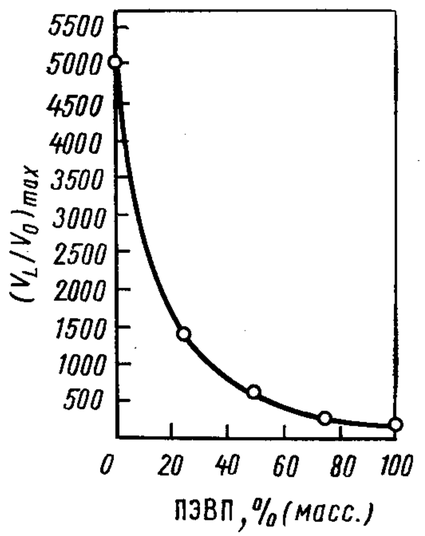


Рис. VIII.35. Зависимость максимальной вытяжки от состава смесей ПС марки 686 и ПЭВП при 200 °С [37].

Рис. VIII.36. Зависимость максимальной вытяжки от состава смесей ПС марки 678 и ПЭВП при 200 °С [37].

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. F. Mark, S. M. Atlas, and E. Cernia (eds.),* «Man-Made Fibers», Vols. 1, 2, and 3. Wiley (Interscience), New York, 1967.
2. *B. C. Sakiadis,* AIChE J. **7**, 26, 221, 467 (1961).
3. *A. B. Ziabicki,* in «Man-Made Fibers» (H. F. Mark, S. M. Atlas, and E. Cernia, eds.), Vol. 1, p. 169. Wiley (Interscience), New York, 1967.
4. *R. M. Griffith,* Ind. Chem. Fund. **3**, 245 (1964).
5. *H. S. Nitschman and J. Schrade,* Helv. Chim. Acta **31**, 297 (1948).
6. *H. von Thiele and H. Lamp,* Kolloid Z. **129**, 25 (1952); **173**, 63 (1961).
7. *H. Erbring,* Kolloid Z. **77**, 32, 213 (1936); **98**, 161 (1942).
8. *T. Nakagawa,* Bull. Chem. Soc. Japan **25**, 88, 93 (1952).
9. *F. T. Trouton,* Proc. Roy. Soc. London **77**, 426 (1906).
10. *M. Yamamoto,* J. Phys. Soc. (Japan) **12**, 1148 (1957).
11. *J. L. White,* J. Appl. Polym. Sci. **8**, 1129 (1964).
12. *B. D. Coleman and W. Noll,* Phys. Fluids **5**, 840 (1961).
13. *R. B. Bird and T. W. Spriggs,* Phys. Fluids **8**, 1390 (1965).
14. *A. S. Lodge,* «Elastic Liquids». Academic Press, New York, 1964.
15. *R. I. Tanner and J. M. Simmons,* Chem. Eng. Sci. **22**, 1803 (1967).
16. *R. B. Bird, M. W. Johnson, and J. F. Stevenson,* paper presented at the Int. Congr. Rheol., 5th, Kyoto, Japan October 1968.
17. *R. I. Tanner,* Trans. Soc. Rheol. **12**, 155 (1968).
18. *G. Marrucci, G. Titomanlo, and G. C. Sarti,* Rheol. Acta **12**, 269 (1973).
19. *M. C. Williams and R. B. Bird,* Phys. Fluids **5**, 1126 (1962).
20. *T. W. Spriggs,* Chem. Eng. Sci. **20**, 931 (1965).
21. *J. C. Slattery,* Phys. Fluids **7**, 1913 (1964).
22. *M. M. Denn and G. Marrucci,* AIChE J. **17**, 101 (1971).
23. *H. Chang and A. S. Lodge,* Rheol. Acta **11**, 127 (1972).
24. *R. L. Ballman,* Rheol. Acta **4**, 137 (1965).
25. *J. Meissner,* Rheol. Acta **8**, 78 (1969).
26. *F. N. Cogswell,* Rheol Acta **8**, 187 (1969).
27. *G. V. Vinogradov, A. I. Leonov and A. N. Prokunin,* Rheol. Acta **8**, 482 (1969).
28. *G. V. Vinogradov, V. D. Fikhman, B. V. Radushkevich, and A. Ya. Malkin,* J. Polym. Sci. Part A-2 **8**, 657 (1970).
29. *G. V. Vinogradov, B. V. Radushkevich, and V. D. Fikhman,* J. Polym. Sci. Part A-2 **8**, 1 (1970).

30. *J. F. Stevenson,* AIChE J. **18**, 540 (1972).
31. *D. Acierno, J. N. Dalton, J. M. Rodriguez, and J. L. White,* J. Appl. Polym. Sci. **15**, 2395 (1971).
32. *J. Meissner,* Trans. Soc. Rheol. **16**, 405 (1972).
33. *F. N. Gogswell,* Trans. Soc. Rheol. **16**, 383 (1972).
34. *C. D. Han and R. R. Lamonte,* Trans. Soc. Rheol. **16**, 447 (1972).
35. *I. Chen, G. E. Hagler, L. E. Abbott, J. N. Dalton, D. C. Bogue, and J. L. White,* Trans. Soc. Rheol. **16**, 473 (1972).
36. *J. A. Spearot and A. B. Metzner,* Trans. Soc. Rheol. **16**, 495 (1972).
37. *C. D. Han and Y. W. Kim,* J. Appl. Polym. Sci. **18**, 2589 (1974).
38. *C. D. Han and L. Segal,* J. Appl. Polym. Sci. **14**, 2973 (1970).
39. *C. D. Han and J. Y. Park,* J. Appl. Polym. Sci. **19**, 3257 (1975).
40. *N. E. Hudson, J. Ferguson, and P. Mackie,* Trans. Soc. Rheol. **18**, 541 (1974).
41. *J. L. White, K. C. Dharod, and E. S. Clark,* J. Appl. Polym. Sci. **18**, 2539 (1974).
42. *T. Takaki and D. C. Bogue,* J. Appl. Polym. Sci. **19**, 419 (1975).
43. *A. Ziabicki and K. Kedzierska,* J. Appl. Polym. Sci. **6**, 111 (1962).
44. *A. Ziabicki,* Kolloid Z. **175**, 14 (1961).
45. *A. Ziabicki and K. Kedzierska,* Kolloid Z. **171**, 151 (1960).
46. *A. Ziabicki and K. Kedzierska,* Kolloid Z. **171**, 51, 111 (1960).
47. *S. Kase and T. Matsuo,* J. Polym. Sci. Part A-3 p. 2544 (1965).
48. *S. Kase and T. Matsuo,* J. Appl. Polym. Sci. **11**, 251 (1967).
49. *T. Ishibashi, K. Aoki and T. Ishii,* J. Appl. Polym. Sci. **14**, 1597 (1970).
50. *E. H. Andrews,* Brit. J. Appl. Phys. **10**, 39 (1959).
51. *M. E. Morrison,* AIChE J. **16**, 57 (1970).
52. *A. Ziabicki and K. Kedzierska,* J. Appl. Polym. Sci. **6**, 361 (1962).
53. *R. R. Lamonte and C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **16**, 3285 (1972).
54. *M. M. Denn, C. J. S. Petrie, and P. Avenas,* AIChE J. **21**, 791 (1975).
55. *R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot,* «Transport Phenomena», Wiley, New York, 1960.
56. *D. R. Paul,* J. Appl. Polym. Sci. **12**, 2273 (1968).
57. *D. R. Paul,* J. Appl. Polym. Sci. **12**, 383 (1968).
58. *C. D. Han and L. Segal,* J. Appl. Polym. Sci. **14**, 2999 (1970).
59. *H. Takeda and A. Kato,* Kogyo Tagaku Zasshi **67**, 1285 (1964).
60. *E. Cernia,* in «Man-Made Fibers» (H. F. Mark, S. M. Atlas, and E. Cernia, eds.), Vol. 3, p. 135. Wiley (Interscience), New York, 1967.
61. *J. P. Craig, J. P. Knudsen, and V. F. Holland,* Textile Res. J. **32**, 435 (1962).
62. *J. P. Knudsen,* Textile Res. J. **33**, 13 (1963).
63. *J. Yerushalmi and R. Shinnar,* Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. **10**, 196 (1971).
64. *Y. Sano and S. Nishikawa,* Kagaku Kogaku **30**, 245 (1966).
65. *Y. Ohzawa, Y. Nagano, and T. Matsuo,* Proc. Int. Congr. Rheol., 5th (S. Onogi, ed.), Vol. 4, University Park Press, Baltimore, Maryland, 1969.
66. *Y. Ohzawa and Y. Nagano,* J. Appl. Polym. Sci. **14**, 1879 (1970).
67. *S. Y. Fok and R. G. Griskey,* Appl. Sci. Res. **16**, 141 (1966).
68. *I. Brazinsky, A. G. Williams, and H. L. LaNieve,* paper presented at the SPE 33rd ANTEC, Atlanta, Georgia May 5—8, 1975.
69. *J. Corbiere,* in «Man-Made Fibers» (H. F. Mark, S. M. Atlas, and E. Cernia, eds.), Vol. 1, p. 133. Wiley (Interscience), New York, 1967.
70. *R. C. Forney, L. K. McCune, N. C. Pierce, and R. Y. Tompson,* Chem. Eng. Progr. **62**(3), 89 (1966).
71. *R. A. Buckley and R. J. Philipps,* Chem. Eng. Progr. **65**(10), 41 (1969).
72. *C. D. Han and J. Y. Park,* J. Appl. Polym. Sci. **17**, 187 (1973).
73. *C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **15**, 1091 (1971).
74. *W. E. Sisson and F. F. Morehead,* Textile Res. J. **23**, 152 (1953); **30**, 153 (1960).
75. *E. M. Hicks, J. F. Ryan, R. B. Taylor, and R. L. Tichenor,* Textile Res. J. **30**, 675 (1960).

76. *E. M. Hicks, E. A. Tippets, J. V. Hewett, and R. H. Brand,* in «Man-Made Fibers» (H. F. Mark, S. M. Atlas, and E. Cernia, eds.), Vol. 1, p. 375. Wiley (Interscience), New York, 1967.
77. *C. D. Han and Y. W. Kim,* paper presented at the ACS 169th National Meeting, Philadelphia, Pennsylvania, April 7—11, 1975.

ГЛАВА IX

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНКИ ЭКСТРУЗИЕЙ С РАЗДУВОМ*

IX.1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы процесс получения тонких термопластичных пленок экструзией с раздувом находит широкое применение в промышленности переработки полимеров — этим методом производят большую часть пленок из полиолефинов (ПО), поливинилхлорида (ПВХ) и поливинилиденхлорида (ПВДХ), или сарана.

Преимущества экструзионно-раздувного способа получения рукавных пленок по сравнению с процессом изготовления плоской пленки состоят в том, что первый позволяет получать двухосноориентированную пленку, тогда как при втором продукт имеет одноосную ориентацию. Поскольку степень ориентации макромолекул во многом определяет физические свойства получаемой пленки, такие как разрушающее напряжение при растяжении, сопротивление раздиру, основные теплофизические характеристики, то комплекс физических показателей двухосноориентированной пленки в общем лучше, чем одноосноориентированной.

Как схематически показано на рис. IX.1, при экструзии с раздувом расплав полимера выдавливают через кольцевую головку. Затем заготовку, выходящую из головки, вытягивают вверх вытяжным устройством. В головку вводят воздух, раздувающий рукавную (трубчатую) заготовку. Для быстрого охлаждения горячего рукава и отверждения его на некоторой высоте над губками головки применяют так называемое воздушное кольцо. Затем раздутый отвержденный рукав сплющивают, проводя его через прижимные валки. Последние приводят во вращение от двигателя с переменной частотой вращения, что позволяет получить необходимое осевое усилие для вытягивания пленки вверх, а также способствует поддержанию внутри раздутого рукава постоянного давления, немного выше атмосферного. Давление внутри рукава регулируют, изменяя количество воздуха, подаваемого в головку.

Так же как при формовании волокон, при экструзии пленки с раздувом ориентация макромолекул полимера определяется двумя технологическими параметрами. Этими параметрами являются скорость вытяжки и скорость охлаждения, причем оба параметра влияют также на степень кристалличности кристаллизующихся

* Переведена Л. В. Самуйловой.

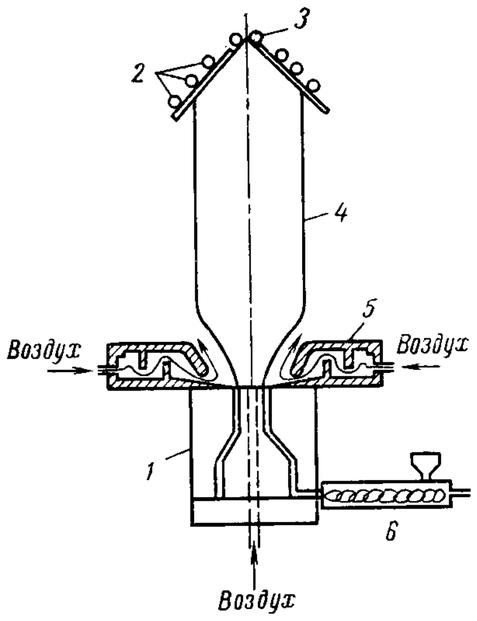


Рис. IX.1. Схема получения рукавной пленки экструзией с раздувом:

1 — головка; *2* — направляющие ролики; *3* — прижимные валки; *4* — рукавная пленка («пузырь»); *5* — турбулизатор (диафрагма); *6* — экструдер.

полимеров. Однако при экструзии с раздувом важен еще один, дополнительный параметр, который может сильно влиять на ориентацию макромолекул перерабатываемого материала, а именно давление воздуха внутри рукава (точнее, разность давлений по обе стороны тонкой пленочной оболочки). Влиянию параметров процесса на ориентацию кристаллитов и механические свойства рукавных пленок, получаемых экструзией с раздувом, были посвящены некоторые исследования [2—5]. Двухосноориентированная пленка обладает жесткостью и прочностью по всем направлениям в плоскости полотна.

Ранее было сделано несколько серьезных попыток описать процесс экструзии с раздувом с точки зрения механики жидкостей [6—9] и теории продольных течений [10, 11]. Как и при формовании волокон, расплав полимера, выходящий из головки, течет под действием механического напряжения в направлении вытяжки. Но в процессе экструзии с раздувом трубчатая заготовка расплавленного полимера вытягивается в двух направлениях — продольном и поперечном. Поэтому процесс экструзии с раздувом следует рассматривать как двухосное продольное течение, в то время как процесс формования волокна можно трактовать как одноосное продольное течение (см. гл. VIII).

В этой главе мы рассмотрим различные аспекты процесса экструзии рукавных пленок в теоретическом аспекте и в плане технологии. В гл. XII мы обсудим проблему неустойчивого течения при экструзии с раздувом.

Существуют также другие методы переработки, связанные с двухосным растяжением термопластичных полимеров, например вакуум-формование [12]. Термоформование с применением вакуума, называемое обычно вакуум-формованием, можно рассматривать как многостадийный процесс, тогда как экструзия с раздувом является непрерывным установившимся процессом. Алфрей [13, 14] рассмотрел некоторые особенности двух названных процессов с механической точки зрения. Однако теоретический анализ процесса вакуум-формования требует решения нестационарных уравнений баланса момента и теплопередачи, которые в общем виде

очень сложны, в особенности когда материал недостаточно точно охарактеризован. Можно полагать, что именно поэтому теоретическому анализу вакуум-формования уделялось мало внимания, несмотря на несомненную практическую ценность этого метода изготовления изделий.

IX. 2. РЕОЛОГИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРУЗИИ С РАЗДУВОМ

IX.2.1. ТЕНЗОР СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ

Рассмотрим систему координат, показанную на рис. IX.2. Следует обратить внимание на зону, где диаметр $a(z)$ и толщина рукава $h(z)$ изменяются в направлении движения пленки z. Для того чтобы выразить градиент скорости, используем аппроксимацию теории тонких оболочек [7, 8]. Такой подход предполагает, что толщина пленки мала по сравнению с другими размерами рукава (то есть $h \ll a$). Это допущение применяется для того, чтобы при анализе заменить рукавную пленку плоской. Затем нужно связать цилиндрические координаты (r, θ, z) с прямоугольными координатами (ξ_1, ξ_2, ξ_3) в точке P, выбранной на поверхности пленки. На рис. IX.2 ξ_1 — это направление течения, ξ_2 — нормаль к пленке, а ξ_3 — ось, перпендикулярная плоскости рисунка. Найдем компоненты скорости в координатах ξ_1, ξ_2, ξ_3.

Тензор скорости деформации можно записать следующим образом

$$\|\mathbf{d}\| = \begin{Vmatrix} d_{11} & 0 & 0 \\ 0 & d_{22} & 0 \\ 0 & 0 & d_{33} \end{Vmatrix} \qquad \text{(IX.1)}$$

Здесь d_{11}, d_{22} и d_{33} определяются как

$$d_{11} = \frac{\partial v_1}{\partial \xi_1}; \qquad d_{22} = \frac{\partial v_2}{\partial \xi_2};$$

$$d_{33} = \frac{\partial v_3}{\partial \xi_3} \qquad \text{(IX.2)}$$

Установлено, что d_{22} и d_{33} можно представить как функцию от a, h, и z в виде:

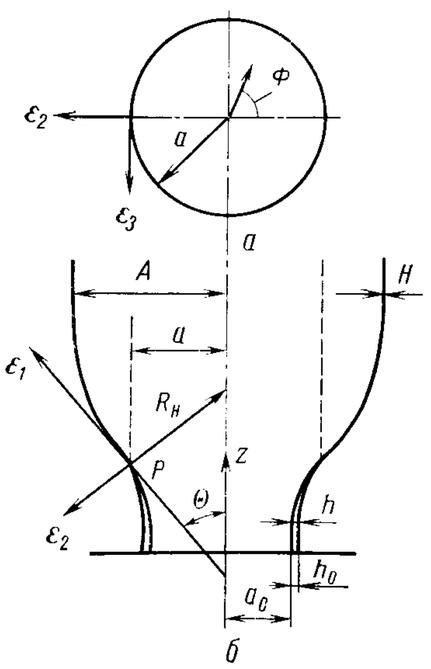


Рис. IX.2. Система координат, используемая при описании деформации рукава («пузыря»):

а — разрез по горизонтали; *б* — разрез по вертикали.

$$d_{22} = \frac{1}{h}\frac{dh}{dt} = \frac{1}{h}\frac{dh}{d\xi_1}\frac{d\xi_1}{dt} = v_1\cos\theta\frac{1}{h}\frac{dh}{dz} \qquad \text{(IX.3)}$$

$$d_{33} = \frac{1}{a}\frac{da}{dt} = \frac{1}{a}\frac{da}{d\xi_1}\frac{d\xi_1}{dt} = v_1\cos\theta\frac{1}{a}\frac{da}{dz} \qquad \text{(IX.4)}$$

Для выполнения условия сплошности среды необходимо, чтобы выполнялось равенство:

$$d_{11} + d_{22} + d_{33} = 0 \qquad \text{(IX.5)}$$

Теперь можно выразить величину d_{11} как функцию от параметров a и h:

$$d_{11} = -(d_{22} + d_{33}) = -v_1\cos\theta\left(\frac{1}{h}\frac{dh}{dt} + \frac{1}{a}\frac{da}{dt}\right) \qquad \text{(IX.6)}$$

Значение скорости v_1 можно выразить через объемную скорость течения Q и параметры a и h:

$$\frac{d\xi_1}{dt} = v_1 = \frac{Q}{2\pi ah} \qquad \text{(IX.7)}$$

Тогда уравнения (IX.3), (IX.4) и (IX.6) можно записать соответственно:

$$d_{11} = -\frac{Q\cos\theta}{2\pi ah}\left(\frac{1}{a}\frac{da}{dz} + \frac{1}{h}\frac{dh}{dz}\right) \qquad \text{(IX.8)}$$

$$d_{22} = \frac{Q\cos\theta}{2\pi ah}\frac{dh}{dz} \qquad \text{(IX.9)}$$

$$d_{33} = \frac{Q\cos\theta}{2\pi ah}\frac{da}{dz} \qquad \text{(IX.10)}$$

Подставляя уравнения (IX.8)—(IX.10) в выражение (IX.1), получим:

$$\|\mathbf{d}\| = \frac{Q\cos\theta}{2\pi ah}\left\|\begin{matrix} -\left(\frac{1}{a}\frac{da}{dz} + \frac{1}{h}\frac{dh}{dz}\right) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{h}\frac{dh}{dz} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{a}\frac{da}{dz} \end{matrix}\right\| \qquad \text{(IX.11)}$$

Рассмотрим наиболее важные случаи растяжения материала в рукавной пленке.

Для однородного двухосного растяжения имеем:

$$d_{11} = d_{33}; \qquad d_{22} = -2d_{11} = -2d_{33} \qquad \text{(IX.12)}$$

Тогда, используя уравнения (IX.8)—(IX.10), получим:

$$d_{11} = d_{33} = \frac{Q\cos\theta}{2\pi a^2h}\frac{da}{dz} = -\frac{Q\cos\theta}{4\pi ah^2}\frac{dh}{dz} \qquad \text{(IX.13)}$$

$$d_{22} = -\frac{Q\cos\theta}{\pi a^2h}\frac{da}{dz} = \frac{Q\cos\theta}{2\pi ah^2}\frac{dh}{dz} \qquad \text{(IX.14)}$$

Поэтому тензор скорости деформации $\mathbf{d}$ в рассматриваемом случае можно записать как:

$$\|\mathbf{d}\| = \frac{Q\cos\theta}{2\pi a^2h}\frac{da}{dz}\left\|\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix}\right\| = -\frac{Q\cos\theta}{4\pi ah^2}\left\|\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix}\right\|\frac{dh}{dz} \qquad \text{(IX.15)}$$

Для одноосного растяжения справедливы следующие условия:

$$d_{22} = d_{33}; \qquad d_{11} = -2d_{22} = -2d_{33} \qquad \text{(IX.16)}$$

Подставляя уравнения (IX.8)—(IX.10) в эти условия, получаем:

$$d_{11} = -\frac{Q\cos\theta}{\pi a^2h}\frac{da}{dz} = -\frac{Q\cos\theta}{\pi ah^2}\frac{dh}{dz} \qquad \text{(IX.17)}$$

$$d_{22} = d_{33} = \frac{Q\cos\theta}{2\pi a^2h}\frac{da}{dz} = \frac{Q\cos\theta}{2\pi ah^2}\frac{dh}{dz} \qquad \text{(IX.18)}$$

Тогда тензор скорости деформации запишется как:

$$\|\mathbf{d}\| = \frac{Q\cos\theta}{2\pi a^2h}\frac{da}{dz}\left\|\begin{matrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{matrix}\right\| = -\frac{Q\cos\theta}{2\pi ah^2}\frac{dh}{dz}\left\|\begin{matrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{matrix}\right\| \qquad \text{(IX.19)}$$

IX.2.2. ПРОДОЛЬНАЯ ВЯЗКОСТЬ

Компоненты напряжения S_{ij} в общем виде могут быть записаны как:

$$S_{ij} = -p\delta_{ij} + \tau_{ij} \quad (i, j = 1,2,3) \qquad \text{(IX.20)}$$

где p — изотропное давление; δ_{ij} — символ Кронекера; τ_{ij} — девиатор тензора напряжения.

При напряжении на свободной поверхности, равном атмосферному, из уравнения (IX.20) следует условие:

$$S_{22} = 0 \qquad \text{(IX.21)}$$

Подставляя соотношение (IX.21) в (IX.20), получаем:

$$p = \tau_{22} \qquad \textbf{(IX.22)}$$

Для удобства анализа продольную вязкость расплава η_B при экструзии с раздувом можно определить как:

$$\tau_{ij} = \eta_B(\mathbf{I}_2)\, d_{ij} \quad (i, j = 1,2,3) \qquad \textbf{(IX.23)}$$

Второй инвариант тензора скорости деформации $\mathbf{I}_2$ равен:

$$\mathbf{I}_2 = d_{11}^2 + d_{22}^2 + d_{33}^2 \qquad \textbf{(IX.24)}$$

Подставляя соотношение (IX.22) в (IX.20), получим:

$$S_{11} = \tau_{11} - \tau_{22} \tag{IX.25}$$

$$S_{33} = \tau_{33} - \tau_{22} \tag{IX.26}$$

где S_{11} — растягивающее напряжение в направлении течения; S_{33} — напряжение в поперечном направлении, т. е. сжимающее напряжение.

Подставим уравнение (IX.23) в выражения (IX.25) и (IX.26):

$$S_{11} = \eta_B(\mathbf{I}_2)(d_{11} - d_{22}) \tag{IX.27}$$

$$S_{33} = \eta_B(\mathbf{I}_2)(d_{33} - d_{22}) \tag{IX.28}$$

Следовательно, в случае неоднородного двухосного растяжения продольная вязкость может быть представлена, как [10]:

$$\eta_B(\mathbf{I}_2) = \frac{S_{11}}{d_{11} - d_{22}} \tag{IX.29}$$

$$\eta_B(\mathbf{I}_2) = \frac{S_{33}}{d_{33} - d_{22}} \tag{IX.30}$$

В формулах (IX.29) и (IX.30) d_{11}, d_{22} и d_{33} — величины, определяемые уравнениями (IX.8)—(IX.10) через измеряемые параметры Q, a, h и θ.

Для однородного двухосного растяжения имеем:

$$S_{11} = S_{33}; \qquad S_{22} = 0 \tag{IX.31}$$

Таким образом, из уравнений (IX.12), (IX.27), (IX.28), и (IX.31) следует:

$$\eta_B(\mathbf{I}_2) = \frac{S_{11}}{d_{11} - d_{22}} \tag{IX.32}$$

где величины d_{11} и d_{22} заданы уравнениями (IX.13) и (IX.14) соответственно.

Для одноосного растяжения

$$S_{22} = S_{33} = 0 \tag{IX.33}$$

Тогда из уравнений (IX.16), (IX.27), (IX.28) и (IX.33) следует, что

$$\eta_B(\mathbf{I}_2) = \frac{S_{11}}{d_{11} - d_{22}} \tag{IX.34}$$

где величины d_{11} и d_{22} заданы уравнениями (IX.17) и (IX.18) соответственно.

Если определять продольную вязкость обычным способом, как

$$\eta_E(\mathbf{I}_2) = \frac{S_{11}}{d_{11}} \tag{IX.35}$$

то могут быть получены следующие соотношения:

1) для однородного двухосного растяжения из выражений (IX.32) и (IX.35) с учетом соотношений (IX.12)

$$\eta_E = (\mathbf{I}_2) = 3\eta_B(\mathbf{I}_2) \tag{IX.36}$$

2) для одноосного растяжения из выражений (IX.34) и (IX.35) с учетом (IX.16)

$$\eta_E(\mathbf{I}_2) = \frac{3}{2}\eta_B(\mathbf{I}_2) \tag{IX.37}$$

Рассмотрим частный случай использования уравнения (IX.23) для описания течения ньютоновской жидкости. В этом случае уравнение (IX.23) может быть переписано в упрощенном виде:

$$\tau_{ij} = 2\eta_0 d_{ij} \tag{IX.38}$$

так как

$$\eta_B = 2\eta_0 \tag{IX.39}$$

Далее для однородного двухосного растяжения из уравнений (IX.36) и (IX.39) имеем:

$$\eta_E = 6\eta_0 \tag{IX.40}$$

Для однородного одноосного растяжения из уравнений (IX.37) и (IX.39) аналогично получается:

$$\eta_E = 3\eta_0 \tag{IX.41}$$

Соотношение (IX.40) обсуждалось в работе [15], а соотношение (IX.41) рассматривалось многими исследователями, начиная с Трутона [16].

При необходимости оценки продольной вязкости расплава в процессе экструзии с раздувом в случае неоднородного двухосного растяжения следует использовать уравнение (IX.29) или (IX.30), однородного двухосного растяжения — (IX.32), а одноосного растяжения — уравнение (IX.34). Во всех указанных случаях необходимо провести измерение осевого напряжения S_{11} и параметров a, h, θ как функции от z. Баланс сил, действующих на пленку, в системе координат, показанной на рис. IX.2, можно записать как [7, 8]:

$$2\pi a \cos\theta P_L + \pi\Delta P(A^2 - a^2) + 2\pi\rho g \int_z^Z ah \sec\theta dz = F_Z \tag{IX.42}$$

где a и A — радиусы рукава в сечениях, отвечающих уровням z и Z (по линии кристаллизации); h — толщина пленки; P_L — сила, действующая в направлении потока; ΔP — разность давлений по обеим сторонам пленки; ρ — плотность расплава; g — ускорение свободного падения; F_Z — растягивающая сила при $z=Z$.

Если растягивающее усилие измеряется в точке, близкой к приемным валкам (см. рис. IX.1), например при $z=L$, то величину F_z можно представить как:

$$F_z = F_L - 2\pi\rho_s g A H(L - Z) \tag{IX.43}$$

где F_L — растягивающее усилие, измеренное при $Z=L$; ρ_s — плотность полимера в затвердевшей пленке; A — радиус рукава при $z=Z$; H — толщина пленки при $z=Z$.

В области раздува рукава (т. е. при $0 \leqslant z \leqslant Z$) сила P_H, действующая в перпендикулярном направлении, и растягивающая сила P_L уравновешиваются перепадом давления ΔP [7, 8]:

$$\Delta P = \left(\frac{P_L}{R_L}\right) + \left(\frac{P_H}{R_H}\right) - \rho g h \sin\theta \qquad \text{(IX.44)}$$

Главные радиусы кривизны пленочной оболочки R_L и R_H определяются по формулам:

$$R_H = \frac{a}{\cos\theta} \qquad \text{(IX.45)}$$

$$R_L = -\left[1 + \left(\frac{da}{dz}\right)^2\right]^{3/2} \Big/ \frac{d^2a}{dz^2} = -\frac{\sec^3\theta}{\frac{d^2a}{dz^2}} \qquad \text{(IX.46)}$$

С другой стороны, P_L и P_H могут быть вычислены из уравнений [7, 8]:

$$P_L = \int_0^h S_{11} d\xi_2 = hS_{11} \qquad \text{(IX.47)}$$

$$P_H = \int_0^h S_{33} d\xi_2 = hS_{33} \qquad \text{(IX.48)}$$

Подставляя (IX.47) в левую часть уравнения (IX.42), а (IX.43) — в правую часть того же уравнения, получим:

$$S_{11} = \frac{F_R}{2\pi a h \cos\theta} \qquad \text{(IX.49)}$$

$$F_R = F_L - \pi\Delta P (A^2 - a^2) - 2\pi\rho g \int_z^Z ah \sec\theta dz - 2\pi\rho_s g AH (L - Z) \qquad \text{(IX.50)}$$

Таким образом, можно видеть, что после определения a, h и θ как функции от z подстановка соотношения (IX.50) в формулу (IX.49) позволяет рассчитать напряжение растяжения S_{11} и, следовательно, продольную вязкость η_B для неоднородного двухосного растяжения [для этого следует использовать совместно уравнения (IX.29), (IX.8) и (IX.9)].

Аналогично для расчета продольной вязкости при однородном двухосном растяжении в качестве исходного можно использовать выражение (IX.26); в этом случае вспомогательными будут уравнения (IX.13), (IX.14), (IX.32), (IX.49) и (IX.50). В случае одноосного растяжения (т. е. при $\Delta P = 0$) продольную вязкость можно рассчитать при помощи уравнений (IX.17), (IX.18), (IX.34), (IX.49) и (IX.50). Необходимо отметить, что уравнением (IX.30) совместно с уравнениями (IX.9) и (IX.10) также можно пользоваться для расчета продольной вязкости η_B при неоднородном

двухосном растяжении. Для этого величину S_{33} следует определять по уравнению (IX.48), используя вспомогательные выражения (IX.44)—(IX.47).

IX.2.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДОЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ

При экспериментальном определении продольной вязкости в процессе формования пленок экструзией с раздувом Хан и Парк [10] использовали изотермическую камеру длиной около 33 см (13 дюймов), присоединенную к головке. Эксперименты проводили в изотермических условиях, чтобы устранить влияние температуры на деформацию пленочного «пузыря». Влияние температуры исследовали отдельно путем проведения экспериментов в изотермических условиях при различных температурах расплава. В процессе каждого эксперимента фотографировали форму пузыря и непосредственно перед захватывающими валками замеряли растягивающее усилие. После охлаждения пузыря фиксировали распределение толщины пленки в продольном направлении.

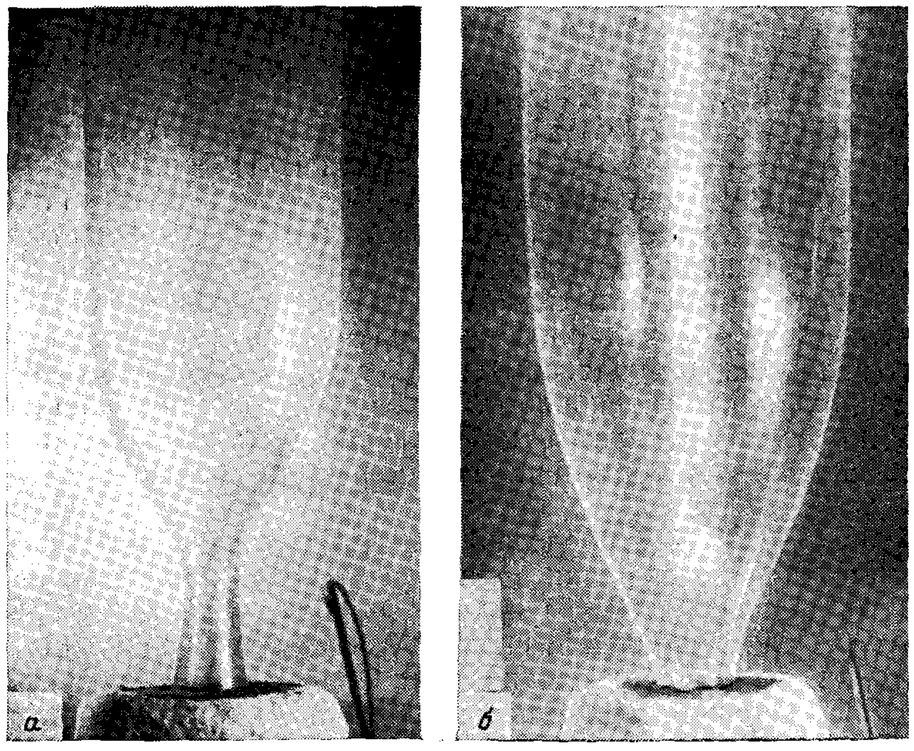


Рис. IX.3. Типичные формы рукава [10]:
а — экструзия ПЭВП при $T = 200$ °С; $Q = 9{,}13$ см³/мин; $V_0 = 0{,}378$ см/с; $V_L/V_0 = 36{,}5$; $\Delta P = 24{,}6$ Па; *б* — экструзия ПЭНП при $T = 200$ °С; $Q = 25{,}11$ см³/мин; $V_0 = 0{,}347$ см/с; $V_L/V_0 = 17{,}9$; $\Delta P = 24{,}6$ Па.

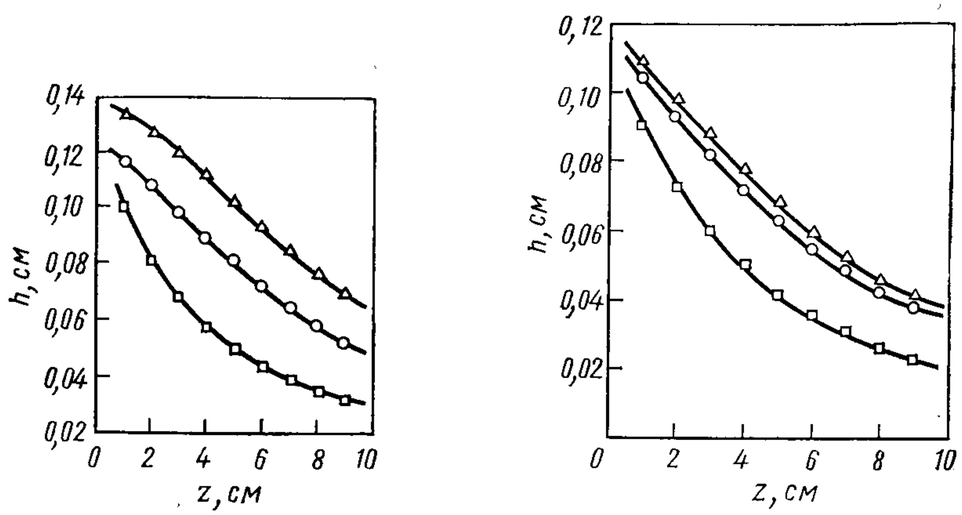


Рис. IX.4. Типичные профили толщины одноосновытянутой пленки ($\Delta P=0$) [10]:
△ — ПЭВП при 200 °С; ○ — ПП при 200 °С; □ — ПЭНП при 180 °С.

Рис. IX.5. Типичные профили толщины двухосноориентированной пленки, полученной экструзией с раздувом [10]:
△ — ПЭВП при 200 °С; ○ — ПП при 200 °С; □ — ПЭНП при 200 °С.

Типичные конфигурации пленочного пузыря показаны на рис. IX.3, а на рис. IX.4 и IX.5 даны характерные профили толщин пленки. Следует обратить внимание на то, что условия экструзии в обоих случаях практически одинаковы и различаются только по величине давления воздуха внутри рукава. Из рис. IX.4 и IX.5 видно, что в случае двухосного растяжения, как и предполагалось, удается получить более тонкие пленки, чем в случае одноосного растяжения. Механические свойства пленок также различны в зависимости от схем растяжения заготовки. Это происходит вследствие различий в молекулярной ориентации при двух видах растяжения (одноосном и двухосном).

Измеряя радиус пленочного рукава a, толщину пленки h и угол θ по высоте рукава (в направлении вытяжки), можно рассчитать скорость деформации полимера при различных значениях z.

На рис. IX.6 и IX.7 представлены графики зависимости скорости деформации растяжения полимера от расстояния z по оси рукава для одноосной ($\Delta P=0$) и двухосной вытяжки ($\Delta P\neq 0$) соответственно. Для вычисления скорости деформации при одноосном растяжении было использовано уравнение (IX.17), а при двухосном растяжении — следующее выражение, полученное из уравнения (IX.24) с использованием уравнений (IX.8)—(IX.10):

$$\left(\frac{I_2}{2}\right)^{1/2}=\frac{Q\cos\theta}{2\pi ah}\left[\left(\frac{1}{a}\frac{da}{dz}\right)^2+\left(\frac{1}{a}\frac{da}{dz}\right)\left(\frac{1}{h}\frac{dh}{dz}\right)+\left(\frac{1}{h}\frac{dh}{dz}\right)^2\right]^{1/2} \qquad (IX.51)$$

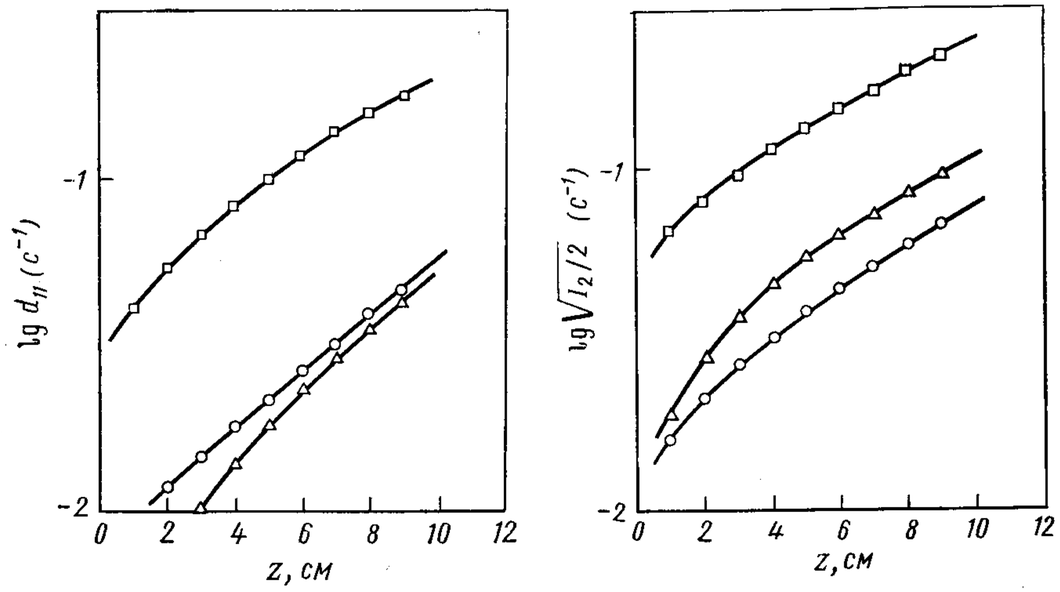


Рис. IX.6. Типичные профили скоростей деформации в «машинном» направлении при одноосном растяжении [10]:
□ — ПЭНП при 180 °С; ○ — ПЭВП при 200 °С; △ — ПП при 200 °С.

Рис. IX.7. Типичные профили скорости деформации при двухосном растяжении [10]:
□ — ПЭНП при 200 °С; △ — ПЭВП при 200 °С; ○ — ПП при 200 °С.

Из рис. IX.6 и IX.7 видно, что скорость деформации в продольном («машинном») направлении увеличивается. Другими словами, скорость деформации полимера при анализируемом методе изготовления пленки не является постоянной величиной (по крайней мере в исследованном диапазоне скоростей растяжения) [10]. В этом смысле раздув рукава близок к так называемой фильерной вытяжке, обсуждавшейся в гл. VIII.

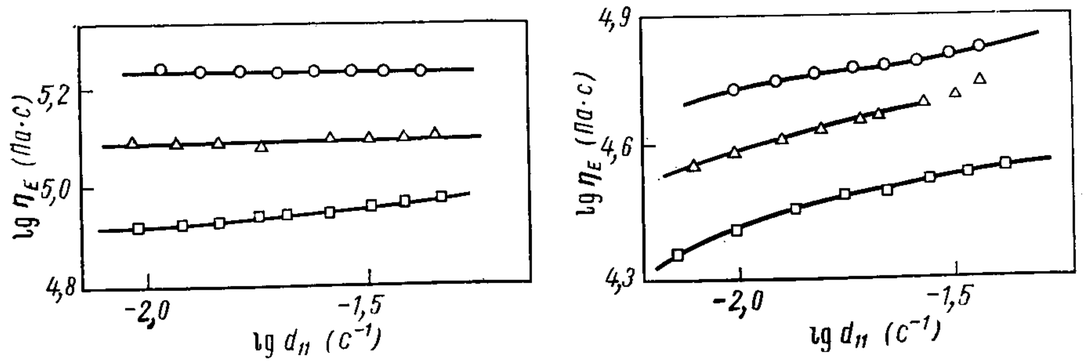


Рис. IX.8. Зависимость кажущейся (эффективной) продольной вязкости от скорости деформации при одноосном растяжении ПЭВП для различных температур расплава (°С) [10]:
180 (○), 200 (△) и 220 (□).

Рис. IX.9. Зависимость эффективной продольной вязкости ПП от скорости деформации при одноосном растяжении для различных температур расплава (°С) [10]:
180 (○), 200 (△) и 220 (□).

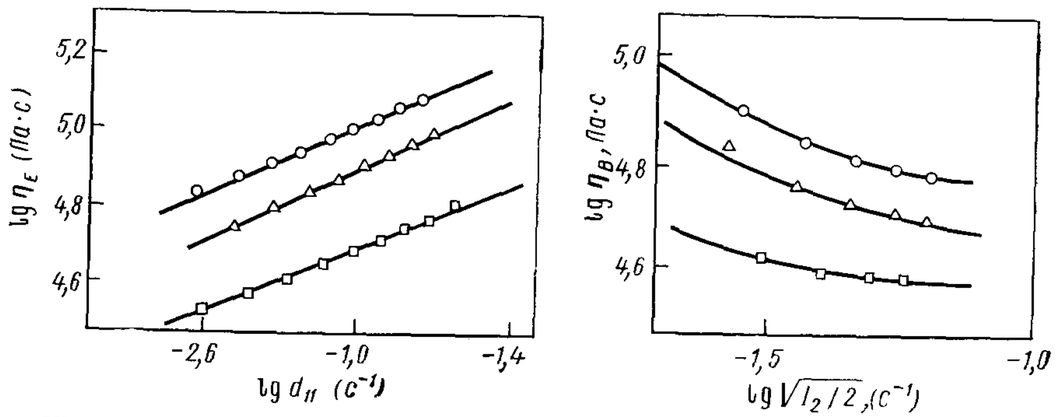


Рис. IX.10. Зависимость эффективной продольной вязкости ПЭНП от скорости деформации при одноосном растяжении для различных температур расплава (°С) [10]:
160 (○), 170 (△) и 180 (□).

Рис. IX.11. Зависимость эффективной продольной вязкости ПЭВП от скорости деформации при двухосном растяжении для различных температур расплава (°С) [10]:
200 (○), 210 (△) и 220 (□).

Кривые зависимости эффективной продольной вязкости* от скорости деформации приведены на рис. IX.8—IX.10 для случая одноосного растяжения и на рис. IX.11—IX.13 для двухосного растяжения. Как видно из рис. IX.8—IX.10, при одноосном растяжении эффективная продольная вязкость ПЭВП в исследованном диапазоне скоростей деформации практически остается постоянной при температурах 180 и 200 °С, но при 220 °С слегка возрастает с увеличением скорости деформации. Для ПП и ПЭНП эффективная продольная вязкость повышается с ростом скорости деформации при всех трех значениях температуры. В противоположность этому при двухосном растяжении (см. рис. IX.11—IX.13) значения эффективной продольной вязкости ПЭВП и ПП уменьшаются с ростом скорости деформации во всем исследованном диапазоне скоростей деформации, в то время как продольная вязкость ПЭНП при повышении скорости деформации, наоборот, понижается.

Эксперименты по двухосному растяжению полимеров с использованием методики раздува «пузыря», приведенные Денсоном с сотр. [15, 17, 18], показали, что продольная вязкость уменьшается с ростом скорости деформации. В этих экспериментах исследовали однородное двухосное растяжение, тогда как опыты Хана и Парка были выполнены в режимах неоднородного двухосного растяжения. Теоретически процесс экструзии с раздувом позволяет исследовать также однородное двухосное растяжение. Однако, как следует из уравнения (IX.13), однородное двухосное растяжение реализуется при строго определенном соотношении между радиусом «пузыря» и толщиной пленки. Это условие не было соблюдено в работе Хана и Парка [10]. Обеспечить однородное двухосное растяжение в процессе экструзии с раздувом крайне трудно (если вообще возможно) из-за того, что распределение толщины пленки по высоте рукава заранее неизвестно и невозможно задавать и поддерживать радиус рукава в строгом соответствии с соотношением (IX.13).

Следует отметить, что диапазон скоростей деформации, при которых проведены эксперименты в работах [15, 17, 18], на несколько порядков уже, чем в работе [10]. Однако с точки зрения технологии переработки контроль скорости в таких процессах, как получение пленок экструзией с раздувом и фильерная вытяжка волокна, не имеет практического значения. Больший интерес представляет задание и поддержание степени вытяжки V_L/V_0.

Поведение расплавов полимеров как вязкоупругих жидкостей при растяжении в процессе экструзии с раздувом очень схоже с их поведением при фильерной вытяжке волокна, рассмотренной в гл. VIII. Однако на параметры процесса экструзии с раздувом сильно влияет предыстория деформации материала.

Из изложенного можно сделать следующие важные выводы: во-первых, скорость растяжения материала изменяется в направлении движения пленочного рукава; во-вторых, при изменении скорости растяжения эффективная продольная вязкость может увеличиваться, уменьшаться или оставаться постоянной в зависимости от природы материала и рассматриваемого диапазона скоростей дефомации; и наконец, в-третьих, продольная вязкость материала снижается с увеличением температуры.

IX.3. ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ЭКСТРУЗИЕЙ С РАЗДУВОМ

Теперь остановимся на таких важных аспектах технологии получения рукавных пленок, как деформация полимера и процесс теплопередачи. Рассмотрение теплового баланса должно быть вы-

* Определение эффективной продольной вязкости см. в гл. VIII.

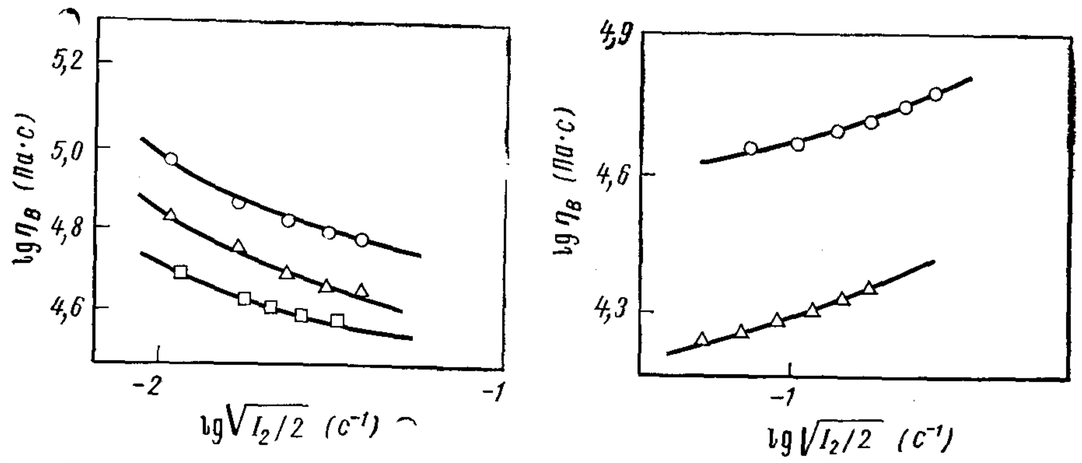


Рис. IX.12. Зависимость эффективной продольной вязкости ПП от скорости деформации при двухосном растяжении для различных температур расплава (°С) [10]:
180 (○), 200 (△) и 220 (□).

Рис. IX.13. Зависимость эффективной продольной вязкости ПЭНП от скорости деформации при двухосном растяжении для различных температур расплава (°С) [10]:
160 (○) и 200 (△).

полнено с учетом неизотермичности процесса раздува рукава. Для удобства используем описанное выше эмпирическое реологическое уравнение состояния, принимая во внимание температурную зависимость входящей в него константы материала. Уравнение баланса сил, действующих на пленку, должно учитывать влияние сил тяжести материала. Это особенно важно при анализе процесса получения рукавных пленок по наиболее распространенной в промышленности технологической схеме, предусматривающей экструзию расплава в направлении снизу вверх. При этом вес пленки частично уравновешивается увеличением сил поверхностного натяжения расплава на отдельных участках пленки. Однако гравитационные силы компенсируются тянущим усилием валков приемного устройства. При составлении уравнений баланса сил и энергии примем следующие допущения: 1) толщина пленки достаточно мала, так что неоднородностью профиля скорости течения в поперечном направлении можно пренебречь; 2) градиенты скорости деформации в выбранной (текущей) точке рукава можно вычислять, как для случая двухосного (биаксиального) растяжения плоской пленки; 3) силами поверхностного натяжения, инерции и трения пленочного рукава о воздух можно пренебречь ввиду их малости по сравнению с напряжением, действующим на материал в продольном направлении при вытяжке пленки; 4) теплопередачей между внутренней поверхностью рукава и находящимся в нем воздухом можно пренебречь; 5) теплотой кристаллизации (если материал кристаллизуется) можно пренебречь; 6) теплопроводностью в тонкой пленке можно пренебречь; 7) охлаждение рукава происходит в основном за счет излучения и конвекции; 8) тепловыделением от трения рукава о воздух можно пренебречь.

Для того чтобы применить уравнения баланса сил (IX.42) и (IX.44) к неизотермическому процессу раздува рукава, используем следующее полуэмпирическое выражение для материальной функции [19]:

$$\eta_B(\mathbf{I}_2, T) = \eta_0 \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right][\mathbf{I}_2/2]^{\frac{n-1}{2}} \qquad (IX.52)$$

где E — энергия активации продольного течения; R — универсальная газовая постоянная; η_0 — продольная вязкость; T_0 — температура пленки на выходе из головки; $\mathbf{I}_2$ — второй инвариант тензора скорости деформации [см. уравнение (IX.51)]; n — константа, зависящая от природы материала.

Поскольку величины S_{11} в уравнении (IX.47) и S_{33} в уравнении (IX.48) можно выразить через η_B и компоненты скорости деформации [см. уравнения (IX.27) и (IX.28)], то имеем:

$$P_L = -\frac{2\eta_B(\mathbf{I}_2, T)\,Q\cos\theta}{2\pi a}\left[\frac{1}{a}\frac{da}{dz} + \frac{2}{h}\frac{dh}{dz}\right] \qquad (IX.53)$$

$$P_H = \frac{2\eta_B(\mathbf{I}_2, T)\,Q\cos\theta}{2\pi a}\left[\frac{1}{a}\frac{da}{dz} - \frac{1}{h}\frac{dh}{dz}\right] \qquad (IX.54)$$

Теперь введем безразмерные параметры

$$r = \frac{a}{a_0}; \quad w = \frac{h}{a_0}; \quad x = \frac{z}{a_0}; \quad s = \frac{T}{T_0} \qquad (IX.55)$$

в которых a_0 — радиус рукава при $z=0$ и T_0 — температура расплава при $z=0$.

Тогда с учетом уравнений (IX.45), (IX.46), (IX.53) и (IX.54) уравнения (IX.42) и (IX.44) можно переписать в виде:

$$\frac{w'}{w} = -\left(\frac{r'}{2r}\right) - \eta_0\,[T_g + r^2B]\sec^2\theta/4\eta_B(\mathbf{I}_2, s) \qquad (IX.56)$$

$$2r^2\,[T_g + r^2B]\,r'' = [6r'\eta_B(\mathbf{I}_2, s)/\eta_0] + r\sec^2\theta\,[T_g - 3r^2B] \qquad (IX.57)$$

где

$$B = a_0^3\pi\Delta P/Q\eta_0 \qquad (IX.58)$$

$$T_g = \left(\frac{a_0}{Q\eta_0}\right)\left[F_Z - 2\pi\rho g a_0^3\int_0^X rw\sec\theta dx\right] - B\left(\frac{A}{a_0}\right)^2 \qquad (IX.59)$$

$$X = Z/a_0 \qquad (IX.60)$$

При дифференцировании уравнений (IX.56) и (IX.57) член $\rho g h\sin\theta$, учитывающий влияние силы тяжести в (IX.44), можно исключить, поскольку экспериментально найдено [19], что вклад этого члена пренебрежимо мал по сравнению с другими членами уравнения.

Из геометрических соотношений (см. рис. IX.2) величину

$$\frac{da}{dz} = \operatorname{tg}\theta \qquad (IX.61)$$

можно представить в виде безразмерного параметра r', равного

$$r' = \operatorname{tg}\theta \qquad (IX.62)$$

и далее

$$r'' = \theta'\sec^2\theta\theta' \qquad (IX.63)$$

Подставляя (IX.62) и (IX.63) в уравнение (IX.57), получаем:

$$2r^2\,[T_g + r^2B]\,\theta' = [3\sin 2\theta\eta_B(\mathbf{I}_2, s)/\eta_0] + r\,[T_g - 3r^2B] \qquad (IX.64)$$

В формулах (IX.56)—(IX.64) величины w', r' и θ' представляют собой первые производные по x от w, r и θ соответственно, а значение $\eta_B(\mathbf{I}_2, s)$ может быть выражено через безразмерные параметры:

$$\eta_B(\mathbf{I}_2, s) = \alpha e^{\beta/s}\left[\frac{Q\cos\theta}{2\pi a_0^3}\right]^{n-1}\left[\frac{1}{rw}\right]^{n-1}\left[\left(\frac{w'}{w}\right) + \left(\frac{r'}{r}\right) + \left(\frac{r'w'}{rw}\right)\right]^{\frac{n-1}{2}} \qquad (IX.65)$$

Здесь α и β определены следующим образом:

$$\alpha = \eta_0 e^{-E/RT_0}; \qquad \beta = \frac{E}{RT_0} \tag{IX.66}$$

Энергетический баланс с учетом допущений, перечисленных выше, может быть записан в виде [19]:

$$\rho C_v v_1 \frac{\partial T}{\partial \xi_1} = \frac{\partial q}{\partial \xi_2} \tag{IX.67}$$

где ρ — плотность жидкости; C_v — удельная теплоемкость; v_1 — скорость в направлении ξ_1 (см. систему координат на рис. IX.2); q — тепловой поток в направлении ξ_2.

Умножая обе части уравнения (IX.67) на $d\xi_2$ и интегрируя полученное уравнение в пределах от $\xi_2=0$ до $\xi_2=h$, получаем следующее соотношение:

$$\rho C_v \left(\frac{Q\cos\theta}{2\pi a}\right)\frac{dT}{dz} = U(T - T_a) + \lambda\varepsilon\left(T^4 - T_a^4\right) \tag{IX.68}$$

где U — общий коэффициент теплопередачи; λ — постоянная Стефана — Больцмана; ε — коэффициент излучения; T_a — температура окружающей среды; Q — объемный расход полимера.

При этом граничные условия сформулированы следующим образом:

при $\xi_2=0$ (внутренняя поверхность рукава)

$$q = 0 \tag{IX.69}$$

при $\xi_2=h$ (внешняя поверхность рукава)

$$q = U(T - T_a) + \lambda\varepsilon\left(T - T_a^4\right) \tag{IX.70}$$

Уравнение (IX.68) можно переписать в виде:

$$s' = rC\sec\theta\,(s - s_a) + rD\sec\theta\left(s^4 - s_a^4\right) \tag{IX.71}$$

где s — безразмерная температура, определенная соотношением (IX.55); s' — производная от s по x, а C и D — безразмерные параметры.

Безразмерные параметры C и D равны:

$$C = \frac{UT_0}{\left(\frac{\rho C_v Q T_0}{2\pi a_0^2}\right)}; \qquad D = \frac{T_0^4\lambda\varepsilon}{\left(\frac{\rho C_v Q T_0}{2\pi a_0^2}\right)} \tag{IX.72}$$

Для описания неизотермического процесса экструзии рукавных пленок необходимо решить уравнения (IX.56), (IX.62), (IX.64) и (IX.71) с использованием соотношений (IX.59) и (IX.65) при следующих граничных условиях:

1) при $x=0$

$$r = 1{,}0; \qquad w = \frac{h_0}{a_0}; \qquad s = 1{,}0; \qquad \theta = \theta_0 \tag{IX.73}$$

Таблица IX.1. Численные значения физических параметров, использованных при расчетах [19]

Материал	T, °C	$\alpha \times 10^{-3}$	β	E (кал/моль)$\times 10^{-3}$	n	ρ, г/см^3
ПЭВП	200	1,55	5,13	4,83	0,79	0,761
ПЭНП	200	3,44	4,06	3,82	1,23	0,718

2) при $x=X$

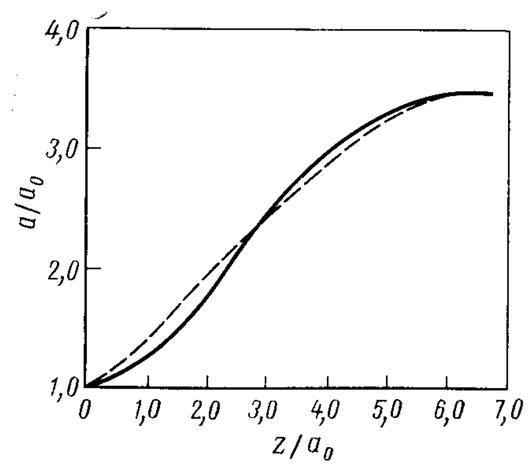
$$r = \frac{A}{a_0}; \qquad w = \frac{H}{a_0}; \qquad s = \frac{T_s}{T_0}; \qquad \theta = 0 \tag{IX.74}$$

где T_s — температура отвержденной пленки.

IX.3.2. СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. IX.14 и IX.15 сопоставляются формы (профили) пленочного «пузыря», наблюдаемые экспериментально и рассчитанные по описанной выше методике, а на рис. IX.16 и IX.17 проведено сравнение экспериментальных и теоретических профилей толщины пленки. В табл. IX.1 сведены средние численные значения параметров процесса, используемых при расчетах.

Учитывая, что при выводе уравнений энергетического баланса и баланса сил был сделан ряд допущений и что использованные численные значения параметров (C_v, U, λ, ε) были определены,



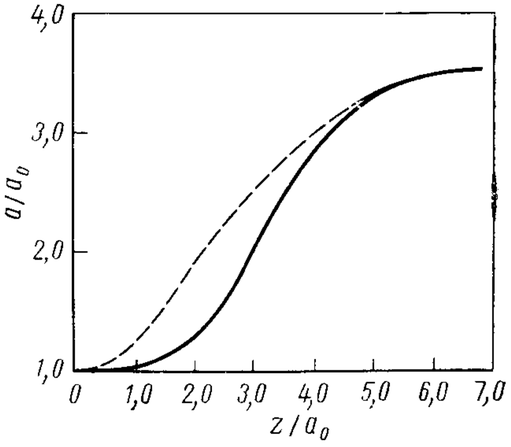


Рис. IX.14. Сравнение экспериментально наблюдаемой формы пузыря ПЭНП (пунктир) с теоретически рассчитанной (сплошная линия) [19].

Условия экструзии: $T=180$ °C; $Q=25{,}11$ см^3/мин; $V_L/V_0=12{,}4$; $\Delta P=27{,}2$ Па.

Рис. IX.15. Сравнение экспериментально наблюдаемой формы пузыря ПЭВП (пунктир) с теоретически рассчитанной (сплошная линия) [19].

Условия экструзии: $T=200$ °C; $Q=26{,}71$ см^3/мин; $V_L/V_0=17{,}5$; $\Delta P=64{,}4$ Па.

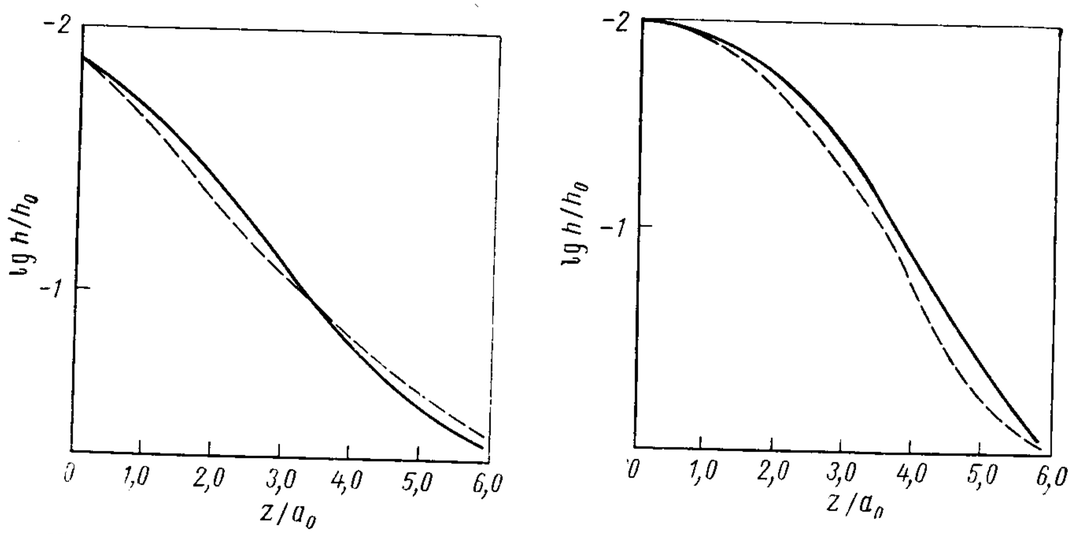


Рис. IX.16. Сравнение экспериментально определенного профиля толщины пленки из ПЭНП (пунктир) с теоретически рассчитанным (сплошная линия) [19]. Условия экструзии те же, что на рис. IX.14.

Рис. IX.17. Сравнение экспериментально определенного профиля толщины пленки из ПЭВП (пунктир) с теоретически рассчитанным (сплошная линия) [19]. Условия экструзии те же, что на рис. IX.15.

как обычно, с некоторой погрешностью, совпадение экспериментальных и теоретических результатов как по конфигурации рукава, так и по распределению толщины пленки можно признать достаточно хорошим. Отметим, что численные значения величин α, β, E и n определены по данным, полученным при экспериментальной оценке продольной вязкости.

Из-за недостатка экспериментальных данных мы пренебрегли также изменением плотности материала ρ, возникающим из-за непостоянства температуры на участке между выходом расплава из головки и линией кристаллизации («затвердевания»), т. е. при $0 \leqslant z \leqslant Z$. Учет зависимости плотности полимера от температуры практически не может повлиять на результаты теоретических выкладок, так как при затвердевании расплавленного полимера его плотность может возрастать максимум на 30%, в то время как вязкость материала изменяется по крайней мере на один порядок.

Отметим, что из-за недостатка экспериментальных данных некоторые параметры были заданы недостаточно строго, что, естественно, могло повлиять на результаты вычислений. Один из таких параметров — это положение линии кристаллизации ($z=Z$). Теоретически эта линия располагается там, где деформация пленки прекращается, и при $z \geqslant Z$ толщина пленки остается постоянной. На практике, однако, и выше линии затвердевания может наблюдаться уменьшение толщины пленки. Например, хорошо известно, что полиэтилен низкой плотности может вытягиваться даже при комнатной температуре, если толщина пленки очень мала. Другой трудно определяемый параметр — начальная толщина пленки, т. е.

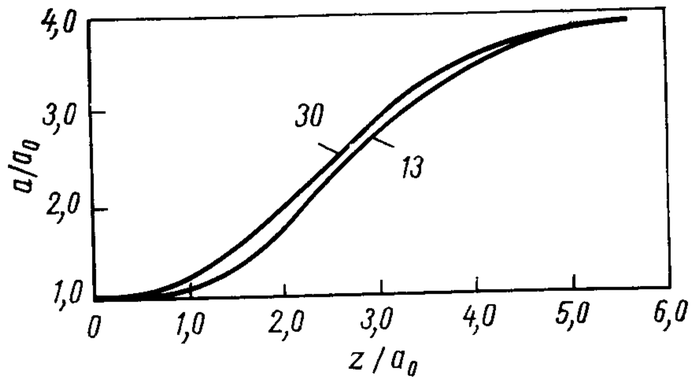
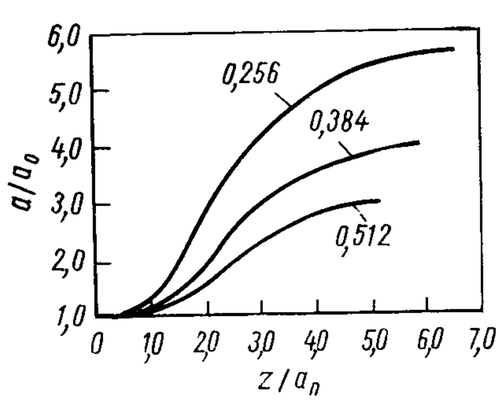


Рис. IX.18. Формы рукава, рассчитанные для различных эффективных степеней вытяжки V_L/V_0 (числа у кривых) [19]:
1 — 30; 2 — 13.
Значения параметров: $n=0{,}79$; $\beta=7{,}45$; $B=0{,}384$; $c=0{,}00865$; $D=0{,}0102$.

$h=h_0$ при $z=0$. При экструзии с раздувом наблюдается разбухание экструдата в поперечном направлении (по толщине пленки), аналогично тому, как это имеет место при выдавливании полимеров через капилляры [10, 20—22]. В результате разбухания истинная начальная толщина пленки должна быть больше, чем значение, использованное в расчетах. Однако точное определение h_0 на практике сопряжено с экспериментальными трудностями.

Данные, приведенные на рис. IX.18—IX.20, иллюстрируют влияние разности внешнего и внутреннего давлений B и природы (реологической константы n) материала на форму рукава, рассчитанную по теоретическим соотношениям при различных степенях вытяжки V_L/V_0. Из-за симметричности рукава на рисунках приведена только одна его половина. Форма рукава сравнительно слабо чувствительна к изменению степени вытяжки и очень чув-



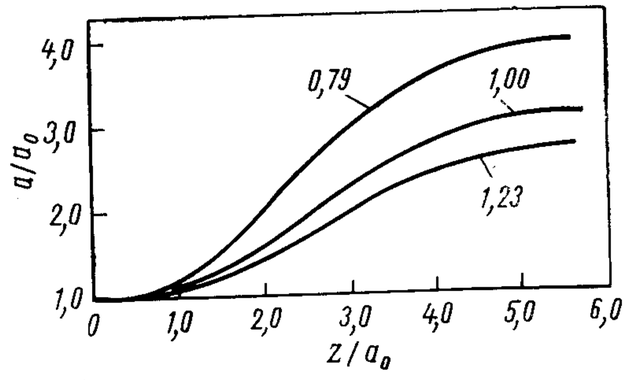


Рис. IX.19. Формы рукава при различных значениях безразмерной разности давлений B (числа у кривых) [19].
Значения параметров: $n=0{,}79$; $\beta=7{,}45$; $V_L/V_0=30$; $C=0{,}00865$; $D=0{,}0102$.

Рис. IX.20. Формы рукава при различных значениях материальной константы n числа у кривых) [19].
Значения параметров: $V_L/V_0=30$; $\beta=7{,}45$; $B=0{,}384$; $C=0{,}00865$; $D=0{,}0102$.

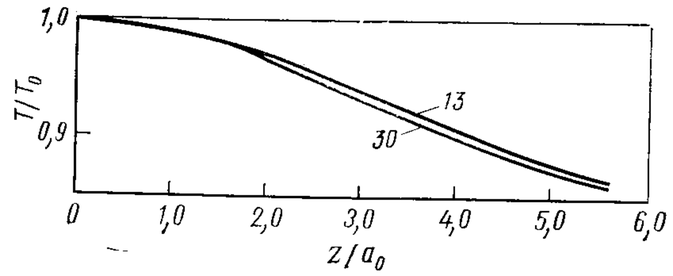


Рис. IX.21. Расчетное распределение температуры по пленочному рукаву для различных значений эффективной степени вытяжки V_L/V_0 (числа у кривых) [19]. Условия экструзии те же, что на рис. IX.18.

ствительна к изменению величин B и n. Внимательное рассмотрение рисунка IX.19 позволяет установить, что пузырь, полученный при большей разности давлений B, имеет менее выпуклую форму, чем пузырь, полученный при меньшей разности давлений, что на первый взгляд противоречит ожидаемому. Однако этот факт можно объяснить, если учесть, что для компенсации силы поверхностного натяжения, действующей на границе раздела между надутым пузырем и воздухом, для пузыря меньшего радиуса требуется большая разность давлений (другими словами, сравнение рукавов различного радиуса, обладающих разной выпуклостью по образующей в этом случае необходимо проводить по величине силы поверхностного натяжения, отнесенной к радиусу рукава: $\Delta P = \sigma/a$). Следует подчеркнуть, что речь идет о сопоставлении пленочных рукавов, полученных при всех одинаковых параметрах процесса, за исключением разности давлений внутри и снаружи рукава, которая постоянна, хотя и различна для обоих случаев; зависимость формы рукава от разности давлений B при этом не рассматривается.

На рис. IX.21—IX.23 показано влияние скорости вытяжки, разности внутреннего и наружного давлений и реологической константы n материала на расчетное распределение температуры по пленочному рукаву. Из рисунков видно, что температурный профиль рукава крайне чувствителен к изменениям как величины B, так и n. Можно ожидать, что при одинаковых условиях охлажде-

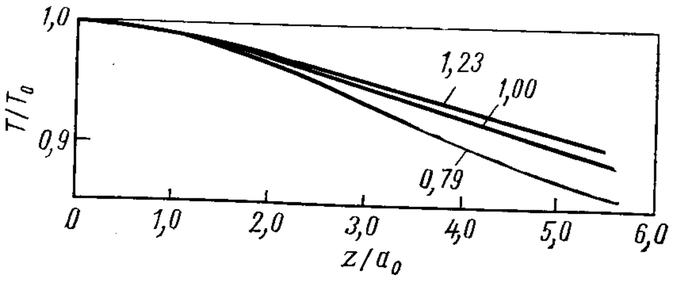


Рис. IX.22. Расчетное распределение температуры по пленочному рукаву для различных значений безразмерной разности внешнего и внутреннего давлений B (числа у кривых) [19]. Условия экструзии те же, что на рис. IX.19.

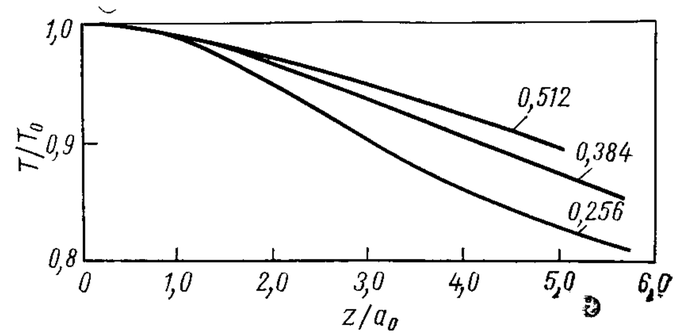
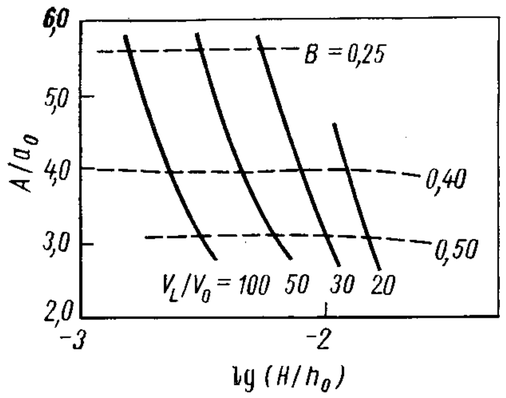


Рис. IX.23. Расчетное распределение температуры по пленочному рукаву для различных значений реологической константы материала n (числа у кривых) [19]. Условия экструзии те же, что на рис. IX.20.

ния температура рукава большего диаметра (т. е. более тонкой пленки) будет ниже, чем температура рукава меньшего диаметра (т. е. более толстой пленки). Такой вывод действительно следует из данных, приведенных на рис. IX.21—IX.23. Результаты расчета температурного профиля рукава хорошо совпадают с данными экспериментальной оценки изменения температуры в различных точках пленки [23—26].

Точность предсказываемых форм и температурного профиля пленочного рукава сильно зависит от численных значений полного коэффициента теплопередачи U и коэффициента излучения ε. Экспериментальное определение коэффициентов U и ε для рукавных пленок из термопластичных материалов (ПЭНП и ПС), проведенное Менгесом и Предолем [27], показало, что потери тепла от лучеиспускания составляют 10—20% от общих потерь тепла и зависят от типа материала и условий проведения процесса. В принципе к такому же выводу пришли Хан и Парк в своей теоретической работе [19].

Сильное влияние на форму «пузыря» могут оказывать два параметра, входящие в материальную функцию, определенную уравнением (IX.52). Речь идет о величинах n и η_0, которые можно рассматривать как константы перерабатываемого материала. Представление о форме рукавов, получаемых при разных значениях параметра n, можно получить по данным рис. IX.20. Следует помнить, что для одних материалов с ростом скорости растяжения эффективная продольная вязкость увеличивается (т. е. $n>1$), а для других падает (т. е. $n<1$) (см. рис. IX.11—IX.13). На рис. IX.20 видно, что пленочный рукав из материала с $n<1$ имеет большую выпуклость, чем рукав из материала, для которого $n>1$. На рис. IX.23 показаны температурные профили рукавов из материалов с различными константами n. Температура рукава из материала с показателем $n<1$ ниже, чем для пленки из полимера с $n>1$, что согласуется с приведенными выше теоретическими соотношениями между размерами и температурой пленочного рукава.



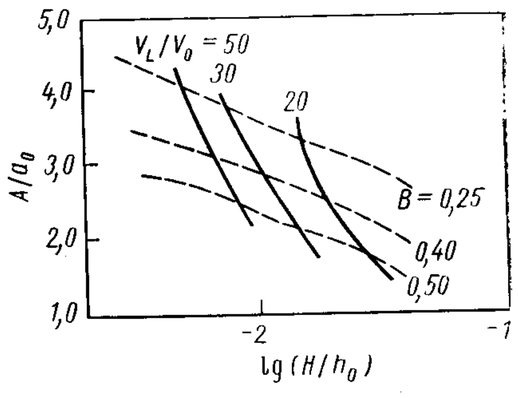


Рис. IX.24. Зависимость коэффициента раздува рукава от относительного уменьшения толщины пленки из материала с реологической константой $n=0{,}79$ [19].

Рис. IX.25. Зависимость коэффициента раздува рукава от относительного уменьшения толщины пленки из материала с реологической константой $n=1{,}23$ [19].

Используя определение величины B по уравнению (IX.58) и графики, приведенные на рис. IX.19 и IX.22, можно рассмотреть влияние величины η_0 на форму и температуру пленочного рукава. Поскольку η_0 представляет собой продольную вязкость расплава при температуре на выходе из головки T_0, из данных, представленных на рис. IX.19, можно сделать вывод о том, что из материалов, имеющих меньшую эффективную продольную вязкость (т. е. при бо́льшем значении B), получаются рукава, диаметр которых меньше, чем при экструзии полимеров с более высокой эффективной продольной вязкостью (т. е. при меньшем значении B).

Для управления процессом получения пленок экструзией с раздувом было бы полезно располагать номограммами, устанавливающими соотношение между степенью раздува рукава (A/a_0) и относительным уменьшением толщины (H/h_0) при различных технологических параметрах процесса. Величины A и H представляют собой соответственно радиус пузыря и толщину пленки на линии затвердевания и выше ее. Однако полагают, что изменением толщины пленки выше этой характерной линии можно пренебречь. На рис. IX.24 и IX.25 представлены типичные данные о взаимосвязи параметров получения пленок из материалов с различными показателями n. Понятно, что рекомендации по изменению параметров получаемых пленок и управлению технологическим процессом будут зависеть от особенностей поведения перерабатываемых материалов при растяжении.

Работа Пирсона и Петри [8] посвящена анализу изотермического процесса экструзии с раздувом, неизотермический процесс рассмотрен в работе Петри [28]. Приведенные выше теоретические выкладки Хана и Парка можно рассматривать как обобщение результатов двух указанных исследований. Поскольку уравнение продольной вязкости при относительно низких напряжениях (IX.65) не учитывает высокоэластических свойств полимерных материалов, теоретический анализ, основанный на этой реологической модели жидкости, не описывает тех параметров процесса, которые определяются высокоэластичностью расплава. Примером такого параметра может служить разбухание экструдата, выходящего из головки. Как было отмечено некоторыми исследователями [10, 20—22], эффекты, связанные с высокоэластичностью расплавов, следует обязательно учитывать при теоретическом рассмотрении процесса получения пленок экструзией с раздувом. Попытку получить теоретическое выражение для описания изотермического процесса экструзии с раздувом на основе модели Максвелла сделал Петри [9]. Можно ожидать, что теоретическое рассмотрение неизотермического процесса получения рукавных пленок для вязкоупругой реологической модели будет сопряжено со значительными трудностями.

ЗАДАЧИ

IX.1. Получить теоретические уравнения для расчета продольной вязкости при установившемся режиме однородного биаксиального растяжения материала в процессе изготовления пленки экструзией с раздувом, используя в качестве реологического уравнения состояния: а) обобщенную модель Джеффри; б) четырехконстантную модель Сприггса; в) модель Лоджа.

Определение этих реологических моделей читатель найдет в гл. III. При этом имеется в виду, что установившийся режим вытяжки относится к деформированию материала с постоянной скоростью растяжения в направлении течения (потока).

IX.2. Получить теоретические уравнения для расчета продольной вязкости при установившемся режиме неоднородного биаксиального растяжения материала в процессе получения пленки экструзией с раздувом, используя в качестве реологического уравнения состояния: а) обобщенную модель Джеффри; б) четырехконстантную модель Сприггса; в) модель Лоджа.

IX.3. Используя выражения для продольной вязкости, полученные при решении задачи IX.2, рассчитать форму пленочного рукава, получаемого при изотермическом процессе экструзии с раздувом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. R. R. Park* (ed.), «Plastics Film Technology». Van Nostrand — Rheinhold, Princeton, New Jersey, 1969.
2. *D. R. Holmes and R. P. Palmer,* J. Polym. Sci. **31**, 345 (1958).
3. *V. G. Kendall,* Trans. Plastics Inst. **31** (2), 49 (1963).
4. *P. H. Lindenmeyer and S. Lustig,* J. Appl. Polym. Sci. **9**, 227 (1965).
5. *T. Nagasawa, T. Matsumura, S. Hoshino, and K. Koybaashi,* Appl. Polym. Symp. No. 20, pp. 275, 295 (1973).
6. *J. R. A. Pearson,* «Mechanical Principles of Polymer Melt Processing», Pergamon, Oxford, 1966.
7. *J. R. A. Pearson and C. J. S. Petrie,* J. Fluid Mech. **40**, 1 (1970); **42**, 609 (1970).
8. *J. R. A. Pearson and C. J. S. Petrie,* Plast. Polym. **38**, 85 (1970).
9. *C. J. S. Petrie,* Rheol. Acta **12**, 92 (1973).
10. *C. D. Han and J. Y. Park,* J. Appl. Polym. Sci. **19**, 3257 (1975).
11. *J. P. Stevenson and S. C. K. Chung,* paper presented at Annu. Meeting Soc. Rheol. 45th, Amherst, Massachusetts, October 21—24, 1974.
12. *P. F. Bruins* (ed.), «Basic Principles of Thermoforming». Gordon and Breach, New York, 1973.

13. *T. Alfrey, Jr.,* SPE Trans. **5**, 68 (1965).
14. *T. Alfrey, Jr.,* Appl. Polym. Symp. No. 17, 3 (1971).
15. *D. D. Joye, G. W. Pochlein, and C. D. Denson,* Trans. Soc. Rheol. **17**, 287 (1973).
16. *F. T. Trouton,* Proc. Roy. Soc. London **77**, 426 (1906).
17. *C. D. Denson and R. J. Gallo,* Polym. Eng. Sci. **11**, 174 (1971).
18. *D. D. Joye, G. W. Poehlein, and C. D. Denson,* Trans. Soc. Rheol. **16**, 412 (1972).
19. *C. D. Han and J. Y. Park,* J. Appl. Polym. Sci. **19**, 3277 (1975).
20. *K. C. Steffen,* Kunststoffe **56**, 110 (1966).
21. *K. H. Scholl,* Kunststoffe **58**, 710 (1968).
22. *B. H. Gregory,* Plastics **24**, 165 (1969).
23. *J. E. Dowd,* SPE J. **28**, 22 (1972).
24. *R. Farber, M. S. Thesis* (Ch. E.), McGill Univ., Montreal, Canada, 1973.
25. *R. Farber and J. Dealy,* Polym. Eng. Sci. **14**, 435 (1974).
26. *W. Ast,* Kunststoffe **63**, 427 (1973).
27. *G. Menges and W. O. Predöhl,* Polym. Eng. Sci. **15**, 394 (1975).
28. *C. J. S. Petrie,* AIChE J. **21**, 275 (1975).

ГЛАВА X

СОЭКСТРУЗИЯ*

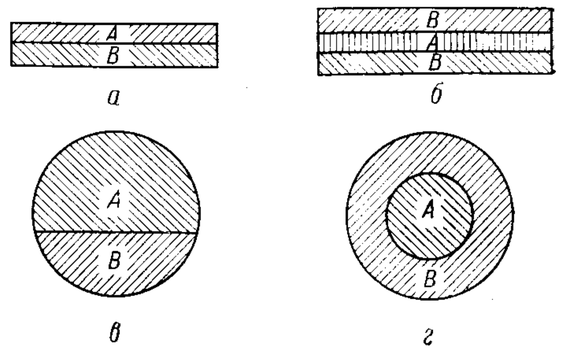
X.1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы соэкструзия получила распространение в технологии переработки пластмасс как перспективный и экономичный способ получения двух- и многослойных пленок и бикомпонентных нитей путем соединения двух или более расплавов различных полимеров. На рис. X.1 схематически показаны две жидкости, встречающиеся на входе в головку. Кроме экономичности достоинством процесса соэкструзии является возможность получения очень тонких пленок (тоньше чем 0,3 мм), которые очень сложно изготовить другими способами, например традиционным послойным формованием (ламинированием) или методом полива. Успешная реализация процесса соэкструзии во многом зависит от конструкции головки, которая должна обеспечивать объединение различных потоков расплава и возможность регулирования толщины составляющих слоев комбинированной пленки. Известен ряд патентов, в которых описаны конструкции головок для соэкструзии. В последних публикациях [1, 2] дан обзор многих патентов и обсуждаются различные технологические проблемы процесса соэкструзии.

При соэкструзии два или более потоков расплавов продавливают через головку совместно; возникающее при этом течение называют стратифицированным (слоистым). Стратифицированное течение ньютоновских жидкостей в круглом и щелевом каналах в течение нескольких последних десятилетий было предметом многих исследований [3—9]. Это было вызвано трудностями, возникшими при транспортировании высоковязкой сырой нефти по длинным трубопроводам. Добавление небольшого количества воды к

* Переведена Л. В. Самуйловой.

Рис. X.1. Схема головок различного поперечного сечения для соэкструзии.



сырой нефти, протекающей по трубопроводу, значительно понижает требуемый перепад давления, что снижает стоимость перекачки [4]. Теоретические и экспериментальные исследования [4, 8, 9] рассматривали ламинарное стратифицированное течение смесей вода — нефть, вызванное большой разницей плотностей и вязкостей отдельных компонентов.

В промышленности волокон давно использовалась идея стратифицированного течения для получения бикомпонентных, или сопряженных, нитей [10—13]. Преимущество процесса соэкструзии двух компонентов, поперечные сечения которых имеют форму соприкасающихся полукругов, состоит в том, что такая технология позволяет получать так называемые извитые или объемные нити и волокна [14—16], свойства которых аналогичны свойствам натуральной шерсти. Извитость нитей достигается благодаря различиям коэффициентов теплового расширения отдельных материалов, что приводит к изгибанию моноволокна при его охлаждении и коагуляции после выхода из прядильной головки.

Распределение двух компонентов и конфигурация поверхности их раздела в формующей части прядильной головки чрезвычайно важны для точного регулирования шага и частоты извитости отвержденного волокна. Ряд исследователей сообщали о результатах изучения параметров течения двух полимеров в цилиндрических и(или) прямоугольных каналах [17—30]. Теоретический анализ течения расплавов полимеров, проявляющих вязкоупругость, очень сложен из-за наложения их вязкостных и высокоэластических свойств. Было предпринято несколько попыток [19, 20, 24, 26—28, 30] при определенных допущениях установить механизм искажения поверхности раздела слоев в круглых и прямоугольных каналах. Экспериментальные исследования [17, 18, 21—23, 29] показали, что форма поверхности раздела при соэкструзии двух полимерных расплавов действительно может быть очень сложной.

Установлено, что более вязкий компонент проявляет тенденцию к образованию выпуклой поверхности раздела, тогда как менее вязкий компонент преимущественно смачивает стенки канала.

В этой главе мы обсудим некоторые основные аспекты процесса соэкструзии через плоскощелевые и круглые каналы. При этом главная цель будет состоять в рассмотрении влияния вязкостных и упругих свойств отдельных компонентов на их поведение при течении в процессе соэкструзии бикомпонентных изделий, а также на форму поверхности раздела экструдата.

X.2. СОЭКСТРУЗИЯ ЧЕРЕЗ ПЛОСКОЩЕЛЕВУЮ ГОЛОВКУ

X.2.1. ПРОФИЛЬ СКОРОСТЕЙ И ПЕРЕПАД ДАВЛЕНИЯ В КАНАЛЕ

Можно измерить нормальные напряжения на стенке вдоль продольной оси плоскощелевой головки (см. гл. V), через которую два полимера протекают параллельно друг другу. На рис. X.2 приведена схема плоскощелевой головки, использованной Ю и Ханом [25]. По данным этой работы, в пределах ошибки экспериментов

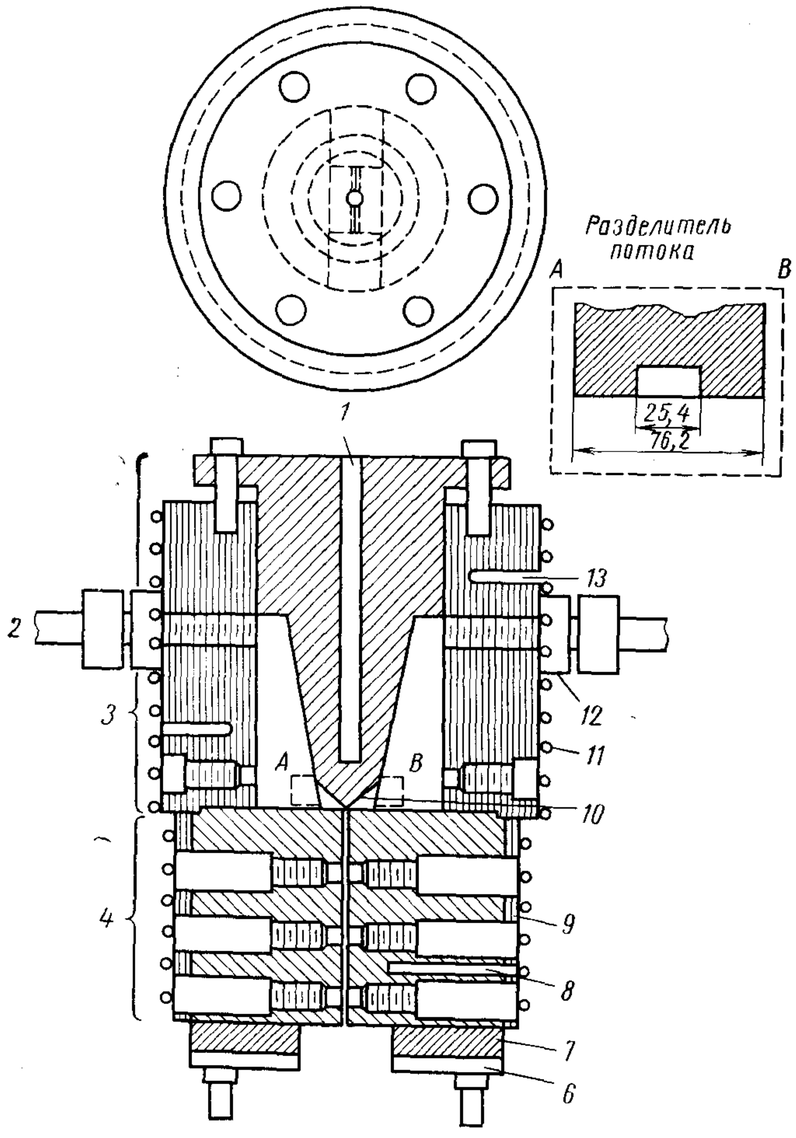
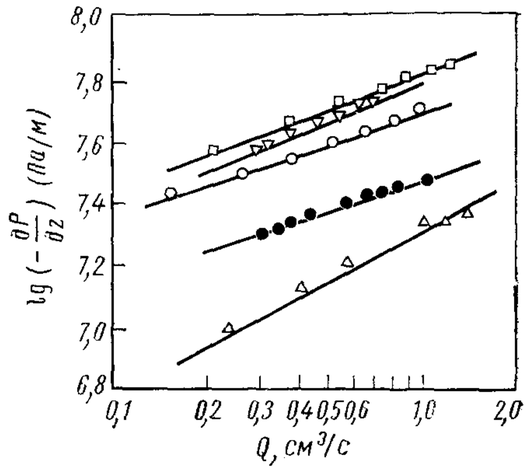


Рис. X.2. Конструкция головки для соэкструзии [25]:
1 — отверстие для термопары или термометра; *2* — первый питатель (подача первого полимера); *3* — зона загрузки; *4* — головка; *5* — нижний (донный) нагреватель; *6* — стальная плита; *7* — отверстие для термистера; *8* — алюминиевый кожух; *9* — разделитель потока; *10* — нагревательный элемент; *11* — крепление расплавопровода; *12* — второй питатель (подача второго полимера); *13* — отверстие для термистера.

Рис. X.3. Зависимость градиента давления от объемной скорости течения при $T=200$ °C в процессе экструзии различных материалов через плоскощелевую головку [25]:
□ — ПЭВП; ○ — ПС; ▽ — ПС/ПЭВП; ● — ПС/ПЭНП; △ — ПЭНП.



значения давления, измеренные в отдельных слоях непосредственно напротив друг друга, практически одинаковы во всем исследованном диапазоне изменения параметров течения. На рис. X.3 приведена зависимость градиента давления dp/dz от объемной скорости течения Q для одно- и двухфазных систем, экструдируемых через плоскощелевую головку. Как видно из рисунка, перепад давления увеличивается с ростом объемной скорости течения. Далее, независимо от сочетания компонентов для данной двухфазной системы (ПС/ПЭНП или ПС/ПЭВП), график зависимости перепада давления от объемной скорости течения представляет собой прямую линию. Более того, прямые для двухфазных систем лежат в области, ограниченной подобными прямыми, характерными для отдельно экструдируемых компонентов. Другими словами, добавка к материалу менее вязкого компонента влечет за собой уменьшение перепада давления в канале.

Для того чтобы проследить взаимосвязь между содержанием менее вязкого компонента в двухфазной системе и уменьшением перепада давления при ее течении, удобно использовать так называемый фактор (коэффициент) снижения градиента давления (КСГД)

$$\text{КСГД} = \left(-\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{A/B} \Big/ \left(-\frac{\partial p}{\partial z}\right)_{A} \qquad \text{(X.1)}$$

Здесь индекс A относится к более вязкому, а B — к менее вязкому компоненту. Зависимость КСГД от объемного содержания менее вязкого компонента показана на рис. X.4. Заметим, что в исследованном диапазоне изменения переменных вязкость расплава ПС больше, чем ПЭНП, но меньше ПЭВП [25].

Указанное уменьшение перепада давления в канале имеет важное практическое значение в переработке полимеров. Добавление смазок или низкомолекулярных веществ позволяет существенно понизить давление экструзии полимеров, расплавы которых обладают очень высокой вязкостью. Этот прием давно применяется в промышленности переработки полимеров, однако количественная оценка описанного явления мало отражена в литературе. Уменьшение перепада давления в формующем инструменте является

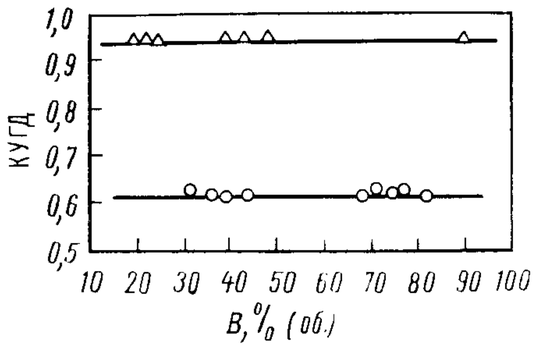


Рис. X.4. Зависимость коэффициента уменьшения градиента давления (КУГД) от объемного содержания менее вязкого компонента при соэкструзии различных материалов через плоскощелевую головку [25]:

△ — ПЭВП/ПС; ○ — ПС/ПЭНП.

следствием стремления менее вязкого материала преимущественно смачивать стенки канала. Как уже упоминалось выше, это простое наблюдение, касающееся транспортирования тяжелой сырой нефти по трубопроводам, было описано в работах [4, 8, 9].

Для того чтобы получить теоретическое выражение для определения профиля скоростей при стратифицированном двухфазном течении полимеров через плоскощелевую головку, рассмотрим z-компоненту уравнения движения для установившегося (развитого) течения (геометрическую схему потока см. на рис. X.5):

$$-\frac{\partial p}{\partial z}+\frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y}=0 \qquad (X.2)$$

Интегрируя уравнение (X.2), получаем следующие соотношения:

для фазы (слоя) 1

$$\tau_{yz}=-\xi(y-c_1) \quad \text{при} \quad 0\leqslant y\leqslant \beta \qquad (X.3)$$

для фазы (слоя) 2

$$\tau_{yz}=-\xi(y-c_2) \quad \text{при} \quad \beta\leqslant y\leqslant h \qquad (X.4)$$

где c_1 и c_2 — постоянные интегрирования; ξ — градиент давления, определенный как $\xi=-\partial p/\partial z$; β — координата поверхности раздела; h — толщина щели.

Во всем этом разделе переменные без черты сверху относятся к фазе 1, а переменные с чертой — к фазе 2. Заметим, что в уравнениях (X.3) и (X.4) значения градиента давления в обеих фазах совпадают с найденными экспериментально Ю и Ханом [25].

Поле скоростей для установившегося прямолинейного (одномерного) течения* задается следующим образом:

$$v_z=v_z(y); \quad v_x=v_y=0; \quad \bar{v}_z=\bar{v}_z(y); \quad \bar{v}_x=\bar{v}_y=0 \qquad (X.5)$$

Граничные условия можно сформулировать как:

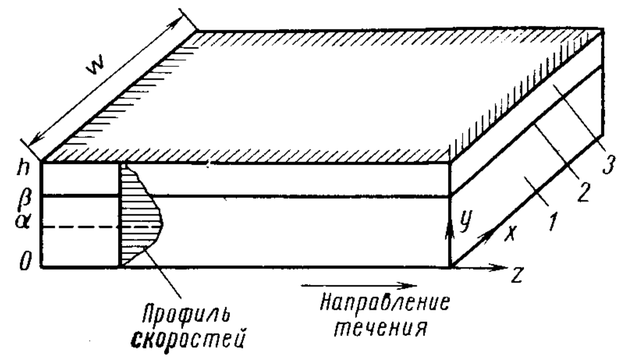
$$v_z=0 \quad \text{при} \quad y=0 \qquad (X.6)$$

$$\bar{v}_z=0 \quad \text{при} \quad y=h \qquad (X.7)$$

* Для потока в плоскощелевой головке, для которой отношение ширины щели к ее толщине очень велико, наличие такого прямолинейного течения доказано. Течение вязкоупругих жидкостей через прямоугольный канал, в котором могут наблюдаться вторичные потоки, обсуждается в гл. VI.

Рис. X.5. Схема потоков при соэкструзии через плоскощелевую головку:

1 — фаза *I* (менее вязкая); *2* — поверхность раздела; *3* — фаза *II* (более вязкая).



$$v_z=\bar{v}_z \quad \text{при} \quad y=\beta \qquad (X.8)$$

$$\tau_{yz}=\bar{\tau}_{yz} \quad \text{при} \quad y=\beta \qquad (X.9)$$

При этом предполагается, что поверхность раздела плоская. Однако можно экспериментально показать, что поверхность раздела сначала представляет собой плоскость, а затем при совместном течении двух жидкостей с различными вязкоупругими свойствами через плоскощелевую головку деформируется [25]. Ниже в этой главе мы обсудим более подробно деформацию поверхности раздела.

Подстановка граничных условий (X.9) в уравнения (X.3) и (X.4) дает:

$$\tau_{yz}=-\xi(y-c) \quad \text{для} \quad 0\leqslant y\leqslant \beta \qquad (X.10)$$

$$\bar{\tau}_{yz}=-\xi(y-c) \quad \text{для} \quad \beta< y\leqslant h \qquad (X.11)$$

где $c=c_1=c_2$.

Для того чтобы решить уравнения (X.10) и (X.11) и таким образом рассчитать профиль скоростей и затем вычислить объемную скорость течения, необходимо располагать реологическим уравнением состояния (РУС). Для простоты математических выкладок рассмотрим случай течения жидкости при низких напряжениях сдвига. Для поля скоростей, заданного соотношениями (X.5), случай течения жидкости при низких напряжениях сдвига можно описать следующим образом:

для фазы (слоя) 1

$$\tau_{yz}=K\dot{\gamma}^n \qquad (X.12)$$

где

$$\dot{\gamma}=\frac{dv_z}{dy} \quad \text{при} \quad 0\leqslant y\leqslant \alpha \qquad (X.13)$$

$$\dot{\gamma}=-\frac{d\bar{v}_z}{dy} \quad \text{при} \quad \alpha< y\leqslant \beta \qquad (X.14)$$

для фазы (слоя) 2

$$\bar{\tau}_{yz}=\bar{K}\,\bar{\dot{\gamma}}^{\bar{n}} \qquad (X.15)$$

где

$$\bar{\dot{\gamma}}=-\frac{d\bar{v}_z}{dy} \quad \text{при} \quad \dot{\beta}< y\leqslant h \qquad (X.16)$$

Следует отметить, что в уравнении (X.12) скорость сдвига $\dot{\gamma}$ изменяет свой знак при $y=\alpha$, когда скорость максимальна, а следовательно, градиент скорости $dv/dy=0$ (см. рис. X.5).

Приравнивая правые части уравнений (X.10) и (X.12), получаем:

$$\dot{\gamma} = [\xi (c - y)/K]^{1/n} \qquad (X.17)$$

или

$$y = c - \frac{K}{\xi} \dot{\gamma}^n \qquad (X.18)$$

Дифференцирование уравнения (X.18) по y дает:

$$dy = -\left(\frac{K}{\xi}\right) n\dot{\gamma}^{n-1} d\dot{\gamma} \qquad (X.19)$$

Интегрируя уравнение (X.13) с помощью уравнения (X.19), имеем:

$$v_z(y) = \int_0^y \dot{\gamma} dy = \frac{K}{\xi} \frac{n}{n+1} (\dot{\gamma}_0^{n+1} - \dot{\gamma}^{n+1}) \qquad (X.20)$$

где

$$\dot{\gamma}_0 = \dot{\gamma}_{y=0} = (\xi c/K)^{1/n} \qquad (X.21)$$

Легко показать, что если $\dot{\gamma}$ определено как

$$\dot{\gamma} = (\xi |c - y|/K)^{1/n} \quad \text{при} \quad 0 \leqslant y \leqslant \beta \qquad (X.22)$$

то уравнение (X.20) справедливо для фазы (слоя) 1. Аналогично можно вычислить профиль скоростей для фазы 2:

$$\bar{v}_z(y) = -\frac{\bar{K}}{\xi} \frac{\bar{n}}{\bar{n}+1} \left(\dot{\bar{\gamma}}_h^{\bar{n}+1} - \dot{\bar{\gamma}}^{\bar{n}+1} \right) \qquad (X.23)$$

где

$$\dot{\bar{\gamma}} = [\xi (y - c)/\bar{K}]^{1/n} \quad \text{для} \quad \beta < y \leqslant h \qquad (X.24)$$

и

$$\dot{\bar{\gamma}}_h = \dot{\bar{\gamma}}_{y=h} = [\xi (h - c)/\bar{K}]^{1/\bar{n}} \qquad (X.25)$$

В уравнения (X.20) и (X.23) входит константа c, которую нужно определить. Применение к этим уравнениям граничного условия (X.8) дает уравнение (X.26), которое можно решить относительно c после того, как при $y=\beta$ вычислены значения $\dot{\gamma}_\beta$ и $\dot{\bar{\gamma}}_\beta$ из уравнений (X.22) и (X.24) соответственно:

$$\frac{K}{\xi} \cdot \frac{n}{n+1} \left(\dot{\gamma}_0^{n+1} - \dot{\gamma}_\beta^{n+1} \right) = -\frac{\bar{K}}{\xi} \frac{\bar{n}}{\bar{n}+1} \left(\dot{\bar{\gamma}}_h^{\bar{n}+1} - \dot{\bar{\gamma}}_\beta^{\bar{n}+1} \right) \qquad (X.26)$$

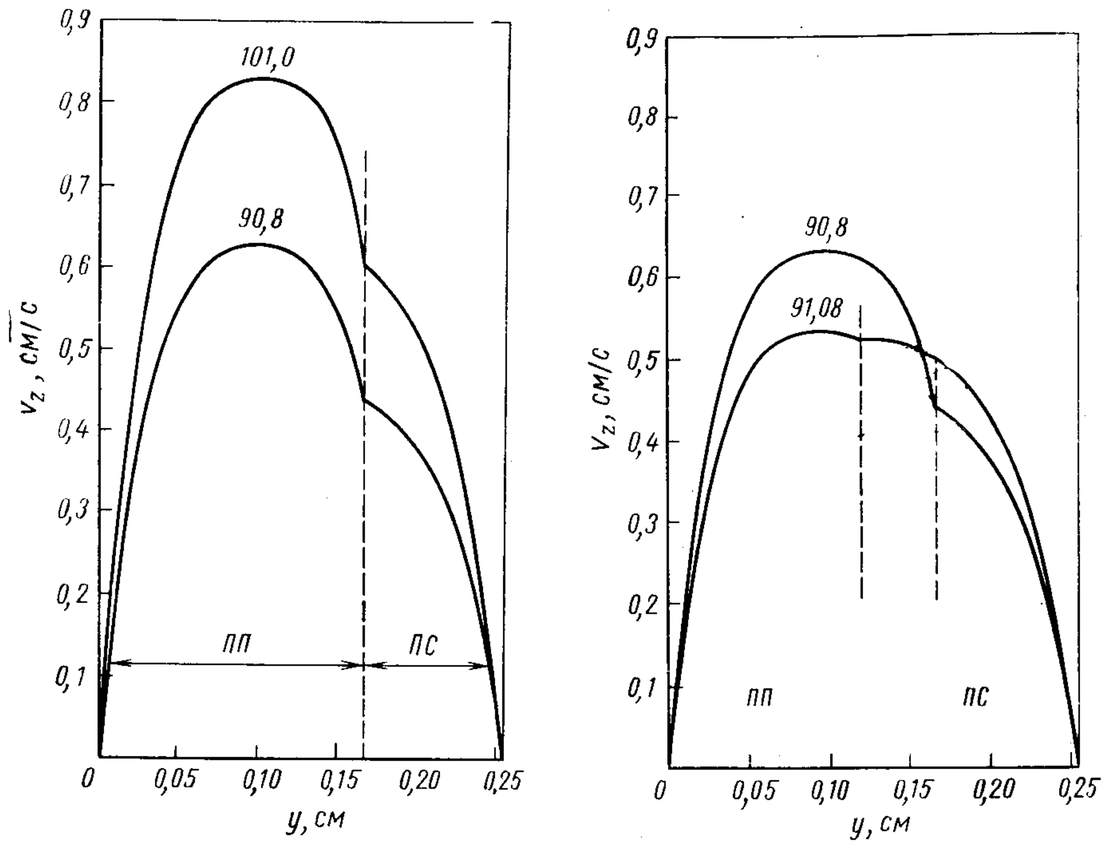


Рис. X.6. Расчетные профили скоростей при соэкструзии ПП и ПС через плоскощелевую головку для различных значений перепада давления — $\partial P/\partial z$ (числа у кривых) [25]. Пунктир — поверхность раздела.

Рис. X.7. Расчетные профили скоростей при соэкструзии ПП и ПС через плоскощелевую головку при постоянном перепаде давления — $\partial P/\partial z$ (числа у кривых), но различных соотношениях компонентов [25]. Пунктир — поверхность раздела.

Решение уравнения (X.26) относительно c требует привлечения методов подбора и последовательных приближений.

После определения величины c, удовлетворяющей уравнению (X.26), можно вычислить объемную скорость течения следующим образом:

для фазы 1

$$Q = w\left(\frac{\bar{K}}{\xi}\right)^2 \frac{n}{n+1} \left[\left(\frac{n+1}{2n+1} \right) \dot{\gamma}_0^{2n+1} + \dot{\gamma}_0^{n+1} \dot{\gamma}_\beta^n - \left(\frac{n}{2n+1} \right) \dot{\gamma}_\beta^{2n+1} \right] \qquad (X.27)$$

для фазы 2

$$Q = w\left(\frac{\bar{K}}{\xi}\right)^2 \frac{\bar{n}}{\bar{n}+1} \left[\left(\frac{\bar{n}+1}{2\bar{n}+1} \right) \dot{\bar{\gamma}}_h^{2\bar{n}+1} - \dot{\bar{\gamma}}_h^{\bar{n}+1} \dot{\bar{\gamma}}_\beta^{\bar{n}} + \left(\frac{\bar{n}}{2\bar{n}+1} \right) \dot{\bar{\gamma}}_\beta^{2\bar{n}+1} \right] \qquad (X.28)$$

где w — ширина канала (см. рис. X.5).

На рис. X.6 показаны профили скоростей потоков для комбинации ПС/ПП при двух различных перепадах давления, но посто-

янном соотношении компонентов. Как и ожидалось, чем больше перепад давления, тем выше локальные скорости при сохранении той же формы профиля скоростей. Рис. X.7 иллюстрирует тот факт, что изменение соотношения компонентов при постоянной общей объемной скорости течения приводит к изменению формы профиля скоростей. Эффективные перепады давления в этих двух случаях одинаковы.

X.2 2. ФОРМА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

Ли [31] выполнил линеаризованный анализ стабильности совместного плоского пуазейлевого течения двух вязкоупругих сред типа жидкости Олдройда и показал, что различие в высокоэластичности двух компонентов может либо дестабилизировать, либо стабилизировать поток в зоне поверхности раздела в зависимости от соотношения толщин соэкструдируемых компонентов, а также от соотношения их вязкостей и упругостей. Ранее Йи [32] выполнил анализ стратифицированного течения двух ньютоновских жидкостей и показал, что даже при малых числах Рейнольдса различие вязкостей двух жидкостей может вызывать нестабильность поверхности раздела. Ю и Спарроу [33] наблюдали нестабильность поверхности раздела двух ньютоновских жидкостей при их течении в прямоугольном канале.

Следует заметить, что Ли [31] и Йи [32] рассматривали нестабильность поверхности раздела при пуазейлевом течении [т. е. перпендикулярно направлению течения, или в плоскости zy (см.

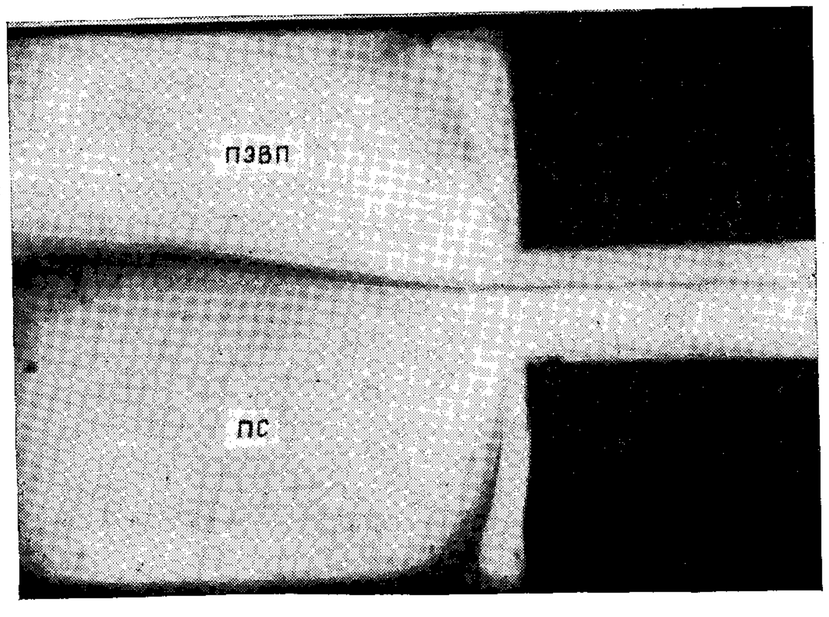


Рис. X.8. Фотография поверхности раздела фаз при соэкструзии через плоскощелевую головку расплавов ПЭВП и ПС [30].

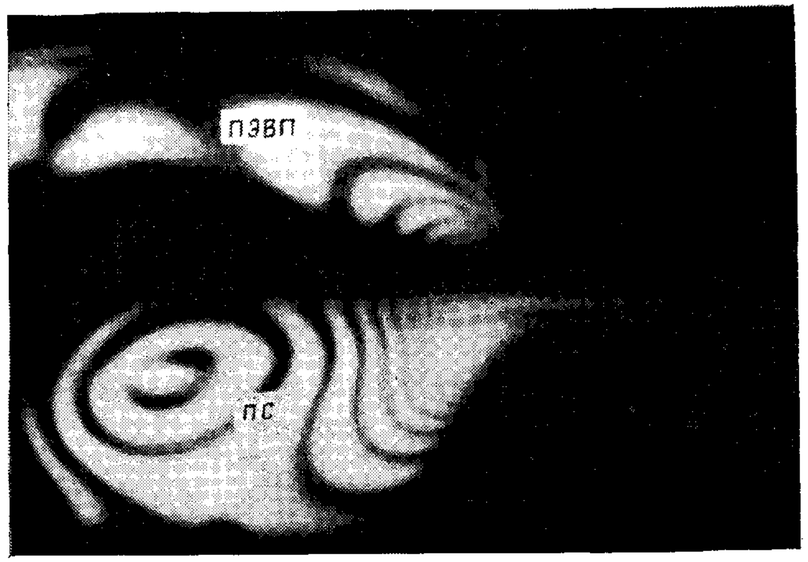


Рис. X.9. Диаграммы фотоупругости ПЭВП и ПС при их соэкструзии через плоскощелевую головку [30].

рис. X.5)]. Другими словами, когда две жидкости текут по прямоугольному каналу, соприкасаясь друг с другом в yz-плоскости, возможно появление волнистой поверхности раздела.

Для визуального наблюдения поверхности раздела соэкструдируемых расплавов Хан и Кхан [30] провели серию экспериментов с использованием смотровых окон из ненапряженного стекла Викора, расположенных на противоположных сторонах канала прямоугольного сечения. В другой серии проведенных экспериментов авторы наблюдали распределение напряжений в текущих расплавах с помощью метода, основанного на двулучепреломлении потока. Для этого применяли оптическую систему, основными элементами которой были источник света, так называемый интерференционный фильтр, рассеивающий экран, поляризатор, пластинки толщиной в четверть длины волны света, анализатор и камера. Методика проведения экспериментов по оценке двулучепреломления потока подробно описана в литературе [34].

На рис. X.8 показан типичный вид поверхности раздела в направлении, перпендикулярном оси потока. В расплавленном состоянии плотность ПС составляет около 1 г/см^3, а плотность ПЭВП — около 0,76 г/см^3. Расплавы двух полимеров нагнетаются раздельно в формующий канал головки.

Поскольку полимер с большей плотностью (ПС) располагается ниже материала с меньшей плотностью (ПЭВП), то влияние подъемной силы, которое может иметь место для двух совместно текущих в горизонтальном направлении жидкостей, отсутствует.

На рис. X.8 видно, что поверхность раздела в плоскости zy довольно стабильна. На рис. X.9 показаны характерные изохромати-

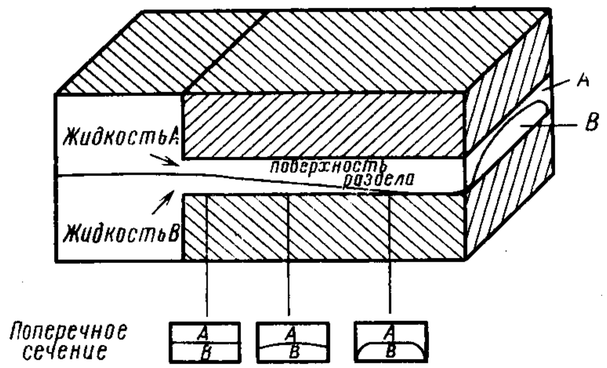


Рис. X.10. Схематическое изображение поверхности раздела фаз, изменяющейся при совместном течении расплавов двух полимеров в канале прямоугольного сечения [30].

ческие полосы, возникающие в случае стратифицированного двухфазного течения ПЭВП и ПС при 200 °С (пояснение физического смысла картины см. в гл. V). Из рисунка видно, что напряжение непрерывно на поверхности раздела; в yz-плоскости рассматриваемой поверхности раздела линии напряжений также непрерывны, а сама поверхность раздела устойчивая и плоская.

Особый интерес представляет изменение поверхности раздела при течении двух полимерных расплавов через длинную плоскую щель. На рис. X.10 схематически изображено изменение поверхности раздела, наблюдаемое при течение двух расплавов от входа к выходу головки. Хан и Кхан [30] отметили, что при соэкструзии ПЭВП и ПС поверхность раздела слоев в поперечном сечении экструдата перемещается от первоначального положения на стороне ПЭВП к конечному положению на стороне ПС. При соэкструзии ПЭНП и ПС поверхность раздела смещается от ПЭНП к ПС.

На рис. X.11 представлена фотография поперечного сечения экструдата, полученного из комбинации ПЭНП/ПС при продавливании через плоскощелевой канал размерами 2,54×25,4 см. Отметим, что отформованный образец после охлаждения легко расщепляется на отдельные слои. Несмотря на то что оба полимера приходили в соприкосновение уже на входе в головку и в дальнейшем перемещались совместно в направлении, параллельном длинной стороне прямоугольного канала (см. рис. X.1, *а*), как следует из рис. X.11, менее вязкий компонент (ПЭНП) проявляет тенденцию смачивать преимущественно стенку, в результате чего поверхность раздела не остается плоской, а становится выпуклой.

Некоторыми исследователями были предприняты серьезные попытки теоретически установить механизм искажения формы поверхности раздела при бикомпонентном течении полимеров в плоскощелевой головке. Мак-Лин [19] и Эвериджа [20] использовали критерий минимума энергии диссипации для анализа стратифицированного течения ньютоновских жидкостей. Они показали, что в случае, когда менее вязкий компонент окружает более вязкий, формирование криволинейной поверхности раздела (в системе типа «ядро — оболочка») оказывается энергетически более выгодным (требует меньшей энергии), чем образование плоскости. Эти теоретические результаты согласуются с экспериментальными данными Чарльза с сотр. [4, 5] и Хассона и Нира [35]. Следует указать на то, что выводы Мак-Лина [19] и Эвериджа [20] справедливы только для течения ньютоновских жидкостей в установившемся режиме.

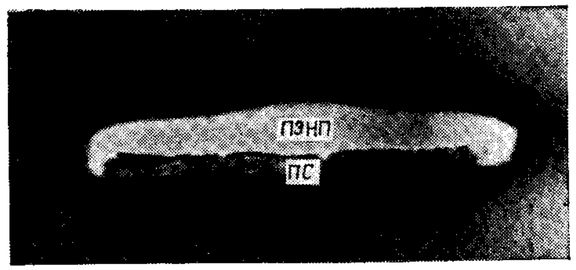


Рис. X.11. Фотография поперечного сечения экструдата, демонстрирующая поверхность раздела фаз между ПЭНП и ПС, соэкструдированных через плоскощелевую головку.

Однако в реальных процессах переработки полимеров время пребывания стратифицированного потока двух расплавов в плоскощелевой головке мало, и установившийся вид границы раздела в типичном формующем инструменте небольшой длины, по-видимому, не может быть достигнут. Уайт и Ли [27] и Эверидж [28] выполнили гидродинамический анализ изменения положения границы раздела при стратифицированном течении двух ньютоновских жидкостей между параллельными пластинами. Используя теорию смазок Рейнольдса, Уайт и Ли предсказали, что в процессе течения поверхность раздела будет смещаться от своего первоначального положения на стороне менее вязкого компонента к конечному положению на стороне более вязкого компонента. Как показано на рис. X.10 и X.11, их теоретические расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными Хана с сотр. [25, 30]. При рассмотрении двухслойного течения расплавов полимеров важно также оценить влияние нормальных напряжений на закономерности видоизменения конфигурации поверхности раздела.

На основе уравнения состояния жидкости второго порядка Колемана — Нолла Хан и Кхан [30] провели теоретическое исследование, целью которого было определение установившейся (равновесной) формы поверхности раздела полимеров при течении в прямоугольном канале. Авторы установили, что доминирующую роль в формировании равновесной поверхности раздела между двумя жидкостями играют их вязкостные, а не высокоэластические свойства.

X.3. СОЭКСТРУЗИЯ ЧЕРЕЗ ЦИЛИНДРИЧЕСКУЮ ГОЛОВКУ

Для получения извитых волокон, подобных натуральной шерсти, Сиссон и Морхед [10] проводили соэкструзию двух растворов, используемых при изготовлении искусственного шелка, через круглые фильеры прядильной машины. Аналогичным методом Хик и др. [11, 12] получили бикомпонентные акриловые волокна, обладающие благодаря своей двухслойной структуре заметной извитостью.

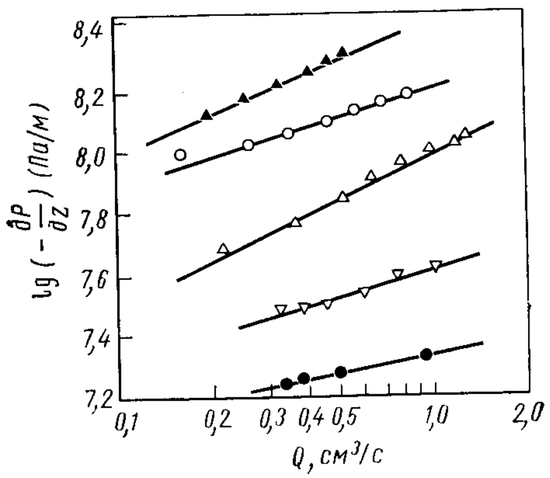


Рис. X.12. Зависимость перепада давления от объемной скорости течения при T=200 °С в процессе экструзии различных материалов через круглый канал с L/D=18 [18]:

▲ — ПЭВП; ○ — ПС; △ — ПЭНП; ▽ — ПЭВП/ПС; ● — ПС/ПЭНП.

X.3.1. ПЕРЕПАД ДАВЛЕНИЯ В КАНАЛЕ

В экспериментах по соэкструзии Хан [18] применил три капиллярные насадки диаметром 6,35 мм и отношением длины к диаметру (L/D), равным соответственно 4; 11 и 18. Каналы с различным отношением L/D использовали для того, чтобы исследовать влияние этого параметра на форму поверхности раздела. Для оценки перепада давления в канале измеряли нормальные напряжения на его стенке.

На рис. X.12 представлены зависимости перепада давления в круглом канале с L/D, равным 18, от объемной скорости течения для одно- и двухфазных систем. Градиент давления для двухфазной системы оказался ниже, чем для отдельных компонентов. На рис. X.13 дана зависимость коэффициента уменьшения градиента давления (КУГД), определяемого из формулы (X.1), от объемного содержания менее вязкого компонента в системе. Из сопоставления графиков на рис. X.13 и X.14 видно, что при одинаковых условиях течения величина КУГД в круглом канале значительно ниже, чем в плоскощелевом. Объяснение этого факта будет дано ниже, после рассмотрения формы поверхности раздела двух компонентов в экструдате.

X.3.2. ФОРМА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

На рис. X.14 показан участок поперечного сечения экструдата из полистирола и полиэтилена низкой плотности, выдавленных совместно через круглую насадку с отношением L/D, равным 4.

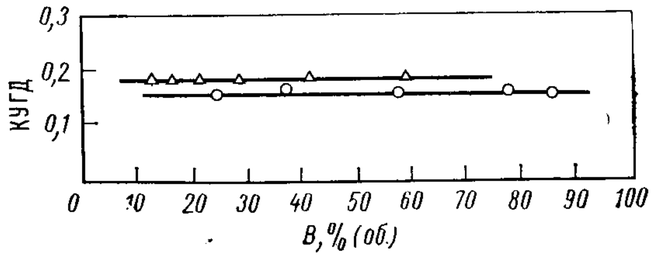


Рис. X.13. Зависимость коэффициента уменьшения градиента давления (КУГД) от объемного содержания менее вязкого компонента при соэкструзии различных материалов через круглый канал с L/D=18 [18]:

△ — ПЭВП/ПС; ○ — ПС/ПЭНП.

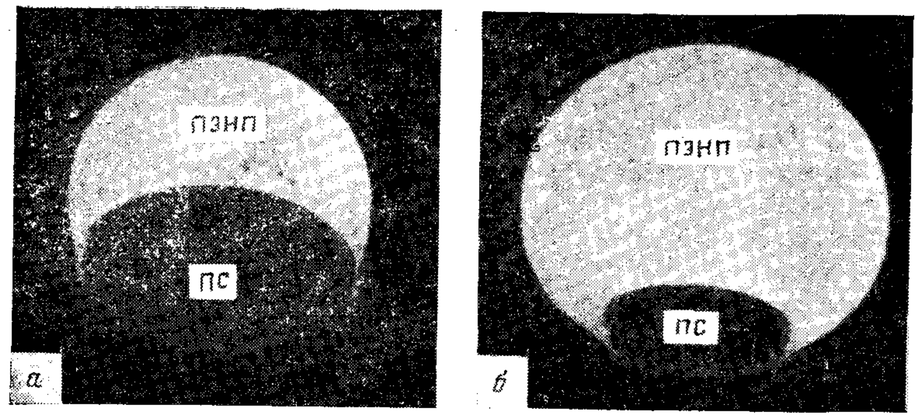


Рис. X.14. Форма поверхности раздела в двухфазной системе ПС/ПЭНП, соэкструдированной через круглый канал с L/D=4 [18]:

а — объемный расход $Q_{ПС}$ =10,9 см³/мин; $Q_{ПЭНП}$ =9,9 см³/мин; *б* — объемный расход $Q_{ПС}$=8,3 см³/мин; $Q_{ПЭНП}$ =53,8 см³/мин.

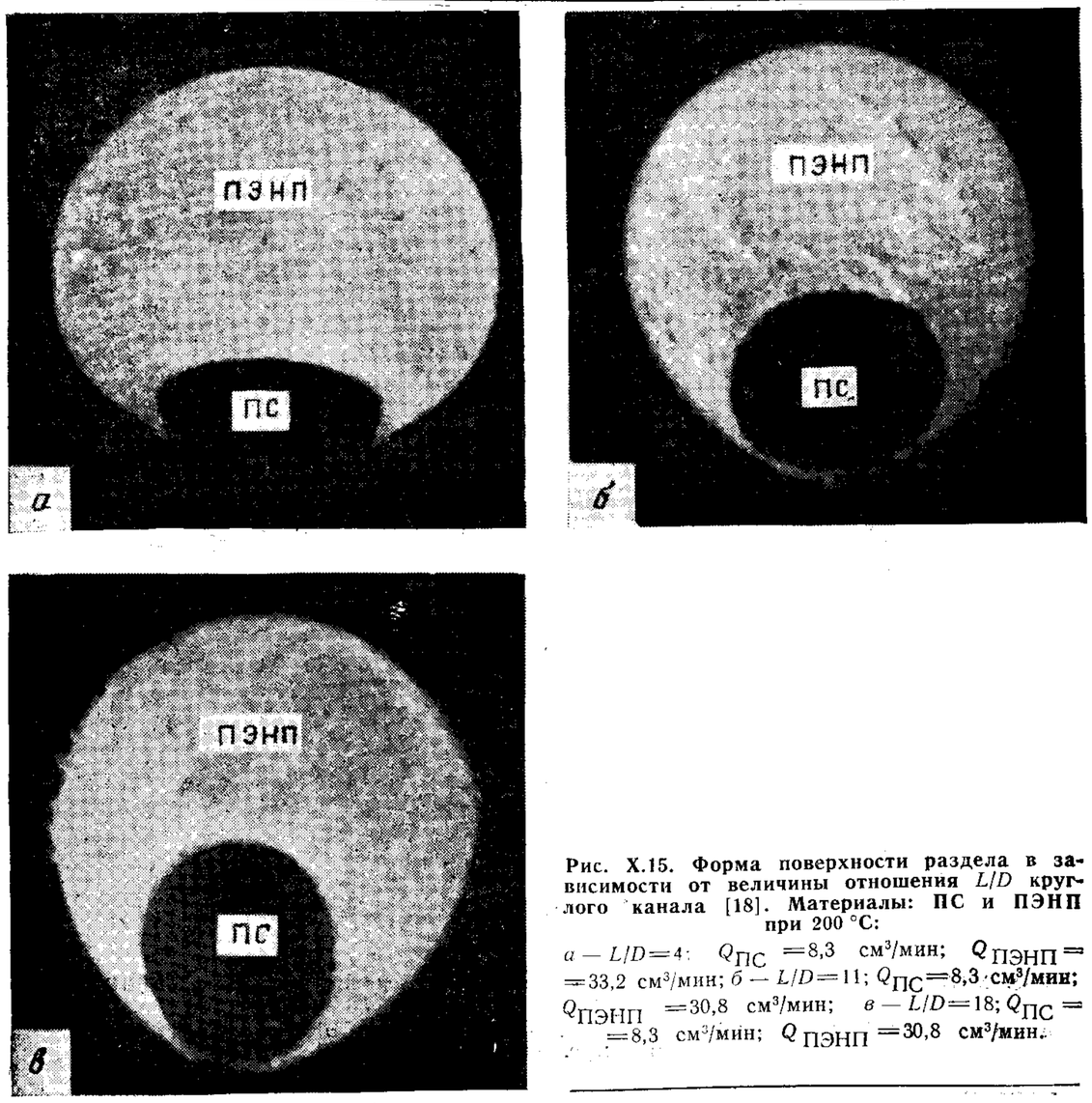


Рис. X.15. Форма поверхности раздела в зависимости от величины отношения L/D круглого канала [18]. Материалы: ПС и ПЭНП при 200 °С:

а — L/D=4: $Q_{ПС}$ =8,3 см³/мин; $Q_{ПЭНП}$ =33,2 см³/мин; *б* — L/D=11; $Q_{ПС}$=8,3 см³/мин; $Q_{ПЭНП}$ =30,8 см³/мин; *в* — L/D=18; $Q_{ПС}$ =8,3 см³/мин; $Q_{ПЭНП}$ =30,8 см³/мин.

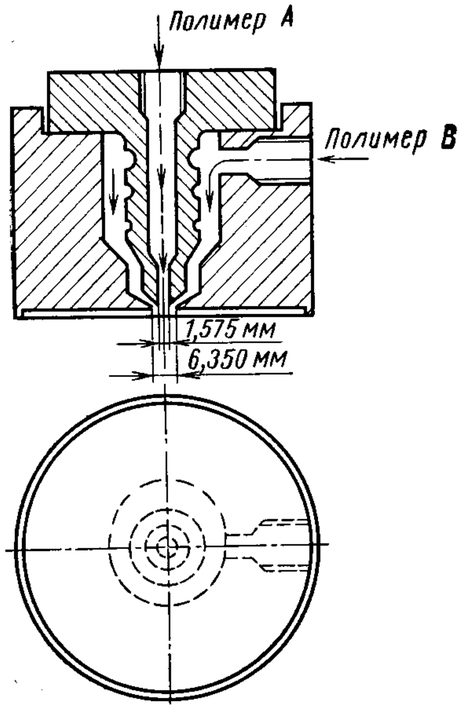


Рис. X.16. Схема головки для соэкструзии с концентрическими и эксцентрическими потоками [23].

Из рисунка видно, что ПС дает выпуклую граничную поверхность. Более того, при увеличении скорости течения ПЭНП проявляет тенденцию «окружать» ПС, несмотря на то что при соприкосновении полимеров на входе в головку поверхность их раздела была плоской, как это показано на рис. X.1, *в*.

На рис. X.15 показаны участки поперечного сечения экструдата, полученного из системы ПС/ПЭНП выдавливанием через круглые каналы с тремя различными относительными длинами L/D при практически одинаковой скорости течения. Поверхность раздела приобретает форму почти правильного круга при L/D, равном 11 и 18; при этом экструдат имеет структуру типа «оболочка — ядро». Можно сказать, что значение $L/D=11$ достаточно для достижения равновесия напряжений, определяющих кривизну поверхности раздела. Отметим, что и в этом случае оба расплава на входе в головку имеют плоскую поверхность соприкасания [18].

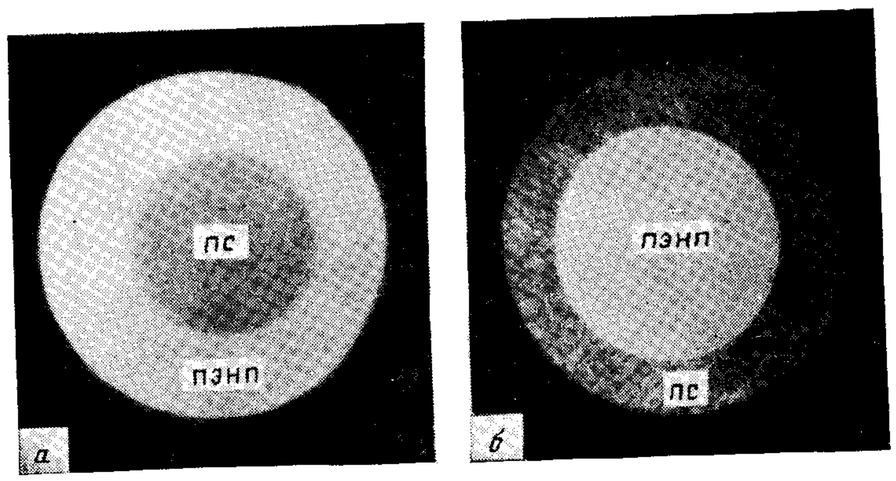


Рис. X.17. Форма поверхности раздела в поперечном сечении экструдата ПС/ПЭНП при концентрическом питании капилляра с $L/D=4$ [23]:
а — более вязкий компонент (ПС) в центре, менее вязкий (ПЭНП) — снаружи; *б* — ПЭНП в центре, ПС снаружи.

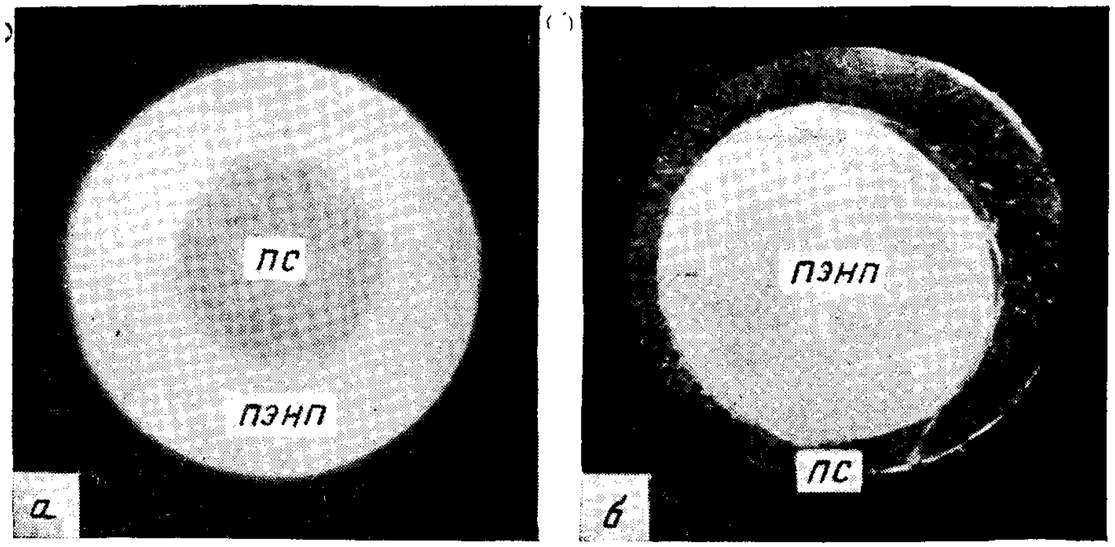


Рис. X.18. Форма поверхности раздела в поперечном сечении экструдата ПС/ПЭНП при концентрическом питании капилляра с $L/D=18$ [23]:
а — ПС в центре, ПЭНП снаружи; *б* — ПЭНП в центре, ПС снаружи.

Дальнейшее экспериментальное исследование касалось соэкструзии двух расплавов полимеров через капиллярную (круглую) насадку как при симметричном (концентрическом), так и при несимметричном (эксцентрическом) питании расплавами на входе. На рис. X.16 изображена схема использованной головки, иллюстрирующая подачу двух полимеров.

На рис. X.17 и X.18 показаны поперечные сечения экструдатов, полученных из системы ПС/ПЭНП с помощью головок с L/D, равным 4 и 18 соответственно. В обоих случаях расплавы поступали в головки симметрично (концентрически). При подаче ПС внутрь ПЭНП форма поверхности раздела мало зависит от относительной длины капилляра ($L/D=4$ или 18); однако, если ПС располагается снаружи ПЭНП, поверхность раздела проявляет тенденцию приобретать несимметричную (эксцентрическую) форму при соэкструзии через капилляр большей длины. Более интересный экспериментальный факт показан на рис. X.19. Здесь два расплава поступают в головку несимметрично (эксцентрически). Когда ПС подается снаружи ПЭНП, вид поверхности раздела в экструдате сильно отличается от ее вида на входе в головку.

Следует отметить, что поверхности раздела фаз, наблюдаемые после выхода из головки в твердом экструдате и в самом формующем инструменте, могут сильно различаться по форме. Это возможно вследствие того, что разбухание расплавов, выходящих из головки, может быть различным. Другими словами, поверхность раздела в процессе разбухания экструдата претерпевает некоторые изменения. Поэтому при интерпретации форм поверхности раз-

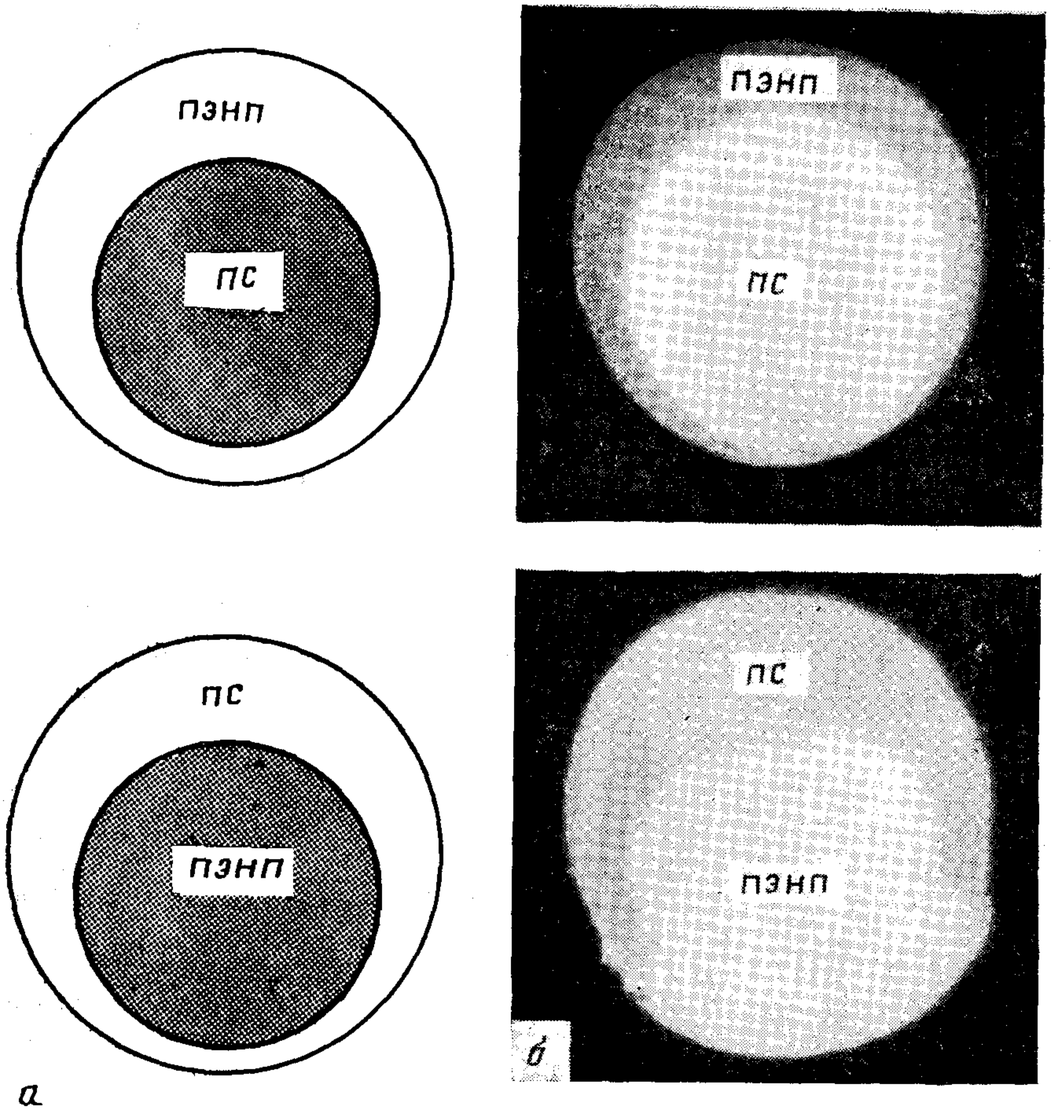


Рис. X.19. Форма поверхности раздела в поперечном сечении экструдата ПС/ПЭНП при эксцентрическом питании капилляра с $L/D=18$ [23]:

а — поверхность раздела потоков на входе в головку; *б* — поверхность раздела в экструдате.

дела между слоями в затвердевшем экструдате следует проявлять осторожность.

Теперь попытаемся количественно охарактеризовать экспериментально наблюдаемые формы границ раздела (см. рис. X.14, X.15 и X.19), используя величины, описывающие реологическое поведение жидкостей. На рис. X.20 и X.21 для ПС и ПЭНП показаны соответственно зависимости вязкости и первой разности нормальных напряжений от напряжения сдвига. В диапазоне условий проведения экспериментов (т. е. при средней скорости сдвига от 90 до 600 $с^{-1}$ и напряжении сдвига на стенке канала от 0,03 до 0,09 МПа) отношения указанных параметров приобретают следу-

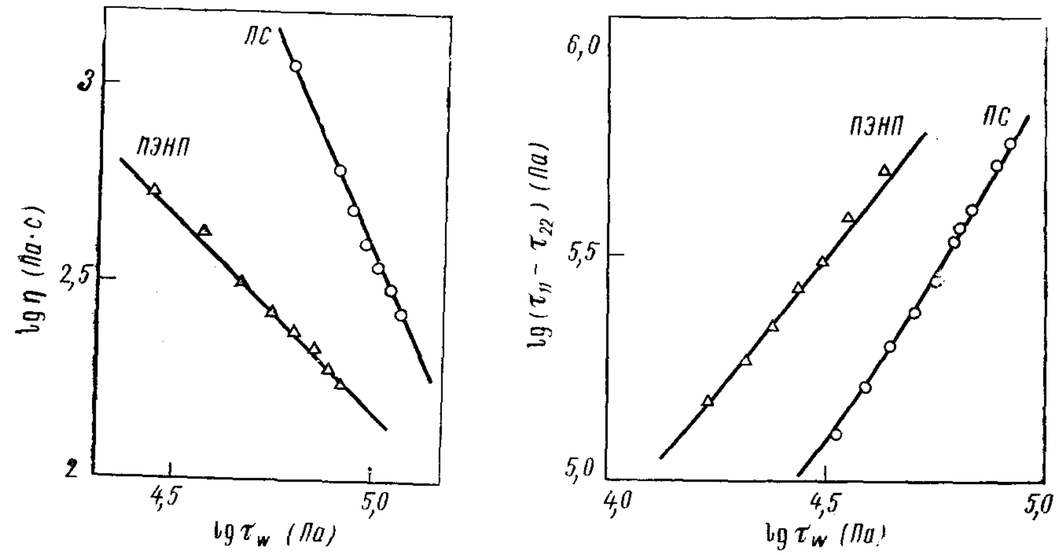


Рис. X.20. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для ПС и ПЭНП при 200 °С*.

Рис. X.21. Зависимость первой разности нормальных напряжений от напряжения сдвига при 200 °С для тех же материалов, что на рис. X.20.

* Эти полимеры были использованы в экспериментах по соэкструзии, в которых наблюдали различные формы поверхности раздела, показанные на рис. X.11, X.14, X.15, X.17—X.19.

ющие значения: $(\eta_{ПЭНП}/\eta_{ПС})$ — от 0,14 до 0,34; $[(\tau_{11}-\tau_{22})_{ПЭНП}/(\tau_{11}-\tau_{22})_{ПС}]$ — от 2,53 до 2,37.

Из приведенных данных видно, что ПЭНП — материал менее вязкий, но более упругий, чем ПС. Поэтому трудно сделать вывод о том, какая реологическая характеристика — вязкость или упругость — несет главную ответственность за форму поверхности раздела слоев. Для решения этого вопроса необходимо рассмотреть системы, составленные из двух жидкостей, имеющих различные вязкости, но одинаковые упругости, и наоборот — различные упругости, но одинаковые вязкости.

На рис. X.22 показано поперечное сечение экструдата, полученного из системы ПС/ПЭВП выдавливанием через круглый капилляр с $L/D=11$. В этом случае оба расплава на входе в насадку имели плоскую поверхность соприкосновения [29]. Интересно отметить, что при температуре 200 °С ПС как бы «вдавливается» в ПЭВП, в то время как при 240 °С, наоборот, ПЭВП проникает в ПС, и поверхность раздела слоев принимает форму крутой дуги окружности. Другими словами, кривизна поверхности раздела для двухслойной системы ПС/ПЭВП при повышении температуры экструзии от 200 до 240 °С «обращается» (меняется на обратную). Вид граничных поверхностей, показанных на рис. X.22, можно объяснить, привлекая сведения о реологических свойствах соэкструдируемых расплавов.

На рис. X.23 и X.24 приведены соответственно зависимости вязкости и первой разности нормальных напряжений от напряжения

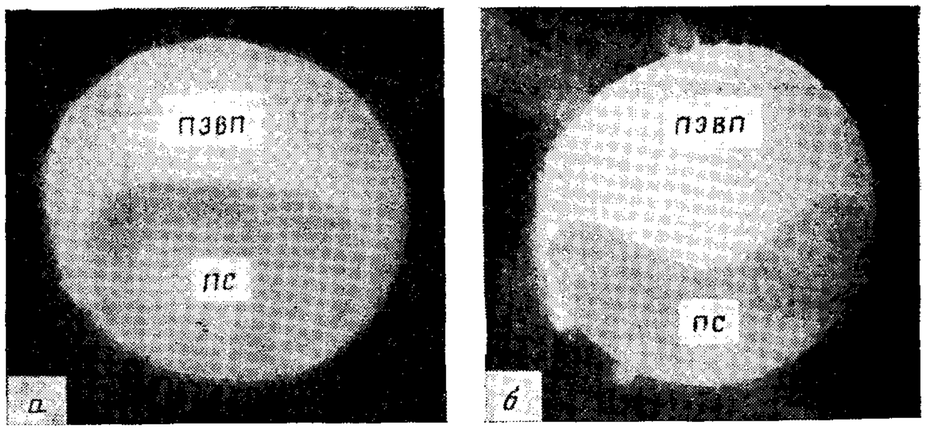


Рис. X.22. Форма поверхности раздела в поперечном сечении экструдата ПС/ПЭВП, полученного в процессе соэкструзии расплавов через круглую головку с $L/D=11$ при температуре 200 °С (а) и 240 °С (б) [29].

сдвига для расплавов ПС и ПЭВП при 200 и 240 °С. Как видно из рис. X.23, во всем диапазоне условий проведения экспериментов (т. е. при напряжениях сдвига на стенке канала вплоть до $0{,}09 \cdot 10^6$ МПа) при температуре 200 °С вязкость расплава ПС выше, чем ПЭВП, в то время как при 240 °С расплав ПС менее вязок, чем ПЭВП. С другой стороны, как это видно из рис. X.24, отношение показателей высокоэластичности (упругости) расплавов двух компонентов (ПС и ПЭВП) практически остается постоянной величиной.

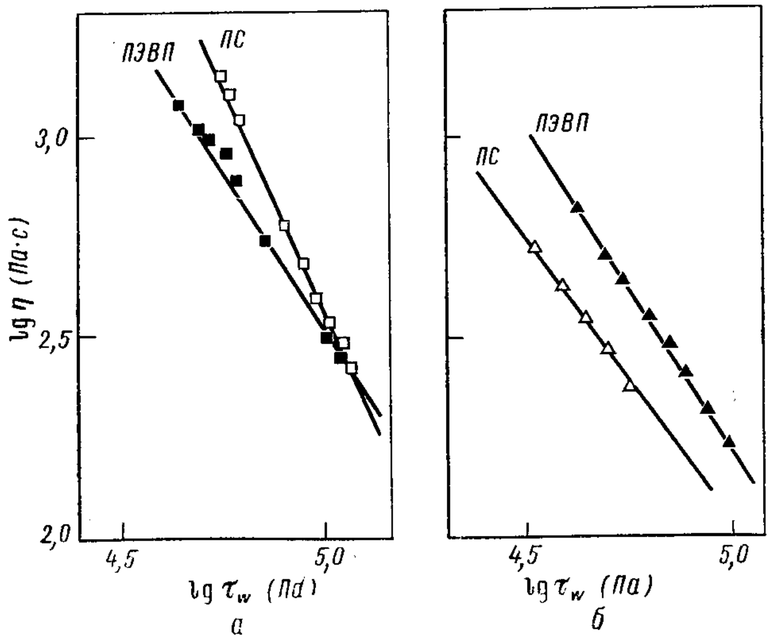
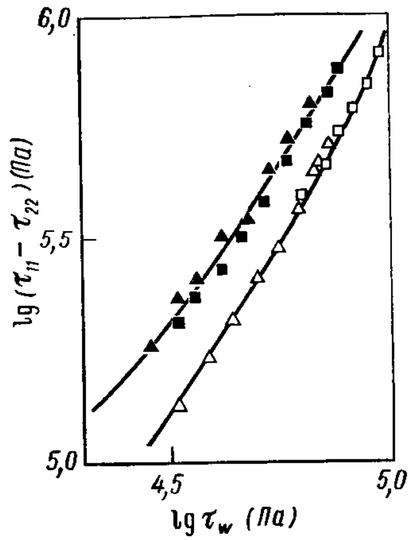


Рис. X.23. Зависимость вязкости от напряжения сдвига при температуре 200 °С (а) и 240 °С (б) для ПС и ПЭВП, использованных в экспериментах по соэкструзии, в которых наблюдали поверхности раздела, показанные на рис. X.22.

Рис. X.24. Зависимость первой разности нормальных напряжений от напряжения сдвига при 200 °С (□, ■) и 240 °С (△, ▲), для ПС (светлые точки) и ПЭВП (черные точки), использованных в экспериментах по соэкструзии, в которых наблюдали поверхности раздела, показанные на рис. X.22.



Описанные результаты позволяют заключить, что изменение кривизны межфазной поверхности раздела, показанное на рис. X.22, может определяться изменением соотношения вязкостей двух компонентов (т. е. ПС и ПЭВП) при повышении температуры расплава от 200 до 240 °С. Этот вывод согласуется с данными, полученными Уайтом и Ли [21], которые показали, что независимо от относительной величины нормальных напряжений в двух соэкструдируемых слоях (т. е. на противоположных сторонах от поверхности раздела) менее вязкий компонент всегда должен выгибаться в сторону более вязкого компонента. Другими словами, компонент с меньшей вязкостью стремится «инкапсулировать» компонент с большей вязкостью.

Отметим, что при заданной температуре изменение соотношения вязкостей расплавов может наблюдаться в тех случаях, когда вязкостные свойства материалов таковы, что имеет место взаимное пересечение кривых зависимости вязкости от напряжения сдвига (кривых течения). Действительно, Саузерн и Баллман [17, 22], а также Ли и Уайт [21] использовали полимерные системы, которые давали пересечения кривых течения при повышении напряжения (или скорости) сдвига. Названные авторы сообщили, что обращение кривизны поверхности раздела слоев имело место при таких напряжениях (или скоростях) сдвига, когда происходило относительное изменение вязкостей двух компонентов.

Остановимся на вопросе о том, какую роль в установлении формы поверхности раздела играют упругие свойства компонентов. Уайт и др. [24] провели теоретический анализ, показавший, что в тех случаях, когда нормальные напряжения оказывают влияние на вид поверхности раздела слоев, они должны быть учтены через вторую разность нормальных напряжений (см. обсуждение второй разности нормальных напряжений в гл. III). Ли и Уайт [21] отметили также, что относительная величина нормальных напряжений проявляется слабо, если разность значений эффективной вязкости компонентов невелика. Это наблюдение в основном согласуется с теоретическими выводами Хана и Кхана [30].

Интересно отметить, что при определенных условиях соэкструзии можно наблюдать очень неровную (т. е. нерегулярную) поверхность раздела между двумя компонентами [18, 22]. Указанное явление отрицательно сказывается на качестве конечного продук-

та и должно рассматриваться как вредное. Можно предположить, что механизм возникновения нерегулярной поверхности раздела совершенно другой, чем гладкой граничной поверхности (см. рис. X.14, X.15, X.19 и X.22). Кхан и Хан [26] выполнили гидродинамический анализ стабильности потока, использовав в качестве РУС уравнение жидкости Колемана — Нолла второго порядка. Целью работы было изучение нестабильности поверхности раздела при стратифицированном паузейлевом течении расплавов. Авторы пришли к выводу, что при объемном деформировании (неодномерном течении) упругость играет такую же роль в возникновении нестабильности поверхности раздела компонентов, что и вязкость. Однако в этом вопросе необходимы дальнейшие тщательные исследования как экспериментальные, так и теоретические.

ЗАДАЧИ

X.1. Рассмотреть симметричное (концентрическое) двухфазное стратифицированное течение расплавов полимеров в круглом канале. Получить выражения для вычисления установившегося (развитого) профиля скоростей в канале при течении: а) двух жидкостей при низких напряжениях сдвига; б) вязкоупругих жидкостей второго порядка. Принять неразрывность полей напряжений и скоростей сдвига на поверхности раздела двух слоев.

X.2. Рассмотреть две концентрические трубы и принять, что внутренняя труба вращается с угловой скоростью Ω, а внешняя труба неподвижна. Три полимера A, B и C соэкструдируют через кольцевое пространство, образованное этими трубами. Получить теоретические выражения для определения развитого поля скоростей в кольцевом канале в зависимости от толщины каждого слоя, перепада давления в кольцевом зазоре, угловой скорости вращения внутренней трубы и материальных констант продавливаемых жидкостей. Предположить, что каждый полимер может быть описан моделью, справедливой для низких напряжений сдвига. Задача моделирует процесс соэкструзии многослойных рукавных пленок.

X.3. Пусть два полимера A и B соэкструдируют через плоскощелевую головку с целью получения пятислойной тонкой пленки с чередующимися послойно компонентами A и B. Полагая, что поведение материалов описывается моделью линейной жидкости, получить выражения для расчета установившегося профиля скоростей потока в головке. Повторить вычисления, используя обобщенную модель Джеффри, заданную уравнением (III.18). Эта задача моделирует процесс соэкструзии многослойных плоских пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. J. Schrenk and T. Alfrey, Jr.,* SPE J. **29**(6), 38 (1973).
2. *J. E. Guillotte,* paper presented at the ACS Nat. Meeting, 163rd, Boston, Massachusetts, April 1972.
3. *T. W. F. Russel, G. W. Hodgson, and G. W. Govier,* Can. J. Chem. Eng. **37**, 9 (1959).
4. *T. W. F. Russel and M. E. Charles,* Can. J. Chem. Eng. 37, 18 (1959).
5. *M. E. Charles, G. W. Govier, and G. W. Hodgson,* Can J. Chem. Eng. **39**, 27 (1961).
6. *M. E. Charles and P. J. Redberger,* Can. J. Chem. Eng. **40**, 70 (1962).
7. *M. E. Charles and L. U. Lilleleht,* J. Fluid Mech. **22**, 217 (1965).
8. *M. E. Charles and L. U. Lilleleht,* Can. J. Chem. Eng. **43**, 110 (1965).
9. *A. R. Gemmel and N. Epstein, Can.* J. Chem. Eng. **40**, 215 (1962).
10. *W. E. Sisson and F. F. Morehead,* Textile Res. J. **23**, 152 (1953); **30**, **153** (1960).
11. *E. M. Hicks, J. F. Ryan, R. B. Taylor, and R. L. Tichenor,* Textile Res. **J. 30**, 675 (1960).
12. *E. M. Hicks, E. A. Tippets, J. V. Hewett, and R. H. Brand,* in «Man-Made Fibers». (H. F. Mark, S. M. Atlas, and E. Cernia, eds.), Vol. 1, p. 375. Wiley (Interscience), New York, 1967.
13. *R. A. Buckley and R. J. Phillips,* Chem. Eng. Progr. **66**(10), 41 (1969).
14. *R. H. Brand and S. Backer,* Textile Res. J. **32**, 39 (1962).
15. *A. El-Sheikh, J. F. Bogdan, and R. K. Gupta,* Textile Res. J. **41**, 281 (1970).
16. *P. Blais, D. J. Carlsson, T. Suprunchuk, and D. M. Wiles,* Textile Res. J. **41**, 485 (1971).
17. *J. H. Southern and R. L. Ballman,* Appl. Polym. Symp. No. 20, 1234 (1973).
18. *C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **17**, 1289 (1973).
19. *D. L. MacLean,* Trans. Soc. Rheol. **17**, 385 (1973).
20. *A. C. Everage,* Trans. Soc. Rheol. **17**, 629 (1973).
21. *B. L. Lee and J. L. White,* Trans. Soc. Rheol. **18**, 467 (1974).
22. *J. H. Southern and R. L. Ballman,* J. Polym. Sci. Part A-2, **13**, 863 (1975).
23. *C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **19**, 1875 (1975).
24. *J. L. White, R. C. Ufford, K. C. Dharod, and R. L. Price,* J. Appl. Polym. Sci. **16**, 1313 (1972).
25. *T. C. Yu and C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **17**, 1203 (1973).
26. *A. A. Khan and C. D. Han,* Trans. Soc. Rheol. (in press).
27. *J. L. White and B. L. Lee,* paper presented at AIChE Annu. Meeting, 64th, Washington, D. C., December 1—5, 1974; Trans. Soc. Rheol. (in press).
28. *A. E. Everage,* paper presented at AIChE Annu. Meeting, 64th, Washington, D. C., December 1—5, 1974; Trans. Soc. Rheol. (in press).
29. *C. D. Han and Y. W. Kim,* unpublished research (1975).
30. *C. D. Han and A. A. Khan,* Trans. Soc. Rheol. (in press).
31. *C. H. Li,* Phys. Fluids **12**, 531 (1969).
32. *C. S. Yih,* J. Fluid Mech. **27**, 337 (1967).
33. *H. S. Yu and E. M. Sparrow,* ASME Trans. Part C, **91**, 51 (1969).
34. *C. D. Han and L. H. Drexler,* J. Appl. Polym. Sci. **17**, 2329 (1973).
35. *D. Hasson and A. Nir,* Can. J. Chem. Eng. **48**, 521 (1970).

ГЛАВА XI

ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ*

XI.1. ВВЕДЕНИЕ

Литье под давлением — один из основных методов переработки термопластов. Существует много разновидностей литьевых машин [1—3], но наиболее распространенными являются поршневые и червячно-поршневые машины. На рис. XI.1 представлена схема типичной поршневой литьевой машины.

В начальный момент цикла литья под давлением форма закрыта, и определенное количество полимера находится в зоне перед поршнем. Поршень движется поступательно, при этом он продав-

* Переведена Н. Е. Николаевой.

ливает полимер в зону нагрева, а предварительно нагретую расплавленную порцию полимера — из цилиндра в литьевую форму. Для создания соответствующего давления в форме некоторое время после ее заполнения расплавом поддерживают давление поршня. Для поддержания температуры стенок формы в диапазоне между комнатной и температурой размягчения полимера осуществляется циркуляция охлаждающей воды по каналам, просверленным в форме. За счет этого полимер начинает охлаждаться уже на входе в форму. Когда достигнута такая степень охлаждения изделия, при которой обеспечена его жесткость (формоустойчивость), литьевую форму размыкают и извлекают изделие.

Важными параметрами процесса литья под давлением являются: а) давление поршня: б) температура зоны нагрева материального цилиндра; в) температура формы; г) время движения поршня-плунжера вперед (так называемое время прямого хода поршня); д) время смыкания формы; е) время размыкания формы. Соотношения между перечисленными параметрами чрезвычайно сложны. Большое значение для получения изделий высокого качества имеют такие параметры процесса, как давление, температура в форме и плотность полимера перед ее размыканием, причем важно знать изменение этих величин во времени с момента заполнения формы материалом. В принципе, зная геометрические параметры и температуру формы, а также температуру полимера на входе в нее, можно рассчитать распределение температуры в форме в функции времени. Однако вследствие сложности конфигурации формующих элементов и многообразия реологических свойств различных полимеров строгую теорию процесса литья под давлением разработать крайне трудно.

Критерием хорошего качества литьевых изделий принято считать отсутствие следующих дефектов: коробления, вмятин, усадочных раковин, шероховатости поверхности и трещин. Изделия без указанных дефектов можно получить только в случае впрыска в форму строго дозированного количества полимера при оптимальных значениях температуры и давления.

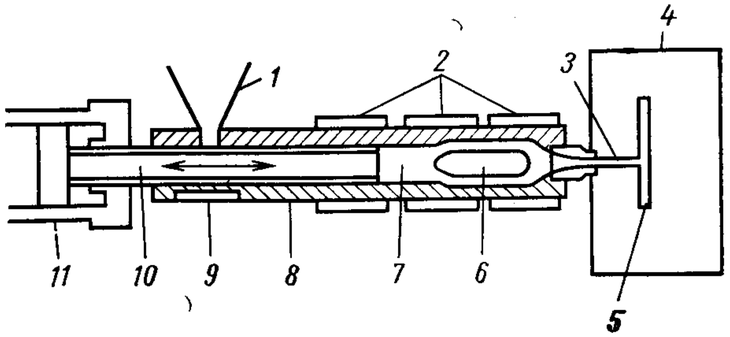
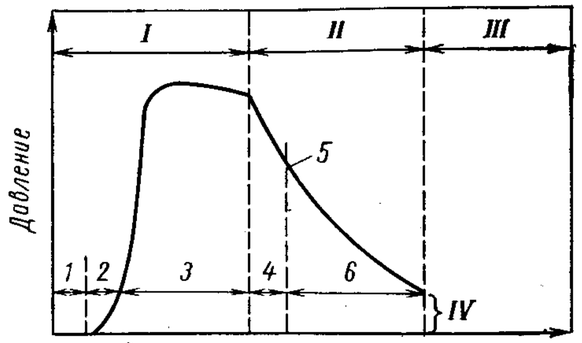


Рис. XI.1. Схема типичной литьевой машины поршневого типа:
1 — загрузочный бункер; *2* — зоны нагрева; *3* — литник; *4* — литьевая форма; *5* — полость формы; *6* — торпеда; *7* — инжекционная камера; *8* — нагревательный цилиндр; *9* — зона охлаждения; *10* — плунжер; *11* — гидравлический цилиндр.

Рис. XI.2. Последовательность операций в типичном цикле литья под давлением [4]:
1 — «мертвое» время (пауза); *2* — заполнение формы; *3* — подпитка; *4* — вытекание избытка материала из формы; *5* — застывание материала в литнике; *6* — охлаждение литника; *I* — время движения поршня вперед; *II* — время выдержки формы в сомкнутом состоянии; *III* — время выдержки формы в разомкнутом состоянии; *IV* — остаточное давление.



Важным фактором при переработке литьем под давлением является продолжительность отдельных технологических операций, однако особое внимание следует обращать на общее время литьевого цикла. Наряду с выбором оптимальной последовательности и пооперационной длительности цикла технолог не должен забывать о правильном задании и поддержании таких параметров, как давление и температура. Поскольку температура полимера в форме зависит прежде всего от продолжительности его охлаждения, то время на оси абсцисс диаграммы распределения давления в форме по времени можно заменить температурой. Таким образом, можно построить диаграмму изменения давления с температурой в процессе цикла литья под давлением [4]. Подобная диаграмма представлена на рис. XI.2, позиции на котором обозначают следующее: *1* — «мертвое» время (пауза) — период времени до начала затекания полимера в форму: *2* — время заполнения полости формы полимером; *3* — время подпитки, в течение которого давление быстро растет, и происходит уплотнение материала; на этой стадии расплав затекает в форму с очень низкой скоростью; вследствие сжимаемости полимера имеет место слабое течение при поддержании давления на определенном уровне; *4* — время вытекания некоторого количества материала из формы; *5* — момент «замерзания» литника, при котором охлаждение вызывает затвердевание полимера в литниковом канале; *6* — время охлаждения застывшего литника, в течение которого происходит снижение остаточного давления в форме.

Обычно перед извлечением изделия в форме имеется некоторое остаточное давление, чрезмерно высокий уровень которого может быть причиной прилипания отливки к стенкам формы, шероховатости поверхности или растрескивания изделия. С другой стороны, при недостаточном давлении в форме на поверхности литьевых изделий могут возникать вмятины и усадочные раковины. Таким образом, для оценки любого цикла литья под давлением следует анализировать влияние трех основных технологических параметров: времени, температуры и давления.

Длительность цикла литья и перечисленные параметры процесса определяются различными факторами, которые можно свести в три следующие группы: 1) характеристики литьевой маши-

ны; 2) характеристики формы; 3) показатели свойств перерабатываемого полимера.

Учитывая вязкоупругую природу термопластов, легко понять трудности, с которыми сталкивается исследователь при попытке решения проблем, связанных с течением расплавов полимеров по каналам сложной конфигурации, температура стенок которых значительно ниже температуры полимера. Задачу, связанную с течением полимера при переработке литьем под давлением, можно, по-видимому, сформулировать следующим образом: «нестационарное, неизотермическое течение вязкоупругой жидкости в канале сложной конфигурации». Все предпринимавшиеся до сих пор попытки усовершенствовать процесс литья под давлением носили, как правило, эмпирический характер. Теоретический анализ процесса можно провести, используя определенные приближения и допущения, а также привлекая модельные представления и некоторые экспериментальные методики. В начале 50—60-х годов этого столетия значительный вклад в решение проблемы внесли Спенсер и Гилмор [5—7] и Баллман с сотрудниками [8—10]. В более поздних работах [11—21] была сделана попытка объяснить ряд интересных и сложных явлений, связанных с различными стадиями процесса литья под давлением, а именно — заполнением формы, подпиткой и охлаждением полимера.

В настоящей главе будут рассмотрены некоторые фундаментальные проблемы процесса, связанные как с особенностями проявления реологических характеристик расплавов полимеров в зависимости от условий формования, так и с морфологией и механическими свойствами изделий, получаемых из двухфазных полимерных систем.

XI.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ И ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ В ПРОЦЕССЕ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

При литье под давлением, как и в большинстве других процессов переработки полимеров, материал необходимо прежде всего перевести из твердого состояния в жидкое. После расплавления или нагрева выше температуры перехода в вязкотекучее состояние полимер под давлением начинает затекать из цилиндра через литниковый канал в полость формы (см. рис. IX.1). Обычно размеры (диаметр) каналов значительно меньше размеров формы, и так как время поступательного движения поршня измеряется секундами, то при очень высоком давлении высоковязкий расплав полимера должен затечь в полость литьевой формы чрезвычайно быстро. Это приводит к тому, что скорость сдвига расплава в литниковом канале составляет тысячи $с^{-1}$.

В подавляющем большинстве случаев расплавы термопластичных материалов при течении ведут себя как псевдопластичные жидкости, поэтому можно ожидать, что в диапазоне скоростей

сдвига, реализуемых в литниковых каналах, вязкость расплавов будет уменьшаться с ростом давления впрыска (инжекции). Это приводит, в свою очередь, к значительному снижению времени заполнения формы с повышением давления. Следует отметить, что существенное влияние на вязкостные свойства расплавов оказывают также температурные условия процесса и довольно высокое давление (от нескольких десятков до нескольких сотен МПа). Поэтому для усовершенствования конструкций литьевых форм, при выборе оптимальных режимов процесса, а также при оценке технологических свойств литьевых композиций, содержащих различные модифицирующие добавки, необходимо использовать информацию о реологических характеристиках перерабатываемых материалов.

Кроме того, во многих случаях реологические свойства (как вязкость, так и высокоэластичность расплавов) в значительной степени определяют комплекс физико-механических свойств получаемых литьевых изделий. Так, снижение вязкости с повышением скорости сдвига приводит к увеличению молекулярной ориентации полимеров и, следовательно, к улучшению механических свойств. Высокоэластичность расплавов также оказывает заметное влияние на механические характеристики продукта. Это можно пояснить следующим образом. После заполнения материалом полости литьевой формы скорость его движения по литниковому каналу резко падает и начинается охлаждение материала. После прекращения течения происходит релаксация напряжений, которая тесно связана с вязкоупругими характеристиками полимерных материалов (см. определение вязкоупругой жидкости в гл. III—V), причем чем выше высокоэластичность среды, тем больше время релаксации. Неотрелаксировавшие напряжения, обычно называемые «остаточными напряжениями», сильно влияют на механические свойства полученных изделий.

Поскольку с увеличением скорости и напряжения сдвига проявление высокоэластичности материалов усиливается, то повышение скорости формования литьем под давлением сопровождается удлинением времени релаксации внутренних напряжений в материале. Соприкасаясь со стенкой формы, материал быстро охлаждается, поэтому бóльшая часть напряжений, возникающих при заполнении формы, практически сохраняется в литьевом изделии, как бы «замораживаясь». При этом в полимере, обладающем относительно низкой эластичностью, при тех же технологических режимах переработки остаточные напряжения будут меньше, чем в материале, расплав которого проявляет бóльшую эластичность.

XI.2.1. ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВА ПОЛИМЕРА В ХОЛОДНОЙ ПОЛОСТИ ФОРМЫ

Заполнение расплавом полимера холодной полости формы — это типичная задача нестационарного неизотермического течения вязкоупругой жидкости. Получить строгое аналитическое реше-

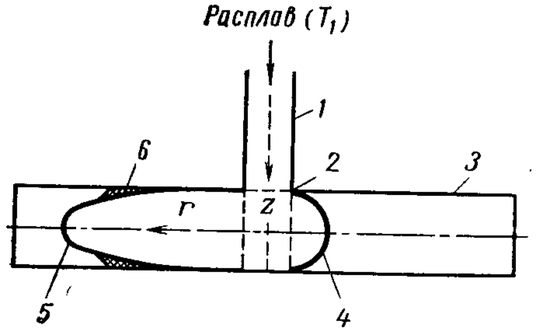


Рис. XI.3. Литьевая форма типа «диск» с круглым литником [19] (координаты цилиндрические):

1 — литник; *2* — вход в форму; *3* — полость формы; *4* — начальный профиль потока $v_r(z, r, t)$; *5* — передний фронт расплава; *6* — «замороженная» полимерная оболочка; T_1 — температура расплава на входе в литник, T_0 — температура стенки.

ние указанной задачи чрезвычайно трудно, если вообще возможно, по следующим двум причинам: во-первых, в данном случае мы имеем дело с усложненной формой реологического уравнения состояния и, во-вторых, геометрия потоков, реализуемых на практике при литьевом формовании, слишком сложна. Некоторые исследователи предпринимали серьезные попытки решить проблемы, связанные с процессом заполнения формы. Так, Спенсер и Гилмор [7], используя форму с прозрачным (стеклянным) окном, впервые попробовали наблюдать процесс визуально. Они выяснили, что на характер течения в таких условиях влияют прежде всего время заполнения формы, температура и давление расплава. Позднее подобные эксперименты были проведены Уайтом и Ди [20], а также другими исследователями [22, 23]. Методом двулучепреломления Хан [21] изучал развитие напряжения в расплаве полистирола при заполнении прямоугольной формы с двумя стеклянными «окнами».

Процесс заполнения формы можно разделить на три основные стадии [20]: 1) расплав полимера выходит из узкого литникового канала в форму и растекается приблизительно в радиальном направлении; 2) после заполнения углов остается промежуточная зона, в которой профиль (фронт) потока меняется от округлого до почти плоского: 3) плоский фронт продолжает продвигаться поступательно вплоть до окончательного заполнения литьевой формы. Ниже приведем теоретически возможные профили скоростей и температур расплава полимера при заполнении формы.

Рассмотрим дисковую форму, которая схематически изображена на рис. XI.3. Примем, что расплав полимера при температуре T_1 через круглый канал с большим отношением L/D поступает в полость формы, температура стенок которой составляет T_0. Допустим также, что течение расплава в радиальном направлении продолжается до тех пор, пока передний фронт потока не коснется стенки формы. В цилиндрических координатах (z, r, θ) уравнение неразрывности можно записать в виде:

$$\rho \left[\partial \left(rv_r\right)/\partial r\right] = 0 \qquad \text{(XI.1)}$$

уравнение момента:

$$-\left(\partial p/\partial r\right) + \partial \tau_{rz}/\partial z = 0 \qquad \text{(XI.2)}$$

уравнение энергии:

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial r}\right) = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \tau_{rz} \frac{\partial v_r}{\partial z} \qquad \text{(XI.3)}$$

где $v_r(r, z, t)$ — r-компонента скорости; r и z — соответственно радиальное и осевое направления (см. рис. XI.3); t — время, прошедшее с момента начала впрыска; ρ — плотность расплава; p — изотропное давление; τ_{rz} — напряжение сдвига; C_p, T и k — соответственно удельная теплоемкость, температура и температуропроводность расплава.

При формулировке уравнений (XI.1) и (XI.3) для упрощения были сделаны следующие допущения: а) течение развивается подобно ползучести и $v_z = v_\theta = 0$; б) $\partial v r/\partial r \ll \partial v_r/\partial z$; в) нормальные напряжения, возникающие в радиальном (r) и угловом (θ) направлениях (соответственно τ_{rr} и $\tau_{\theta\theta}$) ничтожно малы по сравнению с «осевым» (продольным) напряжением τ_{rz}; г) удельная теплоемкость, плотность и температуропроводность расплава постоянны; д) в любой момент времени величина $\partial v_r/\partial t$ пренебрежимо мала по сравнению с той же величиной, входящей в уравнения неразрывности, момента и энергии; е) осевая теплопроводность расплава незначительна. Следует отметить, что наиболее важными теплофизическими характеристиками, влияющими на скорость охлаждения расплава полимера в форме, являются температура стеклования и так называемая термическая диффузия, определяемая как $k/(\rho C_p)$ [см. уравнение (XI.3)]. Для термопластичных полимеров теплофизические характеристики практически могут приниматься постоянными, в то время как реологические свойства могут изменяться в относительно широких пределах вследствие их высокой чувствительности к изменению молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и разветвленности макромолекул полимеров (см. гл. IV).

Бергер и Гогос [19] моделировали процесс заполнения формы, решая уравнения (XI.1) и (XI.3) в соответствующих граничных условиях численным методом с применением степенного закона:

$$\tau_{rz} = K\left(\partial v_r/\partial z\right)^n \qquad \text{(XI.4)}$$

где

$$K = Ae^{E/RT} \qquad \text{(XI.5)}$$

(Здесь E — энергия активации вязкого течения и R — универсальная газовая постоянная.)

На рис. XI.4 представлены теоретические профили скоростей и температур движущегося фронта расплава в момент времени непосредственно перед окончательным заполнением формы. Из рисунка видно, что вблизи холодной (30 °С) стенки формы скорость потока резко снижается, а почти неподвижный полимер около нее — это, по-видимому, затвердевший («замороженный») слой. На форму обоих профилей влияет начальная температура расплава и давление впрыска, которые, в свою очередь, изменяют реологические характеристики полимера. На рис. XI.5 дан профиль ско-

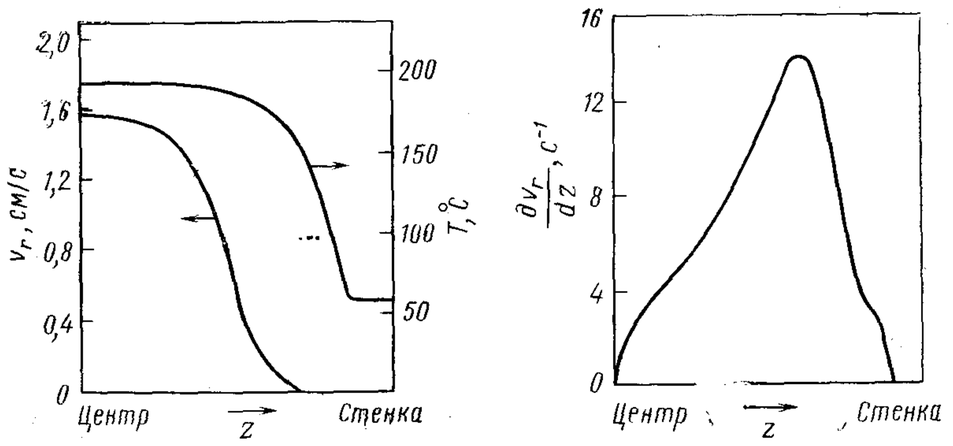


Рис. XI.4. Профили скорости и температуры в движущемся фронте расплава в момент перед окончанием заполнения формы типа «диск» [19].
Условия литья: давление впрыска — около 52 МПа; температура стенок формы 30 °С; температура расплава 202 °С.

Рис. XI.5. Профиль скорости сдвига в движущемся фронте расплава в момент перед окончанием заполнения формы [19]. Условия литья те же, что на рис. XI.4.

рости сдвига, соответствующий профилю линейной скорости расплава на рис. XI.4; здесь также видно, что кривая изменения скорости сдвига проходит через максимум как раз в том месте, которое соответствует расположению стенки формы.

Интересно отметить, что некоторые исследователи [11, 24—26] для анализа процесса заполнения формы применяли теорию смазки Рейнольдса [27—29]. Первым использовал эту теорию для анализа процесса литья под давлением Пирсон [11]. Позднее Ричардсон доказал [24], что в литьевых формах определенных типов существует так называемое течение Хеле — Шоу [28, 29]. Уайт [26] показал, что теория Хеле — Шоу особенно плодотворна для расчета поля скоростей в плоскостях, перпендикулярных узкому сечению формы, за исключением пристенных областей. Основываясь на теории Рейнольдса, Уайт далее провел анализ изотермического и неизотермического процессов заполнения формы и получил соотношения, определяющие взаимосвязь между профилем скоростей и геометрическими параметрами формы, а также температурную зависимость показателей реологических свойств впрыскиваемого расплава.

В соответствии с экспериментальными данными Спенсера и Гилмора [7] и Уайта и Ди [20], при впрыске с низкой скоростью расплава из литникового канала в прямоугольную форму наблюдается практически радиальное течение (затекание) полимера в полость формы, а при высоких скоростях впрыска имеет место струйное течение. Другими словами, существует два различных режима заполнения формы (простое продвижение фронта потока и струйная инжекция), которые обеспечивают разную ориентацию и надмолекулярную структуру полимеров в литьевых изделиях.

Уайт и Ди [20] изучали также вид фронта вязкотекучего материала, заполняющего прямоугольную форму. По их наблюдениям фронт расплава, проходящий через центральную зону формы, направляется к стенке формы в виде так называемого «фонтана». Значение этого «эффекта фонтана» для литья под давлением впервые отметил Тадмор [30].

Профили скоростей, устанавливающиеся в процессе заполнения формы, полностью нарушаются на стадии подпитки. Как уже обсуждалось в пояснениях к рис. XI.2, давление в начале стадии подпитки резко растет, а скорость течения падает в результате уменьшения градиента давления. В дальнейшем при подпитке уровень давления в полости формы повышается, что приводит к росту напряжений в отливке. Как отмечалось выше, остаточные напряжения оказывают сильное влияние на механические свойства литьевых изделий. Этот вопрос будет обсужден ниже в связи с молекулярной ориентацией при литье под давлением. Следует подчеркнуть, что, несмотря на важность указанной проблемы, до сих пор не было предпринято попыток теоретически связать «замороженные» деформации (напряжения) с технологическими параметрами процесса литья под давлением.

Для установления удовлетворительных корреляций между оптимальными условиями литья под давлением и характеристиками полимера (его теплофизическими и реологичеокими свойствами) необходимы дополнительные исследования.

XI.2.2. РАЗВИТИЕ НАПРЯЖЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ЗАПОЛНЕНИЯ ФОРМЫ

При затекании горячего расплава из зоны нагрева через литниковый канал в полость холодной формы в последней возникаст давление и, следовательно, в перерабатываемом материале возникают напряжения. В процессе подпитки напряжения резко возрастают. Напряжения, возникающие в полимере внутри полости формы, релаксируют затем при вытекании некоторого количества полимера (и снижении давления). Однако степень релаксации напряжения зависит от скорости охлаждения материала. Например, при чрезмерно быстром охлаждении времени для релаксации напряжений будет недостаточно, в силу чего большая часть напряжений останется «замороженной» в полимере. В 50-х годах Спенсер и Гилмор [5—7] провели ряд интересных исследований, проливающих свет на механизм возникновения остаточных напряжений (или деформаций) в литьевых изделиях. Методом двулучепреломления (при помощи поляризационных линз) они исследовали распределение напряжений в отлитом изделии. Однако действительной «картины» возникновения и релаксации напряжений в процессе литья под давлением авторы не получили.

Хан [21], используя прямоугольную кварцевую форму, получил методом двулучепреломления серию последовательных сним-

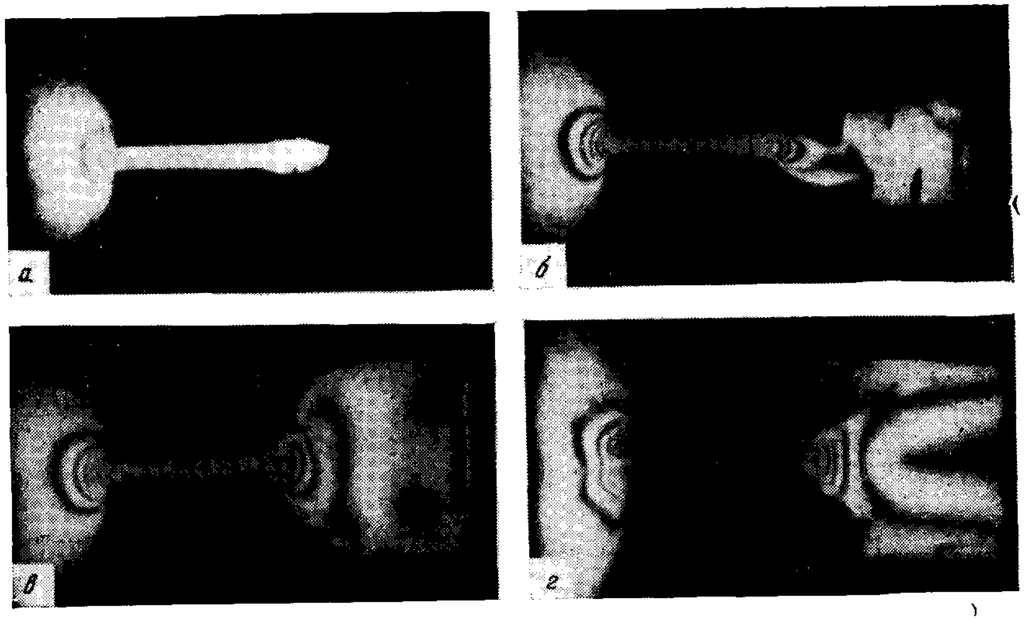


Рис. XI.6. Картина распределения напряжений (полученная методом двулучепреломления) в ПС при 200 °С в процессе заполнения формы [21]. Фотографии от а до г иллюстрируют последовательные стадии процесса заполнения формы.

ков распределения напряжений в расплаве полистирола в процессе заполнения формы (см. рис. XI.6). Эти фотографии получены при изотермических условиях, когда температуры формы и расплава были одинаковыми. Автор, однако, не мог оценить влияния охлаждения на возникновение напряжений в процессе заполнения формы, поскольку последняя не охлаждалась. Фотографии на рис. XI.6 дают представление о заполнении формы передним фронтом расплава полимера и развитии напряжений в материале. Эта информация чрезвычайно важна для направленного регулирования молекулярной ориентации в литьевых изделиях и, следовательно, их физико-механических свойств. Реологическая интерпретация картин двулучепреломления дана в гл. V и VI.

XI.3. ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ ПРИ ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

XI.3.1. ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ

Различают три типа остаточных напряжений в литьевых изделиях: 1) напряжения, сохраняющиеся в материале после его охлаждения (закалки); 2) напряжения, вызванные «замороженной» молекулярной ориентацией; 3) напряжения, возникающие от объемных деформаций, обусловленных конфигурацией формующего канала [5]. Напряжения, возникающие при охлаждении отливки, проявляются в виде усадочных раковин (или вмятин) в изделиях,

иногда их удается снять при отжиге. Напряжения от объемных деформаций, связанных с конфигурацией формующего канала, которые на практике обычно не учитывают, можно снять только отжигом. Бо́льшая часть «замороженной» ориентации возникает в полимере на стадии подпитки формы. Значительно снизить величину этой ориентации удается сведением к минимуму продолжительности подпитки. Это уменьшает склонность получаемых отливок к растрескиванию, улучшает размерную стабильность изделий при нагреве и позволяет повысить воспроизводимость показателей свойств стандартных образцов для технического контроля.

Несмотря на то, что вязкость расплавов полимеров оказывает сильное влияние на технологию литья под давлением в целом, при рассмотрении остаточных напряжений она не представляет большого интереса, поскольку при заполнении формы течение материала носит не «блочный», а струйный характер. Важно подчеркнуть, что вследствие высокоэластичности материала возникшие в нем напряжения не релаксируют мгновенно, как это имеет место для неупругих сред.

Если полимер охлаждать до температуры затвердевания в условиях воздействия напряжений, макромолекулярные цепи фиксируются в выпрямленном состоянии и в готовом изделии обнаруживается так называемая «замороженная» ориентация. Остаточные напряжения обычно наблюдаются в образцах, которые быстро охлаждают ниже температуры затвердевания материала. Величину остаточных напряжений можно уменьшить, понизив скорость охлаждения изделия вблизи этой температуры. При такой технологии закаливания (отжига) снижается градиент температуры при отверждении изделия и, таким образом, понижается уровень внутренних напряжений. Вообще говоря, отжиг с целью сведения к минимуму напряжений, возникающих при охлаждении изделий, мало применяется в технологической практике, хотя термообработка конечных изделий в некоторых случаях безусловно целесообразна.

В работе [21] Хан получил серию фотографий, на которых зафиксировано двулучепреломление от внутренних напряжений в полистироле при постепенном охлаждении литьевой формы до полного затвердевания материала. Автор обнаружил, что внутренние напряжения в полимере возникают, когда форма начинает остывать, а при дальнейшем охлаждении они релаксируют (частично «рассасываются»). При этом в некоторый момент времени в процессе охлаждения формы напряжения проходят через максимум. Это можно объяснить наличием градиента температуры между поверхностью и центром формы, возникающего при ее охлаждении. Когда градиент температуры достигает максимума, внутренние напряжения в перерабатываемом материале также становятся наибольшими. При последующем охлаждении градиент температуры уменьшается и соответственно релаксируют внутренние напряжения.

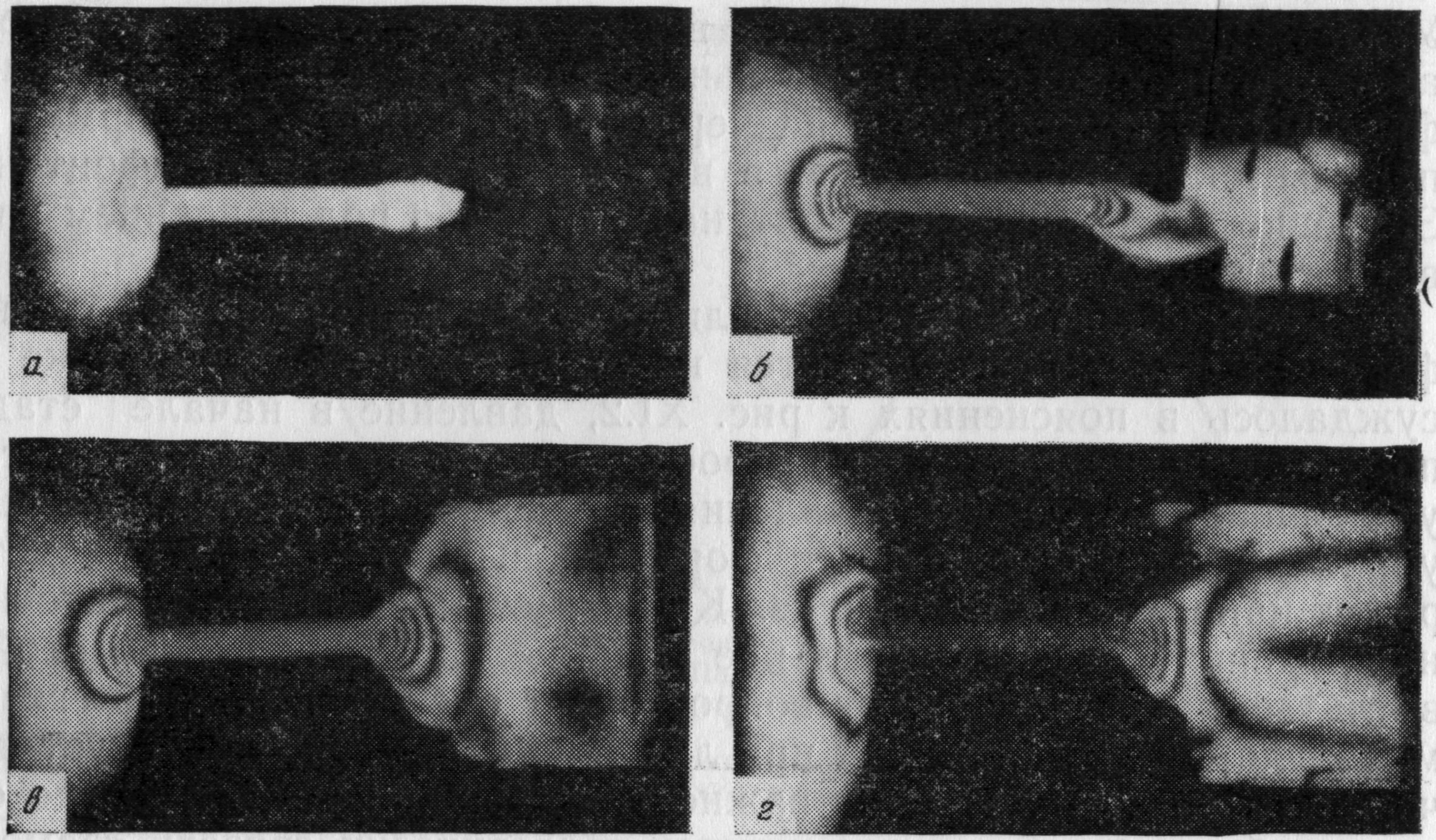


Рис. XI.6. Картина распределения напряжений (полученная методом двулучепреломления) в ПС при 200 °С в процессе заполнения формы [21]. Фотографии от а до г иллюстрируют последовательные стадии процесса заполнения формы.

При литье под давлением в процессе вязкого течения расплава полимера его макромолекулы ориентируются и часть этой ориентации сохраняется в полученных изделиях после охлаждения. Молекулярную ориентацию можно измерить несколькими методами. Наиболее легким и быстрым является метод двулучепреломления (или двойной рефракции), основанный на определении разности показателей преломления (индексов рефракции) лучей в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Поскольку показатель преломления (или так называемая поляризационная способность материала) в направлении, параллельном макромолекулярным цепям, обычно отличается от этого показателя в направлении, перпендикулярном цепям, то двулучепреломление оказывается чувствительным к молекулярной ориентации.

Уэлс с сотр. [31] сделал попытку оценить молекулярную ориентацию, сопоставляя двулучепреломление полимера в литьевых изделиях и в расплаве при его течении в установившемся изотермическом режиме. Авторы обнаружили, что двулучепреломление полимера в литьевом изделии (в данном случае в пластине) независимо от температуры связано с пристенными сдвиговыми напряжениями, возникающими при заполнении формы. На основании этого они сделали вывод о том, что независимо от условий деформирования ориентация в литьевых изделиях определяется сдвиговыми напряжениями, сопровождающими инжекцию материала.

При затекании расплава в полость литьевой формы скорости внутреннего слоя полимера больше, чем внешних слоев, по следующим причинам: а) трение между расплавом и стенками канала и б) более высокая вязкость наружных слоев материала, соприкасающихся с охлаждаемой стенкой формы. Давление, обусловливающее течение, максимально на входе в форму и снижается до нуля на переднем фронте потока. Так как напряжение сдвига, вызывающее молекулярную ориентацию в любой точке, пропорционально градиенту давления, то молекулярная ориентация на любом расстоянии от стенки также уменьшается от максимума в точке около входа в канал до нуля на переднем фронте расплава. Кроме того, скорость потока на стенке формы равна нулю, и для заполнения полости на указанном фронте расплава должно возникать радиальное течение материала от центра к стенкам. Поскольку материал попадает в форму при высокой температуре и перед тем, как соприкоснуться со стенкой и мгновенно застыть, подвергается воздействию сдвиговых напряжений небольшой величины, то и молекулярная ориентация в поверхностном слое полимера оказывается незначительной. Однако следующий слой отливки, непосредственно под оболочкой, будучи изолированным от формы первым слоем, мгновенно затвердеть не может. Поэтому с удалением от поверхности (углублением в тело изделия) молекулярная ориентация полимера возрастает из-за возникновения сдвигового течения большей интенсивности.

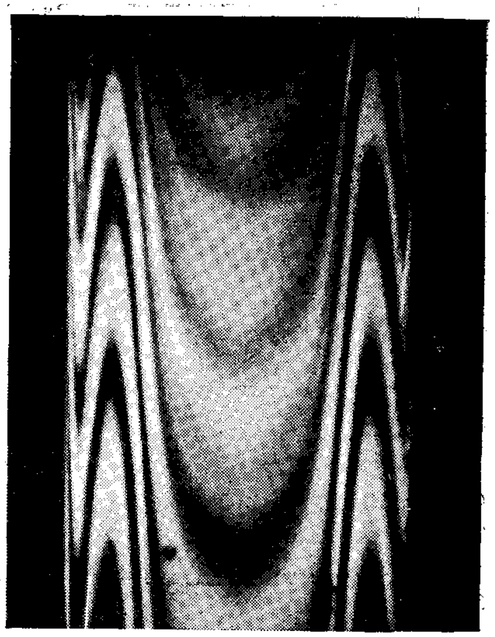


Рис. XI.7. Картина распределения напряжений (полученная методом двулучепреломления) в отливке из ПС [32].

На рис. XI.7, заимствованном из работы Уэлса [32], воспроизведена картина двулучепреломления в литьевом образце полистирола. Конструкция использованной формы и режимы литья под давлением подробно описаны в работе [31]. Эта фотография типична для слоев, расположенных примерно в центральной зоне отливки независимо от технологических параметров переработки. Из рис. XI.7 видно, что в центре поперечного сечения образца оптические эффекты выражены слабо, а по краям (вблизи стенок формы) наблюдаются заостренные пики, свидетельствующие о том, что двулучепреломление заметно отличается от нуля. Эти результаты хорошо согласуются с данными других исследователей [9, 10]. На рис. XI.8 схематически изображено изменение абсолютной величны коэффициента двулучепреломления Δn по толщине отлитого образца. Поскольку двулучепреломление увеличивается с ростом молекулярной ориентации, то последняя максимальна на некотором малом расстоянии от стенки формы и минимальна в центре поперечного сечения образца.

Установить соотношение между технологическими параметрами процесса литья под давлением и молекулярной ориентацией в литьевом изделии простыми способами не удается. Так как первоначальная молекулярная ориентация при литье под давлением релаксирует после прекращения сдвигового деформирования полимера, то можно ожидать, что она будет снижаться с повышением температуры. Другими словами, повышение температуры расплава усиливает релаксацию, уменьшая тем самым степень молекулярной ориентации. Однако, с другой стороны, снижение вязкости (сопровождающее повышение температуры) облегчает передачу давления от шнека или плунжера узла впрыска машины в полость литьевой формы при ее заполнении и увеличивает таким образом скорость сдвига и молекулярную ориентацию полимера. Как и следовало ожидать, с ростом давления впрыска молекулярная ориентация полимера в принципе также возрастает. Однако в некоторых случаях увеличение давления впрыска сверх минимально необходимого может двояко влиять на молекулярную ориентацию полимера в литьевом изделии. Так, увеличение давления плунже-

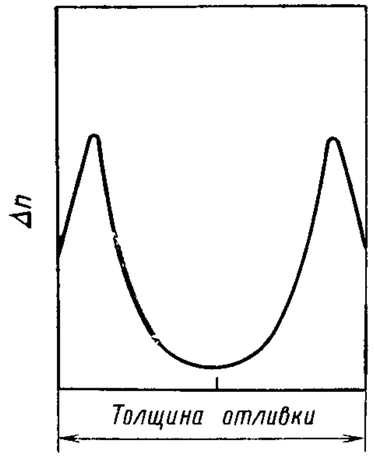


Рис. XI.8. Схематическое изображение изменения по толщине отливки абсолютной величины коэффициента двулучепреломления Δn в соответствии с рис. XI.7.

ра повышает напряжение сдвига в расплаве, что, в свою очередь, вызывает усиление молекулярной ориентации. Но, с другой стороны, избыточное давление инжекции приводит к ускорению процесса заполнения литьевой формы и релаксации напряжений. Суммарный эффект от двух взаимно конкурирующих явлений определяется конкретными технологическими параметрами изготовления литьевых изделий.

Время поступательного движения поршня или шнека (так называемого переднего хода) также оказывает значительное влияние на молекулярную ориентацию полимера. Чем дольше движется плунжер при впрыске, тем холоднее становятся формующие элементы и тем большая часть молекулярной ориентации полимера сохраняется в изделии.

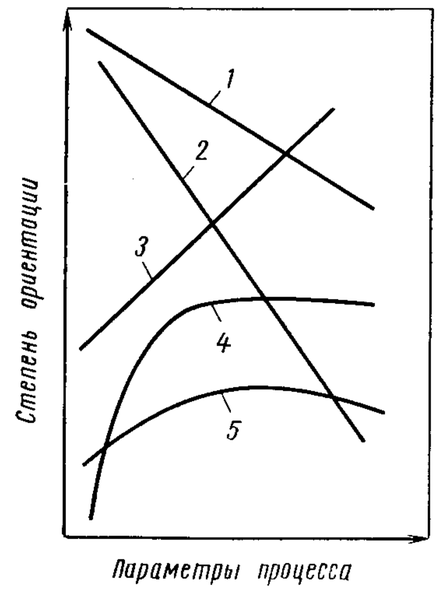
На рис. XI.9 схематически показаны зависимости молекулярной ориентации от основных технологических параметров процесса литья. Следует отметить, что здесь отражены далеко не все факторы, оказывающие воздействие на уровень ориентации полимера в изделиях.

Известен ряд работ [34—37], авторы которых изучали влияние ориентации на механические свойства экструдированных листов или литьевых изделий. Жесткие полимеры, ориентируемые вытяжкой в нагретом состоянии, обладают анизотропией механических свойств. Для одноосноориентированных материалов характерны более высокие значения некоторых показателей механических свойств (например, модуля Юнга, разрушающего напряжения при растяжении) в направлении, параллельном ориентации, чем в перпендикулярном направлении. Этого следует ожидать, так как в направлении, параллельном ориентации, напряжения действуют в основном на главные цепи полимера, тогда как в перпендикулярном направлении воздействию нагрузки в большей степени подвергаются слабые боковые цепи, расположенные между главными. Поэтому разрушающее напряжение при растяжении одноосноориентированных литьевых изделий вдоль направления течения при инжекции повышается с ростом степени ориентации, а в направлении, перпендикулярном потоку, снижается, как это схематически показано на рис. XI.10.

Увеличения разрушающего напряжения при растяжении можно также добиться снижением температуры материального цилиндра узла впрыска. Джексон и Баллман [10] показали, что при

испытаниях на растяжение отливок из полистирола образцы, надрезанные вдоль направления течения полимера при впрыске, непосредственно перед разрушением растрескиваются в центре. Этот факт указывает на различие в величинах относительного удлинения при разрыве между высокоориентированной «оболочкой» и «ядром» (внутренним слоем, полимер в котором ориентирован в гораздо меньшей степени). Кроме того, это подчеркивает огромное влияние молекулярной ориентации материала на разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве образца.

Следует подчеркнуть, что образование надмолекулярных структур и ориентация в кристаллизующихся полимерах (таких, как полиэтилен и полипропилен) проходят иначе, чем в аморфных (например, в полистироле). Механизм образования структуры кристаллических полимеров в процессе литья под давлением можно уяснить, только приняв во внимание взаимосвязь их кинетики кристаллизации, реологических и теплофизических характеристик [38—41]. Согласно данным Кларка [39], в литьевом изделии существует три основных слоя: высокоориентированная «оболочка», менее ориентированный промежуточный «транскристаллический» слой и сферолитное «ядро». Оболочка представляет собой слой полимера, закристаллизованного при заполнении формы с образованием структуры, подобной структуре хорошо известной под названием «шиш-кебаб». «Транскристаллическая» и сферолитная



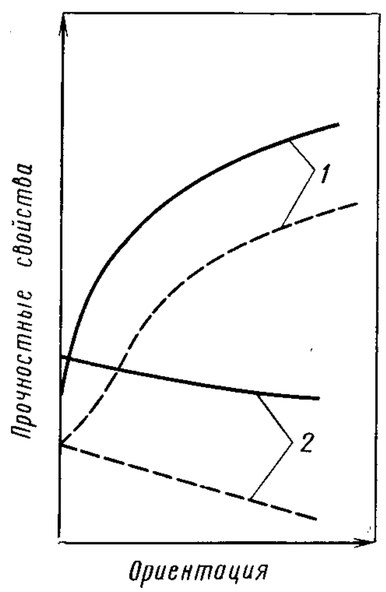


Рис. XI.9. Зависимость ориентации от различных параметров процесса [33]:
1 — температура формы; *2* — глубина полости формы; *3* — давление впрыска; *4* — время подпитки; *5* — температура цилиндра.

Рис. XI.10. Влияние ориентации на механические свойства литьевых изделий из ПС [10] (пунктирные линии соответствуют относительному удлинению при разрыве, сплошные — разрушающему напряжению при растяжении) в направлении, параллельном (1) и перпендикулярном (2) ориентации.

зоны образуются при кристаллизации в условиях низких напряжений сдвига в расплаве, причем относительные размеры этих областей определяются скоростью теплопередачи от материала к стенке литьевой формы. Детальное обсуждение механизмов кристаллизации полимеров в процессах их переработки методом литья под давлением выходит за рамки настоящей главы; читатель может ознакомиться с ними по оригинальным работам [38—41].

XI.4. ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ДВУХФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

В последние годы все возрастающий интерес вызывает технология переработки, и в частности литья под давлением, смесей двух и более полимеров или полимеров, содержащих целевые добавки. Получение высококачественного продукта (изделий, однородных по физико-механическим свойствам) при совместном литье под давлением двух термопластов в одну форму связано прежде всего с решением проблемы удовлетворительного диспергирования одного полимера в другом. Ввиду этого важную роль при реализации указанной технологии играют эффективные смесительные устройства.

Изучению влияния условий литья под давлением на морфологию и физико-механические свойства изделий, получаемых из гомополимеров, посвящено большое число работ [10, 35—41]. В то же время опубликовано сравнительно мало работ, касающихся литьевого формования двухфазных систем. Хан с соавторами [42] провел исследование процесса литья под давлением на примерах двух смесей термопластов (полистирола с полиэтиленом высокой плотности и с полипропиленом) в широком диапазоне технологических режимов переработки. Основными целями этой работы были: а) нахождение оптимальных параметров литья для выбранных смесей полимеров: б) изучение влияния конструкции смеси-

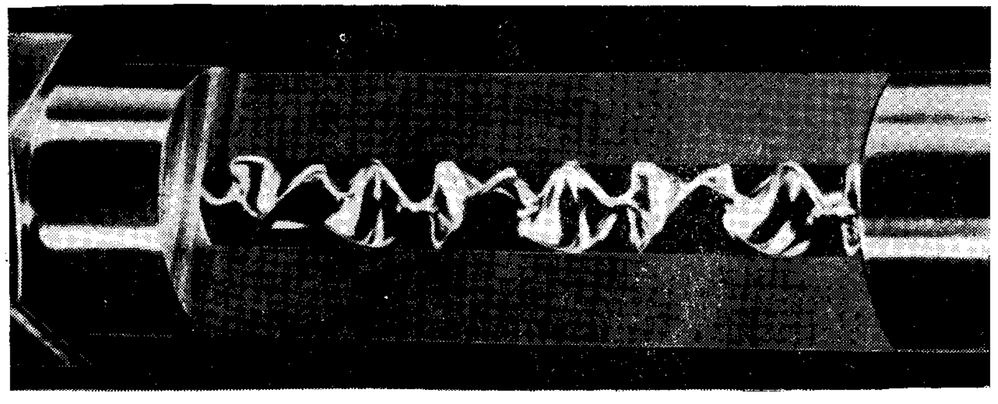


Рис. XI.11. Фотография разреза «статической» смесительной камеры типа «Kenics Static Mixer» [43].

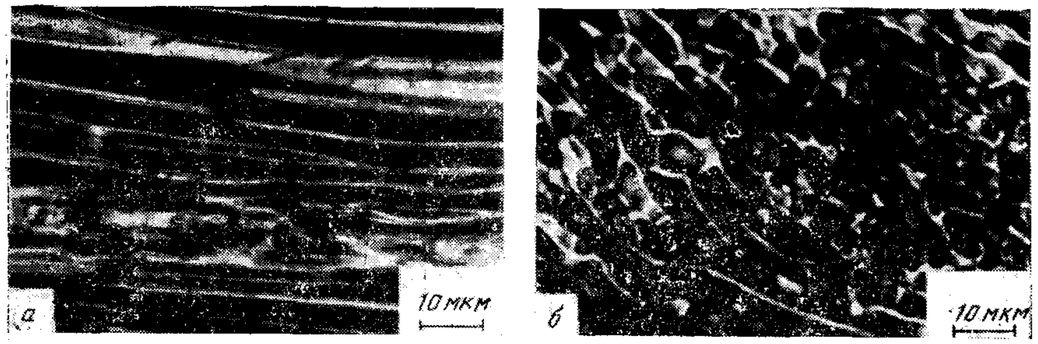


Рис. XI.12. Микрофотографии поперечных срезов образцов из смеси ПС и ПЭВП, взятых в соотношении 60/40 (% масс.) [42]. Образцы получены на поршневой машине (а) и на поршневой машине со «статической» смесительной камерой (б).

тельных устройств на диспергирование одного полимера в другом на показатели механических свойств получаемых изделий; в) исследование зависимости показателей механических свойств конечного продукта от природы использованной смеси. Эксперименты проводили на поршневой литьевой машине фирмы «Van Dorn». Смешение компонентов осуществляли в так называемой статической смесительной камере «Static Mixer» (производства фирмы «Kenics Corp., Super Nozzle»), которую устанавливали между материальным цилиндром пластикатора и литниковой системой.

На рис. XI.11 представлена фотография этого смесительного устройства в разрезе; конструкция узла смешения подробно описана в работе [43].

На рис. XI.12 показаны фотографии структуры, наблюдаемой в поперечном сечении образцов, отлитых из смеси 60% (масс.) полистирола с 40% (масс.) полиэтилена высокой плотности; размеры образцов: длина — 63,5 мм, ширина — 12,75 мм, высота — 2,54 мм. Темные области на фотографии соответствуют фазе, образованной полистиролом, а светлые — полиэтиленом. Для удобства наблюдения за распределением компонентов в образце микрофотографии сделаны в отраженном свете [44] (см. также гл. VII). Из рис. XI.12 видно, что применение смесительного устройства системы «Static Mixer» значительно улучшает качество смешения полимеров.

Смешение полимеров проводили с помощью трех различных смесительных устройств: а) одношнекового инжекционного узла (пластикатора); б) одношнекового пластикатора с последовательно установленным статическим смесителем типа «Static Mixer»: в) двухшнекового пластикатора. На рис. XI.13 и XI.14 даны графики, иллюстрирующие влияние процентного состава смесей полистирола (ПС) и полипропилена (ПП) соответственно на разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве отлитых образцов. Из рис. XI.13 видно, что для

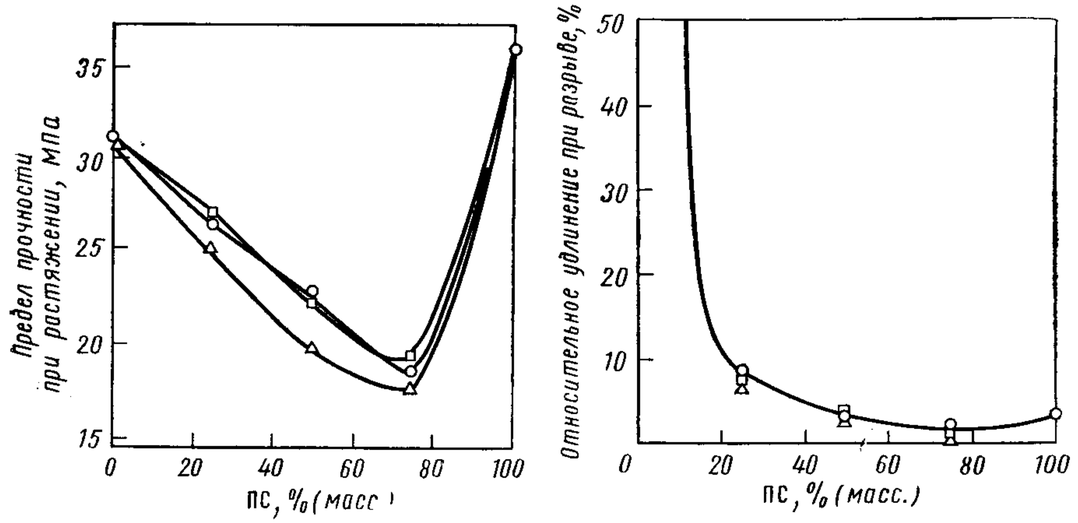


Рис. XI.13. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от соотношения компонентов в смеси ПС и ПП для образцов, полученных [42] на червячно-поршневой машине (△), на червячно-поршневой машине, оснащенной «статической» смесительной камерой (○), и на двухшнековом пластикаторе и поршневой машине (□).

Рис. XI.14. Зависимость относительного удлинения при разрыве от соотношения компонентов в смеси ПС и ПП для образцов, полученных на червячно-поршневой машине (△), на червячно-поршневой машине, оснащенной «статическим» смесителем (○), и на двухшнековом пластикаторе и поршневой машине.

образцов, полученных из смесей, подготовленных в одношнековом пластикаторе, объединенном со статическим смесителем, и в двухшнековом смесителе, разрушающие напряжения при растяжении практически одинаковы и несколько превышают аналогичный показатель механических свойств отливок из тех же смесей, полученных с применением одношнекового пластикатора без дополнительного узла. Важно отметить, что разрушающее напряжение при растяжении образцов при соотношении ПС и ПП 75% (масс.) и 25% (масс.) соответственно проходит через минимум независимо от типа использованного смесительного устройства. Это подтверждают и микрофотографии, представленные на рис. XI.15—XI.17. На них видно, что смесь 75% (масс.) ПС и 25% (масс.) ПП обеспечивает получение образцов, в микроструктуре которых содержатся капли полистирола, что особенно наглядно при сравнении с двумя другими композициями. Наличие минимума разрушающего напряжения при растяжении (см. рис. XI.13) объясняется, по-видимому, плохим смешением компонентов при соотношении 75% (масс.) ПС и 25% (масс.) ПП. Относительное удлинение при разрыве образцов такого состава также минимально (см. рис. XI.14) и практически нечувствительно к типу использованного смесительного устройства.

Из сказанного можно сделать вывод, что показатели механических свойств (например, разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве) образцов, полученных литьем под давлением двухфазных полимерных смесей, в зна-

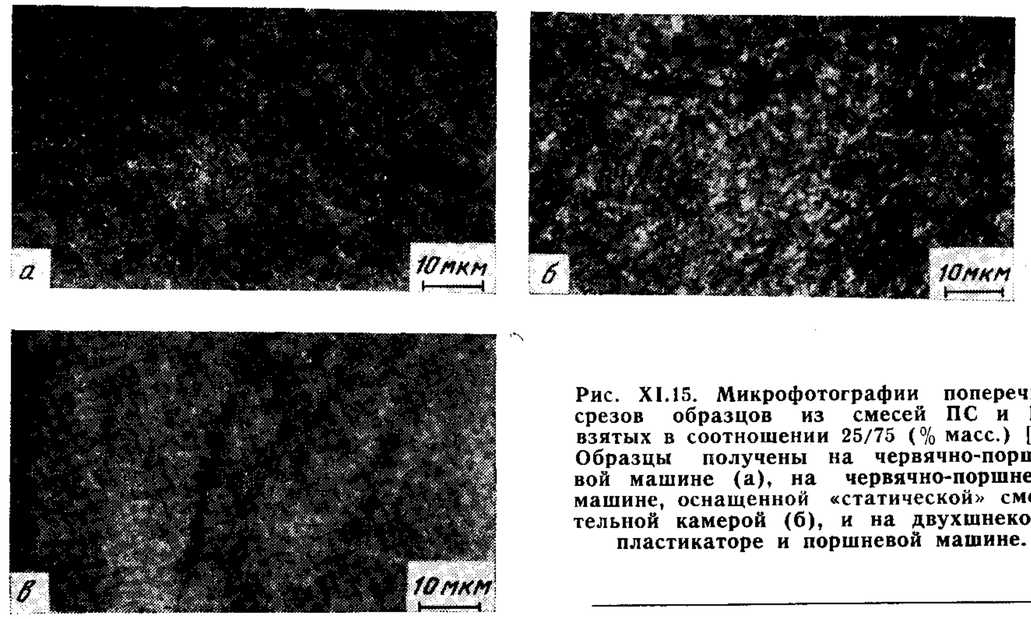


Рис. XI.15. Микрофотографии поперечных срезов образцов из смесей ПС и ПП, взятых в соотношении 25/75 (% масс.) [42]. Образцы получены на червячно-поршневой машине (а), на червячно-поршневой машине, оснащенной «статической» смесительной камерой (б), и на двухшнековом пластикаторе и поршневой машине.

чительной степени зависят от взаимного распределения компонентов, т. е. от качества смешения материалов.

Другим интересным методом переработки, при котором используют двухфазные полимерные системы, является так называемое сэндвич-литье [45, 46]. При этом процессе в одну литьевую форму последовательно впрыскивают расплавы двух различных полимеров, один из которых образует оболочку («корку») изде-

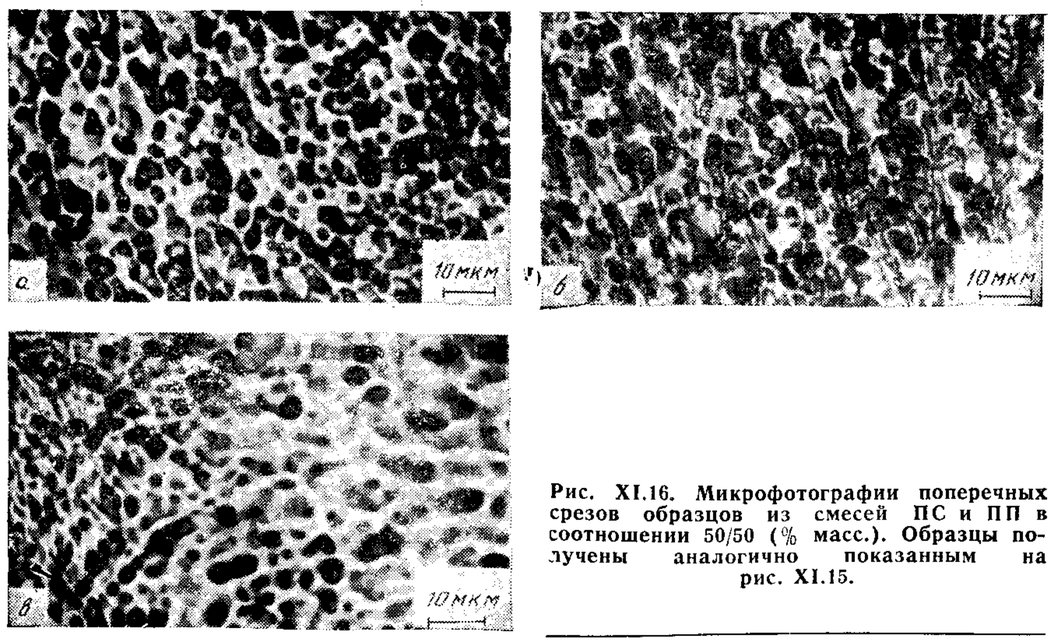


Рис. XI.16. Микрофотографии поперечных срезов образцов из смесей ПС и ПП в соотношении 50/50 (% масс.). Образцы получены аналогично показанным на рис. XI.15.

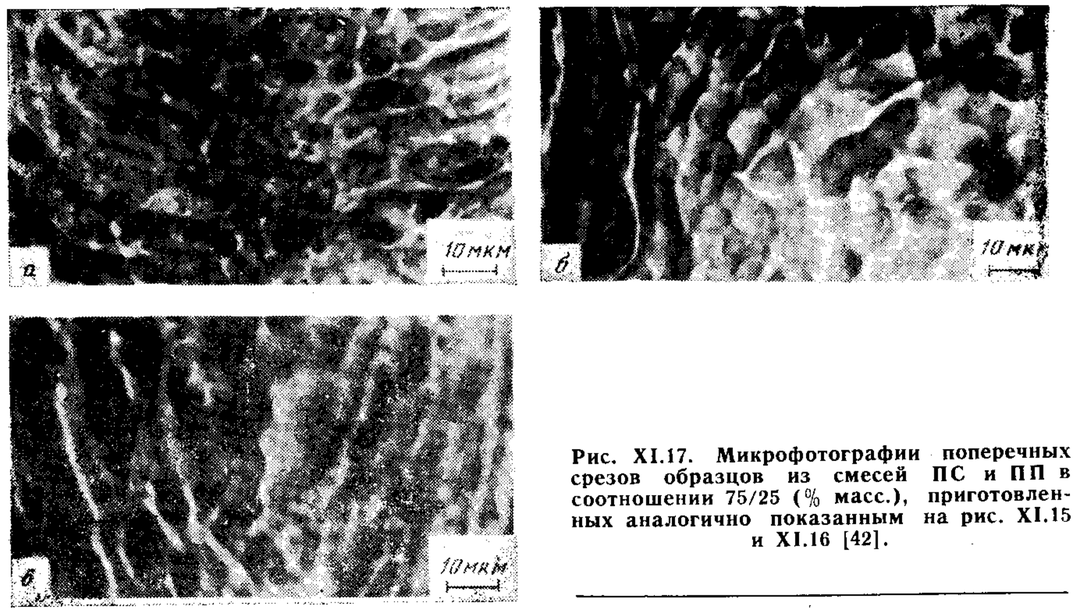


Рис. XI.17. Микрофотографии поперечных срезов образцов из смесей ПС и ПП в соотношении 75/25 (% масс.), приготовленных аналогично показанным на рис. XI.15 и XI.16 [42].

лия, а другой — сердцевину («ядро»). Сэндвич-литье обладает рядом преимуществ перед обычным процессом литья под давлением.

Во-первых, компонент, составляющий «ядро» изделия, может содержать волокнистые, порошкообразные или другие модифицирующие добавки (например, антистатики или антипирены) с целью придания готовому изделию заданных физических и/или механических свойств.

Во-вторых, при инжекции компонента, составляющего «ядро», совместно с газообразующим агентом, можно получать вспененные сэндвич-изделия. И, наконец, при использовании для формования сердцевины дешевых материалов можно добиться большой экономической эффективности производства. Все эти достоинства изделий обеспечиваются благодаря тому, что оболочка и сердцевина состоят из разных полимеров. При соответствующем подборе компонентов многие изделия, изготавливаемые другими способами из пластмасс или даже из неполимерных материалов (таких, как металлы или дерево), можно получать сэндвич-литьем.

С точки зрения реологии сэндвич-литье представляет собой нестационарное неизотермическое двухслойное (или стратифицированное) течение расплавов полимеров. Уайт и Ли [46] показали, что при впрыске в форму через литниковую систему большой длины двух стратифицированных расплавов с различной вязкостью материал с меньшей вязкостью образует оболочку для высоковязкого компонента (т. е. отжимается к стенкам, в то время как высоковязкий расплав течет по центру канала), обеспечивая таким образом получение изделия типа «оболочка — ядро». Это явление легко объяснить, базируясь на выкладках, приведенных в гл. X.

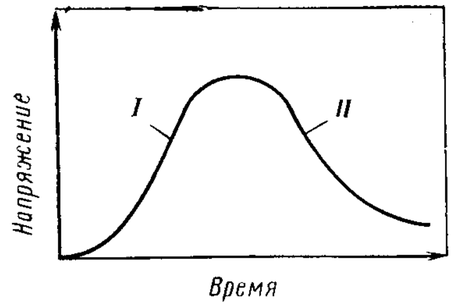


Рис. XI.18. Схематическое изображение роста напряжения при механическом воздействии на материал (I) и релаксации напряжения после мгновенного прекращения установившегося течения жидкости (II).

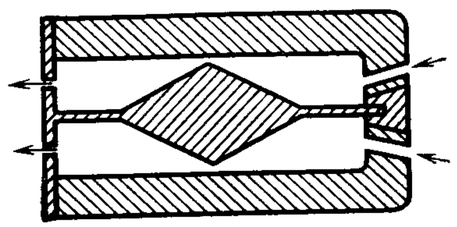


Рис. XI.19. Схематическое изображение канала с металлической вставкой. Стрелками показано направление входа и выхода расплава.

Важно подчеркнуть, что для успешной реализации процесса сэндвич-литья особое значение приобретает подробная информация о реологических свойствах расплавов полимеров.

ЗАДАЧИ

XI.1. Для изучения поведения вязкоупругих расплавов полимеров в переходных режимах течения была предложена методика измерения двулучепреломления среды [47]. На рис. XI.18 схематически показан рост напряжений при течении полимера и релаксация напряжений после мгновенного прекращения установившегося движения. Поскольку формы кривых на рис. XI.18 и XI.2 сходны, то, по-видимому, для изучения процесса заполнения формы расплавом весьма полезными могут оказаться эксперименты по изучению переходных режимов течения полимеров в каналах.

Рассмотрите прямоугольный канал, по которому с заданной скоростью течет расплав полимера. Составьте определяющую систему уравнений, которая позволит рассчитать: а) рост напряжений сдвига расплава полимера в прямоугольном канале с увеличением скорости течения; б) релаксацию напряжений после прекращения течения. Примите, что поведение расплава можно описать обобщенной моделью Джеффри.

XI.2. За последние годы значительно возрос интерес к производству литьевых изделий с металлическими вставками (например, изделий типа электрических патронов для ламп, автомобильных рулевых колес). Рассмотрите формующую полость, схематически показанную на рис. XI.19, в которой металлическая вставка «подвешена» по оси канала так, что на входе расплав разделяется на два потока, движущиеся самостоятельно вплоть до выхода из канала.

Составьте определяющую систему уравнений, которая позволит рассчитать распределение напряжений сдвига в канале. Примите, что поведение расплава полимера можно описать обобщенной моделью Джеффри.

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. C. Bernhardt* (ed.), «Processing of Thermoplastic Materials». Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1959*.
2. *I. L. Rubin,* «Injection Moulding». Wiley (Interscience), New York, 1972.

* Имеется русский перевод: *Бернхардт Э.* Переработка термопластичных материалов. Пер. с англ. М., Химия, 1965. — *Прим. ред.*

3. *J. M. McKelvey,* «Polymer Processing». Wiley, New York, 1962**.
4. *C. E. Beyer and R. S. Spencer,* in «Rheology» (F. R. Eirich, ed.), Vol. 3, p. 505. Academic Press, New York, 1960.
5. *R. S. Spencer and G. D. Gilmore,* Mod. Plast, **27**(12), 97 (1950).
6. *G. D. Gilmore and R. S. Spencer,* Mod. Plast. **28**(4), 117 (1951).
7. *R. S. Spencer and G. D. Gilmore,* J. Colloid Sci. **6**, 118 (1951).
8. *R. L. Ballman, H. L. Toor, and T. Shusman,* Mod. Plast. **37**(1), 105 (1959); **37**(2), 115 (1959).
9. *R. L. Ballman and H. L. Toor,* Mod. Plast. **60**(10), 113 (1960).
10. *G. B. Jackson and R. L. Ballman,* SPE J. **16**(10), 1147 (1960).
11. *J. R. A. Pearson,* «Mechanical Principles of Polymer Melt Processing», Pergamon, Oxford, 1966.
12. *D. H. Harry and R. G. Parrott,* Polym. Eng. Sci. **10**, 209 (1970).
13. *I. T. Barrie,* Plast. and Polym. **37**, 463 (1969).
14. *I. T. Barrie,* SPE J. **27**(8), 64 (1971).
15. *I. T. Barrie,* Plast. and Polym. **38**, 47 (1970).
16. *S. Kenig and M. R. Kamal,* SPE J. **26**, 50 (1970).
17. *S. Kenig and M. R. Kamal,* Can. J. Chem. Eng. **49**, 210 (1971).
18. *M. R. Kamal and S. Kenig,* Polym. Eng. Sci. **12**, 294 (1972).
19. *J. O. Berger and C. G. Gogos,* Polym. Eng. Sci. **13**, 102 (1973).
20. *J. L. White and H. B. Dee,* Polym. Eng. Sci. **14**, 212 (1974).
21. *C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **18**, 3581 (1974).
22. *G. Menges and D. Leibfried,* Plastverarbeiten **21**, 951 (1970).
23. *M. R. Kamal and S. Kenig,* Polym. Eng. Sci. **12**, 302 (1972).
24. *S. Richardson,* J. Fluid Mech. **56**, 609 (1972).
25. *E. Broyer, Z. Tadmore, and C. Gutfinger,* Israel J. Tech. **11**, 189 (1973).
26. *J. L. White,* Polym. Eng. Sci. **15**, 44 (1975).
27. *O. Reynolds,* Phil. Trans. Roy. Soc. **A177**, 157 (1886).
28. *H. Lamb,* «Hydrodynamics», 6th ed. Cambridge University Press, Cambridge, **1932.**
29. *H. Schlichting,* «Boundary Layer Theory», 4th ed. McGraw-Hill, New York, 1960.
30. *Z. Tadmore,* J. Appl. Polym. Sci. **18**, 1753 (1974).
31. *J. L. S. Wales, I. J. Van Leeuwen, and R. Van Der Vijgh,* Polym. Eng. Sci. **12**, 358 (1972).
32. *J. L. S. Wales,* private communication (1974).
33. *R. M. Ogorkiewicz* (ed.), «Thermoplastics: Effects of Processing». Plast. Inst. London, Iliffe Books, London, 1969.
34. *K. J. Cleereman,* SPE J. **23**(10), 43 (1967).
35. *M. B. Kantz, H. D. Newman and F. H. Stigale,* J. Appl. Polym. Sci. **16**, 1249 (1972).
36. *R. G. Cheatham and A. G. H. Dietz,* Mod. Plast. **29**(9), 113 (1951).
37. *R. M. Ogorkiewicz and G. W. Weidman,* Plast. Polym. **40**, 337 (1972).
38. *E. S.Clark,* SPE J. **23**(7), 46 (1967).
39. *E. S. Clark,* Appl. Polym. Symp. No. 20, 327 (1973).
40. *E. S. Clark,* Appl. Polym. Symp. No. 24, 45 (1974).
41. *E. S. Clark,* Plast. Eng. **30**(3), 73 (1974).
42. *C. D. Han, C. A. Villamizar, Y. W. Kim, and S. J. Chen,* J. Appl. Polym. Sci. (in press).
43. *S. J. Chen, N. R. Schott, and J. K. Kiang,* paper presented at ANTEC of SPE, 32nd, San Francisco, California, May 13—16, 1974.
44. *C. D. Han and T. C. Yu,* J. Appl. Polym. Sci. **15**, 1163 (1971).
45. *D. F. Oxley and D. J. H. Sandiford,* Plast. Polym. **39**, 288 (1971).
46. *J. L. White and B. L. Lee,* Polym. Eng. Sci. **15**, 481 (1975).
47. *L. H. Drexler and C. D. Han,* Rheol. Acta, **14**, 447 (1975).
48. *C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci., **19**, 2403 (1975).

** Имеется русский перевод: *Мак-Келви Д. М.* Переработка полимеров. Пер. с англ. М., Химия, 1965. — *Прим. ред.*

ГЛАВА XII

НЕУСТОЙЧИВОЕ ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ*

XII.1. ВВЕДЕНИЕ

Цель переработки полимеров — производство удовлетворительной по качеству продукции, например однородных по диаметру волокон или пленок постоянной толщины. При производстве волокон и пленок могут иметь место соответственно два типа нарушений— неоднородность экструдата по диаметру и неравномерность пленок по толщине. Часто наблюдаются искажения поверхности экструдатов — от шероховатости поверхности до появления спиралей. Указанное явление часто называют «разрушением расплава» [1—8]. Другой тип нестабильности процессов формования, циклический по природе и проявляющийся в виде пульсаций диаметра нити, был назван «явлением резонанса при вытяжке экструдата» [9—12].

В течение прошедшего десятилетия много усилий было затрачено на изучение причин двух названных выше явлений, которые в дальнейшем будем характеризовать как «нестабильность течения расплавов в процессе экструзии». Каждый тип нестабильности возникает в определенных условиях переработки полимеров. Разрушение расплавов появляется при некоторых критических значениях объемного расхода. Явление «резонанса» возникает только при вытяжке. Важно отметить, что оба явления — «разрушение расплава» и «резонанс при вытяжке экструдата» — ограничивают производительность процессов переработки полимеров.

Явление «разрушения расплава» давно известно из работ Спенсера и Диллона [1] и достаточно глубоко исследовано; при этом обращалось внимание на зависимость условий возникновения разрушения расплава от таких геометрических параметров канала, как конфигурация входа в канал и отношение длины канала к его диаметру L/D [3, 6, 13—18]. Особый интерес представлял правильный выбор угла входа в канал, так чтобы можно было исключить «мертвые» зоны в резервуаре с внешней стороны сходящегося потока во входовой зоне.

Сообщения о явлении «резонанса при вытяжке» появились в литературе значительно позже. Первое количественное описание этого явления было дано Фриманом и Капланом [10], которые наблюдали «резонанс при вытяжке» в экспериментах по формованию волокон из расплава полипропилена. Они установили, что

* Переведена канд. техн. наук В. И. Бризицким.

причиной периодических вздутий на поверхности вытягиваемой нити служила неоднородность материала. Явление «резонанса при вытяжке» было также описано Бергонцони и Ди-Криском [11], которые экструдировали полимеры через плоскощелевой капилляр (в виде плоских пленочных лент). Авторы сопоставляли отношение максимальной и минимальной ширины полимерных лент со степенью вытяжки для образцов с разным молекулярно-массовым распределением и нашли, что оно увеличивается при возрастании степени вытяжки до тех пор, пока не наступает «разрушение» ленты. В дальнейшем было установлено, что экструдат всегда разрушается на границе с внешней средой (водой или воздухом) и что ответственным за возникновение «резонанса при вытяжке» является нагрев материала за счет трения.

В ряде других технологических процессов наблюдается явление неустойчивости течения расплавов. К таким процессам относятся получение пленок методом экструзии с раздувом и соэкструзия полимеров. В литературе, например в работе [19], сообщалось, что при раздуве пленок возникает нестабильность рукава, приводящая к получению пленки непостоянной толщины. В работе [20] указывается на то, что при некоторых условиях соэкструзии граница между двумя компонентами становится неоднородной, обусловливая получение продукта неудовлетворительного качества по физическим или механическим показателям. К сожалению, изучению нестабильности процесса получения пленок экструзией с раздувом и соэкструзией уделялось мало внимания по сравнению с исследованием неустойчивости течения в капиллярах и в процессе прядения волокна.

В этой главе будет рассмотрена нестабильность течения, возникающая в формующих каналах при прядении волокон и получении пленок методом экструзии с раздувом. При этом главное внимание будет обращено на выявление корреляций между характеристиками реологических свойств полимерных материалов и условиями появления нестабильности течения, а также на влияние различных геометрических факторов на обсуждаемое явление.

XII.2. «РАЗРУШЕНИЕ» РАСПЛАВА ПРИ ЭКСТРУЗИИ

Известно, что при экструзии расплавов полимеров имеются критические значения скорости (или напряжения) сдвига, начиная с которых поверхность экструдата искажается. Это приводит к ограничению скорости технологического процесса.

В прошлом многие исследователи [1—6] выдвигали гипотезы для объяснения механизма «разрушения» расплава. Их можно подразделить на три условные группы: 1) возникновение пережимов на экструдате; 2) скольжение расплава полимера по стенкам формующего канала и 3) распространение и усиление возмущений потока.

Однако до настоящего времени отсутствуют четкие экспериментальные данные, позволяющие однозначно определить основные причины и механизм неустойчивого течения*.

XII.2.1. ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КАНАЛА НА СТЕПЕНЬ «РАЗРУШЕНИЯ» РАСПЛАВА

Известно, что величины угла входа и отношения L/D канала влияют на степень искажения поверхности струи. Использование каналов с мéньшими углами входа или бóльшими отношениями L/D позволяет уменьшить степень поверхностных искажений экструдата. Ниже будет дано объяснение и приведены экспериментальные доказательства этих эффектов.

Бэгли и Шрайбер [6] выдвинули теорию, согласно которой уменьшая угол входа в канал, можно исключить «мертвые» зоны в углах вискозиметрического резервуара и таким образом улучшить качество поверхности выходящего из формующего инструмента экструдата за счет повышения однородности потока. Высказанные соображения основываются на экспериментальных данных Бэгли и Биркса [21], показавших, что при течении вязкоупругих жидкостей над входом в канал в нижней части резервуара образуется сходящийся поток. Вне сходящегося потока материал оказывается менее ориентированным, чем внутри этого потока. Бэгли и Биркс [21] сделали вывод, подтвержденный затем Баллингером и Уайтом [22] о том, что характер потока во входовой зоне зависит от природы материала. Так, например, авторы показали, что разветвленный ПЭНП дает относительно большие «мертвые» зоны с наружной стороны сходящегося потока; в силу этого возникает малый входовый угол потока. В то же время линейный ПЭВП образует незначительные по объему «мертвые» зоны, что определяет большой входовый угол потока.

Хан и Дрекслер [23] получили интересные данные при экструзии расплавов полимеров через плоскощелевые каналы, присоединенные к широкому резервуару. Авторы использовали каналы с двумя прозрачными стеклянными стенками, через которые перпендикулярно направлению потока направлялись лучи света. На рис. XII.1 представлена фотография, на которой показан характерный угол входа в канал, образуемый сходящимися линиями тока расплава ПС при 200 °С: снаружи этого угла видна область «мертвой» зоны. Эта фотография была получена в опыте, при котором ПП (темная область), первоначально находившийся в канале, постепенно замещался расплавом ПС (светлая область). На рис. XII.1 хорошо видны спиралевидные течения в углах вискози-

* Торделла [2] предложил механизм «разрушения» расплава, а Бэгли [5] и Торделла [3, 4] высказали соображения об использовании критической обратимой сдвиговой деформации в качестве критерия возникновения нестабильности течения.

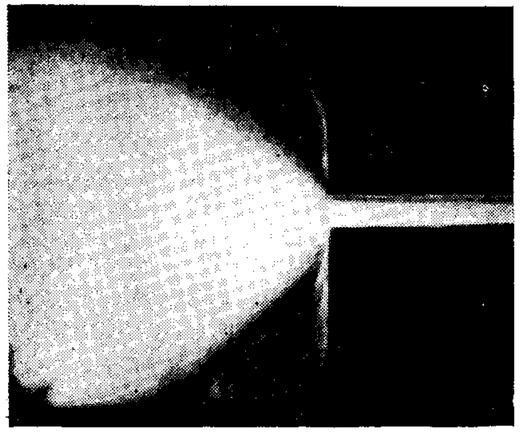
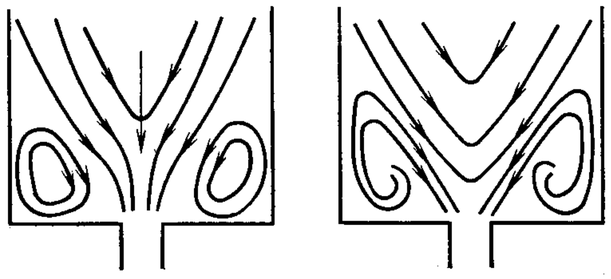


Рис. XII.1. Картина течения расплава ПС при 200 °С во входовой области, иллюстрирующая циркуляцию полимера в угловых зонах.



а *б*

Рис. XII.2. Схематическое представление областей входа в канал для ПЭНП при низких (а) и высоких (б) скоростях течения.

метрического резервуара с наружной стороны сходящихся линий тока.

На рис. XII.2 схематически представлены линии тока расплава полимера у входа в канал. При увеличении скорости течения установившаяся граница между линиями тока и «мертвым» пространством резервуара нарушается.

На рис. XII.3 даны фотографии образцов из ПЭНП, экструдированные при 154 °С через канал с отношением L/D, равным 20, и углом входа 120°. При низких скоростях сдвига экструдат гладкий, при увеличении скорости сдвига он начинает «разрушаться», причем степень возникающих искажений возрастает с повышением скорости сдвига. Начало процесса «разрушения» расплава при критических напряжениях и скоростях сдвига на стенке канала впервые наблюдал Торделла [2].

На рис. XII.4 приведены фотографии образцов из ПЭНП, экструдированных при 154 °С через каналы с одинаковым диаметром, но различными величинами отношения $L/D=4$ и 20. Можно отметить, что степень «разрушения» экструдата уменьшается с увеличением длины капилляра и отношения L/D [2].

Для более глубокого понимания причин «разрушения» расплава Хан и Ламон [17] измерили нормальные напряжения в различных зонах вискозиметрического резервуара и в канале при условиях наступления «разрушения» расплава (описание методики экспериментов по измерению нормальных напряжений на стенке каналов дано в гл. V).

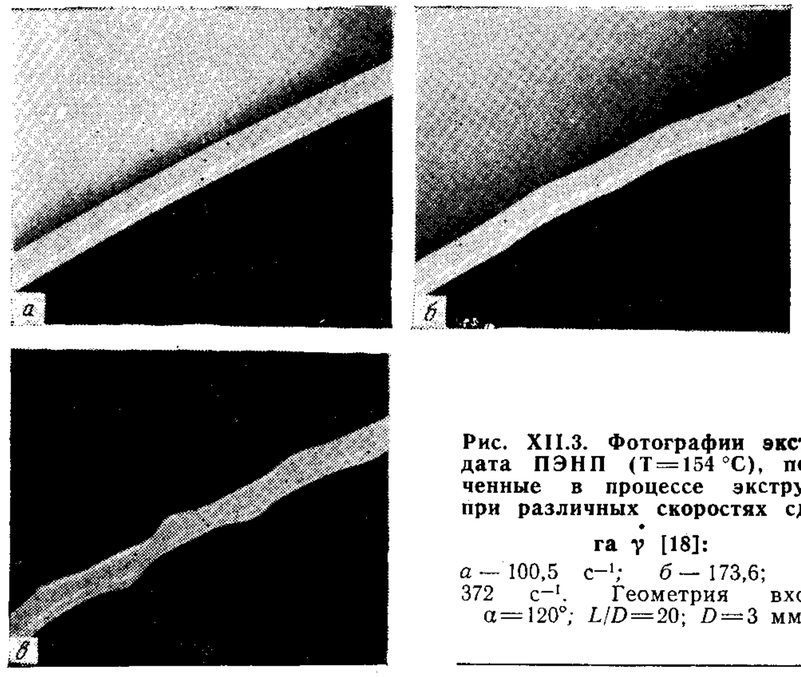


Рис. XII.3. Фотографии экструдата ПЭНП (Т=154 °С), полученные в процессе экструзии при различных скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ [18]:

а — 100,5 $с^{-1}$; *б* — 173,6; *в* — 372 $с^{-1}$. Геометрия входа: $\alpha=120°$; $L/D=20$; $D=3$ мм.

На рис. XII.5 показано влияние скорости сдвига на колебания («флуктуации») давления в канале с отношением $L/D=20$. При заданной скорости сдвига амплитуда колебаний давления (ΔP) уменьшается по оси канала по направлению к его выходу. Кроме того, на данном участке капилляра «флуктуации» давления увеличиваются с ростом скорости сдвига. Рис. XII.6 иллюстрирует влияние величины L/D на «флуктуации» давления для ПЭНП при 154 °С и при сопоставимых скоростях сдвига. Колебания давления на выходе проявляются сильнее для короткого канала (т. е. при

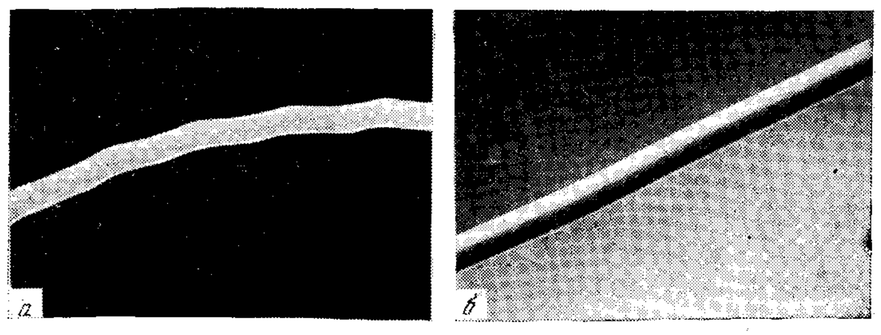


Рис. XII.4. Фотографии экструдата ПЭНП (Т=154 °С), полученные при экструзии через капилляры с различными отношениями L/D [17]:

а — 4; *б* — 20. Скорость сдвига в обоих случаях равна 356 $с^{-1}$.

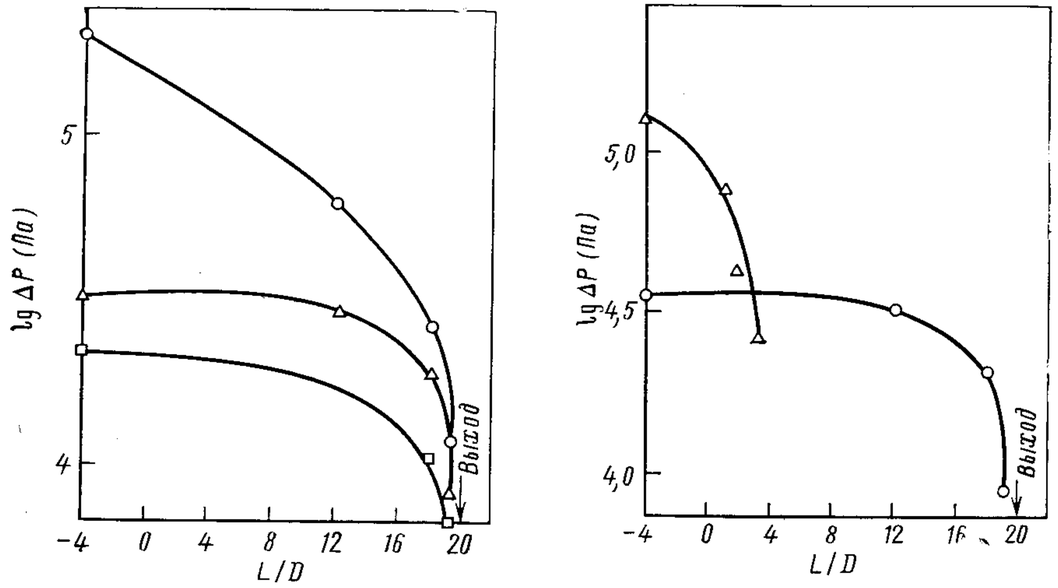
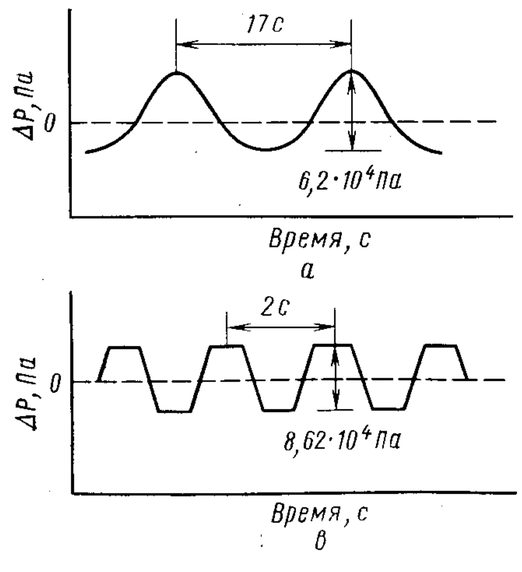


Рис. XII.5. Колебания давления в различных точках оси потока при экструзии ПЭНП (154 °С) через каналы с отношением $L/D=20$ при различных скоростях сдвига [17]:
○ — 675 $с^{-1}$; △ — 343; □ — 244 $с^{-1}$.

Рис. XII.6. Колебания давления в различных точках оси потока при экструзии ПЭНП (Т=154 °С) через каналы с L/D, равным 4 (△) и 20 (○); скорость сдвига в обоих случаях 350 $с^{-1}$ [17].

$L/D=4$), чем для длинного ($L/D=20$). Как известно, время пребывания расплава в коротких каналах слишком мало для достижения такого же затухания колебаний, как в длинном капилляре. Это является причиной того, что при течении расплавов в коротких каналах наблюдаются большие «флуктуации» давления на выходе из них. Необходимо упомянуть [это уже обсуждалось в гл. V (см. рис. V.28)], что при установившемся режиме течения давление на выходе больше для короткого канала, чем для длинного. Отсюда можно сделать вывод, что чем больше высокоэластичность жидкости на выходе из канала, тем более интенсивным будет «разрушение» расплава при достижении критической скорости сдвига. Указанное заключение основано на предположении, что существует некоторое предельное значение высокоэластической энергии, которая может быть запасена жидкостью. Таким образом, избыток запасенной материалом энергии ведет к усилению «разрушения» экструдата. Ниже этот вопрос будет обсужден при рассмотрении реологических свойств жидкостей при скоростях сдвига выше и ниже критических значений.



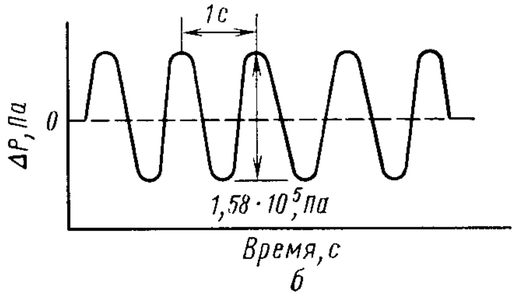


Рис. XII.7. Характер колебаний давления в процессе экструзии, когда скорость сдвига превышает критическое значение [17]:
а — для ПЭНП при 154 °С; *б* — для ПЭВП при 154 °С; *в* — для полистирола при 193 °С.

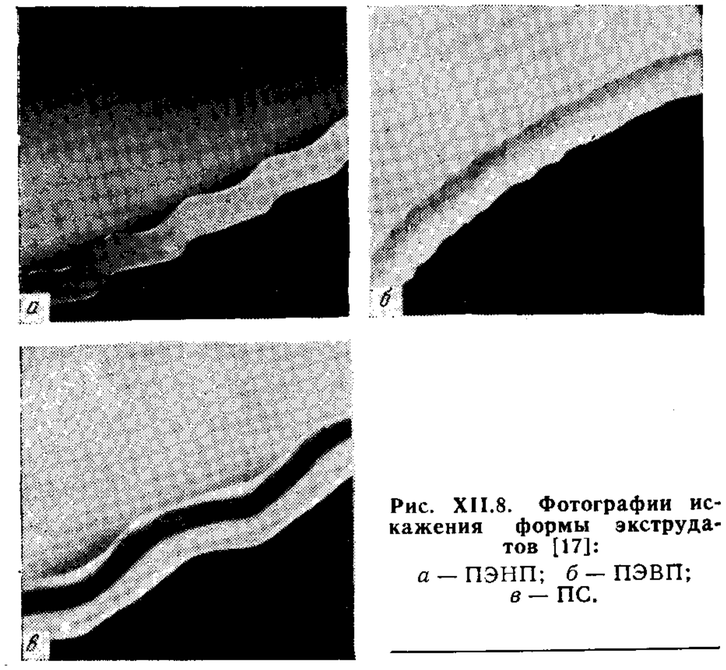


Рис. XII.8. Фотографии искажения формы экструдатов [17]:
а — ПЭНП; *б* — ПЭВП; *в* — ПС.

На рис. XII.7 схематически показан характер колебаний давления для трех материалов, испытанных Ханом и Ламоном [17]. Формующие каналы, использованные авторами, имели отношение $L/D=20$; температура опытов составляла 154 °С для образцов ПЭВП и ПЭНП и 193 °С для образцов ПС. Для ПЭНП типичны длинные циклы и большие амплитуды колебаний давления, в то время как два других материала имеют значительно более короткие циклы. Сказанное объясняется различиями в молекулярной структуре и реологических свойствах исследованных объектов. Для каждого материала характерны определенные колебания давления и только ему присущий вид «разрушения» расплава, как это показано на рис. XII.8. Интересно отметить строгое соответствие между колебаниями давления и картиной «разрушения» экструдата.

Лаптон [24] и Мейерхольтц [25] также измеряли колебания давления при течении, использовав для этих целей капиллярный

реометр типа «Инстрон». Однако их измерения были проведены только в верхней части вискозиметрического резервуара и не отвечают на вопрос о том, как возмущения, развивающиеся в резервуаре, распространяются внутри самого канала.

XII 2.2. РЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЯВЛЕНИЯ «РАЗРУШЕНИЯ» РАСПЛАВА

Хан и Ламон [17] пытались связать реологические свойства полимеров с критической скоростью (или напряжением) сдвига, при которой начинается «разрушение» расплава. На рис. XII.9 даны кривые течения исследованных материалов; стрелками указаны значения критических скоростей сдвига. Кривые течения однозначны в областях, расположенных выше и ниже критической точки. Кривые, полученные в работах [24, 25], не были однозначными функциями, а имели две ветви выше критической скорости сдвига. «Разрушению» расплава отвечают периодические колебания напряжения сдвига. Для расчета напряжения сдвига в критической точке и выше ее используют среднее значение давления. Учитывая наличие колебаний давления и используя его минимальные и максимальные значения, можно построить истинное распределение давления (профиль) в канале. Схематически это распределение показано на рис. XII.10, где представлена так называемая двузначная кривая течения.

На рис. XII.11 для исследованных образцов приведены зависимости давления на выходе от скорости сдвига, а на рис. XII.12— от напряжения сдвига; стрелками указаны критические точки. Напомним, что давление на выходе может служить мерой высокоэластичности системы и что для полностью развившегося течения оно связано с разностью нормальных напряжений. Это обсуждалось выше в гл. V [см. уравнение (V.84)]. Из рис. XII.11 и XII.12 видно, что давление на выходе резко возрастает в критической точке, быстро увеличиваясь после достижения критической скорости.

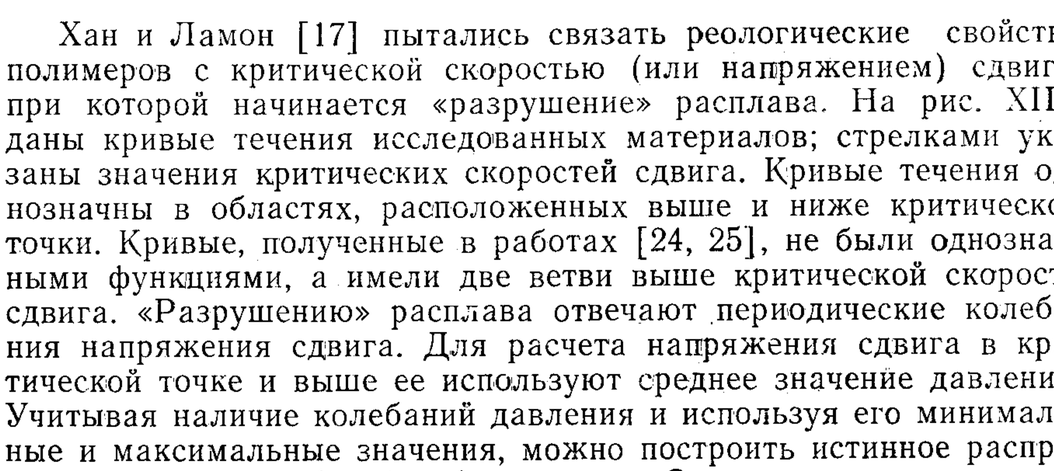
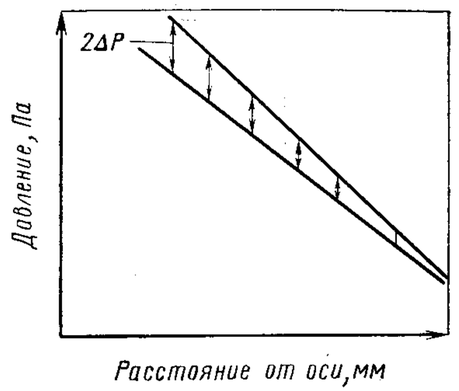


Рис. XII.9. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига:
△ — ПЭНП при 154 °С; ○ — ПС при 193 °С; □ — смесь 97,5% (масс.) ПС и 2,5% (масс.) ПЭВП при 193 °С; ☐ — смесь 95% (масс.) ПС и 5% (масс.) ПЭВП при 193 °С.

Рис. XII.10. Схема, показывающая колебания давления вдоль оси канала.



Рядом авторов были предприняты попытки установить связь коэффициента разбухания струи с критическими значениями скорости и напряжения сдвига. Так, Бейнон и Глайд [16] показали, что графики зависимости коэффициента разбухания экструдатов от скорости сдвига проходят через максимум при скоростях ниже критической точки или в самой критической точке. Шида и Кансио [26] обнаружили, что зависимость коэффициента разбухания от напряжения сдвига имеет разрыв в критической точке. Отметим, что коэффициент разбухания струи также может рассматриваться как мера высокоэластичности материала (см. гл. V). Однако при наступлении «разрушения» расплава правильность измерения коэффициента разбухания становится сомнительной, поскольку экструдат уже не имеет гладкой поверхности.

Большой практический интерес вызывает так называемый эффект влияния малых добавок на критические режимы течения. На рис. XII.13 показана критическая скорость сдвига как функция содержания полиэтилена (в % масс.) в полистироле. Видно, что с увеличением содержания добавки критическая скорость сдвига системы возрастает. Практическое значение этого результата со-

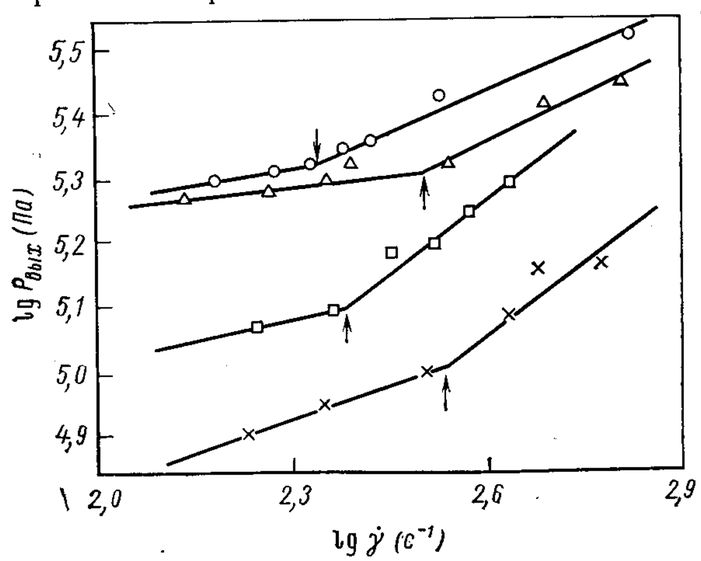


Рис. XII.11. Зависимость давления на выходе от скорости сдвига [17]. Обозначения те же, что и на рис. XII.9.

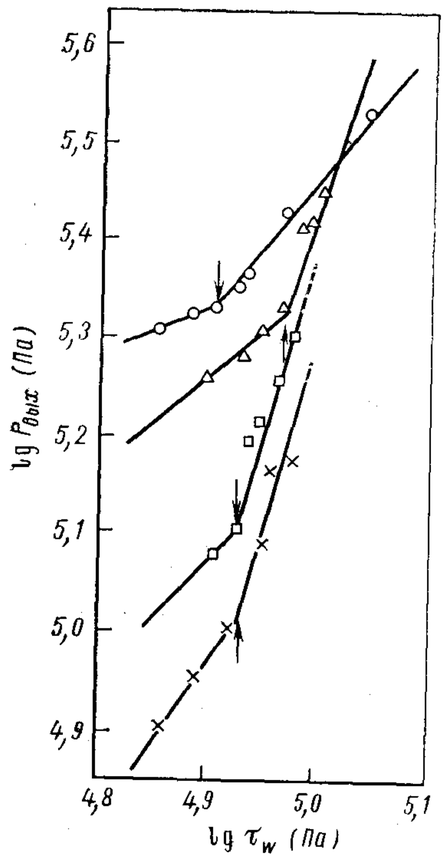


Рис. XII.12. Зависимость давления на выходе от напряжения сдвига [17]. Обозначения те же, что и на рис. XII.9.

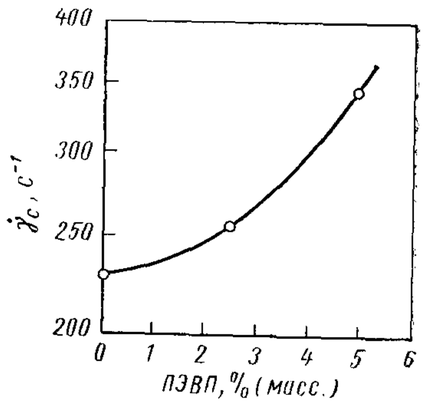


Рис. XII.13. Зависимость критической скорости сдвига от массового содержания ПЭВП при экструзии смесей ПС и ПЭВП [17].

стоит в том, что введение малых количеств полиэтилена позволяет достигать повышенных объемных расходов без «разрушения» расплава.

С реологической точки зрения значение данных, приведенных на рис. XII.11, заключается в том, что уменьшение высокоэластичности расплава вызывает относительно большое повышение критических значений скорости сдвига. Это важно для формулировки рекомендаций по борьбе с «разрушением» расплава за счет направленного изменения реологических свойств жидкости. В технологической практике часто используют варьирование температуры расплава как надежное средство предотвращения явления «разрушения» расплава.

Известны различные методы оценки высокоэластичности жидкостей, как это уже обсуждалось в гл. III—V. Для сопоставления экспериментальных данных часто используют отношение первой разности нормальных напряжений (τ_{11}—τ_{22}) к напряжению сдвига τ_w:

$$S_R = (\tau_{11} - \tau_{22})/2\tau_w \qquad \text{(XII.1)}$$

где S_R — обратимая высокоэластическая деформация [S_R можно также определить как $S_R = I_e\tau_w$, т. е. с использованием параметров равновесной высокоэластической податливости I_e — см. уравнение (IV.41а), для определения величины I_e].

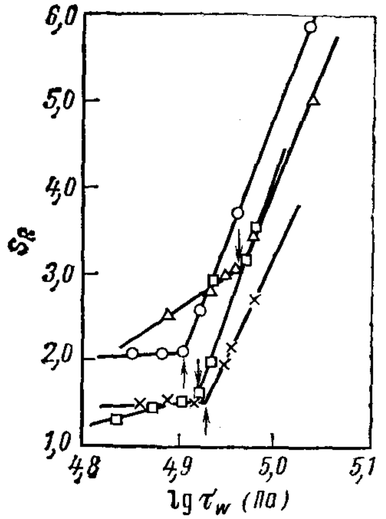


Рис. XII.14. Зависимость высокоэластической деформации от скорости сдвига [17]. Обозначения те же, что и на рис. XII.9.

В литературе [27—31] дискутировался вопрос относительно значения коэффициента (1/2) при S_R в уравнении (XII.1). Однако для наших рассуждений значение этого коэффициента не существенно, так как главное внимание следует уделить виду кривой зависимости S_R от τ_w.

На рис. XII.14 даны зависимости S_R от τ_w для исследованных полимеров (стрелками указаны критические точки). Отметим, что значения S_R рассчитаны с использованием уравнения (XII.1), а τ_{11}—τ_{22} получены из данных по измерению давления на выходе (рис. XII.12) с помощью уравнения (V.84). Из рис. XII.14 видно, что S_R медленно растет с повышением τ_w до критической точки, а затем (выше критической точки) увеличивается сравнительно быстро.

Из рис. XII.14 можно сделать вывод, что для изучавшихся полимеров существует предельное значение высокоэластической энергии при сдвиговом деформировании. При превышении этого предела избыточная упругая энергия деформирования может превращаться в свободную поверхностную энергию, вызывающую «разрушение» экструдата [4, 5, 17].

Величина S_R может служить характеристикой, определяющей начало «разрушения» расплава, при определенной молекулярной структуре образца, а величина $(S_R)_{кр}$ изменяется в зависимости от природы исследуемого материала. Из рис. XII.14 видно, что критическое напряжение сдвига $(\tau_w)_{кр}$ также варьируется в зависимости от типа полимера. Влахопоулос и Алам [32] показали, что зависимость $(\tau_w)_{кр}$ от среднемассовой молекулярной массы является убывающей функцией, однако другие авторы [33—36] полагают, что значение $(\tau_w)_{кр}$ все же остается постоянным.

Вместо критического значения обратимой высокоэластической деформации S_R можно использовать критическое значение числа Вайссенберга [37, 38] $\lambda V/L$ (здесь λ — время релаксации, V — эффективная скорость течения и L — эффективная длина канала). Величину отношения (V/L) используют в качестве меры скорости деформации. В общем для полимеров, обладающих повышенной высокоэластичностью, характерны большие значения λ и, следовательно, более высокие значения $\lambda V/L$. С точки зрения гидродинамики вязкоупругих жидкостей число Вайссенберга $\lambda V/L$ может служить удобным параметром для оценки критических условий течения.

Известны некоторые теоретические работы [39, 40] по исследованию явления «разрушения» расплава, в которых были использованы классические методы анализа линеаризованной гидродинамической устойчивости*. В этих исследованиях, в частности, принимается, что при установившемся течении бесконечно малые возмущения возрастают во времени при движении жидкости через достаточно длинные каналы и, в конце концов, нарушают устойчивый ламинарный поток.

Интерес представляет предположение о том, что простое сдвиговое течение вязкоупругих жидкостей становится неустойчивым при некоторых критических значениях величины S_R, что подтверждается экспериментальными фактами (см. рис. XII.14). Следует однако, подчеркнуть, что существуют такие ситуации, при которых предположение о том, что первоначальное возмущение будет усиливаться со временем, оказывается неверным. Это следует, например, из рис. XII.5 и XII.6.

Таким образом, использование анализа описанного типа для объяснения явления неустойчивого течения требует определенной осторожности.

В заключение можно сделать вывод, что если причины «разрушения» расплава до сих пор остаются дискусионными, то достигнуто общее согласие всех исследователей в том, что высокоэластические свойства расплавов — главный фактор, ответственный за появление «разрушения» расплава.

XII.3. «РЕЗОНАНС ПРИ ВЫТЯЖКЕ» В ПРОЦЕССЕ ФОРМОВАНИЯ РАСПЛАВОВ И ПРИ ЭКСТРУЗИИ ПЛЕНОК

«Резонанс при вытяжке» возникает только тогда, когда степень вытяжки достигает некоторых критических значений при фиксированной скорости. Это делает указанное явление особенно интересным и резко отличает его от «разрушения» расплава. Пульсация экструдата усиливается по мере увеличения степени вытяжки и, наконец, при некотором критическом значении степени вытяжки нить обрывается.

На рис. XII.15 показаны зависимости отношения диаметра пульсирующей нити к ее среднему диаметру $[d(t)/\bar{d}]$ на расстоянии 5,08 мм от торцевой поверхности фильеры при различных степенях вытяжки экструдата. На рис. XII.16 показаны аналогичные зависимости для процесса экструзии пленок; при этом $w(t)$ и w обозначают соответственно ширину пленки в момент времени t и среднюю ширину продукта. Заметим, что данные на рис. XII.15 и XII.16 получены измерением проекции диаметра нити на серии кинокадров, фиксировавших движение пульсирующих экструдатов. Таким образом, при экструзионном прядении нитей «разрушение» расплава может наступать при скорости сдвига выше или ниже критической. Возникает вопрос о влиянии вытяжки на степень «разрушения» экструдата. На рис. XII.17 представлены фотографии, полученные для нити из полистирола, экструдированного из фильеры вертикально вниз в окружающий воздух, при четырех различных режимах вытяжки. На рис. XII.17, *а* представлен вид экструдата на расстоянии 0,1 м от фильеры. В табл. XII.1 сведены параметры формования волокон. Рис. XII.17 позволяет отметить, что степень «разрушения» экструдата очень быстро уменьшается с ростом степени вытяжки. На рис. XII.18 показаны фотографии отвержденных нитей; экструдаты, полученные при степени вытяжки 21, 60, свободны от возмущений. Эти наблюдения важны для технологии изготовления волокон, поскольку подтверждают, что «разрушение» расплава зависит от условий его течения внутри фильеры и может быть сглажено («элиминировано») увеличением скорости вытяжки.

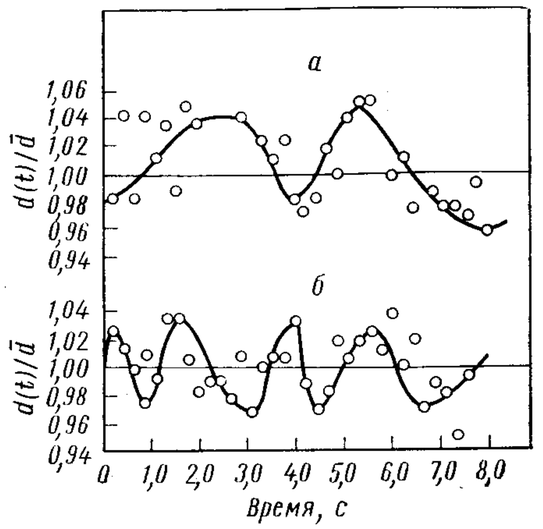


Рис. XII.15. Нормированный диаметр волокна $d(t)/\bar{d}$ в зависимости от времени для пульсирующей струи ПП на расстоянии $5{,}08 \cdot 10^{-3}$ м от плоскости фильеры при различных степенях вытяжки V_L/V_0 [12]:

а — 23,2; *б* — 83,5.

С другой стороны, «резонанс при вытяжке», возникающий при некоторой критической степени вытяжки, приводит к тому, что дальнейшее увеличение вытяжки вызывает, в свою очередь, повышение интенсивности пульсации нити и неоднородности получаемых волокон. Отметим, что наступление «резонанса при вытяжке» не соответствует началу «разрушения расплава».

Рассмотрим как геометрические параметры капилляра влияют на критическую степень вытяжки. Важнейшие геометрические параметры при проектировании капилляра — угол входа в капилляр (α), отношение его длины к диаметру

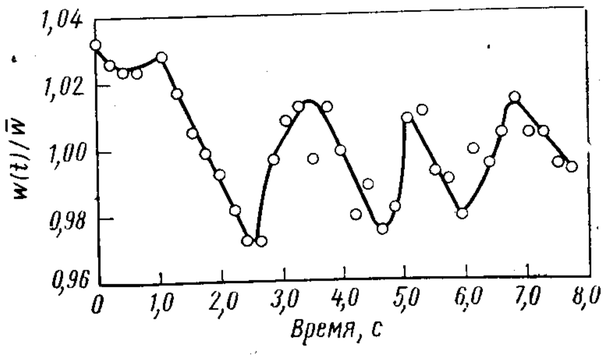


Рис. XII.16. Зависимость нормированной ширины ленты $w(t)/\bar{w}$ от времени для пульсирующей струи ПП при экструзии через фильеру прямоугольного сечения с отношением сторон 10 (короткая сторона равна 1 мм, длинная — 10 мм).

* Ограниченность объема книги и сложность математического аппарата не позволяют привести здесь анализ устойчивости. Читатель может ознакомиться с этим вопросом по оригинальным работам [39, 40].

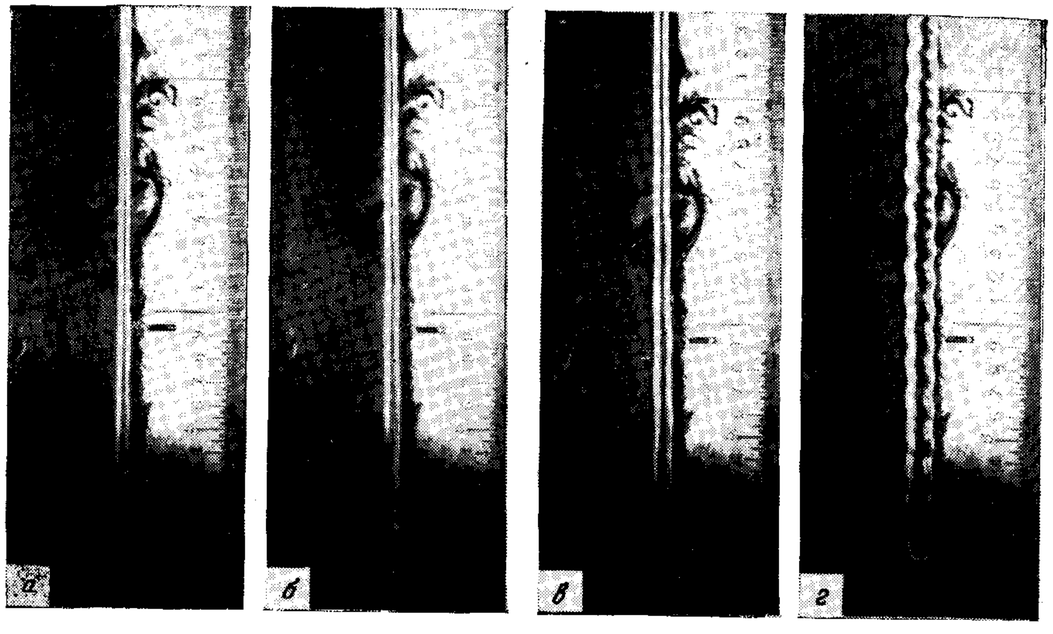


Рис. XII.17. Фотографии струи ПС в условиях неустойчивого течения расплава при различных степенях вытяжки V_L/V_j [12]:

а — 0,0 (т. е. без вытяжки); *б* — 2,79; *в* — 8,10; *г* — 21,60.

(*L*/*D*) и отношение диаметра вискозиметрического резервуара к диаметру капилляра (D_R/D), как схематически показано на рис. XII.19. В гл. V и VI было рассмотрено влияние этих параметров на величину обратимой высокоэластической деформации (т. е. на высокоэластичность) жидкости, протекающей по каналу.

Ниже остановимся на влиянии некоторых параметров (таких, как температура расплава, скорость сдвига в капилляре и способ охлаждения экструдата) на критическую степень вытяжки. Способ охлаждения расплава особенно важен, так как он сильно влияет

Таблица XII.1. Параметры формования при «разрушении» расплава полимера [12]*

Фотография	Скорость приемки, м/с	Эффективная степень вытяжки**	Истинная степень вытяжки***
Рис. XII.17, *а*	0 (сила тяжести)	0,00	0,00
Рис. XII.17, *б*	198	0,31	2,79
Рис. XII.17, *в*	570	0,90	8,10
Рис. XII.17, *г*	1518	2,40	21,60

* Материал — полистирол (стирон 686); скорость экструзии 0,498 кг/с; средняя скорость в отверстии фильеры V_0=600 м/с; диаметр отверстия фильеры 1 мм; температура расплава 180 °С; эффективная скорость сдвига в отверстии фильеры 1410 $с^{-1}$.

** Рассчитана по скорости V_0 расплава в фильере.

*** Рассчитана по скорости V_j экструдата на участке максимального разбухания струи.

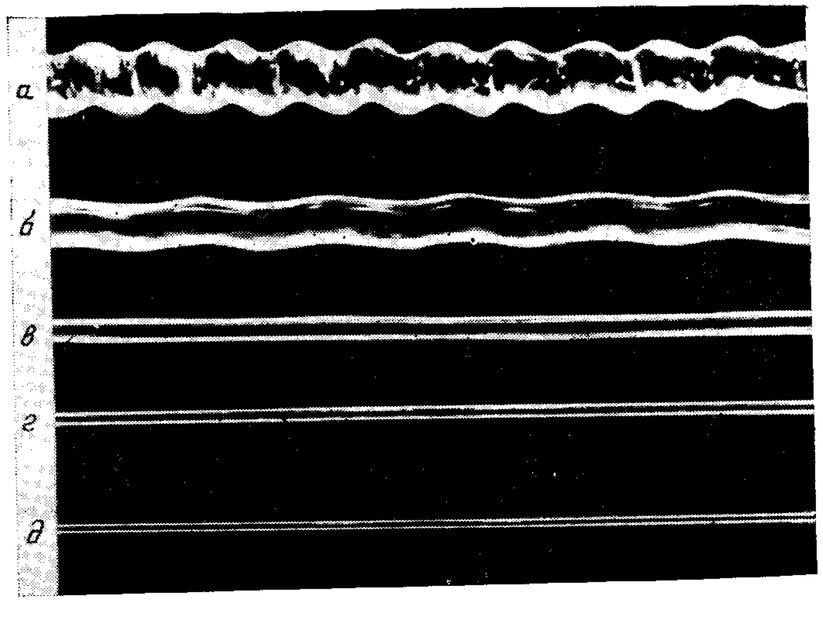


Рис. XII.18. Фотографии волокон полистирола, сформованных из расплава при различных степенях вытяжки [12]:

а — на расстоянии 0,1 м от поверхности фильеры без вытяжки; *б* — то же на расстоянии 1,83 м; *в* — при V_L/V_j= 2,79; *г* — при V_L/V_j=8,10; *д* — при V_L/V_j =21,60.

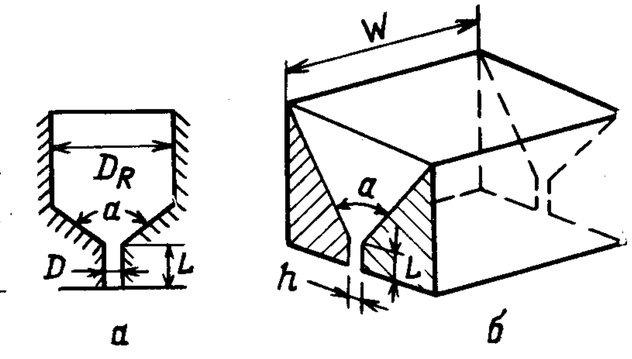


Рис. XII.19. Схематическое изображение геометрии канала:

а — фильера; *б* — канал для формования листов.

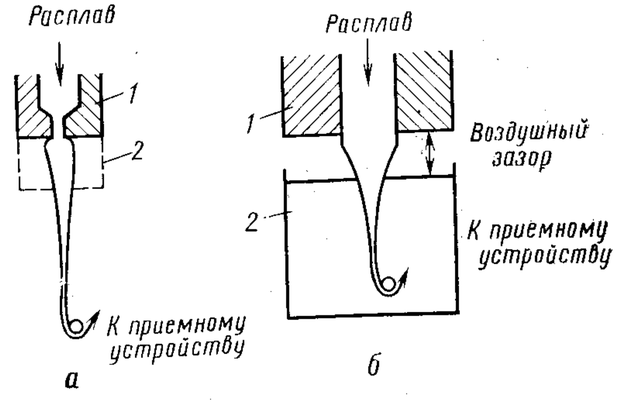


Рис. XII.20. Схема различных экструзионных процессов:

а — прядение расплава (*1* — прядильная фильера; *2* — изотермическая камера); *б* — экструзия пленок (*1* — головка; *2* — ванна с водой).

на наступление «резонанса при вытяжке». Традиционно в процессе формования расплавов в качестве охлаждающей среды используют инертный газ. Для этого прядильные головки снабжают охлаждающей камерой, смонтированной ниже выходной части фильеры. При изготовлении пленок применяют охлаждающие ванны с водой, оставляя небольшой воздушный зазор между головкой и поверхностью («зеркалом») воды.

Схемы двух указанных процессов представлены на рис. XII.20.

XII.3.1. ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КАНАЛА НА СТЕПЕНЬ ВЫТЯЖКИ ПРИ «РЕЗОНАНСЕ»

На рис. XII.21 представлены типичные зависимости отношения минимального и максимального диаметров волокна ($d_{мин}/d_{макс}$) от эффективной степени (кратности) вытяжки (V_L/V_0) (здесь V_L — линейная скорость приемного устройства и V_0 — средняя скорость расплава в формующих отверстиях фильеры).

Отметим, что значения $d_{мин}$ и $d_{макс}$ определены для отвержденных волокон. Критические значения эффективной кратности вытяжки (V_L/V_0) могут быть определены экстраполяцией кривой $V_L/V_0 = f(d_{мин}/d_{макс})$ к значению $d_{мин}/d_{макс} = 1$. Особый интерес вызывают данные на рис. XII.21, свидетельствующие о том, что при температуре 180 °С с увеличением степени вытяжки неоднородность волокна также усиливается. При более высоких температурах (200 и 220 °С) неоднородность волокна вначале растет, а затем уменьшается при возрастании степени вытяжки намного выше критического значения. Другими словами, оказывается, что при очень высоких значениях степени вытяжки, превосходящих критические значения, можно получать равномерное по толщине волок-

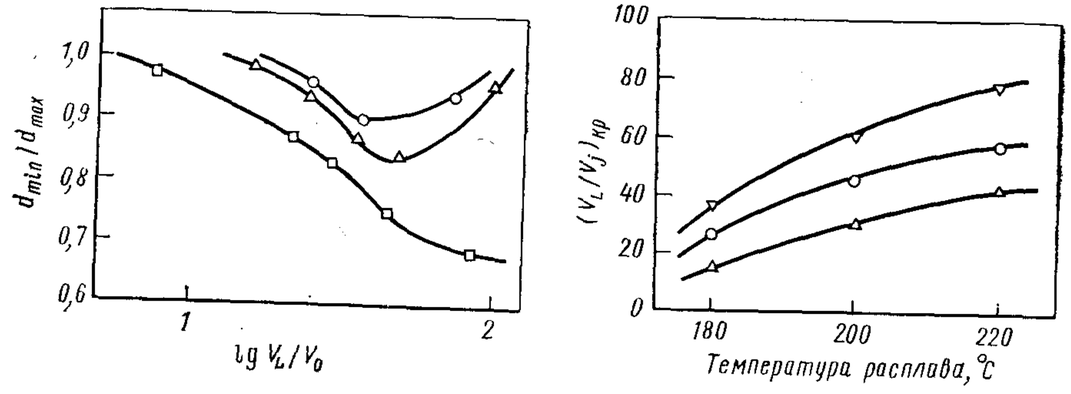
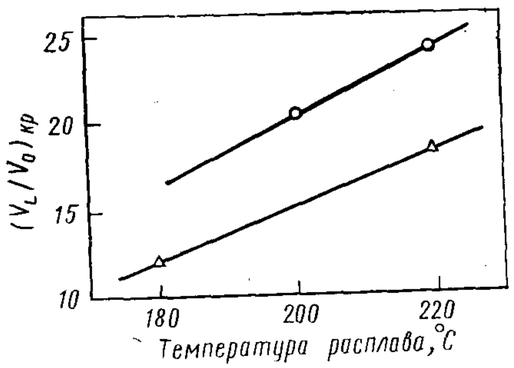


Рис. XII.21. Зависимость отношения максимального диаметра волокна к минимальному от эффективной степени вытяжки V_L/V_0 для волокон, сформованных из расплава ПП [41] при 180 °С (□), 200 °С (△) и 220 °С (○).

Рис. XII.22. Зависимость критической степени вытяжки от температуры при прядении расплава ПП; отношение L/D равно [41]:
▽ — 4; ○ — 1; △ — 0.



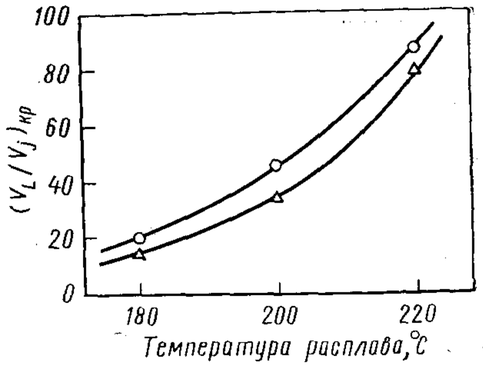


Рис. XII.23. Зависимость критической степени вытяжки от температуры расплава в процессе экструзии пленок ПП; отношение L/D равно [41]:
○ — 2; △ — 0.

Рис. XII.24. Зависимость критической степени вытяжки от температуры при прядении расплава ПП; отношение диаметра резервуара к диаметру канала (D_R/D) равно [41]:
○ — 4; △ — 8.

но, если правильно выбрана температура расплава (и, вероятно, другие технологические параметры переработки).

На рис. XII.22 показаны зависимости критической степени вытяжки $(V_L/V_j)_{кр}$ от температуры расплава для трех фильер с различными значениями отношения L/D. Здесь V_j — скорость нити в месте, где наблюдается максимальное разбухание струи.

Используя уравнение сохранения массы, можно рассчитать значение V_j:

$$V_j = V_0 (D/d_j)^2 \qquad \text{(XII.2)}$$

где V_0 — средняя скорость расплава в каналах фильеры; d_j — диаметр отрелаксировавшего волокна; D — диаметр формующего отверстия фильеры.

Величина d_j практически может быть определена по фотографиям струи расплава при ее движении через термостатированную камеру (см. рис. XII.20, *а*), в которой не происходит изменения плотности расплава.

На рис. XII.23 даны зависимости $(V_L/V_0)_{кр}$ от температуры расплава для двух значений отношения L/h при экструзии пленок. Практический расчет $(V_L/V_j)_{кр}$ для процесса экструзии пленок очень сложен, если вообще выполним, так как при этом имеет место неравномерное разбухание экструдата, выходящего из канала некруглого сечения (см. гл. VI). Поэтому для построения графиков на рис. XII.23 была использована средняя скорость движения жидкости в капилляре (и, следовательно, эффективная, или кажущаяся, степень вытяжки). Рассмотрение рис. XII.22 и XII.23 позволяет отметить два важных факта. Во-первых, при фиксированной величине отношения L/D (или L/h) критическое значение степени вытяжки возрастает с увеличением температуры расплава и, во-вторых, при фиксированной температуре расплава длинный ка-

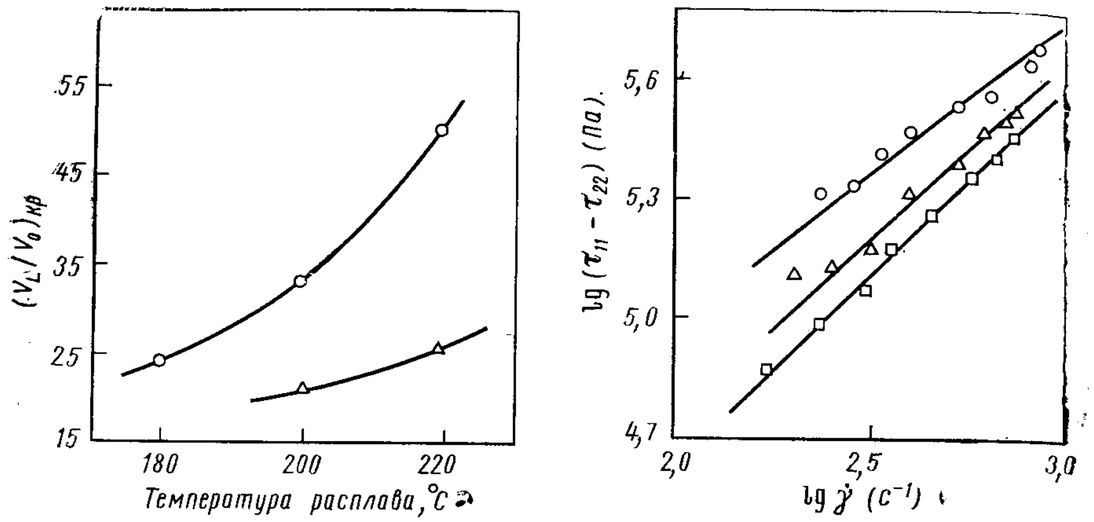


Рис. XII.25. Зависимость критической степени вытяжки от температуры в процессе экструзии пленок ПП в каналах с различным углом входа α [41]:
○ — 20°; △ — 90°.

Рис. XII.26. Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для расплавов ПП с различными температурами [41]:
180 °С (○), 200 °С (△) и 220 °С (□).

пилляр (т. е. канал с большим отношением L/D) позволяет получить высокие значения критических степеней вытяжки, по сравнению с короткими капиллярами.

На рис. XII.24 представлены зависимости $(V_L/V_j)_{кр}$ от температуры расплава для двух значений отношения D_R/D при прядении волокон. На рис. XII.25 показаны зависимости $(V_L/V_0)_{кр}$ от температуры расплава для двух значений угла входа в канал α при экструзии пленок. Критическое значение степени вытяжки увеличивается с уменьшением отношения D_R/D от 8 до 4 и угла α от 90° до 20°. Видно также, что при заданных геометрических параметрах канала, повышение температуры расплава вызывает рост значений критической степени вытяжки и уменьшение пульсаций получаемой нити.

XII.3.2. РЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ «РЕЗОНАНСА ПРИ ВЫТЯЖКЕ»

В гл. V и VI обсуждалась зависимость высокоэластичности расплавов (оцениваемой по величинам коэффициента разбухания струи или давления на выходе) от геометрических параметров канала и было установлено, что обратимая деформация полимера (т. е. любая из характеристик S_R, d_j/D, $P_{вых}/\tau_w$) уменьшается с увеличением отношения L/D (см. рис. V.25 и V.28) и уменьшением отношения D_R/D (см. рис. V.26 и V.29). Отсюда следует, что наблюдаемое с возрастанием отношения L/D (или с уменьшением отношения D_R/D) повышение критической степени вытяжки можно отнести к соответствующему уменьшению величины обратимой

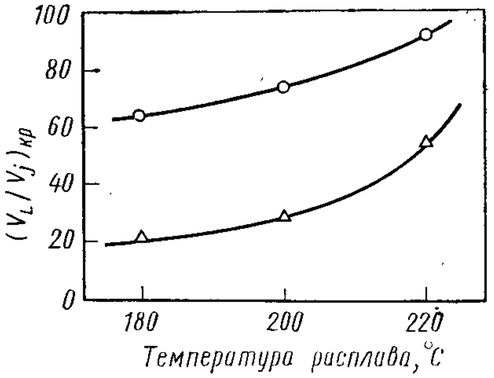


Рис. XII.27. Зависимость критической степени вытяжки от температуры расплава при прядении ПП в различных условиях охлаждения [41]:
○ — изотермическое прядение (медленное охлаждение); △ — неизотермическое прядение.

высокоэластической деформации расплавов на выходе из канала. Другими словами, значения $(V_L/V_j)_{кр}$ могут быть соотнесены с характеристиками высокоэластичности расплавов при их течении.

В гл. V также указывалось, что обратимая высокоэластическая деформация уменьшается с повышением температуры. Рис. XII.26 иллюстрирует зависимости первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для расплавов полипропилена при температурах 180°, 200° и 220 °С. Действительно, величина $\tau_{11}-\tau_{22}$, которая является мерой высокоэластичности жидкости, с повышением температуры понижается*.

Таким образом, увеличение критического значения степени вытяжки с ростом температуры расплава (см. рис. XII.22—XII.25) связано с соответствующим уменьшением высокоэластичности расплава. Иначе говоря, при повышении температуры расплава волокно становится более равномерным по диаметру. Этот вывод согласуется с наблюдениями Бергонцони и Ди Криска [11], которые отметили, что увеличение температуры расплава снижает число пульсаций.

Метод резкого охлаждения расплавленных волокон также влияет на критическое значение степени вытяжки, а следовательно, и на однородность продукта. Было показано, что если расплав поступает в неподвижную воздушную среду, степень «резонанса» при вытяжке волокна больше, чем тогда, когда он поступает в начале в термостатированную камеру (см. рис. XII.20, *а*), а затем в неподвижную воздушную среду. Рис. XII.27 иллюстрирует влияние двух различных методов охлаждения экструдата. Видно, что резкое охлаждение расплавов обеспечивает более высокие значения критической степени вытяжки, в результате чего волокно получается более равномерным. Эти результаты согласуются с производственным опытом, накопленным при прядении волокон [42, 43].

Круз-Саенц и Вайнбергер [44] использовали ванну («баню») с водой для закалки (резкого охлаждения) расплавов и показали, что критические степени вытяжки, соответствующие наступлению

* Отметим, что оба параметра — коэффициент разбухания струи и давление на выходе — уменьшаются с повышением температуры расплава (см. рис. V.24 и V.27).

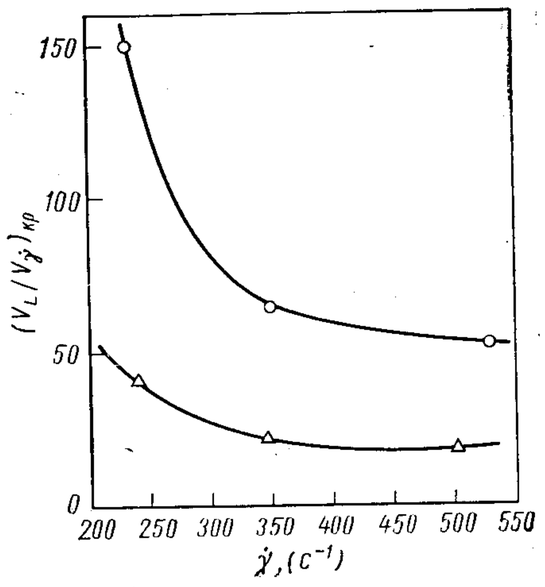


Рис. XII.28. Зависимость критической степени вытяжки от кажущейся скорости сдвига в щели при прядении расплава ПП в различных условиях охлаждения [41]:
○ — изотермическое прядение (замедленное охлаждение); △ — неизотермическое прядение.

«резонанса», в этом случае были ниже, чем предсказанные из теоретических соображений [45—48]*.

Использование водяной «бани» — общепринятый прием при экструзии пленок. В ряде работ [11, 41, 49, 50] изучалось явление «резонанса при вытяжке» в процессе экструзии с применением этого приема.

Данные на рис. XII.28 показывают, что с возрастанием скорости сдвига в фильере критическое значение степени вытяжки снижается. Высокоэластичность расплава увеличивается с ростом скорости сдвига (рис. XII.26), поэтому уменьшение критического значения степени вытяжки со скоростью сдвига можно связать с соответствующим повышением высокоэластичности расплавов.

Изложенные сведения позволяют заключить, что повышение высокоэластичности жидкости обеспечивает снижение критической степени вытяжки. Другими словами, высокоэластичность жидкости во многом определяет критическую степень вытяжки**. Ранее Томас и Уолтерс [51, 52] и Герберт [53] утверждали, что высокоэластичность дестабилизирует течение вязкоупругих жидкостей между двумя коаксиальными цилиндрами (куэттовское течение). С другой стороны, в проведенном сравнительно недавно эксперименте по исследованию распада струй жидкости Голдин с соавторами [54] продемонстрировали, что высокоэластичность жидкости, наоборот, придает устойчивость движению вязкоупругих жидких струй. Таким образом, роль высокоэластичности жидкостей в стабилизации или дестабилизации их движения, по-видимому, зависит от вида поля и, следовательно, сделать обобщенные выводы практически невозможно.

Некоторые попытки объяснить возникновение «резонанса при вытяжке» были сделаны рядом авторов* [45—50; 55, 56]. Пирсон и Матович [45] выполнили линейный анализ устойчивости течения ньютоновских жидкостей при изотермических условиях, Шат и Пирсон [46, 47] развили эти работы, рассмотрев неньютоновские жидкости и использовав степенной закон применительно к неизотермическому формованию нити. На примере модели жидкости второго порядка Пирсон и Матович [45] высказали предположение, что высокоэластичность жидкости стабилизирует «резонанс» в процессе волокнообразования. Используя обобщенную модель Максвелла, Цайхнер с соавторами [55] провели анализ стабильности волокон при вытяжке и пришли к такому же заключению, а именно, что высокоэластичность жидкости стабилизирует течение. Представленные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что высокоэластичность жидкости играет роль, совершенно противоположную предсказываемой теоретически. Для лучшего понимания вклада высокоэластичности жидкости в процесс «резонанса» вязкоупругих расплавов полимеров необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования.

XII.4. НЕУСТОЙЧИВОСТЬ РУКАВА ПРИ ФОРМОВАНИИ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИИ С РАЗДУВОМ

Хан и Парк [19] показали, что нестабильность течения расплавов наблюдается также при получении пленки экструзией с раздувом (для ознакомления с этим процессом читатель может обратиться к гл. IX). На рис. XII.29 показаны фотографии рукавов, подвергнутых двухосному растяжению и последующему «возмущению» изменением скорости приемки от $2{,}31 \cdot 10^{-2}$ до $6{,}22 \cdot 10^{-2}$ м/с. Экструдировался ПЭНП при 200 °С.

Согласно Хану и Парку, при возмущении, большем некоторого критического, на рукаве («пузыре») появлялась волнистая поверхность, напоминающая морские волны. Фактически движение пузыря было похоже на перемещающиеся по циклическому закону волны. Однако при малых возмущениях пленочные рукава постепенно разглаживались и, наконец, возвращались к их исходному виду.

На рис. XII.30 показаны фотографии пленочных рукавов, которые «самостабилизировались» в течение примерно 18 с после

---

* Теория [45, 48] предсказывает для ньютоновских жидкостей критические степени вытяжки $(V_L/V_j)_{кр}=20$, 21. Однако на рис. XII.22 и XII.24 значения $(V_L/V_j)_{кр}$ для вязкоупругих расплавов полимеров ниже, чем 20, 21.

** Число Вайссенберга $\lambda\ V/L$ может служить удобным параметром для сопоставления критической степени вытяжки с высокоэластичностью жидкости и условиями формования волокон.

* Сложность математических уравнений не позволяет рассмотреть здесь анализ устойчивости. Читатель может проконсультироваться по этим вопросам по оригинальным работам [45—50].

того, как скорость приемки пленки была резко увеличена от $2{,}37 \cdot 10^{-2}$ до $21{,}18 \cdot 10^{-2}$ м/с. На рис. XII.30 показан тот же опыт, но для ПЭНП. Все условия экструзии в обоих экспериментах были идентичными, за исключением температуры расплава. Из рис. XII.29 и XII.30 видно, что при уменьшении температуры расплава от 200° до 160 °С критическое значение степени вытяжки значительно увеличивается. Другими словами, понижение температуры экструзии стабилизирует процесс раздува рукава.

На рис. XII.31 и XII.32 показано изменение диаметра пузыря во времени для ПЭНП при температурах 200° и 160 °С соответственно. При температуре экструзии 160 °С возмущения затухают и диаметр пузырей возвращается к своему начальному значению, тогда как при температуре экструзии 200 °С диаметр пузырей циклически увеличивается, а затем снижается.

Нестабильность течения, наблюдаемая при изготовлении пленок экструзией с раздувом, сходна с нестабильностью при прядении расплавов, так как в обоих процессах имеет место растяжение полимера. Однако характер нестабильности в этих случаях различен. При волокнообразовании (а также при экструзии плоских пленок) диаметр экструдата на определенных участках продукта изменяется с резонансной частотой, в то время, как при

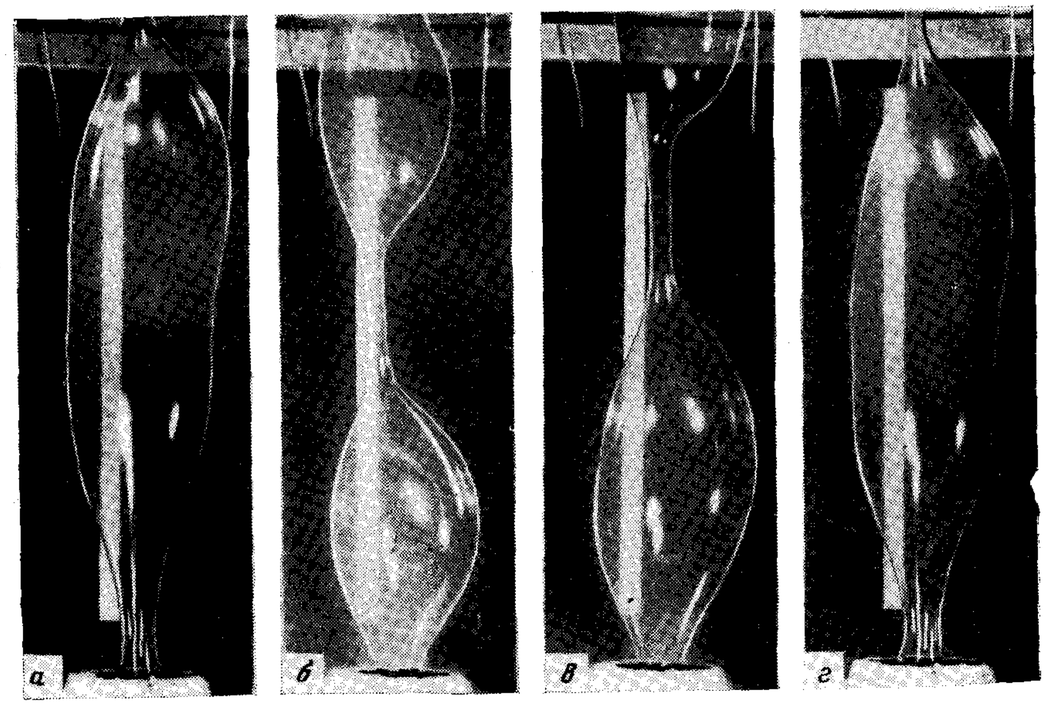


Рис. XII.29. Фотографии очертаний пузыря при экструзии ПЭНП (Т=220 °С; $Q=2{,}54 \cdot 10^{-5}$ м³/с; $V_0=0{,}0353$ м/с; $\Delta P=6{,}2$ Па) при ступенчатом изменении скорости приемки V_D от $2{,}31 \cdot 10^{-2}$ м/с до $6{,}22 \cdot 10^{-2}$ м/с [19]:

а — через 4,3 с; *б* — через 9,15 с; *в* — через 11,38 с; *г* — через 15,64 с.

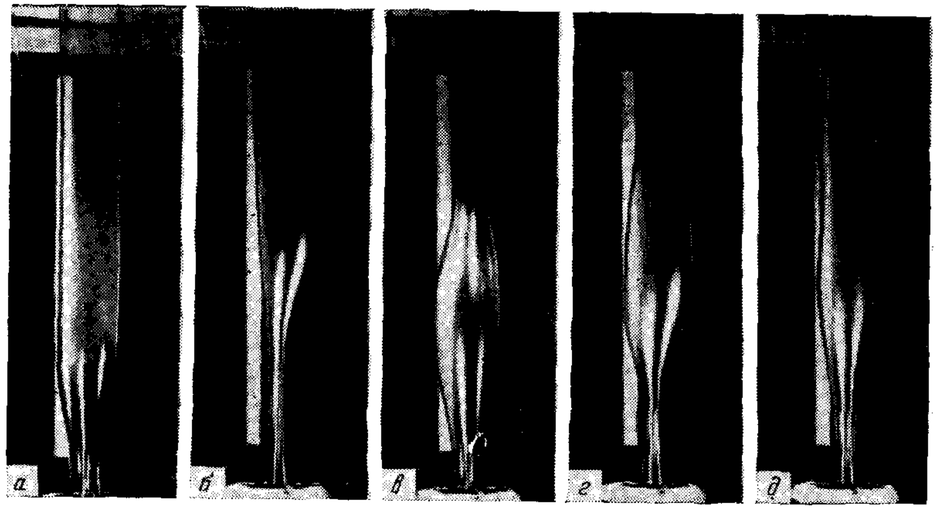


Рис. XII.30. Фотографии очертаний пузыря при экструзии ПЭНП (Т=160 °С; $Q=0{,}254$ м/мин; $V_0=0{,}353$ м/с; $\Delta P=6{,}2$ Па) при ступенчатом изменении скорости приемки V_L от $2{,}37 \cdot 10^{-2}$ м/с до 0,212 м/с [19]:

а — первоначальное очертание ($t=0$); *б* — через 1,17 с; *в* — через 6,01 с; *г* — через 9,56 с; *д* — через 18,06 с.

экструзии пленок с раздувом искажения формы рукава повторяются. Практически неравномерность рукава по диаметру приводит к колебаниям толщины пленки, поэтому контроль диаметра рукава важен для производства пленок высокого качества.

Форма двухосновытянутых пленок очень чувствительна к нарушению параметров технологического процесса, таких, как скорость экструзии, давление воздуха, температура и скорость приема пленки [19]. Незначительное изменение перечисленных технологических параметров сильно воздействует на ширину раздувных пленок и, следовательно, на их физико-механические свойства.

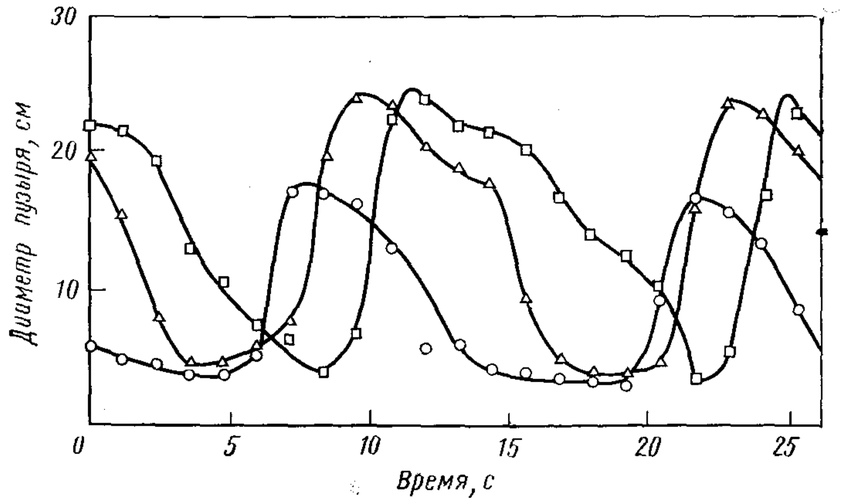


Рис. XII.31. Зависимость диаметра двухосно растянутого пузыря от времени при экструзии ПЭНП 200 °С [19]. Условия те же, что и на рис. XII.29.

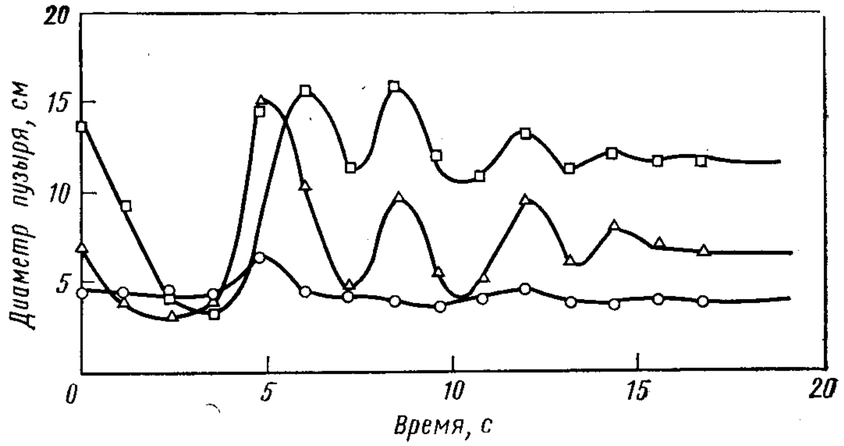


Рис. XII.32. Зависимость диаметра двухосно растянутого пузыря от времени при экструзии ПЭНП при 160 °С [19]. Условия те же, что и на рис. XII.30.

Йоу [57] выполнил линейный гидродинамический анализ устойчивости ньютоновских жидкостей при получении пленок экструзией с раздувом в изотермических условиях. Однако сравнение результатов его расчета с экспериментальными данными Хана и Парка [19], к сожалению, невозможно, так как исследования последних были проведены в неизотермических условиях. Необходимо дальнейшее изучение явления нестабильности рукава и корреляции этого явления с реологическими свойствами полимеров, а также с условиями процесса раздува пленок.

ЗАДАЧИ

XII.1. Выполнить линейный гидродинамический анализ стабильности течения при одноосном растяжении вязкоупругих расплавов полимеров в изотермических условиях, используя для этого обобщенную модель Джеффри. Учесть, что резкое изменение скорости движения приемного устройства приводит к возникновению нестабильности течения [45—47].

XII.2. Выполнить линейный гидродинамический анализ стабильности изотермического течения в условиях двухосного растяжения вязкоупругих полимерных расплавов при экструзии пленок, используя для этого обобщенную модель Джеффри. При анализе предусмотреть два случая: а) резкое изменение скорости движения приемного устройства; б) резкое изменение давления внутри раздуваемого рукава. (Описание процесса экструзии пленок — см. гл. IX.)

ЛИТЕРАТУРА

1. *R. S. Spencer and R. E. Dillon,* J. Colloid Sci. **4**, 241 (1949).
2. *J. P. Tordella,* J. Appl. Phys. **27**, 454 (1956).
3. *J. P. Tordella,* Trans. Soc. Rheol. **1**, 203 (1957).
4. *J. P. Tordella,* Rheol. Acta **1**, 216 (1958).
5. *E. B. Bagley,* Trans. Soc. Rheol. **5**, 355 (1961).
6. *E. B. Bagley and H. P. Schreiber,* Trans. Soc. Rheol. **5**, 341 (1961).
7. *J. P. Tordella,* in «Rheology» (F. E. Eirich, ed.), Vol. 5, p. 57. Wiley, New York, 1968.
8. *J. L. White,* Appl. Polym. Symp. No. 20, 155 (1973).
9. *J. C. Miller,* SPE Trans. **3**, 134 (1963).
10. *H. I. Freeman and M. J. Coplan,* J. Appl. Polym. Sci. **8**, 2389 (1964).
11. *A. Bergonzoni and A. J. DiCresce,* Polym. Eng. Sci. **6**, 45 (1966).
12. *C. D. Han, R. R. Lamonte, and Y. T. Shah,* J. Appl. Polym. Sci. **16**, 3307 (1972).
13. *H. Schott and W. S. Kaghan,* Ind. Eng. Chem. **51**, 844 (1959).
14. *A. B. Metzner, E. L. Carley, and I. K. Park,* Mod. Plast. **37**(1), 133 (1960).
15. *A. P. Metzger, C. W. Hamilton, and E. H. Merz,* SPE Trans. **3**(1), 21 (1963).
16. *D. L. T. Beynon and B. S. Glyde,* Brit. Plast. **33**, 414 (1960).
17. *C. D. Han and R. R. Lamonte,* Polym. Eng. Sci. **11**, 385 (1971); **12**, 77 (1972).
18. *C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **17**, 1403 (1973).
19. *C. D. Han and J. Y. Park,* J. Appl. Polym. Sci. **19**, 3291 (1975).
20. *C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **17**, 1289 (1973).
21. *E. B. Bagley and A. M. Birks,* J Appl. Phys. **31**, 556 (1960).
22. *T. F. Ballenger and J. L. White,* J. Appl. Polym. Sci. **15**, 1949 (1971).
23. *C. D. Han and L. H. Drexler,* unpublished work (1972).
24. *J. M. Lupton,* Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. **60**(49), 17 (1964).
25. *R. W. Myerholtz,* J. Appl. Polym. Sci. **11**, 687 (1967).
26. *M. Shida and L. V. Cancio,* ACS Preprints, Div. Polym. Chem. **10**, 144 (1968).
27. *W. F. O. Pollet,* Brit. J. Appl. Phys. **6**, 199 (1955).
28. *W. Philippoff,* Trans. Soc. Rheol. **1**, 95 (1957); **12**, 85 (1968).
29. *D. J. Plazek,* Trans. Soc. Rheol. **2**, 39 (1958).
30. *D. C. Bogue and J. Doughty,* Ind. Eng. Chem. Fund. **5**, 243 (1966).
31. *J. J. Benbow and E. P. Howells,* Polymers **2**, 429 (1961).
32. *J. Vlachopoulos and M. Alam,* Polym. Eng. Sci. **12**, 184 (1972).
33. *L. L. Blyler and A. Hart,* Polym. Eng. Sci. **10**, 193 (1970).
34. *S. M. Barnett,* Polym. Eng. Sci. **7**, 168 (1967).
35. *E. R. Howells and J. J. Benbow,* Trans. J. Plast. Inst. **30**, 240 (1962).
36. *J. Vlachopoulos and S. Lidorikis,* Polym. Eng. Sci. **11**, 1 (1971).
37. *G. A. Bialas and J. L. White,* Rubber Chem. Technol. **42**, 682 (1969).
38. *D. C. Bogue and J. L. White,* «Engineering Analysis of Non-Newtonian Fluids», NATO Agardograph, No. 144,1970.
39. *L. V. McIntire,* J. Appl. Polym. Sci. **16**, 2901 (1972).
40. *R. Rothenberger, D. H. McCoy, and M. M. Denn,* Trans. Soc. Rheol. **17**, 259 (1973).
41. *C. D. Han and Y. W. Kim,* J. Appl. Polym. Sci. (in press).
42. *M. E. Morrison,* private communication (1974).
43. *J. Zimmerman,* private communication (1975).
44. *G. Cruz-Saenz and C. B. Weinberger,* paper presented Annu. Meeting Soc. Rheol., 45th, Amherst, Mass., October 21—24, 1974.
45. *J. R. A. Pearson and M. A. Matovich,* Ind. Eng. Chem. Fund. **8**, 605 (1969).
46. *Y. T. Shah and J. R. A. Pearson,* Ind. Eng. Chem. Fund **11**, 145, 150 (1972).
47. *Y. T. Shah and J. R. A. Pearson,* Polym. Eng. Sci. **12**, 219 (1972).
48 *D. Gelder,* Ind. Eng. Chem. Fundam. **10**, 534 (1971).
49. *S. Kase, T. Matsuo, and Y. Yoshimto,* Seni Kikai Gakkaishi (J. Japan Textile Machine Soc.) **19**, T63 (1966).
50. *S. Kase,* J. Appl. Polym. Sci. **18**, 3279 (1974).
51. *R. H. Thomas and K. Walters,* Proc. Roy. Soc. London **A274**, 371 (1963).
52. *R. H. Thomas and K. Walters,* J. Fluid Mech. **18**, 33 (1964).
53. *D. M. Herbert,* J. Fluid Mech. **17**, 353 (1963).
54. *M. Goldin, J. Yerushalmi, R. Pfeffer, and R. Shinnar,* J. Fluid Mech. **38**, 689 (1969).
55. *G. R. Zeichner, B. E. Anshus, M. M. Denn, and A. B. Metzner,* paper presented Ann. Meeting Soc. Rheol., 44th, Montreal, Canada, October 28—31, 1973.
56. *R. J. Fisher and M. M. Denn,* paper presented Nat. Meeting of ACS, 159th, Philadelphia, Pennsylvania, April 6—11, 1975.
57. *Y. L. Yeow,* Ph. D. dissertation, University of Cambridge, England, 1972.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ВВЕДЕНИЕ В ТЕНЗОРНЫЙ АНАЛИЗ*

В данном приложении сделана попытка изложить минимум сведений из области тензорного анализа, необходимых для понимания основных кинематических соотношений и реологических уравнений состояния, рассмотренных соответственно в гл. II и III.

Некоторые важные теоремы приводятся без доказательств, которые можно найти в оригинальной литературе [1—8].

А.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕНЗОРОВ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Тензоры можно определить как скалярные полилинейные функции векторных аргументов. Например, тензор второго ранга **T** (билинейная функция) определяется заданием двух базисных векторов — $\mathbf{e}_i$ и $\mathbf{e}_j$:

$$\mathrm{T}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = \mathrm{T}_{ij} \quad (i, j = 1,2,3) \tag{A.1}$$

где скаляры T_{ij} представляют собой i, j-компоненты тензора **T**.

Линейность тензора **T** по каждому из его аргументов выражается, как и для любой полилинейной функции, следующим образом:

$$\mathbf{T}(m\mathbf{u} + n\mathbf{v}, \mathrm{w}) = m\mathbf{T}(\mathbf{u}, \mathbf{w}) + n\mathbf{T}(\mathbf{v}, \mathbf{w}) \tag{A.2}$$

где m и n — скаляры.

Поскольку векторы **u**, **v**, **w** можно выразить через базисные векторы $\mathbf{e}_i$, $\mathbf{e}_j$, $\mathbf{e}_k$ как

$$\mathbf{u} = u_i\mathbf{e}_i; \quad \mathbf{v} = v_j\mathbf{e}_j; \quad \mathbf{w} = w_k\mathbf{e}_k \tag{A.3}$$

то получим:

$$\begin{aligned}\mathrm{T}[\mathrm{u}, \mathrm{v}] &= \mathrm{T}[u_ie_i,\ v_je_j] = \mathrm{T}[u_1e_1 + u_2e_2 + u_3e_3,\ v_1e_1 + v_2e_2 + v_3e_3] = \\ &= u_1v_1\mathrm{T}[e_1, e_1] + u_1v_2\mathrm{T}[e_1, e_2] + u_1v_3\mathrm{T}[e_1, e_3] + \ldots = \\ &= \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3} u_iv_j\mathrm{T}_{ij} = \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3} \mathrm{T}_{ij}u_iv_j\end{aligned} \tag{A.4}$$

В формуле (А.4) индексы, по которым производится суммирование, встречаются дважды в каждом члене. Иными словами, можно считать, что повторение индекса в каждом члене означает суммирование по этому индексу:

$$T_{ij}u_iv_j = T_{11}u_1v_1 + T_{12}u_1v_2 + T_{13}u_2v_3 + \ldots \quad (i, j = 1,2,3) \tag{A.5}$$

Выражение (А.5), которое принято называть правилом суммирования, позволяет опустить знаки суммирования $\sum_{i=1}^{3}$, $\sum_{j=1}^{3}$ в соотношении (А.4).

* Переведено канд. физ.-мат. наук О. Ю. Сабсаем.

Имеются и другие типы тензоров второго ранга:

$$\begin{aligned}\mathbf{T}[\mathbf{e}^i, \mathbf{e}^j] &= T^{ij} \quad (i, j = 1,2,3) \\ \mathbf{T}[\mathbf{e}_i\mathbf{e}^j] &= T_i^j \quad (i, j = 1,2,3)\end{aligned} \tag{A.6}$$

Тензор T_{ij} называют ковариантным, T^{ij} — контрвариантным, а T_i^j — смешанным тензором второго ранга. Можно также определить тензоры более высокого порядка:

$$\mathbf{T}[\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}] = \mathrm{T}_{ijk}u_iv_jw_k \quad (i, j, k = 1,2,3) \tag{A.7}$$

где $\mathbf{T}_{ijk}$ — ковариантный тензор третьего порядка.

Существует два способа представления тензоров — индексное и прямое (матричное). В качестве примера рассмотрим систему N линейных уравнений с коэффициентами $A_{11}, A_{12}, \ldots A_{NN}$ и переменными $y_1, y_2 \ldots y_N$; $x_1, x_2 \ldots x_N$:

$$A_{i1}x_1 + A_{i2}x_2 + \ldots A_{iN}x_N = y_i \quad (i = 1 \ldots N) \tag{A.8}$$

Используя указанное выше правило суммирования, выражение (А.8) можно переписать в виде:

$$A_{ij}x_j = y_i \quad (i, j = 1,2 \ldots N) \tag{A.9}$$

где j — так называемый немой, а i — свободный индексы.

В матричной форме (А.8) можно записать как:

$$\mathbf{AX} = \mathbf{Y} \tag{A.10}$$

где

$$\|\mathbf{A}\| = \begin{Vmatrix} A_{11}A_{12}A_{13} \\ A_{21}A_{22}A_{23} \\ A_{31}A_{32}A_{33} \end{Vmatrix}; \quad \|\mathbf{X}\| = \begin{Vmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{Vmatrix}; \quad \|\mathbf{Y}\| = \begin{Vmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{Vmatrix} \tag{A.11}$$

$\mathbf{A}^{\mathrm{T}}$ называют транспонированной матрицей матрицы **A**, если ее члены получены заменой строк **A** на ее столбцы. Если

$$\mathbf{A}^{\mathrm{T}} = \mathbf{A} \tag{A.12}$$

то **A** называют симметричным тензором, т. е.:

$$A_{ij} = A_{ji} \quad (i \neq j) \tag{A.13}$$

Следом **A** (tr **A**)* называют сумму диагональных членов тензора:

$$\mathrm{tr}\,\mathbf{A} = A_{kk} = A_{11} + A_{22} + A_{33} \tag{A.14}$$

Легко показать, что

$$\mathrm{tr}\,(\mathbf{AB}) = A_{im}B_{mi} = B_{mi}A_{im} = \mathrm{tr}\,(\mathbf{BA}) \tag{A.15}$$

Заметим, что в общем случае $\mathbf{AB} \neq \mathbf{BA}$.

Символом δ_{ij} (так называемый символ Кронекера) обозначают функцию:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases} \tag{A.16}$$

Следует отметить исключение из правила суммирования, состоящее в том, что равенство индексов в (А.16) не означает суммирования. В матричной записи символ Кронекера может быть представлен как

$$\|\mathbf{I}\| = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \tag{A.17}$$

где **I** — единичный тензор второго ранга.

* Более принятым в литературе является обозначение sp **A**. — *Прим. перев.*

Символ Кронекера δ_{ij} имеет следующие приложения:

$$\delta_{ij}A_{ij} = A_{ii} = A_{jj} = \mathrm{tr}\,\mathbf{A} \qquad (A.18)$$

$$\delta_{im}A_{mj} = A_{im}\delta_{mj} = A_{ij} \qquad (A.19)$$

А.2. ОПЕРАЦИИ НАД ТЕНЗОРАМИ

Сложение тензоров. Новый тензор **C** может быть получен сложением двух тензоров **A** и **B** по следующему правилу:

$$\mathbf{A}\,[\mathbf{u}, \mathbf{v}] + \mathbf{B}\,[\mathbf{u}, \mathbf{v}] = \mathbf{C}\,[\mathbf{u}, \mathbf{v}] \qquad (A.20)$$

т. е. **C** — такой тензор, значение которого при **u** и **v** есть сумма значений **A** и **B** при **u** и **v**.

Умножение тензора на число. Новый тензор **D** может быть получен умножением тензора **A** на скаляр:

$$m\mathbf{A}\,[\mathbf{u}, \mathbf{v}] = \mathbf{D}\,[\mathbf{u}, \mathbf{v}] \qquad (A.21)$$

т. е. **D** — такой тензор, значение которого при **u** и **v** в m раз больше значения **A** при **u** и **v** ($mA_{ij}=D_{ij}$).

Произведение и свертывание тензоров. Рассмотрим два тензора второго ранга A_{ij} и B_{mn}. Каждый тензор имеет девять компонент, так что можно составить 81 произведение:

$$C_{ijmn} = A_{ij}B_{mn} \quad (i, j, m, n = 1,2,3) \qquad (A.22)$$

где **C** — тензор четвертого ранга.

Заметим, что в (A.22) четыре свободных индекса.

Умножая правую часть (A.22) на символ Кронекера, получим следующее произведение:

$$A_{ij}B_{mn}\delta_{nj} \qquad (A.23)$$

Теперь, используя (A.19), получаем новый тензор второго порядка:

$$D_{im} = A_{ij}B_{mi} \quad (i, m = 1,2,3) \qquad (A.24)$$

Заметим, что в уравнении (A.24) j — немой индекс, а свободных индексов только два. Использование символа Кронекера с целью повторения одного из индексов называют сверткой тензора. В результате свертки ранг тензора понижается на два. Возможна и повторная свертка, например:

$$A_{ij}B_{mn}\delta_{nj}\delta_{mi} = A_{ij}B_{ij} \qquad (A.25)$$

В уравнении (A.25) получен тензор нулевого ранга, поскольку оба индекса i и j — немые (суммирующие), а свободных индексов нет. Результат двойной свертки выражения (A.25) иногда обозначают как

$$\mathbf{A}:\mathbf{B}\ \text{(скаляр)} \qquad (A.26)$$

Ранг тензора определяется числом его свободных индексов.

А.3. ПРАВИЛА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ В ДЕКАРТОВОЙ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ

Направляющие косинусы векторов. Рассмотрим вектор **A**, показанный на рис. А.1, где $\mathbf{i}_1$, $\mathbf{i}_2$, $\mathbf{i}_3$ — единичные векторы прямоугольной декартовой системы координат.

Углы $(\mathbf{A}, \mathbf{i}_1)$, $(\mathbf{A}, \mathbf{i}_2)$ и $(\mathbf{A}, \mathbf{i}_3)$ называют направляющими углами вектора **A**, а их косинусы — направляющими косинусами:

$$\cos(\mathbf{A}, \mathbf{i}_1) = A_1/|\mathbf{A}|; \quad \cos(\mathbf{A}, \mathbf{i}_2) = A_2/|\mathbf{A}|; \quad \cos(\mathbf{A}, \mathbf{i}_3) = A_3/|\mathbf{A}| \qquad (A.27)$$

Здесь $|\mathbf{A}|$ — модуль вектора **A**; A_1, A_2, A_3 — компоненты вектора **A** по осям X^1, X^2, X^3 соответственно.

Преобразование координат. Поскольку направление и компоненты вектора зависят от его положения относительно координатных осей, часто бывает необходимо определять измененные при перемене осей направления и компоненты. Изменение осей можно осуществить поворотом.

Пусть X'^1, X'^2, X'^3 — новые оси, полученные поворотом первоначальных осей X^1, X^2, X^3. Положение вектора **A** можно описать с помощью соотношений:

$$\mathbf{A} = x^1\mathbf{i}_1 + x^2\mathbf{i}_2 + x^3\mathbf{i}_3 = x'^1\mathbf{i}'_1 + x'^2\mathbf{i}'_2 + x'^3\mathbf{i}'_3 \qquad (A.28)$$

где x^1, x^2, x^3 — координаты точки P (см. рис. А.1) в системе X^1, X^2, X^3, а x'^1, x'^2, x'^3 — координаты точки P относительно осей X'^1, X'^2, X'^3.

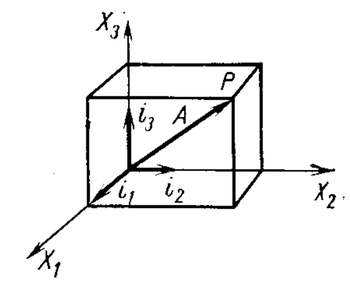


Рис. А.1. Произвольный вектор A в декартовой системе координат.

Из выражения (A.28) получаем:

$$x^1 = \mathbf{A}\mathbf{i}_1 = x'^1\mathbf{i}'_1\mathbf{i}_1 + x'^2\mathbf{i}'_2\mathbf{i}_1 + x'^3\mathbf{i}'_3\mathbf{i}_1 \qquad (A.29)$$

Подстановка (A.27) в (A.29) дает:

$$x^1 = x'^1\cos(\mathbf{i}_1\mathbf{i}'_1) + x'^2\cos(\mathbf{i}_1\mathbf{i}'_2) + x'^3\cos(\mathbf{i}_1\mathbf{i}'_3)$$

Аналогично

$$x^2 = x'^1\cos(\mathbf{i}_2\mathbf{i}'_1) + x'^2\cos(\mathbf{i}_2\mathbf{i}'_2) + x'^3\cos(\mathbf{i}_2\mathbf{i}'_3)$$

$$x^3 = x'^1\cos(\mathbf{i}_3\mathbf{i}'_1) + x'^2\cos(\mathbf{i}_3\mathbf{i}'_2) + x'^3\cos(\mathbf{i}_3\mathbf{i}'_3)$$

Используя правило суммирования тензоров и обозначая направляющие косинусы Q_{ij} [т. е. $Q_{11}=\cos(\mathbf{i}_1\mathbf{i}'_1)$; $Q_{12}=\cos(\mathbf{i}_1\mathbf{i}'_2)$ и т. д.], имеем:

$$x^i = Q_{ij}x'^j \quad \text{или} \quad \mathbf{X} = \mathbf{Q}\mathbf{X}' \qquad (A.30)$$

где

$$\|\mathbf{Q}\| = \begin{Vmatrix} Q_{12}Q_{12}Q_{13} \\ Q_{21}Q_{22}Q_{23} \\ Q_{31}Q_{32}Q_{33} \end{Vmatrix}; \quad \|\mathbf{X}\| = \begin{Vmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{Vmatrix}; \quad \|\mathbf{X}'\| = \begin{Vmatrix} x'^1 \\ x'^2 \\ x'^3 \end{Vmatrix} \qquad (A.31)$$

Можно получить также:

$$x'^i = Q_{ji}x^j \quad \text{или} \quad \mathbf{X}' = \mathbf{Q}^{\mathrm{T}}\mathbf{X} \qquad (A.32)$$

где $\mathbf{Q}^{\mathrm{T}}$ — транспонированная матрица **Q**.

Теперь, подставив (A.32) в (A.30), получаем:

$$\mathbf{X} = \mathbf{Q}\mathbf{Q}^{\mathrm{T}}\mathbf{X} \qquad (A.33)$$

Отсюда

$$\mathbf{Q}\mathbf{Q}^{\mathrm{T}} = \mathbf{I} \qquad (A.34)$$

По определению

$$\mathbf{Q}\mathbf{Q}^{-1} = \mathbf{I} \qquad (A.35)$$

Из сравнения выражений (A.34) и (A.35) следует, что

$$\mathbf{Q}^{\mathrm{I}} = \mathbf{Q}^{-1} \qquad (A.36)$$

Тензор **Q** называют ортогональным, если его обратный $\mathbf{Q}^{-1}$ и транспонированный $\mathbf{Q}^{\mathrm{T}}$ тензоры совпадают. Из предыдущего рассмотрения можно заключить, что тензор **Q**, элементами которого являются девять направляющих косинусов, является ортогональным (иначе говоря, **Q** — тензор ортогональных преобразований).

Пусть оси X^1 и X^2 повернуты на угол θ вокруг оси X^3 (см. рис. А.2). При этом имеем:

Q_{11} — косинус угла между X'^1 и $X^1 = \cos\theta$; $Q_{12} = \cos(\pi/2 - \theta) = \sin\theta$; $\theta_{13} = 0$ (ось X не вращается) $= \cos 90° = 0$; $Q_{21} = \cos(\pi/2 - \theta) = \sin\theta$; $Q_{22} = \cos\theta$; $Q_{23} = \cos 90° = 0$; $Q_{31} = Q_{32} = \cos 90° = 0$; $Q_{33} = \cos 0° = 1$.

Таким образом

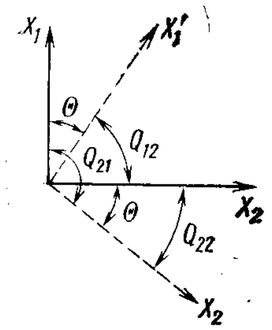


Рис. А.2. Поворот осей X^1 и X^2 на угол θ.

$$\|\mathbf{Q}\| = \begin{Vmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \qquad (A.37)$$

Из (А.37) следует, что

$$\|\mathbf{Q}^T\| = \begin{Vmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \qquad (A.38)$$

Далее получаем*:

$$\|\mathbf{Q}^{-1}\| = \frac{\mathrm{Adj}\,\mathbf{Q}}{\det\mathbf{Q}} = \begin{Vmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \qquad (A.39)$$

Таким образом, $\mathbf{Q}$ в выражении (А.37) соответствует определению (А.36), и, следовательно, $\mathbf{Q}$ — ортогональный тензор.

А.4. СВОЙСТВА ТЕНЗОРОВ ВТОРОГО РАНГА

Инварианты. Для произвольного вектора $\mathbf{a}$ можно найти такое линейное преобразование $\mathbf{Ta}$, что векторы $\mathbf{Ta}$ и $\mathbf{a}$ будут иметь одинаковое направление, но различаться по величине, т. е.

$$\mathbf{Ta} = \lambda\mathbf{a} \qquad (A.40)$$

где λ — действительный скаляр, требующий определения.

Равенство (А.40) можно переписать в виде:

$$(\mathbf{T} - \lambda\mathbf{T})\,\mathbf{a} = 0 \quad \text{или} \quad (T_{ij} - \lambda\delta_{ij})\,a_j = 0 \qquad (A.41)$$

Необходимым и достаточным условием существования нетривиального решения уравнения (А.41) является равенство нулю детерминанта, составленного из коэффициентов при неизвестных a_j:

$$\det(T_{ij} - \lambda\delta_{ij}) = 0 \qquad (A.42)$$

Раскрывая выражение (А.42), получим:

$$C(\lambda) = \lambda^3 - \mathbf{I}_1\lambda^2 + \mathbf{I}_2\lambda - \mathbf{I}_3 = 0 \qquad (A.43)$$

где

$$\mathbf{I}_1 = T_{11} + T_{22} + T_{33} = \mathrm{tr}\,\mathbf{T}$$

$$\mathbf{I}_2 = T_{11}T_{22} + T_{11}T_{33} + T_{22}T_{33} - T_{12}T_{22} - T_{13}T_{31} - T_{23}T_{32} = \frac{1}{2}(\mathrm{tr}^2\,\mathbf{T} - \mathrm{tr}\,\mathbf{T}^2) = \frac{1}{2}(\mathbf{I}_1^2 - \mathbf{T}:\mathbf{T}) \qquad (A.44)$$

$$\mathbf{I}_3 = \det\mathbf{T}$$

$\mathbf{I}_1$, $\mathbf{I}_2$, $\mathbf{I}_3$ называют главными инвариантами $\mathbf{T}$ (первым, вторым и третьим инвариантами соответственно).

* Каждый член $\mathbf{Q}^{-1}$: $Q_{ij}^{-1} = \frac{\mathrm{Adj}\,Q_{ij}}{\det\mathbf{Q}}$, где $\mathrm{Adj}\,Q_{ij}$ — алгебраическое дополнение члена Q_{ij}; это определитель матрицы, полученной вычеркиванием из $\mathbf{Q}$ i-той строки и j-того столбца; $\det\mathbf{Q}$ — определитель матрицы $\mathbf{Q}$. — *Прим. перев.*

Практическое значение инвариантов тензора второго ранга можно наглядно проиллюстрировать на примере тензора скоростей деформации для несжимаемой жидкости:

$$\mathbf{I}_{1d} = \mathrm{tr}\,\mathbf{d} = (dv^1/dx^1) + (dv^2/dx^2) + (dv^3/dx^3) = 0 \qquad (A.45)$$

Из соотношений (А.44) следует, что

$$\mathbf{I}_{2d} = -\frac{1}{2}(\mathbf{d}:\mathbf{d}) = -d_{12}d_{21} - d_{13}d_{31} - d_{23}d_{32} \qquad (A.46)$$

$$\mathbf{I}_{3d} = \det\mathbf{d} \qquad (A.47)$$

Заметим, что при движении несжимаемой жидкости соотношение (А.45) выполняется всегда.

Рассмотрим теперь простое сдвиговое течение. В этом случае тензор скоростей деформаций записывается в виде:

$$\|\mathbf{d}\| = \begin{Vmatrix} 0 & \dot\gamma/2 & 0 \\ \dot\gamma/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix} \qquad (A.48)$$

где $\dot\gamma$ — скорость сдвига (см. гл. II).

Подстановка (А.48) в (А.46) и (А.47) дает:

$$\mathbf{I}_{2d} = -\frac{1}{2}(\mathbf{d}:\mathbf{d}) = -\frac{1}{4}\dot\gamma^2; \qquad \mathbf{I}_{3d} = 0 \qquad (A.49)$$

Таким образом, можно видеть, что первый инвариант $\mathbf{I}_{1d}$ — это мера сжимаемости жидкости, второй инвариант $\mathbf{I}_{2d}$ — мера интенсивности скорости деформации. При равенстве нулю третьего инварианта имеет место движение жидкости при сохранении ее объема постоянным (изохорическое движение); деформирование в этом случае двухмерно. Следует отметить, что в общем случае (при трехмерном движении) величина $\mathbf{I}_{3d}$ не равна нулю, хотя для удобства вычислений часто полагают $\mathbf{I}_{3d} = 0$.

Главные значения и главные направления тензора. Корни уравнения (А.43), которое часто называют характеристическим уравнением $\mathbf{T}$, называют главными значениями тензора $\mathbf{T}$. Возможны два случая: один корень действительный; все три корня действительны.

Будем считать, что все главные значения λ_1, λ_2, λ_3 действительны и различны, что соответствует симметрии тензора $\mathbf{T}$. Тогда для каждого из главных значений должно выполняться условие (А.40):

$$\mathbf{Ta} = \lambda_i\mathbf{a} \quad (i = 1,2,3) \qquad (A.50)$$

Пусть $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$ — три единичных вектора, соответствующие трем главным значениям λ_1, λ_2, λ_3, составляющие ортогональную систему координат. Можно построить тензор $\mathbf{Q}$ таким образом, что его столбцы будут координатами векторов $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$. Показано [1—5], что этот тензор ортогонален (т. е. $\mathbf{Q}^T = \mathbf{Q}^{-1}$) и имеет место следующее равенство:

$$\mathbf{QTQ}^T = \mathbf{T}' \qquad (A.51)$$

где

$$\|\mathbf{T}'\| = \begin{Vmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{Vmatrix} \qquad (A.52)$$

Равенство (А.51) переводит симметричный тензор $\mathbf{T}$ в новый симметричный тензор $\mathbf{T}'$, имеющий три взаимно перпендикулярных направления, называемые

главными направлениями. Его диагональные члены — три главных значения тензора **T**, а недиагональные элементы равны нулю.

Физический смысл соотношения (А.51) заключается в том, что построенный тензор **Q** вращением переводит координатные оси тензора **T** (например, x^1, x^2 x^3) в новые оси (x'^1, x'^2, x'^3). Однако вращение координат не изменяет значения трех инвариантов, и соотношения (А.44) могут быть переписаны в терминах главных значений тензора **T**:

$$\mathbf{I}_1 = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3; \quad \mathbf{I}_2 = \lambda_1\lambda_2 + \lambda_2\lambda_3 + \lambda_3\lambda_1; \quad \mathbf{I}_3 = \lambda_1\lambda_2\lambda_3 \tag{A.53}$$

Так, если **T** — тензор напряжений, то главные значения λ_1, λ_2, λ_3 называются главными напряжениями, а направления, по которым они действуют, — главными направлениями.

Теорема Гамильтона — Кели. Симметричный тензор второго ранга удовлетворяет своему характеристическому уравнению. Другими словами, полиномиальная функция от $\mathbf{T}^n$ ($n \geqslant 3$) может быть представлена как линейная комбинация **I**, **T**, $\mathbf{T}^2$ с коэффициентами, зависящими только от инвариантов. Таким образом, справедливо следующее соотношение:

$$\mathbf{T}^3 - \mathbf{I}_1\mathbf{T}^2 + \mathbf{I}_2\mathbf{T} - \mathbf{I}_3\mathbf{I} = 0 \tag{A.54}$$

Доказательство этой теоремы можно найти в работах Яунземса [6], Трусделла и Нолла [8].

Теорема Гамильтона — Кели находит широкое применение при формулировке реологических уравнений состояния «скоростного» типа [6, 8]. Пусть, например, тензор напряжений **S** представлен как функция степеней тензора скоростей деформаций:

$$\mathbf{S} = f(\mathbf{d}, \mathbf{d}^2, \mathbf{d}^3, \mathbf{d}^4 \ldots) \tag{A.55}$$

Полиномиальное представление правой части уравнения (А.55) будет иметь вид:

$$\mathbf{S} = \alpha_0\mathbf{I} + \alpha_1\mathbf{d} + \alpha_2\mathbf{d}^2 + \alpha_3\mathbf{d}^3 + \ldots\alpha_n\mathbf{d}^n \tag{A.56}$$

где α_0, $\alpha_1 \ldots \alpha_n$ — константы.

Поскольку **d** — симметричный тензор, использование (А.54) дает:

$$\mathbf{d}^3 = \mathbf{I}_{1d}\mathbf{d}^2 - \mathbf{I}_{2d}\mathbf{d} + \mathbf{I}_{3d}\mathbf{I} \tag{A.57}$$

и далее

$$\mathbf{d}^4 = \mathbf{I}_{1d}\mathbf{d}^3 - \mathbf{I}_{2d}\mathbf{d}^2 + \mathbf{I}_{3d}\mathbf{d} = (\mathbf{I}_{1d} - \mathbf{I}_{2d})\,\mathbf{d}^2 + (\mathbf{I}_{3d} - \mathbf{I}_{1d}\mathbf{I}_{2d})\,\mathbf{d} + \mathbf{I}_{1d}\mathbf{I}_{3d}\mathbf{I} \tag{A.58}$$

Ясно, что $\mathbf{d}^n$ ($n \geqslant 3$) можно представить как функцию **I**, **d**, $\mathbf{d}^2$ с коэффициентами, зависящими только от инвариантов $\mathbf{I}_{1d}$, $\mathbf{I}_{2d}$, $\mathbf{I}_{3d}$. Поэтому выражение (А.55) можно переписать в следующем виде:

$$\mathbf{S} = a_0(\mathbf{I}_{1d}, \mathbf{I}_{2d}, \mathbf{I}_{3d})\,\mathbf{I} + a_1(\mathbf{I}_{1d}, \mathbf{I}_{2d}, \mathbf{I}_{3d})\,\mathbf{d} + a_2(\mathbf{I}_{1d}, \mathbf{I}_{2d}, \mathbf{I}_{3d})\,\mathbf{d}^2 \tag{A.59}$$

где a_0, a_1, a_2 — многочлены от трех инвариантов.

Другие приложения теоремы Гамильтона — Кели рассмотрены в гл. III при обсуждении свойств жидкостей Ривлина — Эриксена.

*Теорема о полярном разложении**. До сих пор рассматривались свойства симметричных и ортогональных тензоров и очень мало говорилось о несимметричных тензорах. Здесь будет рассмотрено так называемое *полярное представление*, по которому произвольный тензор второго порядка представляется в виде произведения положительного** симметричного тензора и ортогонального тензора. Такое разложение очень полезно, поскольку представляет деформацию как суперпозицию жестких вращений вокруг главных осей деформаций и растяжений вдоль этих осей [6, 8].

* Используют также термин «теорема об ортогональном разложении». — *Прим. перев.*

** Тензор **A** называется положительным (положительно определенным), если для любого вектора **a** скалярное произведение $\mathbf{aAa} > 0$. — *Прим. перев.*

Пусть **F** — невырожденный* несимметричный тензор второго порядка. Заметим, что тензор градиентов деформаций бывает несимметричным (см. гл. II). Тогда **F** имеет единственное представление:

$$\mathbf{F} = \mathbf{RU} \tag{A.60}$$

где **U** — положительный симметричный тензор; **R** — ортогональный тензор.

Используя свойства ортогонального тензора **R**, из (А.60) получаем:

$$\mathbf{C} = \mathbf{U}^2 = \mathbf{F}^T\mathbf{F} \tag{A.61}$$

где **C** — положительно определенный симметричный тензор.

Из (А.61) следует:

$$\mathbf{U} = \mathbf{C}^{1/2} = (\mathbf{F}^T\mathbf{F}^{1/2}) \tag{A.62}$$

Уравнение (А.62) позволяет найти **U**, зная **F**. Из условия невырожденности **U** (т. е. существования $\mathbf{U}^{-1}$) и выражения (А.60) получаем:

$$\mathbf{R} = \mathbf{FU}^{-1} \tag{A.63}$$

Уравнения (А.62) и (А.63) представляют собой разложение деформирования на чистые растяжения [уравнения (А.62)] и жесткие вращения [уравнение (А.63)].

В качестве примера рассмотрим тензор **F** вида [6]:

$$\|\mathbf{F}\| = \begin{Vmatrix} 3^{1/2} & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \tag{A.64}$$

Подставляя (А.64) в (А.61), получаем:

$$\|\mathbf{C}\| = \|\mathbf{F}^T\mathbf{F}\| = \begin{Vmatrix} 3 & 3^{1/2} & 0 \\ 3^{1/2} & 5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \tag{A.65}$$

Чтобы получить **U**, приведем прежде всего **C** к диагональному виду с помощью ортогонального тензора **Q** [см. (А.51)], который задается в виде:

$$\|\mathbf{Q}\| = \begin{Vmatrix} 1/2 & 3^{1/2}/2 & 0 \\ -3^{1/2}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \tag{A.66}$$

Следуя (А.51), имеем

$$\|\mathbf{C}'\| = \|\mathbf{QCQ}^T\| = \begin{Vmatrix} 6 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \tag{A.67}$$

и, следовательно

$$\|\mathbf{U}'\| = \|\mathbf{C}'\|^{1/2} = \begin{Vmatrix} 6^{1/2} & 0 & 0 \\ 0 & 2^{1/2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \tag{A.68}$$

* Тензор называется невырожденным, если $\det \mathbf{F} \neq 0$. Это условие является необходимым и достаточным для существования тензора $\mathbf{F}^{-1}$, обратного **F**. — *Прим. перев.*

Отсюда следует, что:

$$\|\mathbf{U}\| = \|\mathbf{Q}^{\mathrm{T}}\mathbf{U}'\mathbf{Q}\| = \left\| \begin{matrix} 3+3^{1/2} & 3-3^{1/2} & 0 \\ 3-3^{1/2} & 1+3\cdot 3^{1/2} & 0 \\ 0 & 0 & 2\cdot 2^{1/2} \end{matrix} \right\| \qquad (A.69)$$

Из (A.63) получается:

$$\|\mathbf{R}\| = \|\mathbf{F}\mathbf{U}^{-1}\| = \frac{1}{2\cdot 2^{1/2}} \left\| \begin{matrix} 3^{1/2}+1 & 3^{1/2}-1 & 0 \\ 1-3^{1/2} & 3^{1/2}+1 & 0 \\ 0 & 0 & 2\cdot 2^{1/2} \end{matrix} \right\| \qquad (A.70)$$

Деформацию можно рассматривать как перевод начальных координат (т. е. материальных координат) X_1, X_2, X_3 материального элемента в конечные координаты (т. е. специальные координаты) x_1, x_2, x_3 (см. гл. II):

$$\mathbf{x} = \mathbf{F}\mathbf{X} \qquad (A.71)$$

Используя (A.64) и (A.71), получаем:

$$x_1 = 3^{1/2}X_1 + X_2; \quad x_2 = 2X_2; \quad x_3 = X_3 \qquad (A.72)$$

Поскольку $x_3 = X_3$, выражения (A.72) описывают деформацию, включающую биаксиальные растяжения в плоскости. Например, круг $X_1^2 + X_2^2 = 1$ при $t = 0$ в конечном состоянии переходит в эллипс $x_1^2 - x_1x_2 + x_2^2 = 3$. *Уравнения* (A.37) и (A.66) показывают, что две главные оси составляют угол 60° с осями x_1 и x_2 соответственно, как это показано на рис. А.3. Данное выше полярное разложение **F** может быть интерпретировано как: 1) чистое растяжение двух ортогональных диаметров круга $X_1^2 + X_2^2 = 1$, расположенных вдоль главных направлений **U**, вплоть до изменения их длин до размеров осей эллипса и 2) поворот главных осей эллипса на 15° по часовой стрелке (вращательный тензор **R**). Следует, однако, отметить, что обычно «растяжения» и «вращения» происходят одновременно, поэтому полярное разложение следует рассматривать только как удобный математический прием, помогающий проанализировать процесс деформирования.

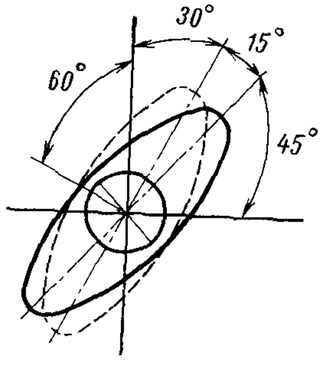


Рис. А.3. Полярное разложение тензора F, простые растяжения (пунктир) с последующим поворотом на 15° по часовой стрелке.

А.5. ТЕНЗОРНОЕ ИСЧИСЛЕНИЕ

Криволинейные координаты и метрические тензоры. Пусть $\xi^i(\xi^1, \xi^2, \xi^3)$ — криволинейные координаты, а $x^i(x^1, x^2, x^3)$ — декартовы прямоугольные координаты материальной точки P, как это показано на рис. А.4. Положение точки P в декартовой системе координат x^i определяется вектором **P**:

$$\mathbf{P} = x^1\mathbf{i}_1 + x^2\mathbf{i}_2 + x^2\mathbf{i}_3 \qquad (A.73)$$

В точке P по отношению к криволинейным координатам существует система базисных векторов, определяемых тангенсами угла наклона $\mathbf{g}_1$, $\mathbf{g}_2$, $\mathbf{g}_3$ [$\mathbf{g}_i = \mathbf{g}_i(\xi^1, \xi^2, \xi^3)$] координатных линий ξ^1, ξ^2, ξ^3 соответственно:

$$\mathbf{g}_i = \partial\mathbf{P}/\partial\xi^i = (\partial x^m/\partial\xi^i)\,\mathbf{i}_m \qquad (A.74)$$

Метрический тензор g_{ij} определяется как:

$$g_{ij} = \mathbf{g}_i\mathbf{g}_j = (\partial x^m/\partial\xi^i)\,(\partial x^n/\partial\xi^j)\,\mathbf{i}_m\mathbf{i}_n = (\partial x^m/\partial\xi^i)\,(\partial x^n/\partial\xi^j)\,\delta_{ij} \qquad (A.75)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера.

Метрический тензор g_{ij} — ковариантный тензор второго порядка. Как видно из (A.75), это симметричный тензор:

$$g_{ij} = g_{ji} \qquad (A.76)$$

В прямой записи он имеет вид:

$$\|\mathbf{g}\| = \left\| \begin{matrix} g_{11}g_{12}g_{13} \\ g_{21}g_{22}g_{23} \\ g_{31}g_{32}g_{33} \end{matrix} \right\| \qquad (A.77)$$

Как правило, криволинейные координаты не ортогональны, т. е. угол между двумя базисными векторами $\mathbf{g}_i$ и $\mathbf{g}_j$ не обязательно равен 90°:

$$g_{ij} = \mathbf{g}_i\mathbf{g}_j = |\mathbf{g}_i|\,|\mathbf{g}_j|\cos(\mathbf{g}_i, \mathbf{g}_j) \neq 0 \quad (i \neq j) \qquad (A.78)$$

Криволинейная координатная система называется ортогональной, если в каждой точке базисные векторы взаимно перпендикулярны.

$$g_{ij} = 0 \quad (i \neq j) \qquad (A.79)$$

Например, легко показать, что цилиндрические и сферические координаты представляют собой ортогональные криволинейные координатные системы.

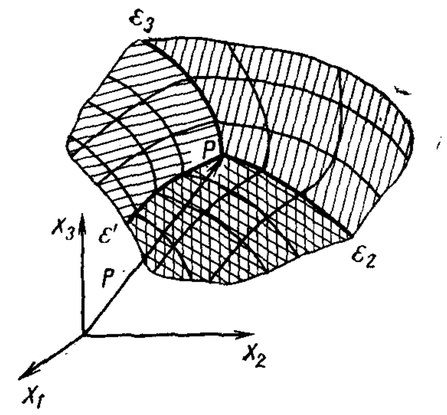


Рис. А.4. Криволинейные координаты.

Контравариантный метрический тензор g^{ij} получается следующим образом [1, 3, 5]:

$$g^{ij} = \text{кофактор } g_{ij}/\det g_{ij}^{*} \qquad (A.80)$$

С помощью метрических тензоров производится операция поднятия или опускания индекса в данном тензоре [1, 3, 5], например:

$$A^{ij} = g^{im}g^{jn}A_{mn}; \qquad A_{ij} = g_{im}g_{jn}A^{mn} \qquad (A.81)$$

Производные по времени тензора второго порядка. Пусть $\xi^i(\xi^1, \xi^2, \xi^3)$ — конвективные координаты (см. гл. II), а $x^i(x^1, x^2, x^3)$ — фиксированные координаты материальной точки. Между компонентами некоторого тензора в системе координат x^i—a_{ij} и в системе ξ^i—A_{ij} существует следующая связь [1, 3, 5]:

$$A_{mn}(\xi, t) = (\partial x^i/\partial\xi^m)\,(\partial x^j/\partial\xi^n)\,a_{ij}(\mathbf{x}, t) \qquad (A.82)$$

Контравариантные компоненты связаны следующим образом:

$$A^{mn}(\xi, t) = (\partial\xi^m/\partial x^i)\,(\partial\xi^n/\partial x^j)\,a^{ij}(\mathbf{x}, t) \qquad (A.83)$$

(*Уравнения* (A.82) и (A.83) обсуждались в гл. II.)

Одним из типов производных по времени, описывающих движение элемента среды, являются материальные производные тензора A_{ij}. Найдем правило их преобразования. Это важно, поскольку все тензорные характеристики, записанные в конвективной системе координат ξ^i, должны быть пересчитаны по отношению к системе, фиксированной в пространстве (т. е. записаны в системе x^i), так как все физические эксперименты проводят в пространственно фиксированных системах.

---

* *Кофактор* ≡ Adj — алгебраическое дополнение (см. примечание на стр. 348). — *Прим. перев.*

Материальная производная в уравнении (A.82) равна:

$$\frac{DA_{mn}}{Dt} = \frac{D}{Dt}\left[\left(\frac{\partial x^i}{\partial \xi^m}\right)\left(\frac{\partial x^j}{\partial \xi^n}\right) a_{ij}\right] =$$

$$= \left(\frac{\partial x^i}{\partial \xi^m}\right)\left(\frac{\partial x^j}{\partial \xi^n}\right) \frac{Da_{ij}}{Dt} + \left(\frac{\partial x^i}{\partial \xi^m}\right) a_{ij} \frac{D}{Dt}\left(\frac{\partial x^j}{\partial \xi^n}\right) +$$

$$+ \left(\frac{\partial x^j}{\partial \xi^n}\right) a_{ij} \frac{D}{Dt}\left(\frac{\partial x^i}{\partial \xi^m}\right) \qquad \text{(A.84)}$$

Производная каждого члена правой части (A.84) имеет вид:

$$\frac{Da_{ij}}{Dt} = \frac{\partial a_{ij}}{\partial t} + v^k \frac{\partial a_{ij}}{\partial x^k}; \qquad \frac{D}{Dt}\left(\frac{\partial x^j}{\partial \xi^n}\right) = \frac{\partial}{\partial \xi^n}\left(\frac{Dx^j}{Dt}\right) = \frac{\partial v^j}{\partial \xi^n};$$

$$\frac{D}{Dt}\left(\frac{\partial x^i}{\partial \xi^m}\right) = \frac{\partial v^i}{\partial \xi^m} \qquad \text{(A.85)}$$

Подстановка (A.85) в (A.84) дает:

$$\frac{DA_{mn}}{Dt} = \left(\frac{\partial x^i}{\partial \xi^m}\right)\left(\frac{\partial x^j}{\partial \xi^n}\right)\left[\frac{\partial a_{ij}}{\partial t} + v^k \frac{\partial a_{ij}}{\partial x^k} + \frac{\partial v^k}{\partial x^j} a_{ik} + \frac{\partial v^k}{\partial x^i} a_{ki}\right] \qquad \text{(A.86)}$$

или

$$\frac{DA_{mn}}{Dt} = \left(\frac{\partial x^i}{\partial \xi^m}\right)\left(\frac{\partial x^j}{\partial \xi^n}\right)\frac{\mathrm{D_O} a_{ij}}{\mathrm{D_O} t} \qquad \text{(A.87)}$$

где

$$\frac{\mathrm{D_O} a_{ij}}{\mathrm{D_O} t} = \frac{\partial a_{ij}}{\partial t} + v^k \frac{\partial a_{ij}}{\partial x^k} + \frac{\partial v^k}{\partial x^j} a_{ik} + \frac{\partial v^k}{\partial x^i} a_{kj} \qquad \text{(A.88)}$$

Уравнение (A.88) соответствует материальной производной тензора второго порядка, записанного в конвективных координатах, и называется конвективной производной. Аналогично получаются производные контравариантного тензора a^{ij} [3, 5]:

$$\frac{\mathrm{D_O} a^{ij}}{\mathrm{D_O} t} = \frac{\partial a_{ij}}{\partial t} + v^k \frac{\partial a^{ij}}{\partial x^k} - \frac{\partial v^j}{\partial x^k} a^{ik} - \frac{\partial v^i}{\partial x^k} a^{kj} \qquad \text{(A.89)}$$

Физический смысл каждого члена выражения (A.88) [а также (A.89)] состоит в следующем. Первые два члена $[(\partial a_{ij}/\partial t) + v^k(\partial a_{ij}/\partial x^k)]$ описывают скорость изменения движения (смещения) материального элемента, а третий и четвертый члены — вращательное движение и деформацию элемента. Поскольку член $\partial v^k/\partial x^j$ (а также $\partial v^k/\partial x^i$) представляет собой градиент скорости, они могут быть разложены на тензор скоростей деформаций d_{kj} и вращательный тензор ω_{kj}:

$$\partial v^k/\partial x^j = d_{kj} + \omega_{kj} \qquad \text{(A.90)}$$

(определение **d** и ω см. в гл. II).

Ковариантная и контравариантная формы тензорных уравнений состояния, включающие конвективные производные, не эквивалентны, т. е.

$$\mathrm{D_O} A_{ij}/\mathrm{D_O} t \neq g_{im} g_{jn} \mathrm{D_O} A^{mn}/\mathrm{D_O} t \qquad \text{(A.91)}$$

[см. уравнение (A.81)]. Заметим, что метрический тензор не зависит от времени. Таким образом, операция конвективного дифференцирования не коммутативна с операцией поднятия и опускания индексов.

Существуют другие формы временных производных, которые переводят тензор из конвективных в фиксированные координаты и приводят к уравнениям состояния, эквивалентным в ковариантной и контравариантной записи [7, 9—11].

Один из видов таких производных можно получить, выразив d_{ij} в явной форме с помощью (A.90) и подставив затем полученное выражение в (A.88) и (A.89). В результате получаем:

$$\frac{\mathrm{D_J} a_{ij}}{\mathrm{D_J} t} = \frac{1}{2}\left[\frac{\mathrm{D_O} a_{ij}}{\mathrm{D_O} t} + g_{im} g_{jn} \frac{\mathrm{D_O} a^{mn}}{\mathrm{D_O} t}\right] =$$

$$= (\partial a_{ij}/\partial t) + v_k (\partial a_{ij}/\partial x^k) - \omega_{ik} a_{jk} - \omega_{jk} a_{ik} \qquad \text{(A.92)}$$

где $\mathrm{D_J}/\mathrm{D_J} t$ — яумановская производная [9—11].

Физический смысл членов в (A.92) следующий. Первые два члена $(\partial a_{ij}/\partial t) + v_k(\partial a_{ij}/\partial x^k)$ описывают скорость изменения переместительных движений материального элемента, третий и четвертый члены — вращательные движения. Как можно видеть из (A.92), яумановская производная коммутативна с операцией поднятия и опускания индекса, и, следовательно, ее использование приводит к уравнениям состояния, эквивалентным в ковариантной и контравариантной формах.

Использование различных форм производных по времени при построении уравнений состояния обсуждается в гл. III. Правил, по которым можно было бы определить, какой вид производной следует применять, не существует. Критерием полезности данного соотношения является возможность предсказывать экспериментально наблюдаемое реологическое поведение исследуемого полимера.

ЗАДАЧИ

A.1. Запишите в полной форме следующие уравнения:

а) $t_i = T_{ji} N_i$; *б)* $T_{ij} = -\delta_{ij} P + 2M D_{ij}$; *в)* $U_i = B_{ik} A_{kjj}$

A.2. Переведите следующие уравнения из прямой в индексную запись:

а) $\mathbf{G} = \mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A}\mathbf{A}^{\mathrm{T}}$; *б)* $\Phi = \mathrm{tr}\,(\mathbf{AB})$; *в)* $\mathbf{Q}\mathbf{Q}^{\mathrm{T}} = \mathbf{I}$

A.3. Система направляющих косинусов имеет вид:

$$\|\mathbf{Q}\| = \begin{Vmatrix} 1/3^{1/2} & 1/3^{1/2} & 1/3^{1/2} \\ 0 & 1/2^{1/2} & -1/2^{1/2} \\ -2/6^{1/2} & 1/6^{1/2} & 1/6^{1/2} \end{Vmatrix}$$

а) Проверьте, что это действительно направляющие косинусы, соответствующие шести соотношениям $Q_{ij} Q_{mj} = \delta_{im}$.

б) Проверьте, что данная система ортогональна.

A.4. Дан тензор:

$$\|\mathbf{T}\| = \begin{Vmatrix} T_{11} & T_{12} & 0 \\ T_{21} & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{Vmatrix}$$

Определите, какое соотношение должно быть между его элементами, чтобы он был ортогональным?

A.5. После поворота на 90° вокруг оси x совершается поворот на 180° вокруг оси y. Запишите вид результирующего ортогонального тензора **R**, описывающего эти вращения. Проверьте, что тензор **R** ортогонален.

A.6. Найдите главные значения и главные направления тензора

$$\|\mathbf{C}\| = \begin{Vmatrix} 1 & 2 & 0 \\ 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix}$$

Проверьте полученный результат с помощью соотношения $\mathbf{C}'=\mathbf{QCQ}^{\mathrm{T}}$, где $\mathbf{C}'$ — диагональная форма $\mathbf{C}$, а строки ортогонального тензора $\mathbf{Q}$ даются главными векторами $\mathbf{C}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. J. McConnell,* «Applications of Tensor Analysis». Dover, New York, 1957.
2. *G. Temple,* «Cartesian Tensors». Methuen, London, 1960.
3. *R. Aris,* «Vectors, Tensors, and the Basic Equations of Fluid Mechanics». Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
4. *H. Jeffreys,* «Cartesian Tensors». Cambridge Univ. Press, London and New York, 1961.
5. *G. A. Hawkins,* «Multilinear Analysis for Students in Engineering and Science». Wiley, New York, 1963.
6. *W. Jaunzemis,* «Continuum Mechanics». Macmillan, New York, 1967.
7. *W. Prager,* «Introduction to Mechanics of Continua». Ginn, Boston, 1961.
8. *C. Truesdell and W. Noll,* The nonlinear field theories of mechanics, in «Handbuch der Physik» (S. Flugge, ed.). Springer-Verlag, Berlin, 1965.
9. *S. Zaremba,* Bull. Int. Acad. Sci. Cracovie, pp. 594 (1903).
10. *J. G. Oldroyd,* Proc. Roy. Soc. **A245**, 278 (1958).
11. *A. S. Lodge,* «Elastic Liquids». Academic Press, New York, 1964*.

* Имеется русский перевод: *Лодж А.* Эластичные жидкости. Пер. с англ. М., Наука. 1969. — *Прим. ред.*

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖИДКОСТЕЙ*

Реологи проявляют неослабевающий интерес к развитию экспериментальной техники для оценки реологических характеристик вязкоупругих жидкостей. Как отмечено в гл. III, необходимо располагать точными экспериментальными данными, чтобы оценить, насколько применима та или иная модель вязкоупругой жидкости для предсказания ее реологических свойств. Кроме того, как указано в гл. VIII—XII, понимание этих свойств очень важно для определения оптимальных условий переработки, и особенно для достижения требуемого уровня показателей механических свойств конечного продукта. Другими словами, достаточно точные результаты измерения реологических свойств материалов можно с успехом использовать для контроля качества получаемых изделий.

Существует два основных типа приборов, применяемых для изучения так называемого вискозиметрического течения жидкостей (т. е. простого сдвигового течения, течения по трубе и плоско-параллельного вязкого течения). Это приборы ротационного типа (приборы с рабочими узлами конус — плоскость, параллельные пластины, коаксиальные цилиндры) и капиллярные приборы. Следует отметить, что использование приборов ротационного типа для оценки реологических свойств расплавов полимеров ограничено малыми скоростями сдвига (ниже 10 $с^{-1}$) из-за возникновения нестабильности течения. Так, при использовании прибора с рабочим узлом типа конус — плоскость расплав полимера при относительно больших скоростях начинает выталкиваться из зазора между конусом и плоскостью. Применение приборов капиллярного типа не сопряжено с такими ограничениями до тех пор, пока не возникает явление так называемого «разрушения» расплава при достижении критических скоростей сдвига (см. гл. XII, где подробно описано это явление).

В этом приложении мы рассмотрим методы определения свойств полимеров в условиях установившегося течения через круглые и щелевые капилляры, а также периодического сдвигового деформирования при использовании измерительного узла типа конус — плоскость. В настоящее время разработано большое количество приборов различных модификаций, но, к сожалению, объем данной книги не позволяет нам их описать. Читатель может найти необходимую информацию в работах Ван Вейзера и сотр. [1], Уайта и Метцнера [2], Лоджа [3], Фредриксона [4] и Мидлмана [5].

При рассмотрении измерений в условиях установившегося течения мы будем обращаться к модельным растворам, для которых можно определить три важные характеристики материала: вязкость как функцию скорости сдвига $\dot{\gamma}$, а также первую и вторую разности нормальных напряжений как функции скорости сдвига — $\Psi_1(\dot{\gamma})$ и $\Psi_2(\dot{\gamma})$ соответственно (см. гл. III). При рассмотрении динамических измерений (периодического сдвигового деформирования) объектами будут служить модельные среды, для которых можно определить динамическую вязкость η', модуль упругости и модуль потерь (G' и G'' соответственно) как функции угловой частоты ω.

Следует указать на то, что реологические свойства полимерных материалов можно также определять в процессе течения при растяжении образцов. Однако экспериментальная техника, используемая для растяжения жидкостей, требует особых предосторожностей при регулировании скорости деформирования.

* Переведено В. Д. Севрук.

Б.1. ИЗМЕРЕНИЯ ПРИ УСТАНОВИВШЕМСЯ ТЕЧЕНИИ

Б.1.1. РОТАЦИОННЫЙ ВИСКОЗИМЕТР ТИПА КОНУС — ПЛОСКОСТЬ (РЕОГОНИОМЕТР)

Рассмотрим течение несжимаемой жидкости, помещенной между конусом и плоскостью. Конус расположен на горизонтальной пластине и образует тупой угол с вертикалью, как показано на рис. Б.1. Клинообразное пространство между конусом и плоскостью заполнено исследуемой жидкостью. Одна из поверхностей закреплена, а другая вращается вокруг оси конуса. Необходимо найти взаимосвязь между крутящим моментом и угловой скоростью, а также между

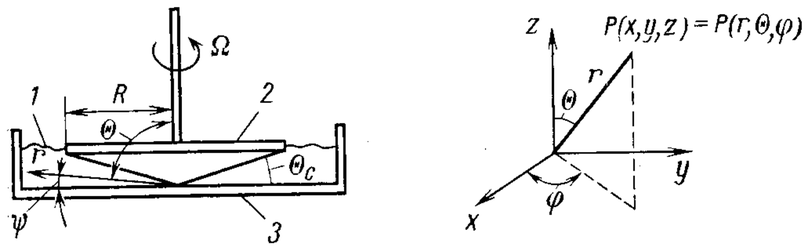


Рис. Б.1. Схема узла конус — плоскость и сферическая система координат:
1 — жидкость; *2* — вращающийся конус; *3* — неподвижная пластина.

осевым давлением, действующим на конус (или плоскость), и угловой скоростью.

Если пренебречь силами инерции и концевыми эффектами, то для схемы, показанной на рис. Б.1, уравнение движения в сферических координатах (φ, θ, r) [6] можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial \tau_{\varphi\theta}}{\partial \theta} + 2 \operatorname{ctg} \theta_{\varphi\theta} = 0 \qquad (Б.1)$$

$$\frac{\rho v_\varphi^2 \operatorname{ctg} \theta}{r} = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \tau_{\theta\theta}) - \frac{\operatorname{ctg} \theta r_{\varphi\varphi}}{r} \qquad (Б.2)$$

$$-\frac{\rho v_\varphi^2}{r} = -\frac{\partial p}{\partial r} - \frac{\tau_{\varphi\varphi} + \tau_{\theta\theta} - 2\tau_{rr}}{r} \qquad (Б.3)$$

Уравнение (Б.1) записано с учетом предположения о том, что напряжение, действующее на поверхности жидкости по краям щели между конусом и плоскостью, пренебрежимо мало.

Интегрируя уравнение (Б.1), получим:

$$\tau_{\varphi\theta} = \tau_{12} = C_1 / \sin^2 \theta \qquad (Б.4)$$

где C_1 — постоянная интегрирования.

Напряжение сдвига можно определить по уравнению для крутящего момента на поверхности конуса:

$$T = \int_0^R (\tau_{\varphi\theta})_c \, 2\pi (r \cos \theta_c)^2 \, dr \qquad (Б.5)$$

или

$$T = 2\pi R^3 \cos^2 (\tau_{\varphi\theta})_c / 3 \qquad (Б.6)$$

где R — радиус конуса; θ_c — угол между конусом и плоскостью (см. рис. Б.1); $(\tau_{\varphi\theta})_c$ — напряжение сдвига на поверхности конуса.

Для малых значений θ_c (т.е. $\theta_c \leqslant 2°$) $\cos\theta_c \approx 1$, и уравнение (Б.6) можно переписать в следующем виде:

$$\tau_{\varphi\theta} = \tau_{12} = 3T/2\pi R^3 \qquad (Б.7)$$

Особенно интересно и важно отметить, что при малых значениях θ_c напряжение сдвига в уравнении (Б.7) τ_{12} постоянно по сечению зазора между конусом и плоскостью.

Для схемы, показанной на рис. Б.1, область течения можно определить как:

$$v_\varphi = v_\varphi (\theta, r); \qquad v_0 = v_r = 0 \qquad (Б.8)$$

Тензор скоростей деформации для этой области запишется в виде:

$$\|\mathbf{d}\| = \begin{vmatrix} 0 & \dot{\gamma}/2 & 0 \\ \dot{\gamma}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \qquad (Б.9)$$

где $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, определяемая по уравнению

$$\dot{\gamma} = d_{\varphi\theta} = \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\varphi}{\sin \theta} \right) \approx \frac{1}{r} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \theta} \qquad (Б.10)$$

Отметим, что для малых значений Ψ сделано допущение о том, что

$$\sin \theta = \sin \left(\frac{\pi}{2} - \Psi \right) = 1$$

Интегрируя уравнение (Б.10), получим:

$$v_\varphi = r\dot{\gamma}\theta + c_2 \qquad (Б.11)$$

где c_2 — постоянная интегрирования.

Используя граничное условие

$$v_\varphi = 0 \quad \text{при} \quad \theta = \pi/2 \qquad (Б.12)$$

имеем:

$$v_\varphi = r\dot{\gamma} [\theta - (\pi/2)] \qquad (Б.13)$$

Граничное условие

$$v_\varphi = \Omega r \sin [(\pi/2) - \theta_c] \quad \text{при} \quad \theta = \theta_c \qquad (Б.14)$$

позволяет из уравнения (Б.13) получить следующее выражение:

$$\dot{\gamma} = -\Omega/\theta_c \qquad (Б.15)$$

Из уравнений (Б.7) и (Б.15) следует, что при достаточно малом зазоре между конусом и плоскостью напряжение сдвига τ_{12} и скорость сдвига $\dot{\gamma}$ можно определить по крутящему моменту T и угловой скорости Ω и, таким образом, получить зависимость η от $\dot{\gamma}$ [см. уравнение (III.1)].

Теперь рассмотрим вопрос о том, какие параметры следует измерить для определения зависимости нормальных напряжений Ψ_1 и Ψ_2 от $\dot{\gamma}$. Нормальная составляющая напряжения сдвига (т. е. нормальная к поверхности конуса или плоскости) равна:

$$S_{\theta\theta} = -p + \tau_{\theta\theta} \qquad (Б.16)$$

Для определения величины p подставим уравнение (Б.16) в (Б.3). В результате этого получим следующее выражение:

$$-\rho v_\varphi^2 = \frac{\partial S_{\theta\theta}}{d\ln r} - N \qquad (Б.17)$$

где

$$N = \tau_{\varphi\varphi} - \tau_{\theta\theta} - 2\tau_{rr} = \tau_{11} + \tau_{22} - 2\tau_{33} \qquad (Б.18)$$

Если значения напряжений рассчитаны при $\Psi = 0$ (на поверхности пластины, где $v_\varphi = 0$), то уравнение (Б.17) примет вид:

$$\frac{dS_{\theta\theta}}{d\ln r} = N = \text{const} \qquad (Б.19)$$

Отсюда видно, что измерение общей величины нормального напряжения $S_{\theta\theta}$ в различных точках стационарной поверхности (при различных значениях r) позволит определить параметр N, заданный уравнением (Б.18).

Общую силу F, действующую нормально к конусу (или плоскости), можно рассчитать из уравнения:

$$F = -\int_0^R 2\pi r S_{\theta\theta} dr \qquad (Б.20)$$

Интегрируя по частям уравнение (Б.20), получим:

$$F = -\pi\left[R^2 S_{\theta\theta}(R) - \int_0^R r^2 \left(\frac{\partial S_{\theta\theta}}{\partial r}\right) dr\right] \qquad (Б.21)$$

Подставляя (Б.18) в правую часть уравнения (Б.21), имеем:

$$F = -\pi R^2\left[S_{\theta\theta}(R) - \frac{1}{2}(\tau_{\varphi\varphi} + \tau_{\theta\theta} - 2\tau_{rr})_R\right] \qquad (Б.22)$$

С учетом

$$S_{\theta\theta}(R) = -p(R) + \tau_{\theta\theta}(R) \qquad (Б.23)$$

уравнение (Б.22) можно записать в следующем виде:

$$F = -\pi R^2 [-p(R) + \tau_{rr}(R) - (\tau_{\varphi\varphi} - \tau_{\theta\theta})_R/2] \qquad (Б.24)$$

Если край измерительного зазора не подвержен воздействию внешней среды, то

$$S_{rr}(R) = -p(R) + \tau_{rr}(R) = -p_0 \qquad (Б.25)$$

Использование уравнений (Б.25) и (Б.26) дает:

$$\tau_{\varphi\varphi} - \tau_{\theta\theta} = \tau_{11} - \tau_{22} = 2F'/\pi R^2 \qquad (Б.26)$$

где $F' = F - \pi R^2 p_0$ — избыточное осевое давление, измеренное на конусе (или плоскости).

Из уравнения (Б.26) видно, что первую разность нормальных напряжений $(\tau_{11}-\tau_{22})$ можно определить, измерив осевое усилие F', которое изменяется в зависимости от угловой скорости Ω. Так как измерение угловой скорости Ω дает возможность определить скорость сдвига $\dot{\gamma}$ [см. уравнение (Б.15)], то затем можно установить взаимосвязь между величинами $(\tau_{11}-\tau_{22})$ и $\dot{\gamma}$ и, следовательно, определить зависимость первой разности нормальных напряжений Ψ_1 от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ [см. уравнение (III.1)].

Интересно отметить, что определение параметра N по уравнению (Б.18) дает возможность показать, что

$$N - (\tau_{\varphi\varphi} - \tau_{\theta\theta}) = 2(\tau_{\theta\theta} - \tau_{rr}) \qquad (Б.27)$$

или

$$\tau_{\theta\theta} - \tau_{22} = \tau_{22} - \tau_{33} = [N - (\tau_{11} - \tau_{22})]/2 \qquad (Б.28)$$

Зная N и $(\tau_{11}-\tau_{22})$, по уравнению (Б.28) можно определить вторую разность нормальных напряжений.

Что касается экспериментальных трудностей при использовании ротационных вискозиметров с измерительным узлом типа конус — плоскость, то они обусловлены следующими двумя фактами. Первый — это воздействие центробежных сил, которое не учитывалось при выводе уравнения (Б.19). Эти силы могут влиять как на результаты измерений общего осевого давления, так и на оценку распределения напряжений. Тонкости проведения экспериментов подробно описаны в работах Вильямса [7] и Адамса и Лоджа [8]. Второй — это установка датчиков давления на конусе (или плоскости) для измерения общего напряжения $S_{\theta\theta}$ в различных точках, т. е. при различных значениях r. Трудности, возникающие из-за наличия в измерительном узле отверстий, необходимых для установки индикаторов (датчиков) давления, описаны Бродбентом с соавт. [9]. Олабиси и Уильямс [10] измерили распределение напряжений между конусом и плоскостью для различных растворов полимеров, использовав датчик давления, вмонтированный в подвижную плоскость. Они установили, что отверстия для индикаторов давления вызывают понижение $S_{\theta\theta}$, что приводит к уменьшению значения $(\tau_{11}-\tau_{22})$ более чем на 30% и ошибке в оценке величины $(\tau_{22}-\tau_{33})$.

В литературе имеются значительные противоречия относительно знака величины $(\tau_{22}-\tau_{33})$. До 1965 г. считали, что $(\tau_{22}-\tau_{33})$ положительна. Последние работы [10—13], однако, показывают, что $(\tau_{22}-\tau_{33})$ отрицательна и ее значение меньше, чем $(\tau_{11}-\tau_{22})$. Как отмечалось в гл. III, знание величины $(\tau_{22}-\tau_{33})$ необходимо для интерпретации и оценки реологических теорий, а также важно при исследовании течения реальных жидкостей, когда рассматривают гидродинамическую стабильность потока и возникновение вторичных течений [14—16].

На рис. III.1—III.3 показаны графики зависимости трех названных характеристик материалов от скорости сдвига. Для большей части полимерных материалов, изученных до настоящего времени, эти графики по форме аналогичны кривым, показанным на этих рисунках.

Б.1.2. КАПИЛЛЯРНЫЙ ВИСКОЗИМЕТР

Вискозиметры капиллярного типа в течение длительного времени используют для определения вязкости жидкостей. Однако их применение для оценки упругости (высокоэластичности) жидкостей по разности нормальных напряжений еще относительно ново. Хан с соавт. [17—20] провели широкие теоретические и экспериментальные исследования возможностей определения зависимости вязкости η, первой (Ψ_1) и второй (Ψ_2) разностей нормальных напряжений от скорости сдвига по результатам измерений распределения нормальных напряжений на стенке по длине круглого и плоскощелевого каналов. Ознакомиться с результатами этих работ можно по материалам, изложенным в гл. V.

Для расчета скорости сдвига $\dot{\gamma}_w$ напряжения сдвига τ_w и разностей нормальных напряжений $(\tau_{11}-\tau_{22})$ и $(\tau_{22}-\tau_{33})$ в круглом канале можно использовать уравнения (см. гл. V):

$$\dot{\gamma}_w = [(3n+1)/4n]\,\dot{\gamma}_{app} \qquad (Б.29)$$

$$\tau_w = (-\partial p/\partial z)\,R/r \qquad (Б.30)$$

$$\tau_{11} - \tau_{22} = P_{вых} + \tau_w (dP_{вых}/d\tau_w) \qquad (Б.31)$$

$$\tau_{22} - \tau_{33} = -\tau_w (\partial P_{вых}/\partial \tau_w) \qquad (Б.32)$$

Значения $\dot{\gamma}_{app}$ и n, входящие в приведенные уравнения, определяют следующим образом:

$$\dot{\gamma}_{app} = 4Q/\pi R^3 \qquad (Б.33)$$

$$n = d \ln \tau_w / d \ln \dot{\gamma}_{app} \qquad (Б.34)$$

где Q — объемная скорость течения; R — радиус капилляра; (dp/dz) — градиент давления; $P_{вых}$ — давление на выходе из капилляра.

Для тонких щелевых каналов уравнения для определения скорости сдвига $\dot{\gamma}_w$, напряжения сдвига τ_w и разности нормальных напряжений $(\tau_{11}-\tau_{22})$ записываются следующим образом (см. гл. V):

$$\dot{\gamma}_w = [(2n+1)\,3n]\,\dot{\gamma}_{app} \qquad (Б.35)$$

$$\tau_w = (-dp/dz)\,h/2 \qquad (Б.36)$$

$$\tau_{11} - \tau_{22} = P_{вых} + \tau_w\,(\partial P_{вых}/\partial \tau_w) \qquad (Б.37)$$

где n определяется по уравнению (Б.34), а

$$\dot{\gamma}_{app} = 6Q/wh^2 \qquad (Б.38)$$

Здесь w и h — ширина и толщина щели соответственно.

Другим примером канала, практически такой же простой геометрической формы, что и плоскощелевой канал, может служить насадка кольцевого сечения с очень узким зазором между двумя коаксиальными цилиндрами. Для такого кольцевого канала расчетные уравнения будут такими же, как и для плоскощелевого канала, но в этом случае

$$h = R_2 - R_1 \qquad (Б.39)$$

$$w = \pi\,(R_1 + R_2) \qquad (Б.40)$$

где R_1 и R_2 — радиусы внутреннего и внешнего цилиндров соответственно.

Следует подчеркнуть, что применение уравнений (Б.35)—(Б.37) для расчетов параметров течения жидкостей в кольцевых каналах допустимо только при условии, что отношение w и h достаточно велико [21].

На рис. Б.2 показаны схемы каналов трех различных геометрических форм: плоскощелевой, круглой и кольцевой. На рисунке дано также минимальное количество датчиков давления, рекомендуемое для измерений, — три штуки, хотя, конечно, полезно устанавливать большее число таких «индикаторов». Необходимо обратить внимание на очень важную особенность монтажа датчиков давления на стенке изучаемого канала. Как схематически показано на рис. Б.2, как для круглого, так и для кольцевого канала не удается избежать возникновения так называемых застойных зон, или «мертвых» пространств, образующихся из-за того, что стенки каналов имеют кривизну, а конец датчика давления является плоским. При использовании плоскощелевого канала датчик давления можно смонтировать заподлицо и исключить тем самым образование «мертвых» пространств. В силу этого для исследования некоторых материалов (например, термореактивных полимеров) применение щелевых каналов предпочтительно по сравнению с другими насадками, так как в них отсутствуют застойные зоны, в которых термореактивный полимер может задерживаться и подвергаться сшиванию.

На рис. V.20, V.35 и V.38 даны графики зависимостей вязкости и первой и второй разностей нормальных напряжений от скорости (или напряжения) сдвига, определяемые на вискозиметрах (реометрах) с круглыми и щелевыми капиллярами. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что результаты из-

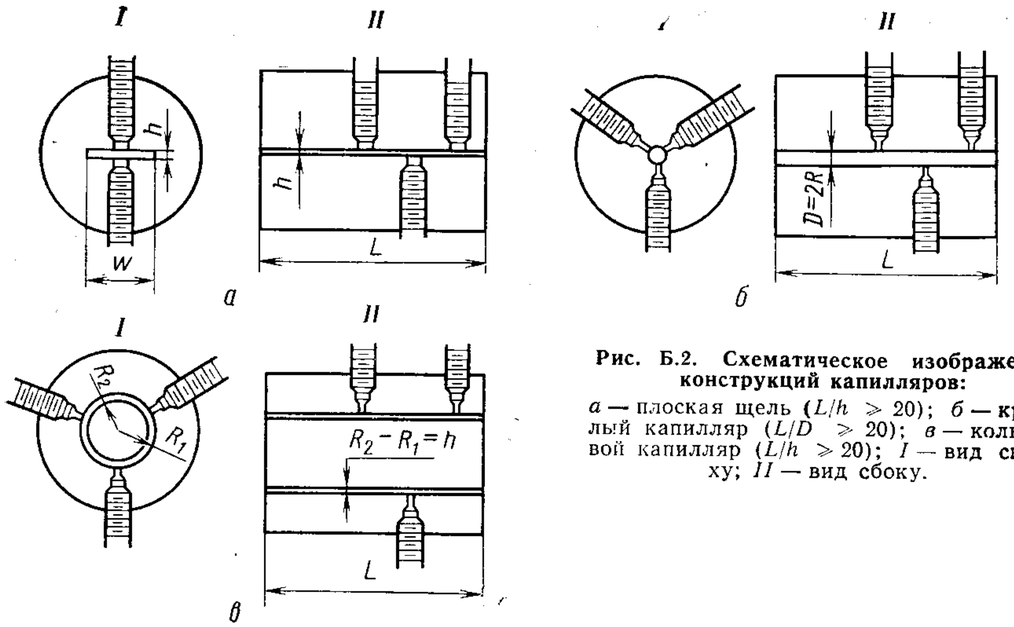


Рис. Б.2. Схематическое изображение конструкций капилляров:
а — плоская щель ($L/h \geqslant 20$); *б* — круглый капилляр ($L/D \geqslant 20$); *в* — кольцевой капилляр ($L/h \geqslant 20$); *I* — вид сверху; *II* — вид сбоку.

мерений, проведенные с использованием вискозиметров с круглыми и плоскощелевыми насадками, хорошо согласуются с данными, полученными с помощью ротационного прибора (реогониометра).

Как отмечалось выше, использование реогониометра для изучения реологических свойств расплавов полимеров ограничено по скоростям сдвига до 10 $с^{-1}$. Капиллярные вискозиметры, или реометры с круглыми и плоскощелевыми каналами не накладывают таких ограничений. Следует отметить, что диапазон скоростей сдвига при использовании этих реометров можно варьировать, применяя различное «раскрытие» щели и капилляры различных диаметров. При измерениях на капиллярных приборах также необходимо соблюдать некоторые предосторожности, которые уже обсуждались в гл. V.

Б.2. ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕЧЕНИЯ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ

Измерения параметров материалов в условиях их периодического (циклического) деформирования, которые часто относят к так называемым динамическим испытаниям, широко используют при изучении вязкоупругих свойств полимерных систем. Динамические измерения требуют специальной приборной техники, способной генерировать и подводить к испытуемой среде синусоидальные колебания и фиксировать (записывать на выходе) возникающие при этом в жидкости напряжения. Часто для динамических испытаний используют измерительные узлы типа конус—плоскость, плоскость—плоскость, цилиндр—цилиндр. При динамических (циклических) испытаниях исследуемая жидкость подвергается деформации, изменяющейся по синусоидальному закону. Если жидкость проявляет вязкоупругость, то возникающие в ней напряжения также будут изменяться синусоидально, но эти напряжения не будут совпадать по фазе с деформацией, как схематически показано на рис. Б.3. Синусоидальный закон изменения напряжения записывается в комплексном виде, что дает возмож-

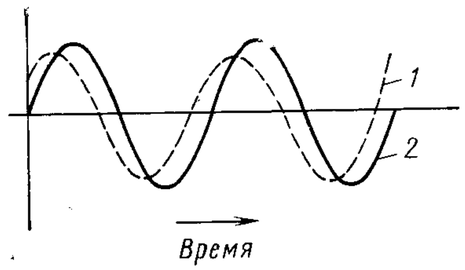


Рис. Б.3. Схема изменения напряжения (1) и деформации (2) по синусоидальному закону.

ность определить следующие комплексные величины, характеризующие процесс деформирования:

$$\dot{\gamma}^*(i\omega) = \gamma_0 e^{i\omega t} = \gamma'(\omega) + i\gamma''(\omega) \qquad (Б.41)$$

$$\tau^*(i\omega) = \tau_0 e^{i(\omega t+\varphi)} = \tau'(\omega) + i\tau''(\omega) \qquad (Б.42)$$

где γ_0 и τ_0 — амплитуды соответственно комплексной деформации и комплексного напряжения τ^*; φ — фазовый угол между ними; параметры с одним (γ' и τ') и двумя штрихами (γ'' и τ'') отвечают действительной и мнимой частям соответствующих комплексных величин.

В выражениях (Б.41) и (Б.42) принимают, что так называемый отклик $\tau^*(i\omega)$ имеет ту же частоту ω, что и входовый параметр деформации $\gamma^*(i\omega)$. Это, однако, верно только в том случае, если исследуемая система (т. е. жидкость при колебательном движении) является линейной средой. Следует отметить, что нелинейные жидкости могут проявлять себя как линейные, когда частоту периодического деформирования ω поддерживают в экспериментах на достаточно низком уровне. Для идеально упругого материала (т. е. тела, поведение которого при деформировании строго подчиняется закону Гука) можно записать выражение

$$\tau(t) = G\gamma(t) \qquad (Б.43)$$

а для чисто вязкой жидкости:

$$\tau(t) = \eta\dot{\gamma}(t) \qquad (Б.44)$$

где τ — напряжение; γ — деформация; $\dot{\gamma}$ — скорость деформации; G — модуль упругости; η — вязкость.

Используя соотношения (Б.41) и (Б.42), из уравнений (Б.43) и (Б.44) можно получить формулы для вычисления реологических характеристик материалов при циклическом деформировании — комплексного модуля $G^*(i\omega)$ и комплексной вязкости $\eta^*(i\omega)$:

$$G^*(i\omega) = \tau^*(i\omega)/\dot{\gamma}^*(i\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \qquad (Б.45)$$

$$\eta^*(i\omega) = \tau^*(i\omega)/\dot{\gamma}^*(i\omega) = \tau^*(i\omega)/i\omega\gamma^*(i\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \qquad (Б.46)$$

В выражении (Б.46) величину $\eta^*(i\omega)$ можно выразить через $G^*(i\omega)$:

$$\eta^*(i\omega) = G^*(i\omega)/i\omega = [G''(\omega)/\omega] - i[G'(\omega)/\omega] \qquad (Б.47)$$

Из уравнений (Б.46) и (Б.47) имеем:

$$\eta'(\omega) = G''(\omega)/\omega; \qquad \eta''(\omega) = G'(\omega)/\omega \qquad (Б.48)$$

Здесь $G'(\omega)$ — модуль упругости, совпадающий по фазе с деформацией и отвечающий накоплению энергии в образце при периодическом деформировании (эту величину поэтому называют модулем накопления, или просто модулем упругости). Несовпадающий по фазе с деформацией модуль упругости $G''(\omega)$ связан с диссипацией энергии в материале в виде тепла. Его принято называть модулем потерь. Действительная (т. е. совпадающая по фазе) составляющая комплексной вязкости $\eta'(\omega)$ называется динамической вязкостью. Зависимость, данная уравнением (Б.48), подчеркивает значение корреляции экспериментальных результатов, получаемых при статических и динамических испытаниях (см. гл. III и IV).

В реальном эксперименте измеряют амплитуды колебаний на входе (γ_0) и выходе (τ_0), а также фазовый угол Ф. Следовательно, каждое динамическое измерение при заданной частоте дает две независимые величины — отношение амплитуд и фазовый угол:

$$|G^*(i\omega)| = \tau_0/\gamma_0 = \{[G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2\}^{1/2} \qquad (Б.49)$$

$$\operatorname{tg}\Phi = G''(\omega)/G'(\omega) \qquad (Б.50)$$

Компоненты комплексного модуля можно получить из приведенных ниже соотношений:

$$G'(\omega) = (\tau_0/\gamma_0)\cos\Phi; \qquad G''(\omega) = (\tau_0/\gamma_0)\sin\Phi \qquad (Б.51)$$

Следовательно, из выражений (Б.48) и (Б.51) вычисляются компоненты комплексной вязкости:

$$\eta'(\omega) = (\tau_0/\gamma_0)[(\sin\Phi)/\omega]; \qquad \eta''(\omega) = (\tau_0/\gamma_0)[(\cos\Phi)/\omega] \qquad (Б.52)$$

Отношение амплитуд является функцией частоты. На рис. III.5—III.8 приведены графики зависимости $G'(\omega)$ от ω и $\eta'(\omega)$ от ω для четырех образцов расплавов полимеров.

Используя одномерную механическую модель Максвелла, можно вывести выражения для динамической вязкости $\eta'(\omega)$ и компонент динамического модуля $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$.

Исходное уравнение:

$$\tau(t) + \lambda[d\tau(t)/dt] = \eta\dot{\gamma}(t) \qquad (Б.53)$$

Подстановка уравнений (Б.41) и (Б.42) в (Б.53) дает следующее выражение:

$$\tau^* + \lambda i\omega\tau^* = \eta i\omega\gamma^* \qquad (Б.54)$$

или

$$G^*(i\omega) = \tau^*/\gamma^* = \eta i\omega/(1 + \lambda i\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \qquad (Б.55)$$

Далее из уравнения (Б.55) следует:

$$G'(\omega) = G\lambda^2\omega^2/(1 + \lambda^2\omega^2); \qquad G''(\omega) = G\lambda\omega/(1 + \lambda^2\omega^2) \qquad (Б.56)$$

где $\lambda = \eta/G$; G — модуль упругости.

Используя уравнения (Б.48) и (Б.56), получаем:

$$\eta'(\omega) = G\lambda/(1 + \lambda^2\omega^2); \qquad \eta''(\omega) = G\lambda^2\omega/(1 + \lambda^2\omega^2) \qquad (Б.57)$$

Аналогичный подход применяют при получении соотношений для вычисления динамической вязкости $\eta'(\omega)$ и составляющих динамического модуля $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ на основе других реологических уравнений состояния. В табл. III.1 сведены некоторые результаты решения указанной задачи. При анализе течения в условиях периодического деформирования обычно рассматривают бесконечно малую деформацию при сдвиге. Однако нелинейное представление реологических уравнений состояния при этом должно быть переписано в линейном виде.

Ценность динамических измерений состоит прежде всего в том, что они дают информацию о вязкостных $[\eta'(\omega)]$ и упругих $[G'(\omega)]$ характеристиках жидкости. Даже в тех случаях, когда получены данные в диапазоне частот, охватывающем только два порядка логарифмической шкалы при определенной температуре, вязкоупругие функции можно определить и в более широком интервале частот деформирования, если произвести измерения при различных температурах и использовать принцип суперпозиции [22]. Во многих экспериментах повышение температуры практически эквивалентно увеличению времени или уменьшению частоты воздействия, как это следует из молекулярной теории вязкоупругости (см. гл. IV). Правильное применение указанного принципа позволяет получить необходимые соотношения при пониженных значениях изменяемых величин; эти соотношения в свою очередь можно использовать для оценки

молекулярных параметров, а также для предсказания закономерностей вязкоупругого поведения жидкостей в тех областях времени и частот, которых трудно достичь экспериментально [22—24].

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. R. VanWazer, J. W. Lyons, K. Y. Kim, and R. E. Colwell,* «Viscosity and Flow Measurement», Wiley (Interscience), New York, 1963.
2. *J. L. White and A. B. Metzner,* in «Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties», p. 784. Academic Press, New York, 1962.
3. *A. S. Lodge,* «Elastic Liquid». Academic Press, New York, 1964.
4. *A. G. Fredrickson,* «Principles and Applications of Rheology». Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1964.
5. *S. Middleman,* «The Flow of High Polymers». Wiley (Interscience), New York, 1968.
6. *R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot,* «Transport Phenomena». Wiley, New York, 1960.
7. *M. C. Williams,* Ph. D. dissertation (Ch. E.), Univ. Wisconsin, Madison, Wisconsin (1964).
8. *N. Adams and A. S. Lodge,* Philos. Trans. Royal Soc. London **A256**, 149 (1964).
9. *J. M. Broadbent, A. Kaye, A. S. Lodge, and D. G. Vale,* Nature **217**, 55 (1968).
10. *O. Olabisi and M. C. Williams,* Trans. Soc. Rheol. **16**, 727 (1972).
11. *R. F. Ginn and A. B. Metzner,* Tran. Soc. Rheol. **13**, 429 (1969).
12. *M. J. Miller and E. B. Christiansen,* AIChE J. **18**, 600 (1972).
13. *B. L. Lee and J. L. White,* Trans. Soc. Rheol. **18**, 467 (1974).
14. *M. M. Denn and J. J. Roisman,* AIChE J. **15**, 454 (1969).
15. *L. V. McIntire and W. W. Schowalter,* AIChE J. **18**, 102 (1972).
16. *Z. Tadmor and R. B. Bird,* Polym. Eng. Sci. **14**, 124 (1974).
17. *C. D. Han, M. Charles, and W. Philippoff,* Trans. Soc. Rheol. **14**, 393 (1970).
18. *C. D. Han, T. C. Yu, and K. U. Kim,* J. Appl. Polym. Sci. **15**, 1149 (1971).
19. *C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **15**, 2567 (1971).
20. *C. D. Han,* Trans. Soc. Rheol. **18**, 163 (1974).
21. *C. D. Han,* J. Appl. Polym. Sci. **18**, 481 (1974).
22. *J. D. Ferry,* «Viscoelastic Properties of Polymers», 2nd ed. Wiley, New York, 1970.
23. *A. V. Tobolsky,* J. Appl. Phys. **27**, 673 (1956).
24. *M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry,* J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3701 (1955).

ЧАНГ ДЕЙ ХАН

РЕОЛОГИЯ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Редактор
Галицкая Л. И.
Художник
Акимов А. А.
Художественный редактор
Носов Н. В.
Технический редактор
Лебедева В. В.
Корректоры
Г. Г. Гольбиндер, Л. В. Лазуткина

ИБ № 864

Сдано в наб. 17.07.79. Подп. в печ. 31.10.79. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 1. Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. изд. л. 23,0. Уч.-изд. л. 24,57. Тираж 3100 экз. Заказ № 1693. Цена 4 р. Изд. № 1720.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».
107076, Москва, Стромынка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

Готовится к выпуску в 1980 г.

ВОСТРОКНУТОВ Е. Г., НОВИКОВ М. И.,
НОВИКОВ В. И., ПРОЗОРОВСКАЯ Н. В.

**Переработка каучуков
и резиновых смесей
(реологические основы, технология,
оборудование) 18 л.**

Цена 1 р. 20 к.

В книге обобщены результаты отечественных и зарубежных исследований процессов переработки каучуков и резиновых смесей. Описаны реологические свойства эластомеров, их связь со структурными характеристиками, а также влияние адгезионных явлений на процессы переработки. Особое внимание уделено совершенствованию перерабатывающего оборудования и перспективной технологии изготовления резиновых смесей.

Книга предназначена для инженерно-технических работников резиновой и других отраслей промышленности, связанных с переработкой каучуков и резиновых смесей, а также для преподавателей, аспирантов и студентов вузов, специализирующихся в области технологии эластомеров.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАКАЗЫ НА КНИГУ ПРИНИМАЮТ ВСЕ КНИЖНЫЕ МАГАЗИНЫ, РАСПРОСТРАНЯЮЩИЕ ТЕХНИЧЕСКУЮ ЛИТЕРАТУРУ.