

В. В. Лапшин

Основы переработки термопластов литьем под давлением, М., «Химия», 1974.
270 с., 22 табл., 209 рис., список литературы 345 ссылок.

В книге изложены технологические свойства термопластов. Описаны методы литья под давлением и приведены основные параметры литьевых машин.

Рассмотрены особенности процессов пластикации и течения термопластов в литьевой машине, а также процессы формования термопластов в литьевой форме. В книге освещены процессы ориентации и кристаллизации термопластов при литье под давлением и их влияние на механические свойства литьевых изделий.

Проанализированы принципы оформления литьевых изделий, дефекты деталей и указаны меры по их устранению.

Приведены методы определения и обобщены результаты изучения формуемости полимеров при литье под давлением для различных типов термопластов.

Книга предназначена для широкого круга научных и инженерно-технических работников, занимающихся производством и переработкой пластмасс. Она также может быть полезна для студентов, специализирующихся в этой области.

Л $\frac{3149-092}{050(01)-74}$ 92-74

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	6
Введение	8
Методы литья под давлением	9
Основные параметры литьевых машин	17
Термопласты для литья под давлением	24
Литература	25
Глава I. Технологические свойства термопластов	27
Физические состояния термопластов	27
Теплофизические свойства термопластов	32
Расширение и сжатие термопластов	39
Реологические свойства расплавов термопластов	48
Вязкость и высокоэластичность расплавов	48
Влияние скорости сдвига, температуры и давления на вязкость расплавов термопластов	56
Термостабильность расплавов термопластов	63
Литература	69
Глава II. Процессы пластикации и течения термопластов в литьевой машине	72
Процесс пластикации термопластов в литьевой машине поршневого типа	73
Коэффициент нагревания	75
Пластикационная производительность нагревательного цилиндра	76
Движение термопластов в нагревательном цилиндре	77
Процессы пластикации термопластов в литьевой машине червячного типа	79
Конструкции червяков	80
Зоны состояния термопласта в канале червяка	84
Особенности процесса нагревания термопластов в червячных цилиндрах	85
Регулирование параметров пластикации в нагревательных цилиндрах с червяком	87
Течение расплава термопласта через сопло инжекционного цилиндра	91
Литература	97
Глава III. Формование термопластов в литьевой форме	98
Изменение давления и температуры термопластов в течение цикла формования	98
Заполнение формы	100
Особенности течения полимера в форме	101
Скорость течения термопласта при заполнении формы	107
Давление при заполнении формы	115
Удаление воздуха и газов при заполнении формы	117
Уплотнение расплава термопласта в форме	118
Максимальное давление в форме	118

Изменение давления в форме	120
Распределение давления в форме	124
Потери давления в форме	124
Регулирование максимального давления в форме	125
Вытекание полимера из формы и отключения полости формы	130
Охлаждение полимера после отключения полости формы	133
<i>Литература</i>	135

Глава IV. Процессы ориентации и кристаллизации термопластов при литье под давлением и их влияние на механические свойства литьевых изделий

Способность расплавов термопластов к ориентации и кристаллизации	138
Кристаллизация в расплавах термопластов при изотермических условиях	141
Кристаллизация расплавов термопластов в неизотермических условиях при повышенном давлении и при сдвиге	146
Соотношения между параметрами кристаллизации термопластов и температурой формы	150
Особенности ориентации термопластов при течении в форме	153
Влияние условий литья на ориентацию аморфных термопластов	154
Двухосная ориентация термопласта при заполнении формы	160
Влияние условий литья на ориентацию кристаллических термопластов	161
Особенности процесса кристаллизации термопластов в литьевой форме	163
Влияние температуры расплава и продолжительности нагревания на кристаллизацию термопласта в форме	166
Влияние температуры формы на процесс кристаллизации термопластов	168
Внутренние напряжения в литьевых изделиях	172
Ориентационные напряжения	174
Температурные напряжения	175
Влияние формы и размеров изделия на внутренние напряжения	176
Влияние параметров процесса литья под давлением на механические свойства литьевых изделий	177
Температура литья	178
Температура формы	179
Давление и время выдержки под давлением	181
Анизотропия механических свойств литьевых изделий	182
Механические свойства сплавов в литьевых изделиях	188
<i>Литература</i>	193

Глава V. Литьевые изделия

Оформление литьевых изделий	196
Влияние свойств термопласта	196
Влияние толщины детали	201
Влияние некоторых элементов формы детали	203
Расположение впускного литникового канала	205
Дефекты поверхности литьевых изделий	208
Усадка литьевых изделий	211
Искривление литьевых изделий	214
Термообработка литьевых изделий	217
<i>Литература</i>	223

Глава VI. Литниковые системы литьевых форм

Литниковые каналы	226
Центральный литник	228
Разводящий литниковый канал	230
Расположение разводящих литниковых каналов	232
Переход от разводящего литникового канала к впуску	234
Впускной литниковый канал	234

Балансирование размеров впускных литниковых каналов	237
Точечные впускные каналы	239
Безлитниковые системы	243
<i>Литература</i>	243

Глава VII. Формуемость термопластов при литье под давлением

Оценка формуемости	244
Методы определения формуемости	246
Диаграмма формования	246
Минимальный цикл литья	248
Выбор форм для определения формуемости	249
Изучение формуемости полимеров по длине спирали, получаемой в литьевой форме	250
Методика проведения испытаний	250
Влияние технологических параметров процесса литья на длину спирали	252
Влияние конструкции формы	254
Влияние свойств полимера	255
Связь между длиной спирали и минимальными давлением и температурой при литье	258
Изучение формуемости полимеров с помощью кривых давление — температура	259
Соотношение между реологическими свойствами полимеров и их формуемостью при литье под давлением	260
Показатели текучести расплавов полимеров и формуемость	261
Комплексный реологический параметр полимеров и их формуемость	262
Вязкость расплавов и формуемость	264
<i>Литература</i>	265

<i>Приложение. Соотношение единиц международной системы (СИ) с единицами других систем</i>	267
--	-----

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время во всех странах развивается производство термопластичных материалов. Доля их непрерывно возрастает; в СССР к 1975 г. она должна составить более 40% от всего производства пластмасс.

В связи с ростом производства термопластов особенно широкое развитие получили такие методы переработки, как литье под давлением, экструзия и вакуумное формование. Литье под давлением является одним из наиболее эффективных методов.

За последние годы в области технологии литья под давлением достигнуты большие успехи. Значительно расширился ассортимент термопластов, перерабатываемых литьем под давлением. Прогресс в конструировании литьевых машин достигнут в результате применения принципа предварительной червячной пластикации, рационального конструирования литьевых форм и т. д.

Однако несмотря на широкое развитие и применение этого метода переработки, в настоящее время имеется очень мало книг, в которых были бы обобщены накопленные знания о процессе литья под давлением и его физико-химических закономерностях, о конструировании литьевых изделий и форм, являющиеся основой для создания технологии переработки термопластов методом литья под давлением.

Процессы формования изделий часто рассматриваются как чисто механические процессы придания полимерному материалу определенной формы. В действительности же технология переработки полимеров — сложный физико-химический процесс, зависящий от условий переработки, конечной целью которой является получение полимерных изделий с определенной структурой, а следовательно, и с определенными свойствами.

Предлагаемая книга представляет собой попытку обобщить многочисленные экспериментальные данные в области переработки

полимеров литьем под давлением на основе современных представлений, принятых в физико-химии полимеров.

Автор стремился уделить особое внимание рассмотрению тех свойств полимеров, которые определяют условия их переработки, как, например, теплофизические и реологические свойства, а также процессам ориентации и кристаллизации полимеров и их непосредственной связи с особенностями переработки термопластов методом литья под давлением.

Естественно, это представляет большие трудности, и поэтому автор с благодарностью примет все замечания и пожелания, которые возникнут у читателей.

Автор считает своим долгом выразить благодарность доктору технических наук Р. В. Торнеру за ценные замечания, сделанные при просмотре рукописи.

ВВЕДЕНИЕ

Литье под давлением является одним из основных методов переработки термопластов. Этот метод позволяет изготавливать высококачественные изделия с высокой степенью точности при высокой производительности.

Метод литья под давлением обладает рядом преимуществ по сравнению с методом прессования термопластов. Главными преимуществами являются: высокая производительность за счет нагрева термопласта вне литейной формы, что позволяет впрыскивать расплав в непрерывно охлаждаемую форму; высокая точность размеров и чистота готовых изделий; минимальная дополнительная обработка изделий, которая сводится только к удалению следов литника, так как изделия не имеют заусенцев (грата) по плоскости разъема литейной формы; экономичность, достигаемая вследствие небольшого износа литейных форм [из-за отсутствия трущихся частей, кроме шпилек и колонок] и меньших размеров литейных форм (по сравнению с пресс-формами), что облегчает операции по их установке на литейной машине; возможность изготовления изделий сложной конфигурации, тонкостенных, со слабой арматурой, с длинными оформляющими знаками, так как смыкание литейной формы происходит до заполнения ее материалом; возможность полной автоматизации процесса изготовления изделий.

В то же время литье под давлением имеет ряд недостатков. Во-первых, велики начальные затраты на оборудование. Во-вторых, во многих случаях высока стоимость литейных форм. И, наконец, литьем под давлением трудно получить изделия с большой разнотолщиной без поверхностных или других дефектов.

Переработка термопластов литьем под давлением осуществляется на литейных машинах. Существуют маленькие литейные машины, для изготовления изделий массой всего в несколько граммов, и большие литейные машины, для изделий массой до 30 кг.

Масштабы производства литейных машин весьма значительны. Около 150 фирм производят литейные машины, причем каждая фирма выпускает довольно большое количество типоразмеров машин (от 8 до 20 и более). В США производится около 4000, а в Японии — 6500 литейных машин в год^{1,2}.

Широкое распространение метода литья под давлением связано также с развитием производства новых термопластов с хорошими физико-механическими свойствами, как, например, полиформальдегид и его сополимеры, поликарбонат, полисульфон и др.

В настоящее время имеется около 35 типов термопластов, перерабатываемых литьем под давлением. На основе того или иного термопласта выпускаются многочисленные марки материалов, отличающиеся по физико-механическим свойствам и текучести при литье под давлением и предназначенные для различных целей. Так, в СССР выпускается 20 литейных марок материалов на основе полистирола и его сополимеров; на основе полиамида 11 фирма «Aquitaine Organico» (Франция) выпускает 30 марок для литья под давлением; на основе полиэтилена фирма «BASF» (ФРГ) выпускает 19 литейных марок. Мировое производство термопластов в 1970 г. достигло около 20 млн. т³.

Литьем под давлением изготавливают разнообразные детали машин и аппаратов (шестерни, винты, гайки, подшипники, ручки, уплотнительные кольца, арматура, вентили, текстильные шпули и т. п.). Широкое применение в автомобилестроении находят литейные изделия из полиамидов, сополимеров формальдегида и других термопластов. В электротехнике используются следующие литейные изделия: выключатели, клеммы, плиты, кожухи приборов, кнопки и другие детали, изготовленные литьем под давлением. В медицине, строительстве, в быту и для упаковки также применяются различные литейные изделия из термопластов.

Методы литья под давлением

При формировании изделий методом литья под давлением термопласт, предварительно нагретый в цилиндре до текучего состояния, выдавливается поршнем (при давлении * 50—200 МПа)

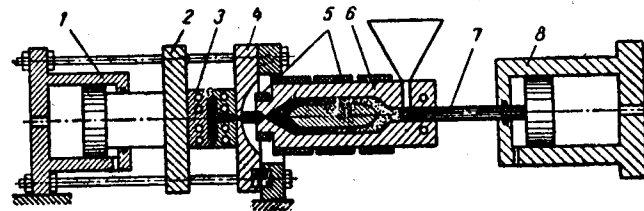


Рис. 1. Принципиальная схема литейной машины:

1 — прессовая часть; 2, 4 — плиты для крепления литейной формы; 3 — литейная форма; 5 — электроннагреватель; 6 — нагревательный цилиндр; 7 — поршень; 8 — гидравлический цилиндр.

в относительно холодную закрытую форму, в которой и происходит охлаждение изделия.

Принципиальная схема литейной машины представлена на рис. 1. Литейная машина работает следующим образом. Термопласт в виде гранул поступает в загрузочное устройство

нагревательного цилиндра. Внутри цилиндра помещается поршень, который гидроцилиндром приводится в движение и перемещает материал в обогреваемую зону цилиндра, где происходит размягчение и нагрев материала до требуемой температуры. При движении поршня расплав термопласта под давлением впрыскивается в замкнутую форму. Форма укрепляется на плитах прессовой части машины. Прессовая часть обеспечивает смыкание формы и создает необходимое усилие для ее запертия при впрыскивании. На машине имеется система регуляторов времени для контроля последовательности операций цикла литья.

Для достижения более равномерного нагрева материала и уменьшения потерь давления в нагревательном цилиндре широко

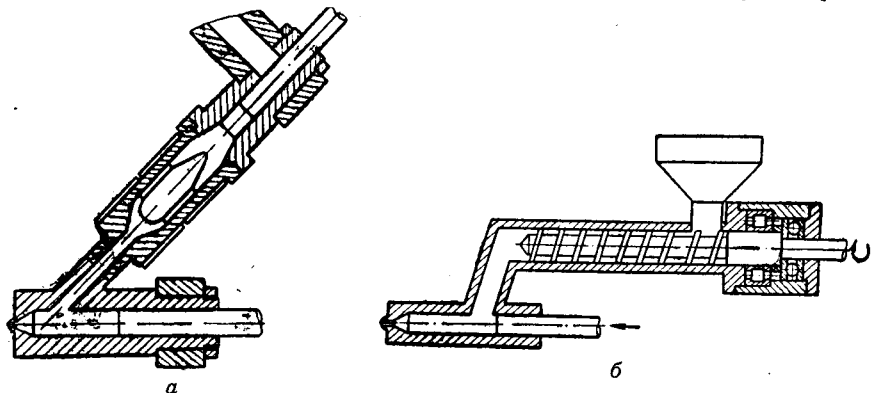


Рис. 2. Принципиальная схема литьевого узла с предварительной поршневой (а) и червячной (б) пластикацией.

применяется метод предварительной пластикации термопласта. При поршневой предварительной пластикации применяется такой же нагревательный цилиндр, как и на поршневых литьевых машинах (рис. 2, а). Для предварительной пластикации используется также червяк (рис. 2, б); при этом достигается наиболее равномерный нагрев материала.

Необходимым инструментом для осуществления процесса литья является литьевая форма, конструкция и размеры которой определяются изготавливаемым изделием. Обычно форма состоит из двух основных частей (пуансон и матрица) и охлаждается, как правило, водой, протекающей по каналам, расположенным в обеих половинах формы. В одной из половин формы (матрице) имеется конусное отверстие, заканчивающееся снаружи сферической лункой. Это отверстие предназначается для заполнения через него материалом полости формы и называется центральным литниковым каналом. Во время процесса литья сопло инжекционного цилиндра литьевой машины плотно примыкает к лунке.

В форме обычно имеется один или несколько разводящих литниковых каналов в зависимости от количества изделий, отливаемых

одновременно. В конце разводящего литникового канала находится впускной литник, который обычно имеет сечение значительно меньших размеров, что обеспечивает легкость отделения литниковой системы от изделия.

Метод литья под давлением, описанный выше, мало пригоден для переработки непластифицированного поливинилхлорида и полиформальдегида, так как эти термопласты разлагаются, если они находятся длительное время при высоких температурах.

Термическое воздействие на расплав зависит как от температуры расплава, так и от продолжительности его пребывания при этой температуре. Так, из рис. 3 видно, что термическая деструкция полиформальдегида приблизительно одна и та же, если расплав находится в течение 50 мин при 205 °С или 8 мин при 250 °С. Вязкость расплава, разумеется, различна: при 205 °С — 500 Па·с, а при 250 °С — 250 Па·с.

Для изготовления изделий хорошего качества предпочтительна меньшая вязкость расплава. Во-первых, такие изделия можно получить только из однородного расплава, а чем меньше вязкость расплава, тем больше его однородность. Во-вторых, малая вязкость расплава позволяет производить заполнение формы при низком давлении.

Это привело к новой тенденции в технике литья под давлением — к литью под давлением при высоких температурах⁵. При этом методе термопласт нагревают до высокой температуры, чтобы повысить его текучесть и ускорить заполнение формы, а затем после заполнения формы снижают температуру, прежде чем наступит деструкция. Так, из рис. 3 видно, что до 220 °С материал можно нагреть за 8 мин. Максимальное время нахождения полиформальдегида при этой температуре должно быть не более 16 мин. В течение этого времени должно произойти заполнение формы и охлаждение изделия. Более высокая температура дает возможность снизить давление, требуемое для заполнения формы и зависящее от вязкости, которая при 220 °С составляет 370 Па·с, а при 205 °С — уже 500 Па·с. В последнем случае необходимо более высокое давление и, следовательно, труднее получать изделия высокого качества.

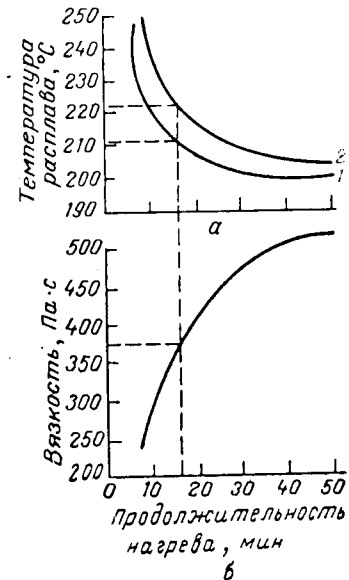


Рис. 3. Зависимость температуры расплава (а) и его вязкости (б) от времени нагрева полиформальдегида: 1—граница расплавления; 2—граница разложения.

Метод литья при высоких температурах используется в процессе интрузии для изготовления толстостенных изделий⁶. При литье толстостенных изделий заполнение формы происходит при сравнительно невысоком давлении; после заполнения формы

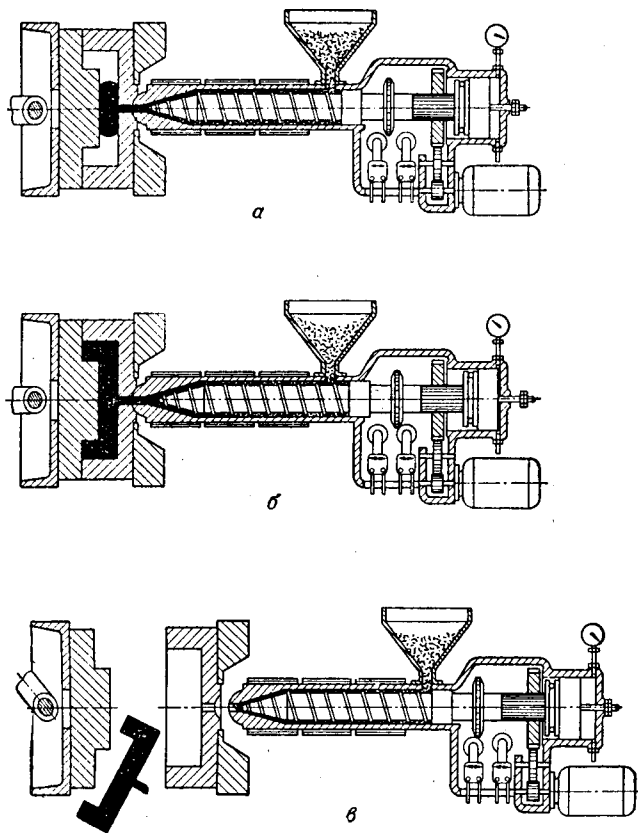


Рис. 4. Схема процесса интрузии:

а — нагнетание материала в форму при вращении червяка; б — осевое движение червяка во время выдержки под давлением; в — извлечение изделия из формы; червяк находится в переднем положении и запирает сопло.

необходима подача некоторого количества расплава для компенсации усадки термопласта.

Цикл процесса интрузии начинается с закрытия литейной формы (рис. 4). Затем сопло прижимается к втулке литейной формы. Червяк под влиянием давления, создаваемого гидроцилиндром, находится в переднем положении, причем его конец закрывает отверстие сопла. Поэтому вначале при вращении червяка расплав термопласта не подается в форму.

При дальнейшем вращении червяка давление в передней части цилиндра, перед червяком, повышается, и червяк отодвигается назад, преодолевая давление со стороны гидроцилиндра. Затем открывается отверстие сопла, и происходит подача расплава в форму (рис. 4, а). После заполнения формы давление перед червяком становится большим, чем давление в гидроцилиндре, и вращающийся в цилиндре червяк отходит назад (рис. 4, б). При достижении определенного давления в гидроцилиндре вращение червяка прекращается. Червяк под действием давления гидроцилиндра работает как поршень и подает некоторое количество расплава для компенсации усадки термопласта в форме. Во время выдержки под давлением червяк передвигается в направлении сопла. К окончанию выдержки конец червяка приближается к соплу и запирает его отверстие. После охлаждения деталь, как и обычно при литье, удаляется из формы (рис. 4, в).

Одной из особенностей метода интрузии является то, что пластыкация термопласта, заполнение формы и частичное охлаждение изделия происходят одновременно. Пластыкация материала осуществляется в цилиндре, а также в зазоре между концом червяка, обычно выполняемым в виде конуса с нарезкой, и цилиндром⁴. В этом коническом зазоре перед соплом создаются высокие напряжения сдвига, что обеспечивает дополнительный и равномерный нагрев расплава непосредственно перед поступлением его в форму.

При интрузии литейная форма заполняется со значительно меньшей скоростью, чем при обычном методе литья под давлением. Давление, создаваемое при вращении червяка, ниже, чем давление поршня при обычном методе литья. Поэтому литниковые каналы в форме должны иметь большую площадь поперечного сечения, чтобы расплав термопласта в канале не затвердевал до окончания процесса формирования изделия. Для изделий, сравнительно больших толщин, изготавливаемых методом интрузии, возможно применение малых скоростей заполнения формы.

У стенок формы образуется слой затвердевшего материала, предохраняющий расплав от быстрого охлаждения. Движение расплава происходит только в центральной части отливки. Если при обычном методе литья толщина затвердевшего слоя материала у стенок формы составляет, например, у полистирола примерно 10—12% толщины образца⁷, то при изготовлении изделий методом интрузии доля затвердевшего слоя гораздо меньше. Это приводит к течению расплава в форме с меньшими затратами энергии. Вследствие небольших скоростей и усилий при заполнении формы изделия, получаемые методом интрузии, обладают меньшими внутренними напряжениями.

Характерная особенность процесса интрузии — это малое время пребывания материала при высокой температуре и заполнение формы при невысоких давлениях⁸ (около 20—25 МПа). После заполнения формы ее подпитка для компенсации усадки термопласта

происходит при давлении 20—50 МПа. Потери давления по длине формы при литье этим методом меньше, чем при обычном методе литья, благодаря большей толщине изделия и более высокой температуре расплава. Потери давления в значительной степени определяются градиентом температуры по длине формы. Формирование температурного градиента по длине формы определяется процессом пластикации в инжекционном цилиндре, который при интрузии значительно отличается от того же процесса в экструдере и литьевой машине с червяком⁶.

При изготовлении крупных литьевых деталей с большими поверхностями, длиной, массой требуется, как правило, высокое давление для достижения большой длины течения или для уплотнения расплава в форме. При обычном процессе литья давление передается только через литниковую систему, а для больших литьевых изделий передача этого давления более ограничена, поскольку различие в состоянии материала в начале и в конце пути течения больше, чем для малых деталей.

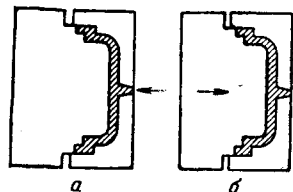


Рис. 5. Схема инжекционного прессования: а — впрыск материала; б — прессование.

Здесь возможно излишнее переуплотнение, которое может привести к большому различию в ориентации термопласта и, как следствие, к большому различию в усадке. При переуплотнении возникает также опасность раскрытия формы, если усилие при формировании изделия превысит усилие запирания формы. Эти трудности удается преодолеть, применяя метод инжекционного прессования⁹. Сущность этого метода заключается в том, что формирование изделия осуществляется не только за счет усилия инжекционной части машины, но и за счет усилия замыкания формы.

Во всех рассмотренных методах литья под давлением назначение прессовой части литьевой машины сводилось только к запираению формы. При инжекционном прессовании усилие или перемещение механизма запираения используется для придания материалу необходимой конфигурации и для поддержания давления при его усадке.

Форма, используемая для изготовления изделий из термопластов этим методом, имеет особые плоскости сдвига, благодаря чему пуансон формы может использоваться как поршень для передачи давления на материал (рис. 5). Замыкание формы осуществляется при небольшом усилии. Затем происходит подача точно дозируемого количества материала в форму, причем толщина полости формы при впрыскивании значительно больше, чем конечная толщина стенки изделия. В момент окончания заполнения формы или через небольшой промежуток времени давление в прессовой части повышается, и усилием пуансона формы осуществляется окончательное формирование изделия.

Эксперименты показали, что за счет открытия (неполного замыкания) формы достигается значительное снижение давления при ее заполнении. Так¹⁰, для полистирола давление литья понижается на 55—60%, а для полиэтилена — даже на 70%. Происходит также уменьшение времени впрыскивания и усилия замыкания, как это видно из приведенных ниже данных¹¹ по переработке поликарбоната (толщина изделия 3,8 мм):

	Литье под давлением	Инжекционное прессование
Усилие замыкания формы, кН	12	6
Давление замыкания формы, МПа	24	12
Величина открытия формы, мм	0,8	0,8
Время впрыскивания, с	4,7	2,5
Давления литья, МПа	125	100
Ход червяка, мм	215	210
Масса изделия, г	2825	2823

При инжекционном прессовании вследствие большей (чем при литье под давлением) толщины полости формы при ее заполнении происходит меньшая ориентация. Что касается стадии уплотнения, то здесь усилие действует на очень небольшом расстоянии, поэтому происходящий сдвиг незначителен и дополнительная ориентация термопласта невелика.

Изделия из полиэтилена высокой плотности, изготовленные методом инжекционного прессования, обладают более однородной структурой и меньшей анизотропией механических свойств по сравнению с изделиями, изготовленными обычным методом литья под давлением. При инжекционном прессовании усадка изделий меньше; так, усадка поликарбоната¹² при литье под давлением равна 0,35—0,5%, а при инжекционном прессовании составляет 0,29—0,38%.

Методом инжекционного прессования можно изготавливать тонкостенные изделия из термопластов с малой текучестью (например, поликарбонат), которые обычно нельзя получить методом литья под давлением. Для детали толщиной 1 мм при обычном процессе литья достигается¹² длина течения 40 мм, в то время как при инжекционном прессовании длина течения составляет 100 мм.

Инжекционное прессование дает хороший эффект при изготовлении линз из полиметилметакрилата¹³. В этом случае достигаются более равномерное распределение внутренних напряжений и, следовательно, лучшие оптические свойства.

Формы для инжекционного прессования более сложны и дороги. Изделия, изготавливаемые этим методом, по возможности должны быть симметричными, и впрыск следует производить в центре изделия. К тому же не на всех литьевых машинах узел замыкания формы может быть использован для осуществления прессования¹⁴. Все это сужает области применения данного метода.

Инжекционное прессование можно осуществлять на обычных литьевых машинах только после решения ряда вопросов, связанных с конструкцией машины и установки специальных устройств в гидро- и электроприводе или на машинах, специально предназначенных для этой цели¹⁵.

В последнее время разработан метод литья двухслойных изделий, называемый «сэндвич-литьем»¹⁶. Этим методом получают изделия, у которых внешняя оболочка изготовлена из одного термопласта, а внутренняя часть изделия — из другого материала или того же, но в другом состоянии, например вспененном. Такие двухслойные изделия получают за один цикл, продолжительность которого не больше, чем при изготовлении обычных литьевых изделий.

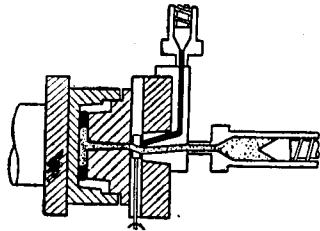


Рис. 6. Схема процесса литья двухслойных изделий.

При литье двухслойных изделий вначале выталкивают в литьевую форму материал из одного инжекционного цилиндра, а затем через тот же литник выталкивают другой материал из другого инжекционного цилиндра (рис. 6). При этом первый материал будет служить оболочкой для второго. Если внутри оболочки из первого термопласта находится второй термопласт, который должен вспениваться, то после заполнения формы ее

слегка приоткрывают для образования вспененного ядра.

Процесс литья начинается, как обычно, с замыкания формы. После этого клапан, перекрывающий движение расплава из инжекционных цилиндров, открывает проход для одного из них, и происходит частичное заполнение формы. Затем открывается клапан, соединяющий литниковый канал формы с другим инжекционным цилиндром, и второй материал при своем течении перемещает первый материал к стенкам формы. Наконец форма заполняется и уплотняется под давлением. В этот момент в форму снова подается небольшое количество первого материала для заполнения области изделия, примыкающей к литнику (это необходимо для того, чтобы после удаления литника получилась сплошная оболочка из первого материала). Для этого процесса, конечно, должна использоваться специальная литьевая машина, состоящая, однако, из стандартных инжекционных узлов обычных литьевых машин и простого гидравлического узла замыкания формы.

Для «сэндвич-литья» применяют литьевые формы, работающие по принципу «плунжер в цилиндре». В таких формах устраняется вытекание расплава, и такую форму можно приоткрывать для проведения операции вспенивания (в этом отношении формы для «сэндвич-литья» сходны с формами для инжекционного прессования).

Метод литья двухслойных изделий создает большие возможности для получения литьевых изделий с необычными свойствами. Так, например, оболочка и ядро изделия могут быть изготовлены из одного и того же термопласта, но ядро может содержать порообразователь, а оболочка — специальные добавки для придания поверхности изделия требуемого вида.

Оболочка и ядро, изготовленные из разных термопластов, должны обладать хорошей взаимной адгезией. При этом оболочка может содержать наполнители, пигменты, стабилизаторы, антистатик и другие специальные добавки, а ядро может состоять из более дешевого материала. Например, при изготовлении шестерни для внешнего слоя могут применяться более дорогие материалы, а для внутреннего — более дешевые.

Эксперименты с различными термопластами показали, что изделия, полученные таким методом, превосходят по некоторым свойствам обычные литьевые изделия. Однако литьевые формы для изготовления двухслойных изделий¹⁷ примерно на 10% дороже обычных литьевых форм, а литьевые машины дороже обычных на 20—40%.

Основные параметры литьевых машин

В СССР и за рубежом большинство литьевых машин выпускается с универсальными параметрами для переработки самых разных термопластов в изделия различной конфигурации. Параметры литьевых машин определяются особенностями процессов литья различных термопластов, а также ассортиментом изготавливаемых изделий (с учетом возможности использования одного типоразмера машины для изготовления различных деталей примерно одинаковой массы). Универсальность литьевой машины обеспечивается выбором оптимальных параметров прессовой и инжекционной частей.

Специализация машин достигается созданием рабочих узлов, при конструировании которых учитывались особенности свойств термопластов и процесса литья. Для этого предусматривают инжекционные цилиндры различной конструкции и с разными червяками, а также возможность работы литьевой машины в различных режимах. В современной литьевой машине часто имеется комплект цилиндров, несколько червяков и сопел, и она оборудуется этими узлами в соответствии с типом термопласта, массой отливки и требуемым давлением литья.

В настоящее время одночервячные литьевые машины стали универсальным типом литьевой машины. Причем эта универсальность проявляется не только в возможности переработки разных термопластов, но и в возможности изготовления различных типов изделий (в том числе толстостенных изделий и крупногабаритных тонкостенных изделий).

Основными параметрами литьевой машины являются: объем впрыска, давление литья, скорость впрыска, пластикационная

производительность, ход подвижной плиты, максимальное расстояние между плитами, расстояние между колоннами прессовой части, усилие запирания формы. Эти параметры литьевых машин наиболее важны, поскольку они определяют возможность переработки того или иного термопласта, а также массу и размеры изделия, которое может быть изготовлено на данной машине.

Исходным параметром, по которому до недавнего времени классифицировали литьевые машины, была максимальная масса изделия¹⁸. Однако сейчас имеется широкий ассортимент термопластов, значительно различающихся по плотности. Поэтому масса отливки уже не может характеризовать литьевую машину. Это и явилось причиной классификации литьевых машин по максимальному объему впрыска.

В СССР выпускают литьевые машины с параметрами, соответствующими ГОСТ 10767—64. Эти машины имеют⁸ объем впрыска 8, 16, 32, 63, 125, 250, 500 и 1000 см³.

Теоретический объем впрыска легко определяется для любой литьевой машины. Он равен площади поршня, умноженной на его рабочий ход. Причем у поршневых литьевых машин рабочим ходом считают движение поршня после перекрытия загрузочного отверстия до его переднего конечного положения в цилиндре, а у машин с предварительной пластикацией или червячных машин — фактически полный ход поршня или червяка.

Теоретический объем впрыска не тождествен реальному. Реальный объем впрыска — это объем расплава, который при полном ходе поршня или червяка может быть подан в полость формы (или выдавлен наружу).

У поршневых машин без предварительной пластикации поршень оказывает давление на твердые гранулы термопласта, дозируемые через загрузочное отверстие цилиндра, и передвигает их в нагреваемый цилиндр. Поэтому максимальный объем впрыска будет зависеть от насыпной плотности гранул термопласта, заполняющих теоретический объем впрыска.

У литьевой машины с предварительной пластикацией, где поршень давит непосредственно на расплав термопласта, максимальный объем впрыска меньше теоретического за счет утечек и сжатия. Утечки обычно возникают в зазоре между поршнем и стенкой цилиндра и в соединительной системе приспособления для предварительной пластикации.

При определенном теоретическом объеме впрыска объем отлитой детали будет зависеть от относительного изменения объема термопласта при снижении температуры. Так, при изготовлении детали из полиэтилена¹⁹ массой 2500 г, или объемом 2720 см³, при плотности 0,918 г/см³ и температуре расплава 175 °С объем впрыска значительно больше объема детали и равен 3397,5 см³.

Под давлением литья обычно подразумевают максимальное давление, которое оказывает инжекционный поршень на материал. У литьевых машин без предварительной пластикации это

давление передается на материал в виде гранул. Давление, при котором фактически осуществляется литье через сопло, зависит от эффективности передачи давления через нагревательный цилиндр и от свойств термопласта. Потери давления в нагревательных цилиндрах поршневых машин достигают 40—70%, и поэтому приходится в этих машинах для достижения необходимого давления литья повышать максимальное давление до 150—180 МПа.

У литьевых машин с предварительной пластикацией максимальное давление на поршне мало отличается (потери составляют примерно 10%) от давления в сопле инжекционного цилиндра. Поэтому для таких машин максимальное давление равно 60—100 МПа.

Одним из важных параметров, влияющих на качество литьевых изделий, является скорость впрыска расплава, которая определяет скорость подачи расплава в полость формы. Скорость впрыска зависит от мощности литьевой машины и величины инжекционного давления. Обычно скорость впрыска, указываемая в паспорте машины, равна скорости перемещения инжекционного поршня. Фактическая скорость подачи материала в форму зависит также от ряда факторов, связанных как с уплотнением гранул термопласта и сжатием расплава, так и с конструкцией формы.

Максимальное давление литья почти не зависит от объема впрыска. Скорость впрыска, как правило, повышается с увеличением объема впрыска. Например⁸, при объеме впрыска 32 см³ объемная скорость впрыскивания составляет 25—80 см³/с, а при объеме впрыска 500 см³ — уже 300—500 см³/с. В литьевых машинах с предварительной пластикацией фактическая скорость впрыска почти равна скорости движения поршня, поскольку поршень давит непосредственно на расплав.

Пластикационная производительность (в кг/ч) — это масса материала, который может быть превращен в нагревательном цилиндре или устройстве для пластикации из гранул в однородный вязкий расплав.

Абсолютное значение пластикационной производительности определить трудно, так как помимо конструкции пластикационного устройства на пластикационную производительность оказывают влияние теплофизические свойства термопластов. Обычно в паспорте машины указывают пластикационную производительность для полистирола. При литье других термопластов пластикационная производительность будет иной. Так, у литьевой машины с червяком диаметром 42 мм пластикационная производительность по полистиролу равна 40 кг/ч, а по другим материалам ниже²⁰: по полиэтилену низкой плотности — 35 кг/ч; по полиэтилену высокой плотности — 30 кг/ч; по полиметилметакрилату — 26 кг/ч; по полиамиду 6 и полиформальдегиду — 25 кг/ч; по поликарбонату — 20 кг/ч; по полиамиду 6,6 — 16 кг/ч.

Определение пластикационной производительности литьевых машин еще не стандартизовано, хотя имеются работы по созданию

практического метода ее измерения^{21, 22}. Для определения пластикационной производительности²² применяли, например, специальную литьевую форму, с помощью которой получали диски различных толщин (1,2; 1,5; 2,0; 3,0 и 4,0 мм) и диаметра (от 92 до 218 мм). Для поршневой машины пластикационная производительность по полистиролу в зависимости от массы отливки имела ярко выраженный максимум, причем наибольшая производительность получена при толщине отливки 1,5—2 мм (рис. 7, а). При испытании этой же формы на червячной машине была получена линейная зависимость пластикационной производительности по полистиролу от массы отливки (рис. 7, б), причем возрастание толщины изделия также приводит к снижению производительности за счет увеличения времени, требующегося на его охлаждение.

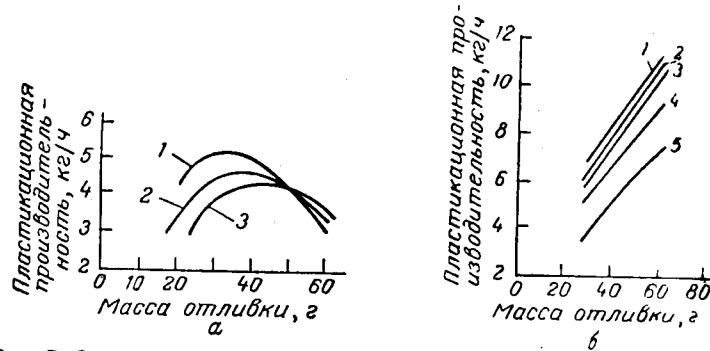


Рис. 7. Зависимость пластикационной производительности от массы отливки из полистирола для поршневой (а) и червячной (б) литьевой машин при различной толщине изделия.
1—1 мм; 2—2 мм; 3—3 мм; 4—4 мм; 5—5 мм.

Были предложены также другие методы определения пластикационной производительности, без применения форм, например по скорости пластикации при выдавливании материала наружу²³ при определенных температуре, скорости впрыска и размерах сопла. Для испытаний используется полистирол, полиэтилен высокой плотности и полиамид 6,6. Однако эти методы испытания не дают возможности определить абсолютную пластикационную производительность, а скорее позволяют сравнивать по производительности одну литьевую машину с другой при определенных условиях.

Усилие запирания формы зависит от конструкции прессовой части литьевой машины. Между усилием запирания и другими параметрами литьевой машины, например объемом впрыска, площадью плит под формы и ходом подвижной плиты, имеются определенные соотношения. Усилие запирания определяет максимальную площадь литья (площадью литья называют проекцию поверхности детали на плоскость, перпендикулярную оси машины).

Большинство литьевых машин имеет одинаковое соотношение между усилием запирания и объемом впрыска. Однако это соот-

ношение зависит от типа инжекционного устройства. Так, литьевые машины с предварительной пластикацией обычно характеризуются большим (по сравнению с машинами без предварительной пластикации) объемом впрыска при данном усилии запира-ния²⁴.

Площадь литья, при которой не происходит размыкание формы, зависит от технологических параметров литья (давления литья, температуры расплава и формы, скорости впрыска и продолжительности цикла) и конструкции литьевой формы.

На максимальную площадь литья большое влияние оказывает также конфигурация изготавливаемого изделия. Так, для мелкой чашки (с литником в центре дна) длина течения от литника до конца полости формы мала, а для более глубокой чашки длина течения больше и требуется большее давление для заполнения формы. Это означает, что, несмотря на одинаковую площадь литья, во втором случае требуется более высокое усилие запира-ния.

Размеры плит литьевой машины определяют высоту и ширину литьевой формы. Необходимо, чтобы наибольший размер формы, устанавливаемой на данной машине, не превышал размеров плит, а наименьший размер формы не превышал расстояния между колоннами. Наименьшая толщина литьевой формы зависит от расстояния между подвижной и стационарной плитами в положении, соответствующем закрытию литьевой формы.

Ход подвижной плиты является важным параметром прессовой части литьевой машины, поскольку эта величина определяет максимальную длину изделия в направлении, параллельном оси машины. Фактическая максимальная длина изделия, которая может быть получена при данном ходе подвижной плиты, зависит от конструкции литьевой формы, конусности изделия и эластичности термопласта.

Так, при получении изделий в форме конуса длина их может быть больше расстояния между оформляющими частями литьевой формы, поскольку можно наклонить изделие при выемке. Детали из эластичного термопласта также могут иметь большую длину. При извлечении из формы детали из такого термопласта возможно временное искривление детали при прохождении ее между концом пуансона и плоскостью матрицы.

Термопласты для литья под давлением

Термопласты обладают способностью размягчаться при нагревании и течь под воздействием внешних сил; при охлаждении они переходят в твердое состояние без существенного изменения первоначальных свойств. Эта способность сохраняется у них при повторном нагревании и может быть использована неоднократно при повторной переработке термопластов в изделия.

Наибольшее применение для литья под давлением имеют полистирол и его сополимеры: ударопрочный полистирол, сополимер

стирола с акрилонитрилом и сополимер стирола с акрилонитрилом и бутадиеном. Так, в 1967 г. мировое производство термопластов на основе полистирола и его сополимеров составило 2,2—2,5 млн. т, причем 80% этих материалов было переработано литьем под давлением²⁵.

Широко применяются для переработки литьем под давлением полиолефины — полиэтилен низкой и высокой плотности и полипропилен. Литьем под давлением перерабатывается 50% всего выпускаемого полипропилена, 30—35% полиэтилена высокой плотности и 10—15% полиэтилена низкой плотности. Большую часть материалов, перерабатываемых литьем под давлением, составляют полиамиды: полиамид 6; полиамид 6,6; полиамид 6,10, полиамид 11 и полиамид 12, применяющиеся в основном для изготовления технических деталей. Около 70% всех полиамидов перерабатывается методом литья под давлением²⁶. Литьем под давлением перерабатывают также поливинилхлорид, полиметилметакрилат, пластмассы на основе эфиров целлюлозы, поликарбонат и ряд других термопластов.

В настоящее время литье под давлением является основным методом переработки термопластов, и это положение, видимо, сохранится в будущем; об этом свидетельствуют приведенные ниже данные о росте выпуска термопластов (в тыс. т), перерабатываемых литьем под давлением в США¹:

	1960 г.	1965 г.	1970 г.	1975 г.	1980 г.
Полистирол	195	522	790	1400	2010
Полиэтилен	57	245	500	910	1820
Поливинилхлорид	41	113	208	340	500
Полипропилен	4,5	72,5	220	545	1135
Сополимер стирола с акрилонитрилом и бутадиеном	11,3	31,7	86,5	181	326
Другие термопласты	59	278,5	550	1500	2710
Всего	367,8	1262,7	2354,5	4876	8501

В последнее время появились новые термопластичные материалы, обладающие высокой термостойкостью и перерабатываемые при высоких температурах, — полисульфон, полиарилсульфон и полифениленоксид^{27—29}.

Свойства изделий, изготавливаемых из термопластов методом литья под давлением, в значительной степени зависят от условий переработки.

К основным свойствам термопластов относятся: свойства, определяемые химической природой полимера, например температура плавления и стеклования, температура разложения, температура кристаллизации; реологические свойства, связанные с деформацией материала в различных состояниях; свойства, связанные с химической стабильностью, т. е. стойкость к воздействию света, тепла, различных сред и т. п.; физические свойства, например

электрические или теплофизические. Технологические свойства в значительной степени определяются химической природой полимера, реологическим поведением и химической стабильностью при переработке.

Свойства литьевых изделий определяются изменением свойств термопласта в зависимости от условий переработки, формой и размерами изделия, а также внешними эксплуатационными воздействиями.

Важной операцией является загрузка термопласта в виде гранул в нагревательный цилиндр литьевой машины. Движение гранулированного материала связано с такими факторами, как насыпная плотность материала, силы аутогезии между гранулами термопласта и силы адгезии частиц материала к металлу.

При загрузке желательны, чтобы термопласт имел высокую насыпную плотность, которая зависит от формы и размеров гранул и однородности гранул по форме и размерам. Высокая насыпная плотность достигается при минимальной поверхности гранул, которой обладают шарообразные частицы (при одинаковой массе гранул). Насыпная плотность гранулированного материала мало зависит от размера частиц при размерах выше определенного предела. Однако если отношение объема частицы к ее поверхности ниже некоторого значения, то образующееся статическое электричество сильно влияет на насыпную плотность и сыпучесть гранул. Широкое распределение частиц по размерам может увеличивать насыпную плотность и плотность упаковки, но при этом может произойти агрегация частиц³⁰.

Малые силы аутогезии и гладкая поверхность частиц благоприятствуют их движению. Образование статического электричества на поверхности гранул, увеличение отношения поверхности к объему и широты распределения частиц по размерам, адгезия гранул к поверхности металла нежелательны и приводят к агрегации частиц. Наибольшее из перечисленных факторов влияние на поведение материала при загрузке оказывает статическое электричество, возникающее от трения гранул при их движении. Ниже приведены некоторые свойства гранул, важные для определения условий загрузки материала в нагревательный цилиндр³⁰:

	Полиэтилен низкой плотности	Полипропилен (порошок)	Полиметилметакрилат
Форма гранул	Цилиндрическая	—	Шарообразная
Диаметр, см	0,3	0,1	0,1
Насыпная плотность, г/см ³	0,51	0,47	0,69
Угол конуса*, град	38	32	34
Угол скольжения**, град	19	32	23

* При насыпании гранул на горизонтальную плоскость.
** По наклонной полированной плоскости металла.

Размеры и форма гранул влияют на уплотнение материала в цилиндре и количество захватываемого воздуха. Если размеры гранул велики, то количество захватываемого воздуха может быть настолько значительным, что его будет трудно удалить из цилиндра литьевой машины. Это может привести к появлению в изделии серебристых полос (у полистирола) и пузырьков (у полиэтилена). Гранулы слишком малого размера очень быстро расплавляются. При этом воздух также остается в расплаве и, следовательно, в изделиях.

Гранулы разных размеров и формы не обеспечивают постоянную температуру расплава на выходе из сопла. При одинаковых гранулах температура расплава в разных циклах более постоянна³¹.

Некоторые термопласты, например полиамиды, обладают повышенной гигроскопичностью и адсорбируют из воздуха влагу. Иногда влага конденсируется на поверхности гранул, когда они попадают из холодного помещения в более теплое. При переработке влажных или недостаточно высушенных материалов в изделиях появляются различные дефекты, например мелкие пузырьки или серебристые полосы, а наличие влаги в поликарбонате или полиэтилентерефталате приводит к их деструкции и понижению молекулярного веса. Поэтому многие термопласты перед переработкой подвергаются сушке. Условия сушки и литья термопластов приведены в таблице.

Условия переработки термопластов литьем под давлением

Термопласт	Температура расплава, °С	Давление литья, МПа	Температура формы, °С	Допустимая влажность материала, %	Условия предварительного подогрева или сушки		
					температура, °С	продолжительность, ч	толщина слоя материала, мм
Полистирол	170—250	60—150	20—70	0,1	70—80	1—2	—
Ударопрочный полистирол	180—240	60—150	20—60	0,1	70—80	1—2	—
Сополимер стирола с акрилонитрилом	190—230	100—200	50—80	0,1	80	2—4	—
Сополимер стирола с акрилонитрилом и бутадиеном	180—220	80—180	50—80	0,1	70—85	2—4	20—30
Полиметилметакрилат	180—240	50—200	40—80	—	80—90	1	30—40
Непластифицированный поливинилхлорид	170—190	80—250	30—60	0,3	60—70	1—2	—
Пластифицированный поливинилхлорид	150—180	40—100	50—70	0,3	60—70	1—2	—
Полиэтилен низкой плотности	160—260	30—80	40—50	0,1	70—80	0,5—1	—

Термопласт	Температура расплава, °С	Давление литья, МПа	Температура формы, °С	Допустимая влажность материала, %	Условия предварительного подогрева или сушки		
					температура, °С	продолжительность, ч	толщина слоя материала, мм
Полиэтилен высокой плотности	220—280	60—140	40—60	0,1	80—90	0,5—1	—
Полипропилен	180—300	80—150	40—90	0,1	80—100	0,5—1	—
Ацетилцеллюлозный этрол	170—210	100—140	40—70	0,2	80	2	30
Ацетобутиратцеллюлозный этрол	180—220	100—150	40—70	0,2	80	2	30
Пропионатцеллюлозный этрол	190—220	100—140	40—70	0,2	—	—	—
Полиамид 6,6	260—290	70—150	60—120	0,2	85	8—24	30
Полиамид 6	225—260	70—150	60—120	0,2	85	8—24	30
Полиамид 6, 10	230—280	70—120	60—120	0,2	85	8—16	30
Полиамид 6, 12	235—245	70—120	38—72	0,2	85	8—16	—
Полиамид 11	200—270	60—120	40—50	—	70—80	5	20—30
Полиамид 12	220—260	40—100	20—130	0,15	80	4—6	30
Полиуретан	175—200	80—100	20—90	—	80	2	—
Поликарбонат	270—320	70—150	80—120	0,015	110—120	8—16	30
Полиформальдегид	200—220	100—150	90—120	0,2	85	4	30
Сополимеры на основе формальдегида	190—240	100—150	80—130	0,2	100—110	4—6	30
Полиметилпентен	260—300	—	70	—	—	—	—
Полисульфен	330—380	150—180	90—150	0,05	120	5	30
Полифениленоксид	320—345	100—150	140—160	—	140	2	—
Хлорированный полиэфир (пентапласт)	190—240	70—140	85—100	—	—	—	—
Политрифторхлорэтилен	250—290	65—200	80—130	—	—	—	—
Сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена	330—400	35—150	220	—	—	—	—
Полиарилсульфон	400—430	140—210	232—260	—	150	10—16	—
Полибутен-1	240—280	60—140	40—80	—	—	—	—
Феноксиполимер	210—260	70—100	70—80	—	75	2	—
Полиэтилентерефталат	260—280	70—150	140—160	0,01	120	5	—
Политетраметилентерефталат	230—270	85—100	35—50	—	80—90	3—4	—
Полиарилат	260—300	90—150	100—160	0,1—0,2	100—120	4—6	—

ЛИТЕРАТУРА

1. Neil W. N., SPE Technic. Papers, 17, 336 (1971).
2. Japan Plast. Age, 10, № 1, 28 (1972).
3. Muller R. H., Gummi, Asbest u. Kunststoffe, 23, № 4, 315 (1970).
4. Goller H., Kleine-Albers A., Sonntag R., Plastics, 27, № 292, 87 (1962).

5. Kleine-Albers A., Kunststoffe, 51, № 4, 205 (1961).
6. Kleine-Albers A., Goller H., Sonntag H., Kunststoffe, 52, № 2, 89, № 3, 150 (1962).
7. Лапшин В. В., Козлов П. М., Хим. пром., № 4, 18 (1958).
8. Завгородний В. К., Калинин Э. Л., Марам Е. М. Литьевые машины для термопластов и реактопластов. М., «Машиностроение», 1968. 374 с.
9. Heger K., Kunststoff u. Gummi, 8, № 3, 80 (1967).
10. Manges G., Jurgens W., Plastverarb., 19, № 11, 863 (1968).
11. Harries J., SPE Journal, 24, № 4, 61 (1968).
12. Vogel H., Plastverarb., 19, № 2, 93 (1968).
13. Thoneman O. E., Plastverarb., 18, № 9, 619; № 10, 707; № 11, 819 (1967).
14. Breitenbach J., Plastverarb., 19, № 7, 517 (1968).
15. Калинин Э. Л. и др., авт. свид. СССР 16251; Бюлл. изобр. и товарн. знаков, № 11, 44 (1964).
16. Oxley D. F., Sandiford D. J. H., Plast. Polymers, 39, № 142, 288 (1971).
17. Plastics Today, № 38, 2 (1970).
18. Гуревич С. Г., Ильяшенко Г. А., Свириденко С. Х. Машины для переработки термопластичных материалов. М., «Машиностроение», 1965. 327 с.
19. Beck H., Spritzgießen. Hanser, München, 1963. 219 S.
20. Kunststoffe-Plastics, 15, № 3, 97 (1968).
21. Rohenspieler A., Kunststoff u. Gummi, 2, № 1, 50 (1962).
22. Beck H., Kunststoffe, 53, № 8, 529 (1963).
23. SPE Journal, 22, № 6, 43 (1966).
24. Munnis M. G. Plastics Moulding Plant. V. 2. Injection Moulding Equipment. Iliff, London, 1964, 247 p.
25. Vieweg R., Daumiller G. Polystrol, Kunststoff-Handbuch. Bd. V. Hanser, München, 1969. 876 S.
26. Vieweg R., Müller A. Polyamide, Kunststoff-Handbuch. Bd. VI. Hanser, München, 1966. 698 S.
27. Лапшин В. В., Пласт. массы, № 1, 74 (1967).
28. Лапшин В. В., Пласт. массы, № 3, 71 (1968).
29. Benson B. A., Bringer R. P., Vogel H. A., Watkins N. Z., SPE Journal, 23, № 7, 33 (1967).
30. Cogswell F. N., Lamb P., Plast. Polymers, 38, № 137, 331 (1970).
31. Вернхардт Э. Переработка термопластичных материалов. М., «Химия», 1965. 747 с.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТОВ

Литье под давлением осуществляется в несколько стадий, отличающихся по своей технологии: нагревание полимера; подача расплава полимера в форму; формование изделия; фиксация определенной конфигурации изделия путем охлаждения полимера и, наконец, удаление изделия из формы. На каждой из этих стадий происходит изменение температуры полимера, а также внутренних и внешних усилий, действующих на него; каждая стадия характеризуется определенной продолжительностью воздействия этих факторов.

В связи с изменением условий переработки и, следовательно, состояния полимера при литье под давлением трудно выбрать критерий для оценки технологических свойств термопластов; на разных стадиях процесса литья под давлением проявляются различные технологические свойства термопласта.

Так, на стадии нагревания полимера важную роль играют его теплофизические свойства, такие, как температуры плавления и разложения, теплоемкость и теплопроводность. На стадии подачи полимера в форму большое значение имеют реологические свойства расплавов полимеров, например изменение вязкости в зависимости от скорости сдвига и температуры, ориентация полимера при течении. При формовании изделия важную роль играет изменение объема расплава с температурой, а также сжимаемость расплава термопласта. Во время охлаждения расплава полимера большое значение имеют теплофизические свойства, а также процессы релаксации ориентационных напряжений и кристаллизации, поскольку они определяют структуру получаемого изделия и, следовательно, его свойства.

Таким образом, технологические свойства термопласта, влияющие на его поведение при литье под давлением, определяются комплексом его реологических, теплофизических и физико-механических свойств. Рассмотрим важнейшие технологические свойства термопластов и их роль в процессе переработки методом литья под давлением.

Физические состояния термопластов

Термопласты могут находиться в трех физических состояниях: твердом (кристаллическом или стеклообразном), высокоэластическом и вязкотекучем¹. Способность термопластов переходить в

вязкотекучее состояние позволяет перерабатывать их литьем под давлением и другими методами. Для правильного выбора условий переработки важно знать особенности поведения термопластов во всех физических состояниях и закономерности их переходов из одного физического состояния в другое.

Особую роль в процессе переработки термопластов играют условия возникновения и развития деформаций, поскольку основной целью процессов переработки является придание термопласту определенной формы, а это, естественно, связано с деформацией полимера. Поведение аморфного полимера при деформации можно изучать при помощи термомеханической кривой, представляющей собой зависимость деформации от температуры для различных физических состояний полимера² (рис. I.1).

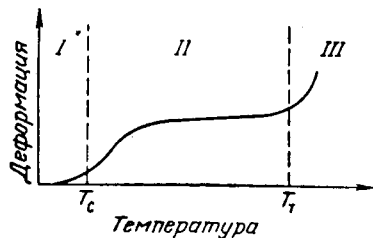


Рис. I.1. Зависимость деформации полимера от температуры (при постоянном напряжении и определенном времени воздействия) для различных физических состояний:

I — стеклообразного; II — высокоэластического; III — вязкотекучего; T_c — температура стеклования; T_g — температура текучести.

мации, устанавливающиеся и исчезающие при снятии нагрузки практически мгновенно и мало зависящие от температуры. В этой области деформаций происходит изменение валентных углов и межатомных расстояний³.

В стеклообразном состоянии термопласты обычно не перерабатываются, но эта область важна при обработке термопластов механическим путем, а также на последней стадии литья под давлением — при удалении литьевых изделий из формы. Большое значение имеют механические свойства термопласта при температурах формы, в частности его жесткость, поскольку при недостаточной жесткости неизбежна деформация и искривление изделия. Жесткость можно оценивать модулем упругости или сдвига, она является важной технологической характеристикой термопласта.

В области высокоэластического состояния развиваются обратимые высокоэластические деформации, возрастающие с течением времени до некоторого предела — полной высокоэластической деформации, причем время, в течение которого устанавливается этот предел, зависит от температуры,

Развитие высокоэластической деформации во времени (в отличие от обычной упругой деформации) обусловлено наличием релаксационных процессов. Высокоэластическая деформация связана с деформацией самих макромолекул, которая определяется перемещением отдельных участков. Поэтому температура перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое не зависит от молекулярного веса, так как размер этого участка не связан непосредственно с длиной цепи⁴.

При деформации полимера проявляются силы межмолекулярного взаимодействия (между звеньями соседних молекул) и внутримолекулярного взаимодействия, препятствующие изменению формы молекул (между соседними атомами и группами атомов в самой молекуле). Наличие в полимерах внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия приводит к зависимости высокоэластической деформации от времени и релаксационным явлениям. В целом температурная и частотная зависимости высокоэластической деформации определяются соотношением между временем релаксации, временем приложения силы и температурой полимера.

При низких температурах, ниже T_c , также возникают высокоэластические деформации под действием достаточно больших напряжений, которые приводят к изменению формы макромолекул и большим деформациям. Такие деформации, проявляющиеся только тогда, когда под действием внешней силы возникают напряжения выше некоторого «предела вынужденной эластичности», обратимы и исчезают после нагревания разгруженного образца выше T_c .

Это явление, названное «вынужденной эластичностью», было обнаружено А. П. Александровым⁴ и в дальнейшем подробно изучено Ю. С. Лазуркиным⁵. Была показана связь релаксационных характеристик полимера с напряжением: с ростом напряжений скорость релаксационных процессов в полимере возрастает и ускоряется приближение к равновесному состоянию.

При деформации термопласта в высокоэластическом состоянии за счет изменения формы цепных молекул происходит их ориентация, при этом энтропия значительно уменьшается. Высокоэластическая деформация после снятия напряжения со временем исчезает, но если деформированный термопласт охладить, то произойдет как бы «замораживание» молекулярной ориентации. Полное исчезновение этой «замороженной» молекулярной ориентации возможно при повышении температуры, когда создаются условия для протекания процессов релаксации.

Область высокоэластического состояния является очень важной для переработки термопластов в связи с возможностью получения весьма больших деформаций при небольших напряжениях. Это позволяет использовать простые методы переработки, при которых развиваются небольшие усилия, например вакуумное формование листов, раздувание цилиндрических заготовок при

получении пленки или полых изделий. В то же время сопротивление деформации в высокоэластическом состоянии достаточно высоко. Материал хорошо сохраняет форму, поэтому при переработке не требуется применения внешних опор, за исключением тех мест, где деформация должна быть исключена с целью ограничения размеров изделия.

В области вязкотекучего состояния термопласты обладают низким модулем упругости, т. е. малым сопротивлением деформации, величина которой в этой области весьма значительна. Происходит скольжение макромолекул друг относительно друга, т. е. течение полимера⁶. В процессе вязкого течения полимер не может сохранять свою форму, и поэтому расплав термопласта нуждается во внешнем оформляющем инструменте. На этом основаны процессы литья под давлением и экструзии, в которых расплав полимера продавливается через узкое отверстие в специальные приспособления для придания нужной формы изделию, например литьевые формы или калибрующее устройство для труб.

Температура перехода из одного состояния в другое зависит от условий опыта и в первую очередь от скорости деформации, от скорости нагревания или охлаждения и величины действующей силы. Поэтому не существует определенной температуры перехода из одного состояния в другое, а имеется некоторый интервал температур, в котором происходит постепенное изменение свойств. Эти интервалы называются интервалом стеклования и интервалом появления текучести. Однако для характеристики полимеров обычно все-таки пользуются температурой стеклования T_c и температурой текучести T_T . Это условные температуры, примерно определяющие положение интервалов стеклования и появления текучести.

У кристаллических полимеров переход из кристаллического в высокоэластическое или вязкотекучее состояние определяется температурой плавления. Для кристаллических полимеров также характерно отсутствие определенной температуры плавления. Обычно процесс плавления происходит в некотором интервале температур, величина которого зависит от предыстории образца. Размеры кристаллов зависят от температуры кристаллизации (кристаллизация при низких температурах приводит к образованию меньших кристаллов, чем кристаллизация при высоких температурах). Маленькие кристаллы расплавляются при более низких температурах, чем большие. Однако при очень медленной кристаллизации и очень медленном плавлении можно получить определенный температурный интервал плавления, величина которого не будет зависеть от термической предыстории образца⁸.

По температурам стеклования и плавления термопластов определяют такие важные параметры литья под давлением, как максимальная температура формы для аморфных термопластов и минимальная температура расплава при литье кристаллических термопластов. Так, у многих аморфных термопластов, как показано

ниже, максимальная температура формы на 20—30 °C ниже их температуры стеклования:

	Температура стеклования, °C	Максимальная температура формы, °C
Полистирол	100	70
Сополимер стирола с акрилонитрилом	110	80
Поливинилхлорид	87	60
Полиметилметакрилат	105	80
Поликарбонат	150	120
Полисульфон	180	150
Полиарилсульфон	288	260

У большинства кристаллических термопластов минимальная температура расплава при литье под давлением на 5—25 °C выше температуры плавления:

	Температура плавления, °C	Минимальная температура расплава, °C
Полипропилен	160—168	180
Полиамид 6	215—220	225
Полиамид 6,6	250—255	260
Сополимеры на основе формальдегида	164—167	190
Полиэтилентерефталат	255	260

Механические свойства термопласта в стеклообразном или кристаллическом состоянии определяют возможность удаления изделия из литьевой формы без деформации. У аморфных термопластов, как это видно из рис. 1.2, модуль сдвига до температуры

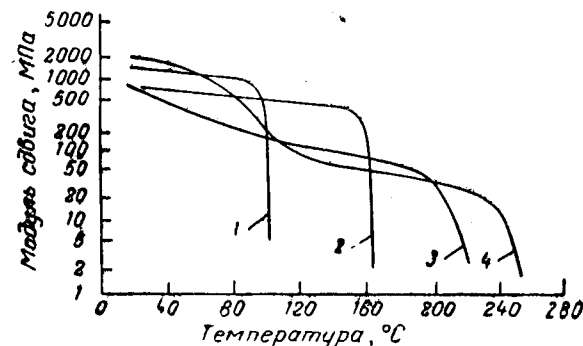


Рис. 1.2. Зависимость модуля сдвига термопластов от температуры:

1 — полистирол; 2 — поликарбонат; 3 — полиамид 6; 4 — полиэтилентерефталат.

стеклования сравнительно высок и мало изменяется с температурой (кривые 1 и 2). Поэтому литьевые изделия из аморфных термопластов обычно обладают достаточной жесткостью и их можно извлекать даже при максимальных температурах формования.

В случае кристаллических термопластов дело обстоит иначе. Во-первых, у кристаллических термопластов при литье под давлением обычно температура формы выше, чем у аморфных, поскольку она определяется температурами, при которых может происходить кристаллизация полимера (значительное снижение температуры приведет к переохлаждению и получению аморфного полимера с другими свойствами). Во-вторых, модуль сдвига в интервале температур, применяемых для литьевой формы, у некоторых кристаллических термопластов невысок. Например, модуль сдвига аморфного поликарбоната при 120 °С (максимальная температура формы) равен 600 МПа, кристаллического полиамида 6 при той же максимальной температуре формы — 150 МПа, а полиэтилентерефталата даже при минимальной температуре формы 140 °С — только 70 МПа. Ясно, что при удалении литьевых изделий из формы при переработке полиэтилентерефталата могут возникнуть трудности.

Теплофизические свойства термопластов

Теплофизические свойства термопластов играют важную роль в процессе литья под давлением. Они имеют определенное значение на таких стадиях процесса литья, как нагревание и охлаждение термопласта.

Скорость распространения температуры в материале при его нагреве называется температуропроводностью. Эта величина в основном определяется количеством тепла, необходимым для повышения температуры единицы массы материала на 1 °С (удельная теплоемкость), и скоростью, с которой материал может воспринимать тепло (теплопроводность).

Коэффициент температуропроводности a зависит не только от теплофизических характеристик полимера — теплопроводности λ и удельной теплоемкости c , но и от плотности ρ :

$$a = \frac{\lambda}{c\rho} \quad (I.1)$$

Чем выше теплопроводность, тем быстрее происходит передача тепла в материале; чем ниже теплоемкость, тем меньше требуется тепла для повышения его температуры. Материалам с высокой теплопроводностью и низкой удельной теплоемкостью свойственны высокие значения коэффициента температуропроводности; такие материалы нагреваются быстро.

При нагревании некоторых полимеров тепло расходуется не только на повышение температуры, но и на изменение их агрегатного состояния. Так, кристаллические полимеры при нагревании плавятся, на что требуется дополнительное количество тепла, называемое теплотой плавления. Это отличие кристаллических полимеров от аморфных ясно видно из рис. 1.3, где представлено изменение удельной теплоемкости в зависимости от температуры

полимеров⁹. Резкий скачок удельной теплоемкости полистилена и полиамида вызван их плавлением. Кристаллические полимеры по сравнению с аморфными обладают¹⁰ не только более высокой удельной теплоемкостью, повышающейся с ростом температуры, но и большей энтальпией (теплосодержанием), как показано на рис. 1.4.

Теплофизические характеристики полимеров, такие, как температура плавления (затвердевания), энтальпия, теплота плавления и теплопроводность, зависят от различных факторов, например от степени кристалличности и условий тепловой обработки полимера.

На коэффициент теплопроводности некоторых полимеров влияет температура. У полиамида 6 с повышением температуры наблюдается линейное уменьшение коэффициента теплопроводности¹¹: при 20 °С коэффициент теплопроводности составляет 0,31 Вт/(м·К), а при 100 °С — 0,27 Вт/(м·К). Теплопроводность полиэтиленов^{10, 12, 13}, особенно полиэтилена высокой плотности, как это видно из рис. 1.5, изменяется

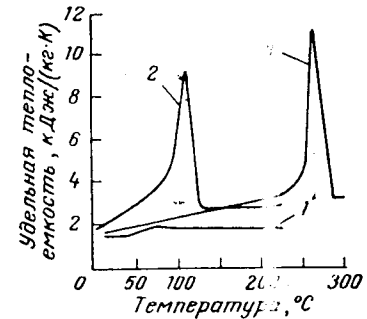


Рис. 1.3. Зависимость удельной теплоемкости полимеров от температуры:
1 — полистирол; 2 — полиэтилен (плотность 0,92 г/см³); 3 — полиамид 6,6.

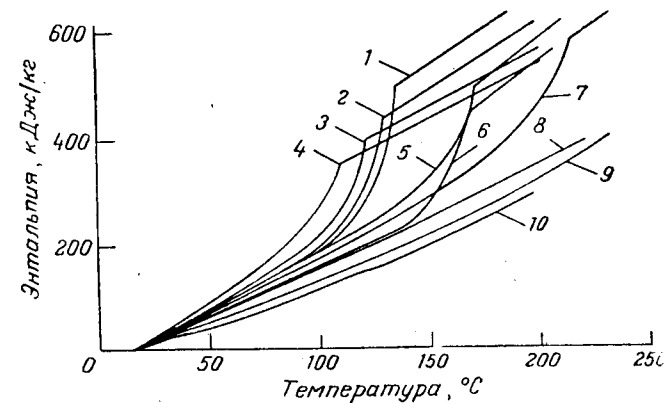


Рис. 1.4. Зависимость энтальпии полимеров от температуры:
1—4 — полиэтилен (плотность 0,96; 0,945; 0,93 и 0,92 г/см³ соответственно); 5 — полипропилен; 6 — полиформальдегид; 7 — полиамид 6; 8 — полистирол; 9 — поликарбонат; 10 — неластифицированный поливинилхлорид.

еще сильнее. Имеются сведения о том, что давление также влияет на теплопроводность полиэтилена¹⁴.

Особенности процесса нагревания или охлаждения кристаллического термопласта могут быть изучены лучше всего при рассмотрении зависимости энтальпии от температуры полимера.

Например, из рис. 1.6 видно, что, начиная с комнатной температуры и приблизительно до 177 °С, наблюдается постепенное линейное повышение энтальпии полиформальдегида¹⁵. На этом участке происходит увеличение количества тепла, расходуемого на нагревание твердого материала. Затем при постоянной температуре — несколько выше 177 °С (температура плавления) — наблюдается быстрое увеличение энтальпии. При дальнейшем повышении температуры опять происходит постепенное увеличение энтальпии. Таким образом, процесс плавления или затвердевания сопровождается значительным изменением энтальпии. Температуры плавления и затвердевания различаются; это связано с тем, что температуры плавления и затвердевания зависят от скорости нагрева и охлаждения. При скоростях, применяющихся при переработке полимеров, температуры затвердевания обычно значительно ниже температур плавления. Так, для полиамида 6,6 температура плавления составляет⁹ около 255 °С, температура затвердевания — примерно 230 °С, а для полиамида 6 — соответственно 220 и 190 °С.

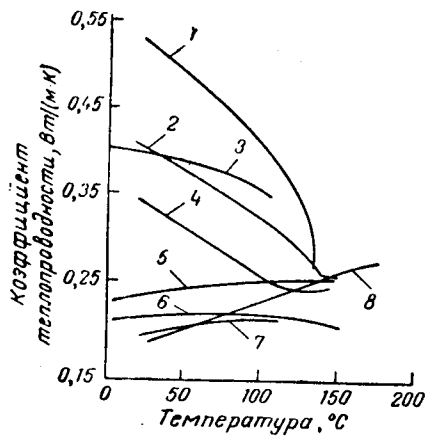


Рис. 1.5. Зависимость коэффициента теплопроводности полимеров от температуры:

1, 2, 4 — полиэтилен (плотность 0,95; 0,945 и 0,92 г/см³ соответственно); 3 — полиформальдегид; 5 — поликарбонат; 6 — полиметилметакрилат; 7 — полистирол; 8 — ударопрочный полистирол.

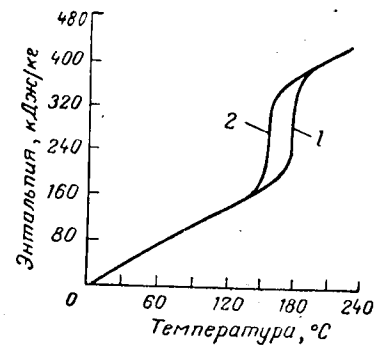


Рис. 1.6. Зависимость энтальпии полиформальдегида от температуры:

1 — плавление; 2 — затвердевание.

Скорость передачи тепла, как известно, пропорциональна разности температур между нагреваемым материалом и источником тепла. Когда полимер нагревается в литьевой машине, температура нагревательного цилиндра задается обычно приблизительно равной желаемой температуре расплава. Так, для полиформальдегида температура цилиндра обычно равна 205 °С, а температура

плавления полиформальдегида составляет 175 °С. При температуре 175 °С для расплавления полимера нужно еще добавить около 163 кДж/кг. Разность температур, необходимая для передачи такого количества тепла, составляет всего 30 °С. При охлаждении расплава полиформальдегида разность температур между температурой затвердевания (157 °С) и температурой формы (25—90 °С) значительно больше: от 67 до 132 °С. Поэтому в условиях переработки литьем под давлением полиформальдегид охлаждается быстрее, чем расплавляется.

Общее количество тепла, необходимое для литья под давлением, может сильно различаться для разных полимеров (см. рис. 1.4). Для кристаллических полимеров (полиэтилен, полиамиды, полиформальдегид, полипропилен) требуется при нагревании значительно большее количество тепла, чем для аморфных полимеров (полистирол, поликарбонат, поливинилхлорид). Это, естественно, влияет на производительность нагревательного цилиндра литьевой машины.

Время нагревания зависит от толщины слоя полимера и перепада температур между стенкой цилиндра и слоем полимера. Из рис. 1.7 видно, что процесс нагревания полимерного тела цилиндрической формы протекает очень медленно; чем больше диаметр цилиндра, тем больше требуется времени для нагревания полимера. Это время изменяется пропорционально квадрату диаметра цилиндра¹⁵.

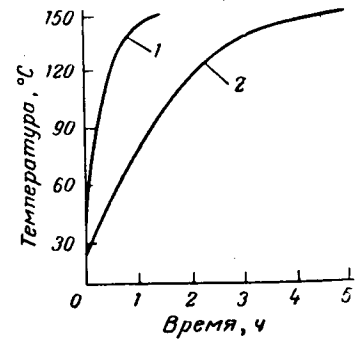


Рис. 1.7. Зависимость температуры центра круглого стержня из полиформальдегида от продолжительности нагревания (начальная температура 21 °С, температура нагревающей среды 152 °С) при диаметре стержня: 1 — 51 мм; 2 — 102 мм.

Время затвердевания расплава термопласта очень важно для процесса литья, так как оно определяет производительность литьевой машины и экономичность процесса литья под давлением. Охлаждение литьевых изделий всегда происходит быстрее, чем нагревание и плавление, так как при отводе тепла может быть использован значительно больший температурный перепад, чем при нагревании, когда необходимо учитывать термостабильность полимера.

Если принять, что теплофизические свойства термопласта и температура формы в процессе охлаждения не меняются, контакт между формой и материалом не нарушается, а температура материала, соприкасающегося со стенкой формы, равна температуре формы, то изменение температуры материала во времени можно приближенно описать уравнением теплопередачи для анизотропного тела¹⁶. Для определения температуры центрального слоя

в сечении бесконечной пластины из аморфного полимера было получено следующее уравнение¹⁷:

$$\frac{T - T_{\Phi}}{T_0 - T_{\Phi}} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{2n-1} \exp [-(2n-1)^2 \cdot Fo] \quad (I.2)$$

где T — температура центрального слоя; T_{Φ} — температура формы; T_0 — начальная температура полимера; n — порядковый номер члена ряда Фурье; Fo — критерий Фурье.

$$Fo = \frac{a\tau}{h^2} \quad (I.3)$$

где a — коэффициент температуропроводности; τ — время охлаждения; h — половина толщины пластины.

На рис. I.8 приведена рассчитанная по формуле (I.2) зависимость времени охлаждения полистирола от температуры расплава и формы¹⁸. Как видно из рисунка, при одинаковой температуре материала температура формы оказывает значительное влияние на время охлаждения. Например, при температуре расплава полистирола 225 °C время охлаждения при температуре формы 15 °C составляет 23,6 с, а при температуре формы 40 °C достигает 32,8 с, т. е. при повышении температуры формы на 25 °C время охлаждения увеличивается на 40%. В то же время повышение температуры расплава полистирола на 25 °C, например с 225 до 250 °C, при неизменной температуре формы, равной 15 °C, приводит к увеличению времени охлаждения всего на 1,4 с, т. е. на 6%.

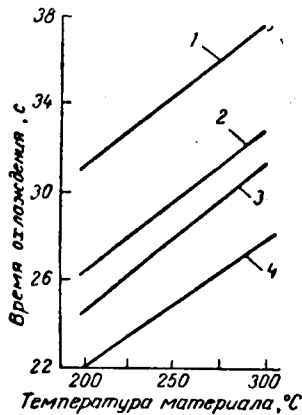


Рис. I.8. Зависимость времени охлаждения до 60 °C пластины из полистирола толщиной 3 мм от температуры материала; температура формы: 1—40 °C; 2—30; 3—25; 4—15 °C.

Эксперименты показали, что изделие может быть удалено из литейной формы без деформации в том случае, если температура центрального слоя понизится до температуры теплостойкости, значение которой для аморфных полимеров¹⁹ близко к температуре стеклования T_c .

Было показано²⁰, что для расчета времени охлаждения аморфных термопластов с целью упрощения можно ограничиться первым членом уравнения (I.2). Тогда из уравнений (I.2) и (I.3) следует, что

$$\tau = \frac{h^2}{\pi^2 a} \ln \left(\frac{4}{\pi} \cdot \frac{T_0 - T_{\Phi}}{T_c - T_{\Phi}} \right) \quad (I.4)$$

Однако, как правило, температура в центре удаляемого из формы изделия не достигает температуры стеклования, или теплостойкости, особенно для толстостенных изделий. При охлаждении рас-

плава затвердевшая на достаточную глубину оболочка позволяет удалить изделие из формы без деформации. Поэтому более правильно использовать в качестве температуры, при которой изделие удаляется из формы, среднюю температуру в поперечном сечении изделия²¹:

$$\tau = \frac{h^2}{\pi^2 a} \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{T_0 - T_{\Phi}}{T_{cp} - T_{\Phi}} \right) \quad (I.5)$$

Уравнения (I.4) и (I.5), учитывающие только первый член ряда Фурье, тем точнее, чем больше время охлаждения, как видно²¹ из рис. I.9. Однако действительные процессы охлаждения

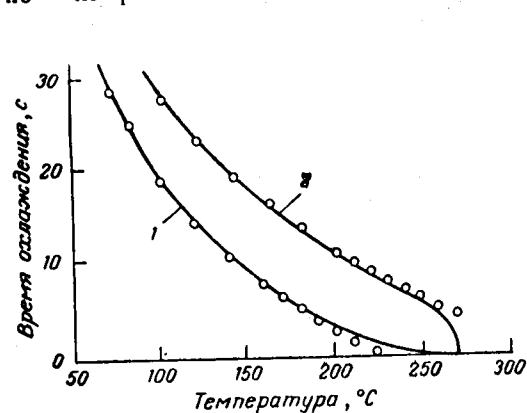


Рис. I.9. Зависимость времени охлаждения полистирола ($h=4$ мм; $a=8,3 \cdot 10^{-4}$ см²/с; $T_0=270$ °C) от температуры центрального слоя при удалении изделия из формы ($T_{\Phi}=24$ °C), рассчитанная по уравнению (I.2) — сплошная линия — и по уравнениям (I.4) и (I.5) — точки — при температуре центрального слоя, равной: 1— T_{cp} ; 2— T_c .

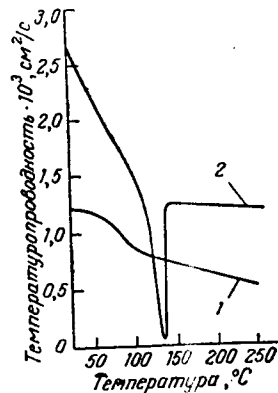


Рис. I.10. Зависимость температуропроводности от температуры: 1—полистирол; 2—полистирол высокой плотности.

литевых изделий значительно отличаются от расчетных, поскольку некоторые предпосылки, допущенные при выводе уравнений, не выполняются на практике. Так, деталь при охлаждении должна постоянно иметь хороший контакт с поверхностью формы, что не всегда выполнимо вследствие значительной усадки термопласта, особенно для толстостенных деталей. Кроме того, температура формы не постоянна во время цикла литья²¹, а меняется, причем колебания могут достигать 10 °C.

Большие неточности при определении времени охлаждения термопласта связаны также с зависимостью температуропроводности от давления и температуры. Обычно зависимость температуропроводности от давления пренебрегают, так как при повышении давления теплофизические свойства термопласта меняются

незначительно. Зависимость же температуропроводности от температуры, как показано на рис. 1.10, весьма значительна, причем для кристаллических полимеров отклонение действительной температуропроводности от средней больше, чем для аморфных полимеров, поэтому среднее значение температуропроводности можно использовать только для грубых расчетов.

Уравнения (1.2) и (1.4) малоприменимы для расчета времени охлаждения кристаллических полимеров еще и потому, что распределение температуры при охлаждении кристаллических полимеров иное, чем при охлаждении аморфных полимеров²² вследствие выделения теплоты кристаллизации. Были предприняты попытки учесть распределение температуры в сечении образца^{15, 22} и получены различные эмпирические уравнения для определения времени затвердевания центрального слоя пластины или цилиндра²² из кристаллического полимера. Так, для полиэтилена с плотностью 0,945 г/см³ при температуре расплава t_p , изменяющейся от 190 до 250 °С, и температуре охлаждающей среды t_0 от 5 до 80 °С время охлаждения²³ (в мин) образца в виде цилиндра диаметром D равно

$$\tau = \frac{0,52D^2(t_p + 28,9)}{185 - t_0} \quad (1.6)$$

Для образца в виде пластины толщиной S это время составляет:

$$\tau = \frac{1,33S^2(t_p + 28,9)}{185 - t_0} \quad (1.7)$$

Таким образом, время охлаждения полиэтилена при одинаковых условиях изменяется пропорционально квадрату диаметра D или толщины пластины S . Однако время затвердевания пластины приблизительно в 2,5 раза больше времени затвердевания цилиндра, имеющего диаметр, равный толщине пластины.

Таблица 1.1. Время затвердевания центра пластины толщиной S (в мм) и цилиндра диаметром D (в мм) из кристаллических полимеров при температуре охлаждения 20 °С

Полимер	$t_p, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{кДж/кг}$	$\Delta H_p, \text{кДж/кг}$	Время затвердевания, мин		
				цилиндра $\times D^{-2}$	пластины $\times S^{-2}$	
					охлаждаемой с двух сторон	охлаждаемой с одной стороны
Полиамид 6	240	630	84	0,006	0,015	0,03
Полиформальдегид	190	419	161	0,0075	0,018	0,036
Полиэтилен высокой плотности	232	736	242	0,008	0,02	0,04
Полипропилен	260	670	108	0,01	0,025	0,05

На время охлаждения кристаллических полимеров оказывают влияние также температура расплава t_p , теплосодержание ΔH и выделяемое тепло кристаллизации ΔH_p (табл. 1.1). Полиамид 6 затвердевает быстрее остальных полимеров, так как его теплосодержание меньше, чем у полиэтилена высокой плотности и полипропилена, а теплота кристаллизации меньше, чем у всех приведенных в таблице полимеров.

Расширение и сжатие термопластов

Различия в объеме твердого и расплавленного полимера определяют усадку литевых изделий. При очень низком давлении усадка обычно велика, и точность размеров изделия мала, а при очень высоком давлении усадка меньше, но возникают трудности при удалении изделия из литевой формы. Таким образом, всегда существует разница между размерами литевой детали и размерами полости формы, обусловленная такими свойствами полимера, как расширение и сжатие под влиянием изменения температуры и давления.

Под термической усадкой вещества обычно понимают изменение его размеров при охлаждении. Эти изменения могут быть определены с помощью таких характеристик, как объемный или линейный коэффициент термического расширения. Однако для аморфных и особенно кристаллических полимеров это сделать трудно, так как их коэффициент расширения меняется с изменением температуры. Увеличение объема кристаллических полимеров при повышении температуры происходит нелинейно.

Влияние температуры и давления на удельный объем полимера в жидком и твердом (кристаллическом и аморфном) состоянии видно из рис. 1.11. У кристаллических полимеров при температуре плавления T_p наступает резкий изгиб кривой удельного объема, так как процесс кристаллизации связан со значительным уменьшением объема. Температура плавления зависит от давления. С повышением давления кристаллизация происходит при более высоких температурах²⁴.

У аморфных полимеров происходит плавное изменение объема при изменении температуры. При переходе аморфного полимера в стеклообразное состояние наблюдается перегиб на кривой

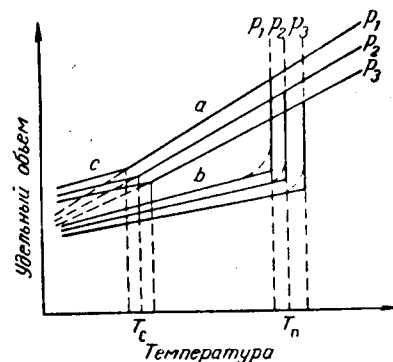


Рис. 1.11. Зависимость удельного объема полимера в расплавленном (a), кристаллическом (b) и стеклообразном (c) состояниях от давления ($p_1 < p_2 < p_3$) и температуры (T_c — температура стеклования; T_p — температура плавления).

удельного объема при температуре стеклования. Положение этого перегиба зависит от давления и скорости охлаждения; чем медленнее охлаждается полимер, тем быстрее пройдут релаксационные процессы и тем ниже будет температура стеклования²⁵.

При быстром понижении температуры полимера его удельный объем оказывается неравновесным, и происходит так называемая релаксация объема, связанная с достижением его равновесной величины. Если бы полимер охлаждался так, чтобы при каждой температуре достигалось равновесие, то зависимость удельного объема от температуры не имела бы перегиба и выражалась бы прямой линией, как показано пунктиром для аморфного полимера на рис. I. 11. Однако, как бы медленно ни охлаждался полимер, всегда будет достигнута область температур, при которой время релаксации так велико, что достижение равновесной структуры практически невозможно. Поэтому значения удельных объемов всегда выше равновесных и отличаются от них тем больше, чем ниже температура.

Действительно, как показано на рис. I. 12, имеется расхождение между кривой 2 охлаждения полистирола, соответствующей равновесному состоянию, и кривой 1, полученной при скорости охлаждения 0,82 °С/мин, тем большее, чем ниже температура²⁶. Таким образом, при переходе образца от равновесного состояния при высокой температуре к неравновесному образуется некоторый избыточный объем по сравнению с его равновесным значением, зависящий от скорости охлаждения, как показано ниже для случая охлаждения полистирола²⁶.

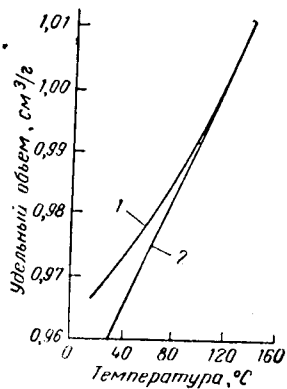


Рис. I. 12. Изменение удельного объема полистирола при охлаждении: 1 — со скоростью 0,82 °С/мин; 2 — равновесном.

Скорость охлаждения, °С/мин 0,005 0,01 0,05 0,1 0,5
Избыточный объем при 20 °С, см³/г 0,00123 0,00200 0,00479 0,00637 0,01052

Для достижения равновесного состояния полимер необходимо длительно выдерживать при данной температуре, т. е. подвергать отжигу. Чем ниже температура, тем больше продолжительность отжига. Так, для установления равновесной структуры полистирола²⁷ при 60 °С требуется 17 ч. При более низких температурах это время значительно больше; при 20 °С оно составляет⁸ около 100 лет. Поэтому при температурах намного ниже температуры стеклования никакой, даже самый длительный отжиг, практически не может привести полимер в равновесное состояние. Но чем длительнее отжиг, тем больше полимер приближается к равновесному состоянию.

Изменение удельного объема характеризуется коэффициентом объемного расширения, определяемым по формуле

$$\beta = \frac{V - V_0}{V_0(t - t_0)} \quad (I. 8)$$

Этот коэффициент зависит от выбранной области температур и равен трехкратному коэффициенту линейного расширения, определяемому как

$$\alpha = \frac{l - l_0}{l_0(t - t_0)} \quad (I. 9)$$

Здесь удельный объем, длина и температура V_0 , l_0 , t_0 относятся к 20 °С, а V , l , t для аморфных полимеров — к температуре стеклования, а для кристаллических — к температуре плавления.

Зависимость удельного объема от температуры для аморфного

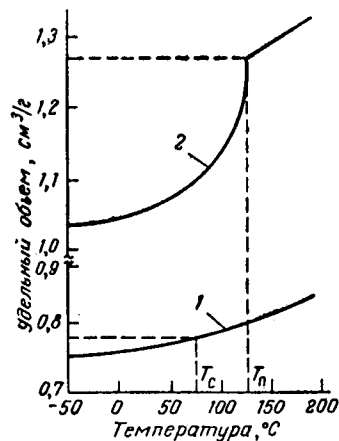


Рис. I. 13. Зависимость удельного объема от температуры для поливинилхлорида (1) и полиэтилена (2).

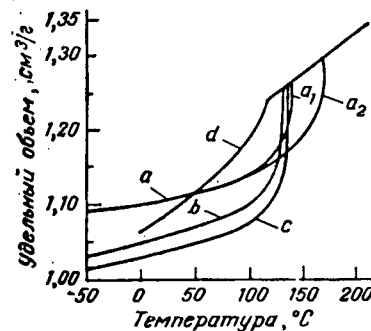


Рис. I. 14. Зависимость удельного объема от температуры: a — полипропилена (a_1 — охлаждение; a_2 — нагревание); b , c , d — полиэтилена с плотностью 0,95; 0,965 и 0,918 г/см³ соответственно.

поливинилхлорида и кристаллического полиэтилена с плотностью 0,95 г/см³, представленная на рис. I. 13, получена при медленном изменении температуры и атмосферном давлении²⁸.

Кривые изменения удельного объема или плотности при охлаждении необходимы для выбора условий переработки, поскольку они служат для определения сжатия термопластов при переходе из расплава в твердое состояние. Так, в расплавленном состоянии, как видно из рис. I. 14, удельный объем полиэтилена высокой и низкой плотности и полипропилена одинаков, однако при достижении температур кристаллизации плотность полиэтилена высокой плотности увеличивается быстрее, чем полиэтилена низкой плотности.

При затвердевании полимера относительное уменьшение его объема равно

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V - V_0}{V} \quad (\text{I. 10})$$

где V — удельный объем при температуре t ; V_0 — удельный объем при 20°C .

Для полиэтилена относительное уменьшение его объема при охлаждении составляет 18,2%, а линейное изменение размеров — около 6%.

Удельный объем расплавов полимеров зависит как от температуры, так и от давления. Из рис. I.15 видно, что с повышением давления удельный объем расплава полистирола²⁹ приближается к некоторому удельному объему при 24°C .

С учетом сжимаемости расплавов термопластов удельный

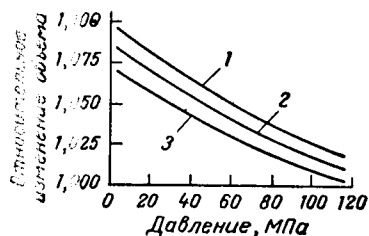


Рис. I.15. Зависимость относительного изменения объема полистирола от давления при разных температурах:

1— 22°C ; 2— 205°C ; 3— 177°C .

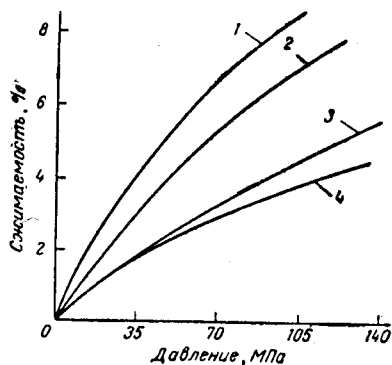


Рис. I.16. Сжимаемость расплавов термопластов:

1—полипропилен при 190°C ; 2—полистирол при 195°C и полиэтилен при 190°C ; 3—полиметилметакрилат при 175°C ; 4—полиамид 6,6 при 295°C .

объем при давлении P и температуре t может быть определен по следующему уравнению:

$$V = V_0 [1 + \beta(t - t_0) - K(P - P_0)] \quad (\text{I. 11})$$

где V_0 — удельный объем при температуре t_0 и давлении P_0 , равном атмосферному, β — коэффициент объемного расширения расплава; t_0 — температура, равная для кристаллических полимеров температуре плавления, а для аморфных — температуре стеклования; K — сжимаемость.

Данные о сжимаемости²⁸ некоторых термопластов в зависимости от давления и температуры приведены в табл. I.2.

Как видно из табл. I.2, сжимаемость расплавов термопластов с повышением температуры, как правило, увеличивается, а с повышением давления — уменьшается.

Сжимаемость расплавов разных полимеров различна. Так, из рис. I.16 видно, что при давлении около 100 МПа объем расплава полиамида 6,6 уменьшается на 4%, а полистирола и полипропилена — соответственно на 7 и 8,5%. Довольно значительная сжимае-

Таблица I.2. Сжимаемость $K \cdot 10^4$ некоторых термопластов [в (МПа)⁻¹]

Давление $P - P_0$ МПа	Полиэтилен плотностью (в г/см ³)				Полипропилен		Полистирол	
	0,92		0,97		192	232	203	249
	140	175	180	203				
20	9,7	11,4	13,1	14,9	12,6	16,2	8,6	12,0
60	8,3	9,8	10,8	12,0	10,2	11,8	7,2	8,8
100	7,4	8,4	10,2	8,4	9,7	6,3	6,3	7,6

мость термопластов очень важна для процесса литья под давлением, поскольку за счет сжатия расплава полимера можно предотвратить образование пузырей и раковин в литевых деталях, а также достичь уменьшения усадки, регулируя удельный объем путем изменения температуры и давления.

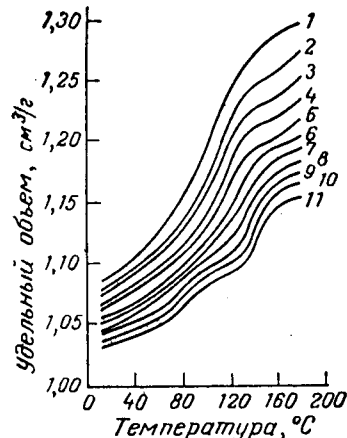


Рис. I.17. Зависимость удельного объема полиэтилена низкой плотности от температуры при разных давлениях:

1—0,1; 2—20; 3—40; 4—60; 5—80; 6—100; 7—120; 8—140; 9—160; 10—180; 11—200 МПа.

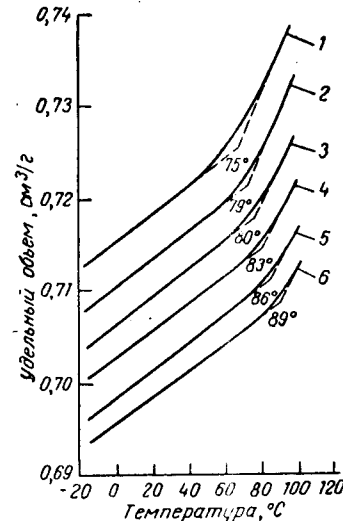


Рис. I.18. Зависимость удельного объема жесткого поливинилхлорида от температуры при разных давлениях:

1—0,1; 2—20; 3—40; 4—60; 5—80; 5—100 МПа. На кривых указаны температуры стеклования.

Зависимости удельного объема от давления и температуры в виде диаграмм $P - V - T$ относятся к важным характеристикам технологических свойств термопластов. На рис. I.17 приведена диаграмма $P - V - T$ для полиэтилена низкой плотности (плотность 0,918 г/см³, индекс расплава 1,5 г/10 мин), а на рис. I.18 — диаграмма $P - V - T$ для жесткого поливинилхлорида³⁰. Из рис.

1.18 видно также, как влияет давление на температуру стеклования непластифицированного поливинилхлорида, которая растет с увеличением давления.

Наиболее наглядно диаграммы $P-V-T$ могут быть представлены в трехмерных координатах, как это показано на рис. 1.19 для полистирола²⁹.

Исследования Спенсера и Жильмора показали, что связь между давлением P , температурой T и удельным объемом V для многих полимеров может быть представлена видоизмененным уравнением состояния Ван-дер-Ваальса³¹:

$$(P + \pi)(V - b) = \frac{R}{M} T \quad (1.12)$$

где π — внутреннее давление; b — константа; R — универсальная газовая постоянная; M — молекулярный вес структурной единицы; T — температура, К.

Ниже приведены константы этого уравнения для некоторых полимеров^{31, 32}:

	M	π , МПа	b , см ³ /г
Полистирол	104	184	0,822
Полиметилметакрилат	100	213	0,734
Этилцеллюлозный этрол	60,5	237	0,720
Ацетобутиратцеллюлозный этрол	54,4	281	0,688
Полиэтилен	28,1	324	0,875
Полипропилен	41	160	0,620
Полиамид 6	113	150	0,722

Если сравнить удельный объем полистирола при разных давлениях (по данным рис. 1.15 и 1.19) с расчетными данными по уравнению (1.12), то, как показано в табл. 1.3, экспериментальные данные не совпадают с расчетными²⁹.

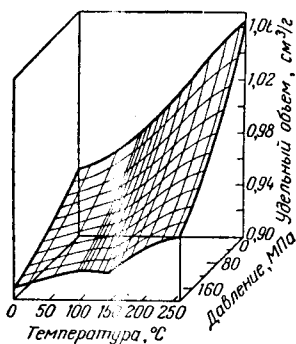


Рис. 1.19. Диаграмма $P-V-T$ для полистирола.

отражать все сложные и очень быстро протекающие процессы при формировании изделия в литьевой форме.

Для действительного процесса охлаждения термопласта в форме интересны представленные на рис. 1.20 кривые, показывающие зависимость линейных размеров термопласта от давления и тем-

Таблица 1.3. Удельный объем и плотность полистирола в зависимости от давления и температуры

Давление, МПа	Температура, °C	Удельный объем *, см ³ /г			Плотность, г/см ³		Относительное изменение объема **	
		a	b	v	a	v	a	v
0	24	0,946	0,955	0,955	1,056	1,048	1	1
0	180	1,018	—	1,025	0,983	0,977	1,076	1,073
0	232	1,040	1,046	1,052	0,961	0,950	1,100	1,161
60	180	0,971	0,983	0,987	1,030	1,013	1,026	1,023
100	180	0,950	—	0,963	1,052	1,040	1,004	1,009
100	232	0,965	0,978	0,978	1,037	1,022	1,020	1,026
200	180	0,918	—	0,927	1,090	1,079	0,970	0,970
200	232	0,929	—	0,940	1,078	1,067	0,984	0,984

* a — по уравнению (1.12); b — по рис. 1.15; v — по рис. 1.19.
** Исходный объем взят при 24 °C.

пературы. Из рисунка видно, что при охлаждении расплава под давлением кристаллизация происходит при определенной температуре затвердевания T_3 , начиная с которой выделяется тепло кристаллизации, благодаря чему температура полимера некоторое время не меняется. Затем температура медленно снижается при постоянном объеме, который поддерживается за счет высокого давления до затвердевания всего объема расплава. Затем внутреннее давление снижается до нормального, и происходит дальнейшее уменьшение объема.

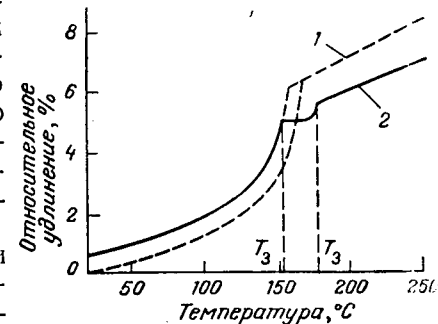


Рис. 1.20. Зависимость относительного удлинения сополимеров на основе формальдегида от температуры при нагревании и охлаждении для разных давлений: 1—0,1 МПа; 2—50 МПа.

Между кривыми плавления и охлаждения наблюдается некоторое различие, т. е. при охлаждении кристаллический термопласт имеет больший удельный объем. Кривая охлаждения при 20 °C отсекает на оси ординат отрезок, величина которого зависит от типа термопласта, толщины образца и скорости охлаждения. Эта величина характеризует дополнительную усадку термопласта после литья во времени или при повышении температуры.

Таким образом, очевидно, что расширение и сжатие термопластов характеризует величину возможной усадки при литье под давлением. Данные об усадке различных термопластов приведены в табл. 1.4

Как видно из таблицы, наиболее низкие значения коэффициента линейного расширения имеют аморфные полимеры, такие, как

Таблица 1.4. Коэффициенты линейного расширения, сжимаемости расплавов и удельный объем термопластов

Материал	Удельный объем, см ³ /г			Коэффициент линейного расширения × 10 ⁴ , 1/°С	Температура расплава при литье, °С	Сжимаемость расплава при давлении до 60 МПа, А · 10 ⁴ (МПа) · 1	Уменьшение удельного объема, %			Уменьшение линейных размеров (в %) при охлаждении		Усадка при литье, %
	при 20 °С	при температуре плавления или стеклования	при температуре литья				расплава при давлении 60 МПа	при охлаждении от температуры		от температуры стеклования	от температуры литья	
								плавления или стеклования	литья			
Полиамид 6	0,88	1,01	1,02	8	240	5	3,0	12,8	13,7	4,2	4,6	0,8—2,0
Полиамид 6,6	0,87	1,03	1,04	9	280	5	3,0	15,5	16,4	5,2	5,5	1,2—2,5
Полиамид 6,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,8—2,0
Полиамид 11	0,96	1,09	1,1	12	230	10	6,0	12	14,7	4	4,3	1,0—2,2
Полиамид 12	—	—	—	12	—	—	—	—	—	—	—	0,8—2,0
Полиэтилен	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
низкой плотности	1,09	1,24	1,34	28	210	10,8	6,5	12,1	18,6	4,0	6,2	1,5—3,0
высокой плотности	1,035	1,26	1,36	20	240	10,4	6,2	17,8	22,9	6,0	7,6	2,5—5,0
Полипропилен	1,1	1,3	1,36	16	240	9,7	5,8	15,4	19,1	5,1	6,4	1,3—3,5
Полиформальдегид	0,71	0,846	0,856	8	205	5,6	3,3	16,0	17,0	5,3	5,7	2,1—3,0
Сополимеры на основе формальдегида	0,711	0,846	0,866	13	210	6,9	4,1	16,0	18,0	5,3	6	1,5—3,5
Полиуретан	0,826	0,913	0,918	11	190	8,3	5,0	9,5	10	3,2	3,3	1,0—1,5
Полиэтилентерефталат	—	—	—	7	—	—	—	—	—	—	—	1,5—2,0
Полистирол	0,955	0,977	1,039	7	210	8	4,8	2,3	4,2	0,75	1,4	0,4—0,6
Поливинилхлорид	0,715	0,727	0,767	8	180	—	—	1,4	6,8	0,46	2,3	0,5—1,0
Полиметилметакрилат	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5—1,0
Поликарбонат	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	0,6—0,8
Полисульфон	—	—	—	5,5	—	—	—	—	—	—	—	0,7
Полифениленоксид	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	0,7—0,8
Полиарилсульфон	—	—	—	4,7	—	—	—	—	—	—	—	—

полиарилсульфон, полифениленоксид, полисульфон и поликарбонат. У кристаллических термопластов коэффициент линейного расширения, как правило, значительно больше. Поэтому у кристаллических полимеров, охлаждающихся при атмосферном давлении, наблюдается значительная усадка. Так, наибольшую величину линейной усадки дает полиэтилен высокой плотности — 8,0%.

Значения усадки при атмосферном давлении хорошо коррелируют с значениями усадки тех же термопластов при литье под давлением (см. табл. 1.4). Фактические значения усадки при литье

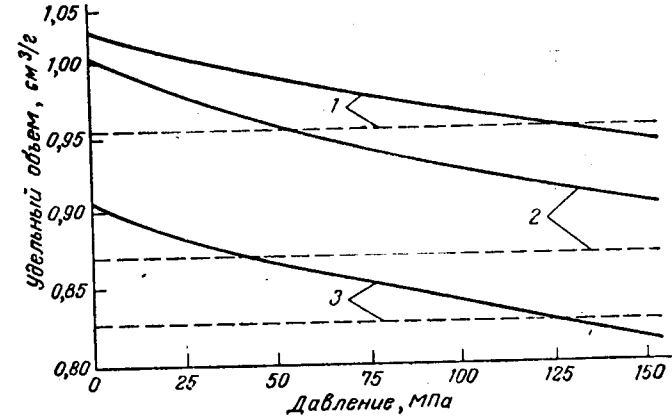


Рис. 1.21. Зависимость удельного объема полистирола (1), полиамида 6,6 (2) и полиуретана (3) от давления при разных температурах:

1 — 180 °С; 2 — 265 °С; 3 — 180 °С; пунктир — 20 °С.

меньше приведенных в таблице в силу сжимаемости расплавов термопластов. Как видно из таблицы, наибольшую сжимаемость имеют полиэтилен, полипропилен, полиамид 11, полиуретан и полистирол. Наименьшей сжимаемостью обладают расплавы полиамида 6,6, полиамида 6 и полиформальдегида. Термопласты с низким коэффициентом линейного расширения и высокой сжимаемостью (полистирол и полиуретан) дают при литье под давлением наименьшую усадку.

Большую усадку можно ожидать для термопластов, которые перерабатываются при очень высоких температурах, как, например, полиарилсульфон (370—415 °С), полисульфон (350—400 °С), полифениленоксид (290—340 °С) и полиамид 6,6 (265—300 °С). Однако у полиарилсульфона, полисульфона и полифениленоксида усадка невелика и находится в пределах 0,7—0,8%, что, очевидно, связано с довольно низкими коэффициентами линейного расширения и применением в связи с высокой вязкостью расплава высоких давлений при литье. У полиамида 6,6 высокие температуры литья сочетаются с относительно высоким коэффициентом

линейного расширения, что приводит к большой усадке. Даже если на расплав полиамида 6,6 при минимально возможной температуре (265 °С) действует давление примерно 150 МПа, значения его удельного объема не достигают величины удельного объема при 20 °С, как видно из рис. 1.21. Поэтому у изделий полиамида 6,6 всегда наблюдается усадка.

Для полистирола и полиуретана при низкой температуре расплава (180 °С) и давлении около 125 МПа объем сжатого расплава равен объему полимера при 20 °С, и, следовательно, детали из этих материалов могут быть получены без усадки. Однако практически детали из таких полимеров имеют небольшую усадку, поскольку давление в литьевой форме 125—150 МПа трудно создать при обычных условиях переработки этих материалов. А если бы такое давление удалось создать, изделие было бы очень трудно удалить из литьевой формы без повреждений.

Реологические свойства расплавов термопластов

Для литья под давлением важнейшее значение имеют реологические свойства расплавов полимеров, так как они определяют технологию, конструктивное оформление процесса литья под давлением и свойства получаемых изделий.

Вязкость и высокоэластичность расплавов

Расплавы полимеров обычно являются псевдопластичными жидкостями, т. е. жидкостями, у которых вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига или напряжения сдвига. Течение таких систем описывается уравнением

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad \text{или} \quad \dot{\gamma} = K_1\tau^{n_1} \quad (\text{I. 13})$$

где K , K_1 , n , n_1 — константы, характеризующие текучесть жидкости.

Для псевдопластичной жидкости $n < 1$ и $n_1 > 1$.

Наиболее полно реологические свойства расплавов полимеров при любой температуре могут быть представлены кривой течения, характеризующей зависимость между напряжением сдвига и скоростью сдвига³³ (рис. 1.22)³⁴. Кривые течения позволяют описать реологическое поведение термопласта в широком интервале температур и скоростей сдвига, свойственных переработке полимеров методом литья под давлением.

Расплавы полимеров обладают высокоэластическими свойствами, обуславливающими частичное восстановление исходной формы материала после снятия напряжения, т. е. при течении наряду с необратимыми деформациями развиваются и накапливаются высокоэластические деформации. Поэтому общая деформация расплавов термопластов состоит из высокоэластической (обратимой) и пластической (необратимой) деформации. Соотношение между обратимыми и необратимыми деформациями в расплавах зависит

от природы полимера и условий деформирования, в частности от продолжительности деформирования. При малой продолжительности деформирования преобладают высокоэластические деформации, а при большой — вязкое течение. Наиболее простой путь определения соотношения между высокоэластическими и необратимыми деформациями после деформирования образца заключается в его нагреве выше температуры стеклования или плавления и определении изменения размеров^{35, 36} до и после деформации и нагрева.

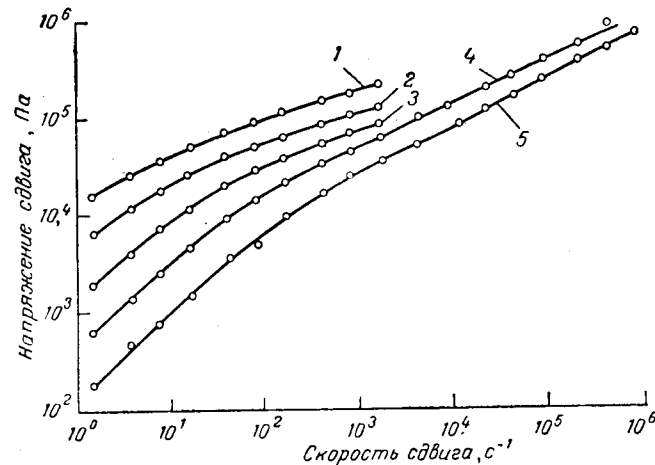


Рис. 1.22. Зависимость между напряжением сдвига и скоростью сдвига для полистирола с молекулярным весом 183 000 при различных температурах:

1—178 °С; 2—205; 3—232; 4—260; 5—288 °С.

Эффективный модуль высокоэластичности равен

$$G = \frac{\tau}{\gamma_e} \quad (\text{I. 14})$$

где τ — напряжение сдвига; γ_e — высокоэластическая деформация.

При малых напряжениях модуль высокоэластичности аналогичен по смыслу наибольшей ньютоновской вязкости и называется наименьшим модулем высокоэластичности³⁷, т. е. он не зависит от напряжения сдвига и его значения³⁸ находятся в пределах 10^3 — 10^6 Па. С ростом τ величина G в противоположность вязкости η не уменьшается, а возрастает (рис. 1.23). Как видно из рисунка, графики зависимости модуля высокоэластичности от напряжения сдвига при возрастании напряжения сдвига стремятся³⁹ к прямой, соответствующей предельной высокоэластической деформации, равной 7 отн. ед. Зависимости $G(\gamma_e)$ или $G(\tau)$ в такой же мере характеризуют высокоэластические свойства полимеров, в какой зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ или $\eta(\tau)$ характеризуют их вязкостные свойства³⁷.

Различие модуля высокоэластичности у разных полимеров объясняется разной ориентацией макромолекул в расплаве; степень ориентации обратно пропорциональна модулю высокоэластичности. Модуль высокоэластичности полиметилметакрилата (см. рис. I. 23) например, намного больше, чем модуль высокоэластичности полиолефинов. Однако модуль высокоэластичности расплавов полиолефинов мало зависит от температуры, в то время как модуль

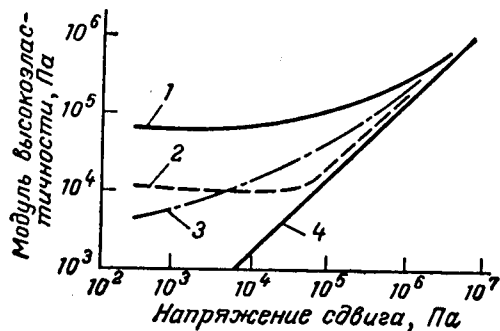


Рис. I. 23. Зависимость модуля высокоэластичности от напряжения сдвига:

1 — полиметилметакрилат при 170 °С; 2 — полиэтилен при 150 °С; 3 — полипропилен при 190 °С; 4 — прямая для высокоэластической деформации, равной 7 отн. ед.

но по мере увеличения скорости сдвига нормальные напряжения растут быстрее, чем касательные, при высоких скоростях сдвига нормальные напряжения становятся больше касательных³⁷.

Высокоэластическая деформация сдвига γ_e связана с величиной нормальных напряжений простым соотношением⁴¹:

$$\gamma_e = \frac{\sigma}{2\tau} \quad (I. 15)$$

где σ — разность нормальных напряжений; τ — напряжение сдвига.

Однако такая связь между отношением напряжений σ/τ и γ_e наблюдается не для всех режимов течения³⁷.

При определении реологических свойств расплавов обычно принимают поправку на входной эффект, учитывающую процессы, протекающие перед капилляром⁴². Филиппов и Гаскинс показали, что для расплавов полимеров потери давления при входе в капилляр возникают в результате двух эффектов⁴³: изменения профиля скоростей и развития высокоэластической деформации при входе в капилляр. Таким образом, входной эффект n включает две составляющие:

$$n = e + \frac{\gamma_e}{2} \quad (I. 16)$$

где e — поправка, обусловленная образованием профиля скоростей перед входом в капилляр; γ_e — высокоэластическая деформация, обусловленная напряжением сдвига.

Составляющая e мало зависит от типа термопласта и от скорости сдвига⁴⁴, составляющая $\gamma_e/2$ используется для характеристики высокоэластических свойств расплавов. Она увеличивается со скоростью сдвига до тех пор, пока не будет достигнута, критическая скорость сдвига, при которой высокоэластическая деформация достигает примерно 7 отн. ед. Если считать, что e для многих расплавов термопластов одинакова, то можно принять, что n характеризует чувствительность расплава к высокоэластической деформации сдвига.

При увеличении скорости сдвига (рис. I. 24) n возрастает до предельного значения⁴⁵. Из рисунка видно, что способность к вы-

сокоэластической деформации при сдвиге у разных типов термопластов неодинакова. Так, расплав полистирола способен при сдвиге накапливать значительные высокоэластические деформации, быстро растущие с увеличением скорости сдвига. У полиформальдегида и линейного полиэтилена возможность накопления высокоэластической деформации значительно меньше и мало зависит от скорости сдвига.

Высокоэластичность расплавов термопластов играет большое значение при их переработке. Так, при литье под давлением часть прикладываемого давления расходуется на вязкое течение внутри сопла, а часть — на высокоэластическую деформацию полимера при входе расплава в сопло. При выходе струи полимера из сопла происходит релаксация высокоэластической деформации, и диаметр струи значительно увеличивается. Это явление называется разбуханием расплава полимера. При одинаковых размерах капилляра и постоянной скорости сдвига диаметр экструдата уменьшается при увеличении длины капилляра, что связано с постепенной релаксацией высокоэластической деформации в более длинном капилляре.

При чистке цилиндра литьевой машины, когда полимер выдавливается через сопло на воздух, иногда можно наблюдать, как струя расплава термопласта закручивается спиралью, а поток становится нерегулярным и пульсирующим. Течение такого типа может также возникать и при литье в форму, если впуск литника имеет небольшие размеры. При обычных размерах литника наблюдать это явление трудно, однако Джилмору и Спенсеру удалось

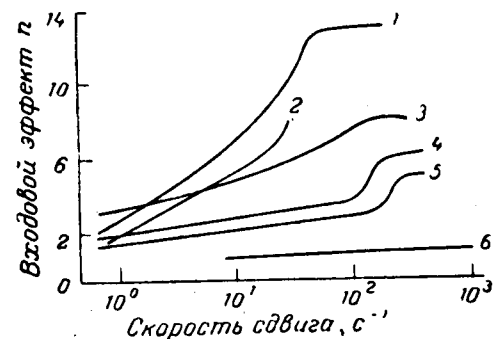


Рис. I. 24. Зависимость входного эффекта n от скорости сдвига для разных термопластов: 1 — полистирол; 2 — полиметилметакрилат; 3 — полиэтилен низкой плотности; 4, 5 — полиэтилен высокой плотности (индекс расплава 0,25 и 0,72 соответственно); 6 — полиформальдегид.

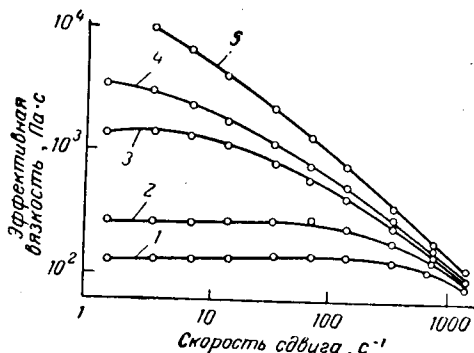
сфотографировать такой поток непосредственно в литьевой форме⁴⁸. Это явление нерегулярного течения обычно называют неустойчивым течением или эластической турбулентностью⁴⁹. Напряжение, при котором появляются признаки нерегулярного течения называют критическим напряжением сдвига. Значение критического напряжения сдвига или скорости сдвига зависит от ряда факторов, например угла входа в капилляр, молекулярного веса полидисперсности и разветвленности полимера⁵⁰.

Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин и А. И. Леонов считают, что у упруговязкой жидкости область ламинарного течения ограничена не только числом Рейнольдса, но и еще одним критерием стабильности. При достижении предельного значения этого критерия, называемого эластическим числом Рейнольдса R_c , может возникнуть эластическая турбулентность⁵¹. Эластическое число Рейнольдса R_c связано с упругими силами и силами вязкости следующим соотношением:

$$R_c = \gamma \frac{\eta}{G} = \frac{\tau}{G} = \gamma_e \quad (1.17)$$

где γ — скорость сдвига; η — вязкость; G — модуль высокоэластичности; τ — напряжение сдвига; γ_e — высокоэластическая деформация.

Рис. 1.25. Зависимость вязкости расплава от скорости сдвига при 230 °С для полистирола разного молекулярного веса: 1—80 000; 2—110 000; 3—170 000; 4—250 000; 5—700 000.



Эластическое число Рейнольдса равно высокоэластической турбулентности наблюдается у различных полимеров при относительной величине эластической деформации сдвига около 7, например 6,4—6,9 для полиэтилена, 7,1—7,7 для полистирола и 7,2 для полиметилметакрилата⁵². По последним данным, критические значения высокоэластической деформации лежат в пределах от 4 до 8, по прямым экспериментальным измерениям⁴⁹, эта величина близка к 4,5—5. Все характеристики, определяющие особенности упруговязкого поведения термопластов (аномалия вязкости, высокоэластические деформации, нормальные напряжения), связаны с наличием в термопластах физической флуктуационной сетки, а характер изменения этих характеристик при увеличении скорости сдвига объясняется эффектом обратимого разрушения этой сетки в процессе деформации³⁷.

Неустойчивое течение расплавов термопластов играет большую роль при литье под давлением. Оно является причиной появления различных дефектов на поверхности литьевых деталей и ухудшения их механических свойств⁵³. Обычно поверхностные дефекты

появляются при скоростях сдвига, близких к критическому значению, определяемому на капиллярном вискозиметре⁵³. Ниже приведены значения критических напряжений и скоростей сдвига, соответствующие неустойчивому течению, для ряда термопластов⁵⁴:

	Температура расплава, °С	Скорость сдвига, с ⁻¹	Напряжение сдвига $\tau \cdot 10^{-5}$, Па
Полиэтилен низкой плотности	158	140	0,57
	192	405	0,70
	210	841	0,80
Полиэтилен высокой плотности	190	1 000	3,6
	170	50	0,8
	190	300	0,9
Полистирол	210	1 000	1,0
	180	250	1,0
	200	350	1,0
	240	1 000	1,0
	260	1 200	1,0
Полипропилен	280	250 000	—
Полиамид 6,6	280	—	—

Температура, при которой возникает эластическая турбулентность, зависит от скорости сдвига; с ростом скорости сдвига эта температура повышается. Этим и объясняется, что при течи расплава термопласта через отверстия сопла и впускные каналы формы, где скорость сдвига достигает 10 000 и даже 100 000 с⁻¹, эластическая турбулентность может возникнуть при температурах, намного превышающих температуру текучести расплава. При уменьшении диаметра сопла (что приводит к увеличению скорости сдвига при течи) температура литья заметно повышается⁵⁵.

Таким образом, нижним пределом температуры при переработке термопластов литьем под давлением является не температура текучести, а температура возникновения эластической турбулентности⁵⁶.

Вследствие асимметричной формы макромолекул и их гибкости увеличивается ориентация макромолекул с возрастанием скорости потока. Соответственно должна меняться и вязкость полимера. При изменении скорости сдвига у термопластов, макромолекулы которых легче ориентируются во время течения, будет больше изменяться вязкость. Любое увеличение жесткости макромолекулы, обусловленное, например, введением коротких боковых групп в главную цепь, должно приводить к уменьшению возможности ориентации макромолекул⁵⁷. Так, поликарбонат из-за жесткости своих макромолекул только при температурах 260—274 °С обнаруживает изменение вязкости в зависимости от скорости сдвига, а при более высоких температурах вязкость расплава с ростом скорости сдвига почти не меняется и расплав ведет себя как ньютоновская жидкость в исследованном интервале скоростей сдвига⁵⁸. Аналогичное явление наблюдается и для полисульфона⁵⁹.

При равном молекулярном весе разветвленные полимеры имеют меньшую вязкость, чем соответствующие линейные полимеры.

В частности, эта зависимость найдена для линейного и разветвленного полиэтилена⁶⁰⁻⁶². У полиэтилена разветвления с короткой цепью снижают вязкость незначительно, а разветвления с длинной цепью могут снизить вязкость расплавленного полимера даже в несколько порядков⁶⁰.

На вязкость расплавленных полимеров большое влияние оказывает молекулярный вес. Так, из рис. 1.25 видно, что расплавление полистирола небольшого молекулярного веса практически является ньютоновской жидкостью, т. е. вязкость его не зависит от скорости сдвига. Вязкость расплава полистирола с высоким молекулярным весом быстро уменьшается с увеличением скорости сдвига.

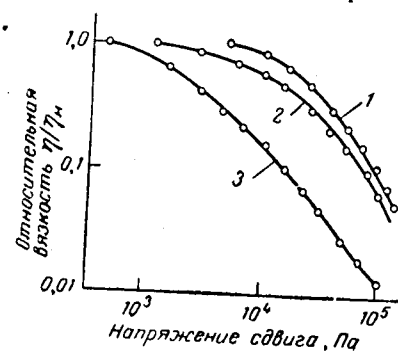


Рис. 1.26. Зависимость приведенной вязкости от напряжения сдвига для полистирола с различным распределением по молекулярным весам: M_w/M_n равно: 1—1,2; 2—1,6; 3—4,0.

вязкости монодисперсного полимера с тем же молекулярным весом.

У большинства термопластов расширение кривой распределения по молекулярным весам сильно снижает эффективную вязкость η , не меняя η_n , т. е. расплав полимера становится «менее ньютоновским». Кроме того, вязкость расплава полимера с узким распределением по молекулярным весам более чувствительна к изменениям температуры, чем вязкость полимера, имеющего широкое распределение по молекулярным весам⁶⁴.

Значение полидисперсности при литье под давлением полиэтилена изучалось⁶⁵ при заполнении литьевой формы с полостью размером $102 \times 102 \times 3$ мм и диаметром литника, равным 2 мм, полиэтиленом разных партий, отличающихся по индексу расплава и распределению молекулярных весов. Текучесть термопласта оценивали по давлению на поршне, требующемуся для заполнения формы в интервале температур литья от 155 до 300 °С.

Как видно из рис. 1.27, полиэтилен с широким распределением по молекулярным весам имеет большую текучесть, чем полиэтилен с узким распределением по молекулярным весам. Так, текучесть

полиэтилена с индексом расплава 1,8 г/10 мин оказалась меньше, чем у полиэтилена, имеющего индекс расплава 0,12 г/10 мин. Эта разница обусловлена различием в распределении по молекулярным весам и отсюда различием в чувствительности полимеров к сдвигу.

Термопласты с широким распределением по молекулярным весам имеют более низкий модуль высокоэластичности, чем термопласты с узким распределением⁶⁶. Так, из рис. 1.28 видно, что при одном и том же средневесовом молекулярном весе полидисперсный полистирол имеет более низкий модуль высокоэластичности, чем монодисперсный полистирол.

Структура и молекулярный вес термопласта влияют также

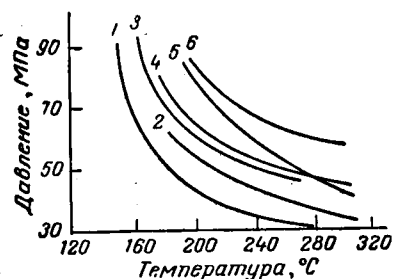


Рис. 1.27. Зависимость давления на поршне от температуры расплава при заполнении литьевой формы полиэтиленом с различным распределением по молекулярным весам; отношение M_w/M_n равно (в скобках — индекс расплава):

1—9,5 (1,1); 2—36 (0,12); 3—3,2 (1,8); 4—18 (0,26); 5—6 (0,28); 6—7,7 (0,14).

на высокоэластические деформации при сдвиге. Так, величина высокоэластической деформации при одинаковой скорости сдвига больше у разветвленного полиэтилена, чем у линейного. При постоянной скорости сдвига величина высокоэластической деформации выше для линейного полиэтилена с большим молекулярным весом (см. рис. 1.24).

Полидисперсность термопласта также оказывает большое влияние на величину высокоэластической деформации. Для полидисперсного полистирола, например, нормальные напряжения, как это видно из рис. 1.28, значительно больше, чем для монодисперсного полистирола. Из соотношения (1.15), связывающего нормальные напряжения с высокоэластической деформацией, следует, что полидисперсный полистирол при сдвиге должен иметь более

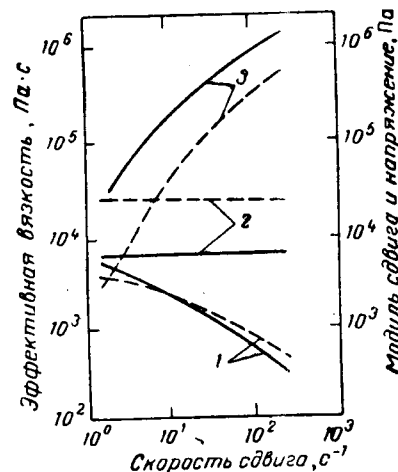


Рис. 1.28. Влияние скорости сдвига на эффективную вязкость (1), модуль сдвига (2) и нормальные напряжения (3) полистирола при температуре расплава 204 °С для монодисперсного (пунктир) и полидисперсного полистирола.

значительные высокоэластические деформации, чем монодисперсный. Действительно, при одинаковых температуре и напряжении сдвига высокоэластическая деформация у полидисперсного полистирола достигала 5,5 отн. ед., в то время как у монодисперсного полистирола только 1,5 отн. ед.⁶⁷

Полидисперсный полистирол, обладающий большей способностью к накоплению высокоэластических деформаций при сдвиге при литье под давлением также имеет большие высокоэластические деформации. Так, при литье образцов в одинаковых условиях усадка⁶⁷ при 144 °С в течение 30 мин составила для монодисперсного полистирола только 25%, в то время как для полидисперсного полистирола при таком же молекулярном весе она достигла 90%.

Влияние скорости сдвига, температуры и давления на вязкость расплавов термопластов

При построении кривых течения в логарифмических координатах сглаживаются различия между отдельными полимерами⁴⁷. Поэтому более удобно использовать кривые течения, построенные

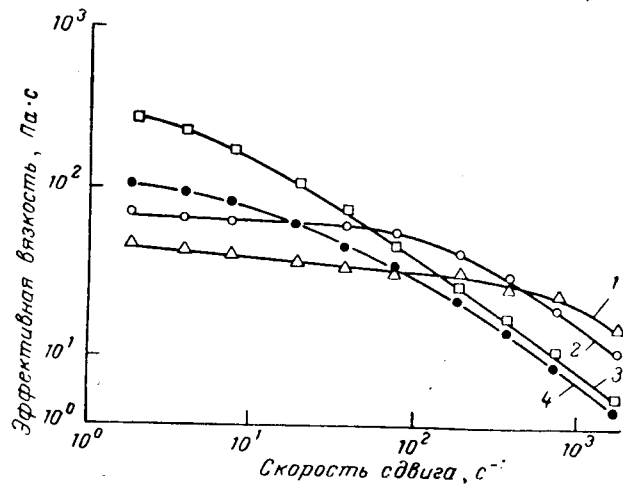


Рис. 1.29. Зависимость эффективной вязкости термопластов от скорости сдвига при температуре расплава 230 °С: 1—полиамид 6; 2—полиметилметакрилат; 3—полистирол; 4—ударопрочный полистирол.

в координатах вязкость — скорость сдвига, в которых эти различия становятся более явственными. Характер изменения вязкости с увеличением скорости сдвига отличается для разных полимеров, как это видно из рис. 1.29. Например, вязкость полистирола при низких скоростях сдвига выше, чем у полиамида 6, в то время как при высоких скоростях сдвига, наоборот, вязкость полистирола меньше, чем у полиамида 6.

Вязкость расплавов некоторых полимеров, например поликарбоната и полисульфона, относительно мало чувствительна к изменению скорости сдвига, как это видно из рис. 1.30. При низких скоростях сдвига полиэтилен низкой плотности и полистирол обладают значительно большей вязкостью, чем поликарбонат и полисульфон. Но при увеличении скорости сдвига они становятся менее вязкими, чем поликарбонат и полисульфон.

Таким образом, очевидно, что изменение вязкости расплава полимера в зависимости от скорости сдвига является очень важной характеристикой термопласта.

Отношение вязкости термопласта при скорости сдвига, например, 10 с⁻¹ или 100 с⁻¹ к вязкости при 1000 с⁻¹ может служить показателем чувствительности данного полимера к сдвигу⁶⁸. Вязкость термопластов при разных скоростях сдвига и температурах расплава, а также показатели чувствительности к сдвигу и повышению температуры приведены⁶⁸ в табл. 1.5.

Из таблицы видно, что наименьшую чувствительность к сдвигу проявляют полиамиды, сополимер на основе формальдегида и поликарбонат. Вследствие малой чувствительности к сдвигу течение этих термопластов ближе к ньютоновскому. Поэтому расплавами этих материалов труднее заполнять длинные и тонкие полости литьевых форм. При литье полиамидов, имеющих малую вязкость расплавов при температурах литья, заполнение форм с тонкими полостями не встречает больших затруднений. Значительно большей чувствительностью к сдвигу обладают расплавы таких термопластов, как поливинилхлорид, полипропилен, полиэтилен низкой и высокой плотности. Причем у полиэтилена и полипропилена с увеличением молекулярного веса (малые значения индекса расплава) растет показатель чувствительности к сдвигу.

Известно, что при повышении температуры уменьшается вязкость расплавов термопластов. Но у различных термопластов степень изменения вязкости отличается. У таких термопластов, как, например, поливинилхлорид, полиэтилен высокой и низкой плотности, полипропилен, сополимеры на основе формальдегида, повышение температуры вызывает сравнительно небольшое снижение вязкости расплава (рис. 1.31 и 1.32). У полисульфона,

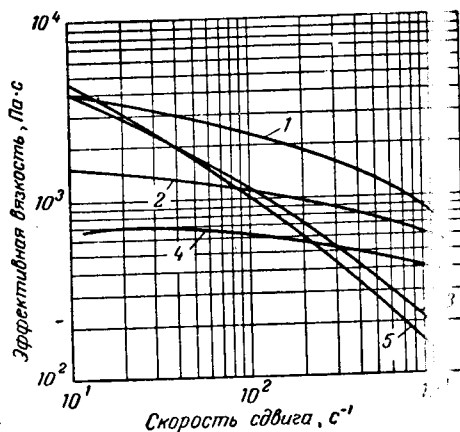


Рис. 1.30. Зависимость эффективной вязкости расплавов термопластов от скорости сдвига:

1, 2 — полисульфон при 350 °С для экструзии (1) и литья под давлением (2); 3 — полиэтилен низкой плотности при 350 °С; 4 — поликарбонат при 315 °С; 5 — полистирол при 200 °С.

Таблица 1.5. Показатели чувствительности вязкости расплавов термопластов к сдвигу и температуре

Полимер	Индекс расплава, $\eta/10$ мин	Температура расплава T_1 , °C	Вязкость $\eta \cdot 10^{-2}$, Па·с при скорости сдвига		Температура расплава T_2 , °C	Вязкость $\eta \cdot 10^{-2}$, Па·с при T_2 и скорости сдвига	Показатель чувствительности				
			100 с ⁻¹	1000 с ⁻¹			к сдвигу $\eta(100 \text{ с}^{-1})/\eta$ при T_1		к температуре $\eta(T_1)/\eta(T_2)$ при скорости сдвига		
							T_1	T_2		100 с ⁻¹	1000 с ⁻¹
Сополимер на основе формальдегида (литьевая марка)	9	180	8	3	220	5,1	2,4	2,4	2,1	1,55	1,35
Полиамид 6 (литьевая марка)	—	240	2,9	1,75	280	1,1	1,6	1,6	1,4	2,5	2,4
Полиамид 6,6 (литьевая марка)	—	270	2,6	1,7	310	0,55	1,5	1,5	1,2	4,7	3,5
Полиамид 6,10 (литьевая марка)	—	240	3,1	1,6	280	1,3	0,8	1,9	1,6	2,4	2,0
Полиамид 11 (литьевая марка)	—	210	5,0	2,4	250	1,8	2,0	2,0	1,8	2,8	2,4
Полиэтилен высокой плотности	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
экструзионная марка	0,2	150	38,0	5,0	190	27	7,6	6,8	6,8	1,4	1,25
литьевая марка	4,0	150	11	3,1	190	8,2	3,5	3,4	3,4	1,35	1,3
Полиэтилен низкой плотности	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
экструзионная марка	0,3	150	34	6,6	190	21	5,1	4,2	4,2	1,6	1,3
литьевая марка	2,0	150	18	4,0	190	9,0	4,5	3,9	3,9	2,0	1,7
Полипропилен	20	150	5,8	2,0	190	2,0	0,75	2,9	2,6	2,9	2,7
—	1	190	21	3,8	230	14	3,0	5,5	4,7	1,5	1,3
—	40	190	8	1,8	230	4,3	1,2	4,4	3,6	1,8	1,5
Полистирол ударпрочный (стирон 475)	—	200	9	1,8	240	4,3	1,1	5,0	3,9	2,1	1,6
Поликарбонат (макролон)	—	230	80	21	270	17	6,2	3,8	2,7	4,7	3,0
Поливинилхлорид	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
пластифицированный	150	150	62	9	190	31	6,2	6,8	5,0	2,0	1,45
нелластифицированный	150	170	20	20	190	60	10	8,5	6,0	2,8	2,0
Полифениленоксид	—	315	25,5	7,8	344	9,4	3,0	3,2	3,1	—	—

карбоната, полистирола, полиметилметакрилата, полиамида наблюдается значительное снижение вязкости с повышением температуры расплава. Очевидно, что повышение температуры расплава этих термопластов является хорошим средством увеличения текучести при заполнении форм для тонких и длинных изделий. При совместном рассмотрении показателей чувствительности к сдвигу и температуре (см. табл. 1.5) можно установить, что у термопластов, обладающих значительной чувствительностью к сдвигу, проявляется, как правило, меньшая чувствительность к температуре, а у термопластов, проявляющих повышенную чувствительность к температуре, — пониженная чувствительность

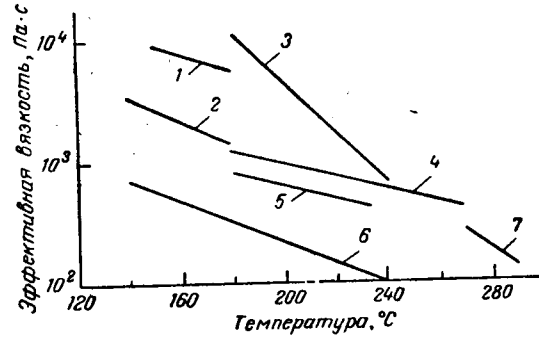


Рис. 1.31. Зависимость эффективной вязкости термопластов от температуры при скорости сдвига 100 с⁻¹:

1 — пластифицированный поливинилхлорид; 2 — неластифицированный поливинилхлорид; 3 — полиметилметакрилат; 4 — полипропилен; 5 — сополимер на основе формальдегида; 6 — полиэтилен низкой плотности; 7 — полиамид 6,6.

сдвигу. Однако полиформальдегид и сополимер на основе формальдегида проявляют малую чувствительность как к сдвигу, так и к температуре.

Изменение вязкости с температурой может быть выражено уравнением

$$\eta = Ae^{E/RT} \quad (1.18)$$

где A — константа; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Графики зависимости $\lg \eta$ от $1/T$ представляют собой прямые линии, что позволяет рассматривать их углы наклона как меру энергии активации вязкого течения [47].

При повышении температуры сильнее снижается вязкость тех полимеров, которые обладают более высокой энергией активации. Энергия активации течения полиэтилена, например, весьма мала, что обусловлено слабым межмолекулярным взаимодействием. Так, для полиэтилена высокой плотности величина энергии активации составляет 29 кДж/моль, а для полистирола равна 94 кДж/моль. Поэтому при одинаковом повышении температуры,

например с 200 до 210 °С, текучесть полистирола (величина, обратная вязкости) повышается⁴⁶ на 66%, а полиэтилена высокой плотности — только на 17%.

Энергия активации зависит также от напряжения и скорости сдвига. Так, энергия активации вязкого течения полиэтилена низкой и высокой плотности уменьшается по мере увеличения скорости сдвига, однако напряжение сдвига в меньшей степени влияет на величину энергии активации полиэтилена⁶⁹.

Г. В. Виноградовым и соотр.⁷⁰ найдена функция течения полимеров, зависящая по отношению к температуре. Эта функция названа температурно-инвариантной характеристикой вязкости и имеет следующий вид:

$$\eta/\eta_n = f(\gamma\eta_n) \quad (I.1)$$

где η_n — наибольшая ньютоновская вязкость.

Величина $\eta/\eta_n = \eta_{пр}$, являющаяся отношением вязкости при данном напряжении и скорости сдвига к наибольшей ньютоновской вязкости, называется приведенной вязкостью. Она показывает степень влияния изменения структуры расплава полимера при тчении на вязкость. Величина $\gamma\eta_n = \gamma_{пр}$ называется приведенной скоростью сдвига и характеризует интенсивность деформационного воздействия при установившемся течении полимера.

Зависимость $\eta_{пр}(\gamma_{пр})$ является универсальной для очень широкого круга линейных полимеров. Так кривые течения полиэтилена, полипропилена, полистирола, ацетилцеллюлозного этрола и других полимеров укладываются в узкой области⁷⁰. На рис. 1.32 представлена зависимость приведенной вязкости от приведенной скорости сдвига для расплавов полипропиленов⁷¹.

Метод универсальной температурно-инвариантной характеристики вязкости полимеров позволяет единообразно оценивать их состояние при установившихся режимах течения. По обобщенной характеристике вязкости можно находить приближенное значение эффективной вязкости в широком диапазоне изменения температуры и напряжений сдвига.

Повышение давления должно приводить к сближению макромолекул и увеличению вязкости расплавов полимеров. Так, из рис. 1.34 видно, что при постоянном напряжении сдвига и изменении давления в интервале от 56 до 182 МПа эффективная вязкость полиэтилена изменилась в 5,7 раза, а полистирола — в 135 раз⁷².

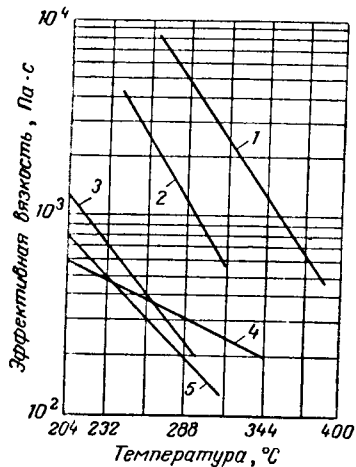


Рис. 1.32. Зависимость эффективной вязкости расплавов термопластов от температуры при скорости сдвига 100 с⁻¹: 1 — полисульфон; 2 — поликарбонат; 3 — фенокиссмола; 4 — полиэтилен высокой плотности; 5 — полистирол.

которые данные об изменении вязкости расплавов термопластов при повышении давления с 14 до 175 МПа приведены ниже⁷³:

	Плотность, г/см ³	Индекс расплава, г/10 мин	Относительное изменение вязкости
Полиэтилен . . .	0,92	2,1	5,6
	0,92	0,3	9,7
	0,945	0,2	6,8
	0,96	5,0	4,1
	0,907	0,47	7,3
Полипропилен . .	—	—	100,0
Полистирол . . .	—	—	—

Из приведенных данных видно, что вязкость полиэтилена высокой плотности менее чувствительна к давлению, чем вязкость полиэтилена низкой плотности. На полиэтилен низкой плотности с меньшим индексом расплава (большего молекулярного веса) давление влияет сильнее, чем на полиэтилен с большим индексом расплава. Изменение вязкости с давлением у полипропилена и полиэтилена средней плотности примерно одинаково.

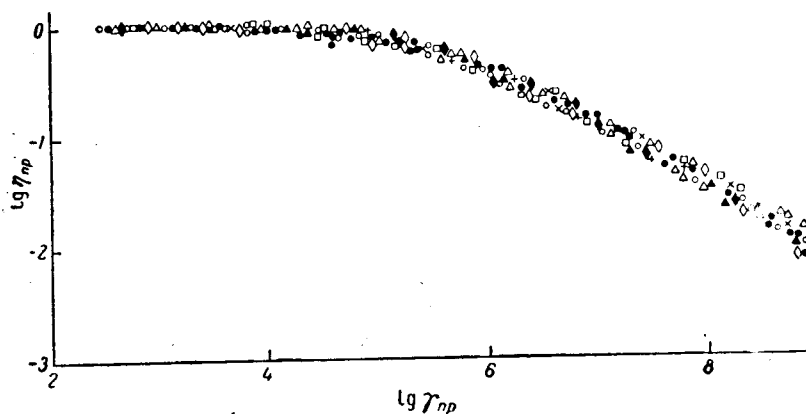


Рис. 1.33. Температурно-инвариантная характеристика вязкости полипропиленов ПП-3, ПП-1 и ППВ-1, полученная при разных температурах (190, 200, 210, 230 и 240 °С).

Наиболее существенно давление влияет на вязкость полистирола, которая увеличивается в 100 раз. Молекулы полистирола по сравнению с полиэтиленом содержат большие боковые группы — бензольные кольца. Эти группы препятствуют плотной упаковке молекулярных цепей, между которыми имеется свободное пространство, и, следовательно, существует возможность для их уплотнения и изменения вязкости полимера в широком интервале.

Эффективная вязкость полистирола при постоянном напряжении сдвига значительно повышается с увеличением давления, как это видно из рис. 1.35. Если же рассматривать вязкость полистирола

при постоянной скорости сдвига, то повышение вязкости с ростом давления значительно меньше⁴⁶.

Вестовер предполагает⁷³, что из-за влияния давления на вязкость расплавов увеличение давления при входе во впускной литник формы может приводить скорее к снижению скорости течения, чем к ее увеличению. Однако Карлей, рассмотрев⁷⁴ некоторые экспериментальные результаты Вестовера и учитывая, что впускной литник формы представляет собой капилляр с открытым выходом, для которого падение давления и статическое давление одинаковы

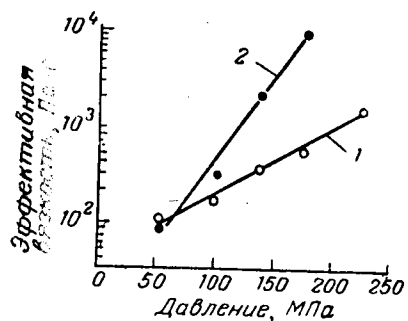


Рис. 1.34. Зависимость эффективной вязкости расплавов термопластов от давления: 1 — полиэтилен; 2 — полистирол.

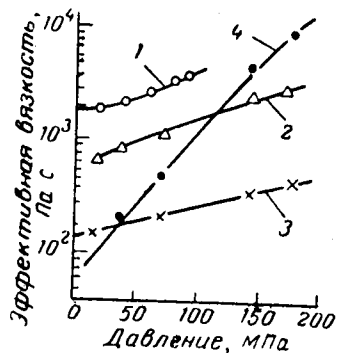


Рис. 1.35. Влияние гидростатического давления на вязкость полистирола: 1, 2 — $\dot{\gamma} = 40 \text{ с}^{-1}$ (при 180 и 250 °С соответственно); 3 — $\dot{\gamma} = 400 \text{ с}^{-1}$ (при 250 °С); 4 — $\tau = 7 \cdot 10^4 \text{ Па}$ (при 250 °С).

показал: повышение давления должно всегда приводить к увеличению скорости течения, причем увеличение скорости течения на много больше, чем повышение давления.

Влияние статического давления на течение полиэтилена (с плотностью 0,92 г/см³ и индексом расплава 2,1) оказалось намного меньше, чем влияние перепада давления⁷⁴. Так, повышение статического давления от 35 до 70 МПа при постоянном перепаде давления в 14 МПа приводит к снижению скорости течения в 1,6 раза, в то время как увеличение перепада давления от 14 до 28 МПа при статическом давлении 70 МПа вызывает повышение скорости течения более чем в 6 раз.

Хотя для полистирола влияние статического давления больше, чем для полиэтилена, Карлей считает, что перепад давления на течение полистирола также влияет более резко, чем на течение полиэтилена.

Таким образом, очевидно, что увеличение статического давления при постоянном перепаде давлений снижает скорость течения расплава полимеров, но это снижение намного меньше, чем повышение скорости течения при увеличении перепада давлений.

Следует отметить, что в работах Максвелла, Янга⁷² и Вестовера⁷³ использовался вискозиметр, в котором условия течения достаточно близки к фактическим условиям течения расплавов термопластов во время литья под давлением. Так, Вестовер использовал капиллярный вискозиметр, в котором полимер передавливался из полости высокого давления в полость с несколько меньшим давлением. По существу, такие условия в определенной степени возникают в конце процесса заполнения полости литьевой формы.

Термостабильность расплавов термопластов

При переработке термопластов литьем под давлением важную роль играет способность полимера к деструкции в процессе его нагревания и течения в литьевой машине и форме. Обычно процесс литья под давлением рассматривают как чисто физический процесс. Однако в процессе литья под давлением возможно протекание различных химических реакций, приводящих к разрыву цепей и изменению свойств термопласта при течении и в готовом изделии.

Деструкция термопласта может протекать при нагреве до высоких температур, при длительном нагреве, под влиянием высоких напряжений сдвига при течении через сопло литьевой машины и литниковые каналы, а также за счет окисления или гидролиза (например, при переработке влажных термопластов). При нагревании термопласты могут подвергаться разнообразным химическим и физическим превращениям, сопровождающимся образованием газообразных и жидких продуктов, изменением окраски и т. п.

Устойчивость полимера к химическому разложению при повышенных температурах характеризуется его термостойкостью, под которой понимают температуру начала химического изменения полимера⁷⁵, регистрируемую по выделению продуктов разложения или по изменению характеристик процесса⁸.

Для характеристики термопласта важно знать температурный интервал между температурами плавления (стеклования) и термостойкостью, который определяет возможность его переработки и выбор условий литья. Из табл. 1.6 видно, что чем меньше этот интервал и чем выше он расположен, тем труднее перерабатывать полимер. Наибольшим температурным интервалом переработки, как это видно из таблицы, обладают полистирол, поликарбонат и полиэтилен высокой плотности. Наиболее узкий температурный интервал имеется у поливинилхлорида и полиформальдегида. (Следует учесть, что значения температуры разложения при литье в табл. 1.6 приведены для определенных литьевых марок с присутствием им сочетанием различных добавок и поэтому не могут быть распространены на другие марки на основе тех же термопластов.)

Фактически температурные интервалы переработки при литье под давлением значительно уже, поскольку как аморфные, так и

Таблица 1.6. Температурные интервалы литья термопластов

Полимер	Температура стеклования или плавления, °С	Термостойкость, °С	Теоретический интервал переработки, °С	Температура разложения при литье, °С	Практический интервал переработки, °С
Полистирол . . .	100	310	100—310	—	170—250
Поливинилхлорид	87	170	87—170	—	170—190
Полиметилметакрилат	105	280	105—280	—	180—240
Поликарбонат . . .	150	380	150—380	343	270—320
Полифениленоксид	210	—	—	—	320—345
Полиэтилен высокой плотности	136	320	136—320	296	220—280
Полипропилен . . .	176	300	176—300	278	200—300
Полиформальдегид	181	—	—	242	195—220
Полиамид 6	225	360	225—360	303	230—290
Полиэтилентерефталат	255	380	255—380	—	260—280
Полиамид 6,6 . . .	255	—	—	315	260—280

кристаллические термопласты должны иметь сравнительно невысокую вязкость для осуществления процесса литья. Обычно вязкость расплава, необходимая для литья под давлением, достигается у аморфных полимеров при температуре на 100—150 °С выше температуры стеклования, а у кристаллических полимеров, как правило, — при температурах, немного превышающих температуру плавления.

Представляет интерес также влияние продолжительности воздействия температуры на изменение молекулярного веса термопласта. В табл. 1.7 представлены данные об изменении индекса расплава термопластов, подвергнутых длительному термическому воздействию при температурах, характерных для литья под давлением этих материалов⁷⁶. Как видно из таблицы, термическая деструкция полиметилметакрилата, полистирола и полипропилена невелика, а поликарбонат практически не подвергается деструкции при указанных условиях. В то же время у ацетилцеллюлозного этрола наблюдается очень сильная деструкция; в меньшей степени деструктируется полиамид 6,10. В последней графе таблицы приведены значения индекса расплава после десятого цикла литья, которые за немногими исключениями значительно выше показателей, обуславливаемых термической деструкцией. Это связано с тем, что условия термической деструкции более жестки по сравнению с условиями, при которых находится термопласт в литьевой машине; так как материал при движении в нагревательном цилиндре постепенно нагревается до температуры литья, а не находится все время при этой температуре. При литье под давлением ацетилцеллюлозного этрола термическая деструкция имеет большое значение.

Против, у поликарбоната не наблюдается заметной термической деструкции, хотя при литье под давлением индекс расплава этого термопласта претерпевает наибольшие изменения. Индекс расплава полиэтилена снижается как при нагревании, так и при многократной переработке литьем под давлением.

Деструкция, вызванная многократным литьем под давлением, почти во всех случаях приводит к большим изменениям свойств термопласта, чем термическая деструкция исходных материалов, не подвергавшихся переработке⁷⁶.

Следует учитывать, что термостабильность расплавов полимеров зависит не только от химической природы полимера, но также и от наличия в них стабилизирующих добавок. Поэтому промышленные литьевые марки одного и того же типа термопласта могут различаться по термостабильности при содержании в них различных типов добавок, применяемых для стабилизации.

Следует отметить, что молекулярный вес поликарбоната при термоокислительной деструкции уменьшается при переработке на литьевой машине быстрее, чем при термоокислительной деструкции в лабораторных условиях при той же температуре⁷⁷, что связано, очевидно, с влиянием механической деструкции при литье.

Обычно если термопласт при температуре литья подвергается деструкции, то вязкость его расплава понижается (рис. 1.36). У некоторых термопластов, как, например, полиэтилена и поливинил-

Таблица 1.7. Индекс расплава термопластов в условиях термического воздействия и после многократной переработки литьем под давлением

Полимер	Марка	Условия термического воздействия		Индекс расплава, г/10 мин		
		температура, °С	время, мин	исходный материал	после термического воздействия	после 10-го цикла литья
Полиметилметакрилат	Плексигум ГН	240	370	1,45	2,04	3,74
	Полистирол III	200	480	1,65	2,37	4,88
	Макролон	260	250	0,76	0,71	39,4
Ацетилцеллюлозный этрол	Целлидор А/В	185	320	5,58	55,95	45,2
		260	740	5,96	14,25	60,2
Полиамид 6,10	Ультрамид S	185	320	5,58	55,95	45,2
		260	740	5,96	14,25	60,2
Полиэтилен высокой плотности	Хостален GD 6200	260	450	3,62	2,25	1,63
		260	450	3,62	2,25	1,63
Полипропилен	Холстален РРН	240	450	16,00	14,5	12,32
		240	320	1,42	1,67	11,8

хлорида, наоборот, может наблюдаться повышение вязкости расплава, связанное с сшиванием полимера.

Уменьшение молекулярного веса термопласта вследствие термической деструкции при литье может привести к повышению текучести и, как следствие, к образованию подливов на изделиях по линии разъема формы. В то же время сшивание придает большую жесткость цепям полимера, что в свою очередь увеличивает ориентацию и анизотропию свойств литьевых изделий⁷⁸, как было показано для литьевых изделий из полиэтилена высокой плотности (рис. I. 37).

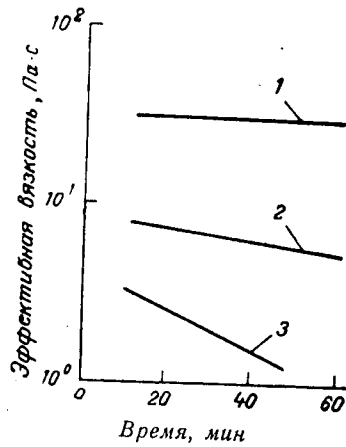


Рис. I. 36. Зависимость вязкости ударопрочного полистирола от продолжительности нагрева при температуре:

1—250 °С; 2—300 °С; 3—325 °С.

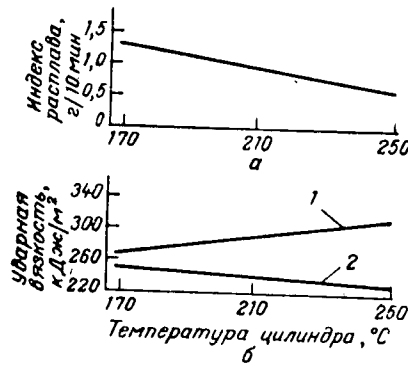


Рис. I. 37. Зависимость индекса расплава (а) и ударной вязкости (б) полиэтилена высокой плотности от температуры цилиндра:

1—параллельно направлению течения расплава; 2—перпендикулярно направлению течения расплава.

Расплавы некоторых полиамидов деструктируют до олигомеров и даже мономеров. Так, в зависимости от продолжительности и температуры переработки полиамида 6 может образоваться определенное количество мономерного капролактама и олигомеров. Поэтому литьевые детали из полиамида 6 большей частью не свободны от низкомолекулярных частей, не содержащихся в гранулах. Содержание капролактама в изделиях повышается с ростом температуры и продолжительности переработки, как это видно из рис. I. 38.

Полиамиды при высоких температурах могут также окисляться. Так, поверхность расплавов полиамидов уже в присутствии следов кислорода легко окисляется и окрашивается в желтый цвет, причем важную роль играют температура и время. Высокая скорость сдвига, повышенная температура, продолжительное действие кис-

лорода и повышенное содержание влаги приводят к деструкции полимера и снижению вязкости. Чем выше молекулярный вес полиамидов, тем сильнее деструкция.

При понижении давления из слишком влажного или нагретого расплава выделяются пузырьки водяных паров, которые практически всегда равномерно распределены. Если содержание влаги относительно велико, то расплав может вытекать из сопла в виде пены. Повышенное содержание влаги приводит к дефектам внешней поверхности деталей. При термическом разложении расплава, в котором образуются пузырьки вследствие присутствия газообразных продуктов разложения, возникают аналогичные явления.

У полиамидов вязкость расплава только тогда является постоянной, когда содержание влаги соответствует состоянию химического равновесия для каждого молекулярного веса⁹. Так, расплав полиамида 6 при температуре 265 °С и относительной вязкости 2,5 находится в равновесии, если он содержит 0,3% влаги; если же содержится только 0,15% влаги, то вязкость увеличивается до 3,3 (рис. I. 39). Отсюда возникает необходимость тщательной сушки высокомолекулярных полиамидов до необходимого содержания влаги с тем, чтобы предупредить деструкцию полимера. Полиамиды с высоким молекулярным весом стабильны только при содержании влаги меньше 0,1%.

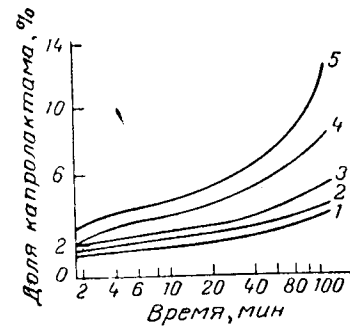


Рис. I. 38. Зависимость доли капролактама, образующегося в расплаве полиамида 6, от продолжительности нагревания при различных температурах:

1—230 °С; 2—240; 3—260; 4—280; 5—300 °С.

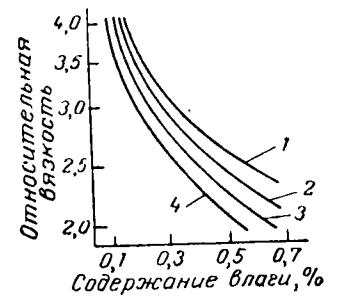


Рис. I. 39. Зависимость относительной вязкости полиамида 6 от содержания влаги при разных температурах:

1—220 °С; 2—235; 3—250; 4—265 °С.

Одним из полимеров с низкой термостабильностью является поливинилхлорид, который достигает состояния текучести, необходимого для осуществления процесса литья, примерно при 170—180 °С. Однако при этой температуре полимер стабилен очень незначительное время. Поэтому для повышения его термостабиль-

ности обычно вводят стабилизаторы, связывающие хлористый водород, выделяющийся при деструкции в тем большей степени, чем выше температура и продолжительность ее воздействия⁷⁹.

Поэтому переработка непластифицированного поливинилхлорида на поршневых машинах затруднена. Наилучшие результаты достигаются на червячных литьевых машинах, где удается обеспечить меньшую продолжительность пластикации полимера. На этих машинах непластифицированный поливинилхлорид удается перерабатывать при температурах расплава до 225°C, т. е. литье осуществляется в области температур, соответствующей температуре течения, и при нормальных давлениях литья²⁹. На рис. 1.40

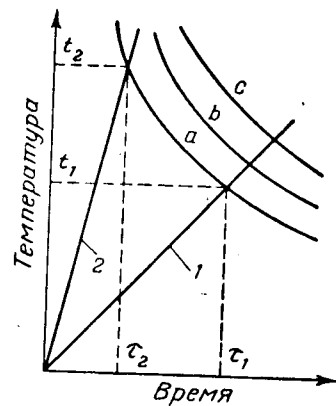


Рис. 1.40. Зависимость температуры переработки поливинилхлорида в поршневой (1) и в червячной (2) машине от продолжительности нагревания:

a — начало разложения; b, c — увеличивающиеся степени разложения.

от температуры и времени. При переходе через кривую a уже минимальное количество хлористого водорода выделяется заметно

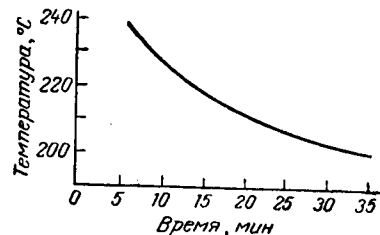


Рис. 1.41. Зависимость предельной температуры расплава сополимера на основе формальдегида от продолжительности пребывания в нагревательном цилиндре литьевой машины.

нарушая процесс литья. Процесс нагревания схематически изображен прямыми 1 и 2. Прямая 1 при времени t_1 (после которого нагревание уже должно быть исключено) пересекает кривую разложения при температуре t_1 . Если продолжительность нагревания удастся сократить до t_2 , то прямая 2 пересечет кривую разложения при более высокой температуре t_2 . Значения t_1 и t_2 соответствуют условиям нагревания на поршневой машине, а t_2 и t_1 — условиям нагревания на червячной литьевой машине. Температура переработки t_2 составляет около 220°C, а t_1 — около 165°C, что соответствует области высокоэластического состояния термопласта.

Литье при температуре 165°C обычно приводит к получению деталей с низким качеством наружной поверхности и со значи-

тельными внутренними напряжениями. Преодолеть эти трудности за счет повышения температуры на поршневых машинах невозможно, так как в этом случае приходится работать в области кривой b или c, где происходит еще большее разложение поливинилхлорида.

Термическая стабильность расплавов термопластов обычно является достаточной, если масса отливаемого изделия находится в правильном соотношении с максимальной массой отливки для литьевой машины данного размера, т. е. когда продолжительность пребывания термопласта в цилиндре машины невелика. Так, у сополимеров на основе формальдегида допустимая температура литья, как это следует из рис. 1.41, очень сильно зависит от продолжительности пребывания материала в нагревательном цилиндре. Однако при малой массе отливаемого изделия по сравнению с максимально возможной массой отливки для данной литьевой машины очень резко уменьшается как возможный температурный интервал литья, так и максимальная температура, при которой еще не происходит деструкция полимера⁸⁰, как это видно из рис. 1.42.

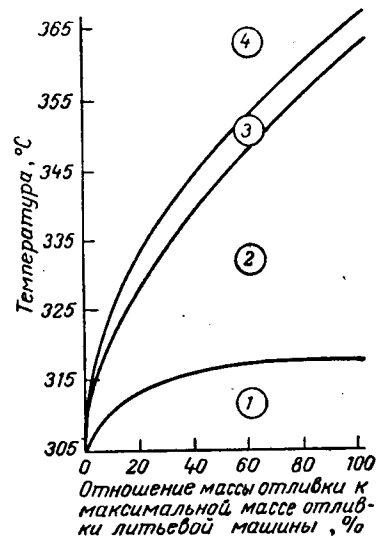


Рис. 1.42. Зависимость температурного интервала переработки полифениленоксида от отношения массы отливки к максимальной массе отливки литьевой машины: 1 — зона высокой вязкости расплава; 2 — зона оптимальных условий литья; 3 — зона максимальных температур литья; 4 — зона деструкции полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., «Химия», 1967, 232 с.
2. Каргин В. А., Соголова Т. И., ЖФХ, 23, 530 (1949).
3. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М., «Химия», 1971. 344 с.
4. Александров А. П. В сб. «Труды I и II конференции по высокомолекулярным соединениям». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945. 100 с.
5. Лазуркин Ю. С., Фогельсон Р. Л., ЖТФ, 21, 267 (1951).
6. Каргин В. А., Соголова Т. И., ЖФХ, 23, 551 (1949).
7. Стренихеев А. А., Деревицкая В. А., Слонимский Г. Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. М., «Химия», 1966. 514 с.
8. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., «Химия», 1968. 536 с.
9. Vieweg R., Müller A., Polyamide, Kunststoff-Handbuch. Bd. VI. Hanser, München, 1966. 698 S.
10. Plajer O., Plastverarb., 18, № 1, 1 (1967).
11. Frielingsdorf H., Chem. Ing. Techn., 32, 291 (1960).

12. Бернхардт Э. Переработка термопластичных материалов. М., «Химия», 1962. 747 с.
13. Holzmueller W., Altenburg K. Physik der Kunststoffe. Akademie-Verlag, Berlin, 1961. 652 S.
14. Kenig S., Kamal M. R., SPE Journal, 26, № 7, 50 (1970).
15. Richardson P. N., SPE Journal, 16, № 12, 1324 (1960).
16. Завгородний В. К., Калинин Э. Л., Мара м Е. И. Литьевые машины для термопластов и реактопластов. М., «Машиностроение», 1968. 374 с.
17. Калинин Э. Л., Рипс С. М., Химическое машиностроение, № 2, 22 (1960).
18. Сагалаев Г. В., Калинин Э. Л., Пласт. массы, № 6, 48 (1961).
19. Ballman R. L., Shusman T., Mod. Plast., 37, 3, 126 (1959).
20. Seyfarth P., Plaste u. Kautschuk, 9, № 11, 553 (1962).
21. Wabken M. S., Catic I., Kunststoff-Berater, 16, № 9, 779 (1971).
22. Gloor W. E., SPE Trans., 3, № 4, 270 (1963).
23. Kunststoffe, 56, № 1, 31 (1966).
24. Maxwell B., Gogos G. G., Blyer L. L., Mineo R. M., SPE Trans., 4, № 3, 165 (1964).
25. Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1952. 432 с.
26. Spenser R. S., J. Coll. Sci., 4, № 3, 229 (1949).
27. Spenser R. S., Boyer R. F., J. Appl. Phys., 17, 398 (1946).
28. Plajer O., Werkzeuge für das Blasformen. Zehner und Hüthig. Speyer, 1968. 282 S.
29. Beck H., Spritzgießen. Hanser, München, 1963. 219 S.
30. Gunter D., Kunststoff-Technik, 8, № 8, 271 (1969).
31. Spenser R. S., Gilmore G. D., J. Appl. Phys., 21, 523 (1950); Foster G. N., Waldmann N., Giskey R., Polymer Eng. Sci., 6, № 2, 131 (1966).
32. Рагимов А. М., Сагалаев Г. В., Шембель Н. Л., Пласт. массы, № 9, 30 (1971).
33. Виноградов Г. В., Белкин И. М., Конюх И. В., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, № 4, 417 (1961).
34. Pezzin G., Materie. Plastische, 28, № 8, 1042 (1962).
35. Лапшин В. В., Козлов П. М., Хим. пром., № 4, 18 (1958).
36. Блюменталь М. Г., Володин В. П., Лапшин В. В., Акутин М. С., Пласт. массы, № 8, 23 (1965).
37. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Куличихин В. Г. В сб. «Успехи реологии полимеров». М., «Химия», 1970. 296 с.
38. Cogswell F. N., Lamb P., Plast. Polymer, 38, № 137, 331 (1970).
39. Cogswell F. N., Plast. Polymer, 38, № 138, 391 (1970).
40. Малинин Н. И., Коллоид. ж., 22, 201 (1960).
41. Лодж А. С., Эластичные жидкости. М., «Наука», 1969. 464 с.
42. Bagley E. V., J. Appl. Phys., 28, 624 (1957).
43. Philippoff W., Gaskins F. H., Trans. Soc. Rheology, 2, 263 (1958).
44. Brydson J. A., Flow Properties of Polymer Melts. Iliffe, London, 1970. 190 p.
45. Arai T., Aoyanama H., Trans. Soc. Rheology, 7, 342 (1963).
46. Vieweg R., Daumiller G., Polystrol, Kunststoff—Handbuch. Bd. V. Hanser, München, 1969, 876 S.
47. Северс Э. Т. Реология полимеров. М., «Химия», 1966, 200 с.
48. Gilmore G. D., Spenser R. S., Mod. Plast., 27, № 8, 117 (1950).
49. Малкин А. Я., Леонов А. И. В сб. «Успехи реологии полимеров». М., «Химия», 1970. 296 с.
50. Mills D. K., Moore G. F., SPE Technic. Papers, 6, 41 (1960).
51. Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Leonov A. I., Koll.-Z., 191, № 1, 25 (1963).
52. Bagley E. V., Trans. Soc. Rheology, 5, 203 (1961).
53. Larson H. A., De Hoff G. R., Todd N. W., Mod. Plast., 36, № 8, 89 (1959).
54. Bialas G. A., White J. Z., Rubb. Chem. Technol., 42, № 3, 682 (1969).
55. Griffiths Z., Munns M. G., Brit. Plast., 27, № 9, 352 (1954).
56. Гринблат В. Н. Канд. дисс. М., НИИПМ, 1971.
57. Passaglia E., J. Polymer Sci., 47, 333 (1960).
58. Baumann G. F., Steingiser S., J. Polymer Sci., PA, 1, 3395 (1963).
59. Miller J. C., SPE Technic. Papers, 12, XIV-5 (1966).
60. Peticolas W. Z., J. Polymer Sci., 58, 1405 (1962).
61. Tung Z. H., J. Polymer Sci., 46, 409 (1960).
62. Schreiber H. D., Bagley E. V., J. Polymer Sci., 58, 29 (1962).
63. Pezzin G., Biglione G., Material plast. elast., 30, № 7, 700 (1964).
64. Boenig H. V. Poluolefins, Structure and Properties. Elsevier, Amsterdam, 1966. 319 p.
65. Goppel J. M., Vander Vegt A. K. International Congress 1966. Processing Polymers to Products, Amsterdam, 1966. 223 p.
66. Cogswell F. N., Lamb P., Plastics, 34, № 2, 171 (1969).
67. Thomas D. R., Hagan R. S., Polymer Eng. Sci., 9, № 3, 164 (1969).
68. Schlich W. R., Hagan R. S., SPE Journal, 22, № 7, 45 (1966); Lamb P., Advances in Polymer Science and Technology. S. C. I. Monograph № 26. London, 1967. 396 p.
69. Schott H., Kagan W., J. Appl. Polymer Sci., 5, № 14, 175 (1961).
70. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Прозоровская Н. В. и др., ДАН СССР, 154, 890 (1964).
71. Фридман Н. Л., Виноградов Г. В., Иванюков Д. В. и др., Пласт. массы, № 12, 53 (1967).
72. Maxwell B., Jung A., Mod. Plast., 35, № 3, 174 (1957).
73. Westover R. F., SPE Trans., 1, № 1, 14 (1961).
74. Carley J. F., Mod. Plast., 39, 4, 267 (1961).
75. Коршак В. В., Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1969. 381 с.
76. Кнарре W., Kress G., Kunststoffe, 53, 346 (1963).
77. Акутин М. С., Котрелев В. Н., Коварская Б. М. и др., Пласт. массы, № 6, 26 (1963).
78. Prosen S. P., Jonson W. T., SPE Technic. Papers, 10, VI-1 (1964).
79. Хрулев М. В. Поливинилхлорид. М.—Л., «Химия», 1964. 262 с.
80. Haусock S. M., Plast. Technol., 12, № 2, 35 (1966).

ПРОЦЕССЫ ПЛАСТИКАЦИИ И ТЕЧЕНИЯ ТЕРМОПЛАСТОВ В ЛИТЬЕВОЙ МАШИНЕ

Нагревание термопласта до температуры литья является хотя и предварительной, но очень важной операцией при литье под давлением. Для успешного осуществления процесса литья необходимо, кроме нагревания обеспечить хорошую пластикацию материала. Нагревание и пластикация материала обычно осуществляются в нагревательных цилиндрах литьевых машин.

Под пластикацией термопластичного материала понимают его размягчение за счет нагревания до перехода в вязкотекучее состояние, а также его уплотнение и гомогенизацию. Под гомогенизацией понимают перемешивание, приводящее к равномерному распределению температур в массе, которому соответствуют равномерная плотность и вязкость расплава термопласта. Прежде всего на стадии пластикации должна быть обеспечена требуемая температура расплава, максимальная однородность температуры по объему материала и минимальная деструкция термопласта. Процесс пластикации может быть осуществлен различными путями, отличающимися способами подвода тепла к термопласту, уплотнения и гомогенизации.

Имеются три способа проведения процесса пластикации:

1. Передача тепла осуществляется от внешних источников за счет теплопроводности материала. Уплотнение и гомогенизация происходят во время рабочего хода поршня при сжатии размягченного материала.

2. Часть тепла подводится от внешних источников за счет теплопроводности материала, а остальная часть тепла образуется за счет перехода в тепло работы сил трения (усилий сдвига). Уплотнение происходит при сжатии, а гомогенизация — за счет эффекта смешения.

3. Тепло создается в основном за счет превращения в тепло механической работы, затрачиваемой при сдвиге. Уплотнение осуществляется путем сжатия массы, а гомогенизация — за счет эффекта смешения.

Первый способ применяется на поршневых машинах, а два других — на экструдерах и литьевых машинах с червячным пластикатором. При пластикации в нагревательном цилиндре поршневого типа материал перемешивается незначительно, и поэтому имеются

большие температурные градиенты как в поперечном сечении потока, так и по его длине. При пластикации в червячных цилиндрах удается выравнивать температуру по сечению потока, однако некоторая неоднородность по длине потока все же сохраняется.

При течении через узкое отверстие сопла литьевой машины расплав термопласта подвергается значительным усилиям сдвига, что приводит к повышению температуры расплава, а следовательно, и к дополнительной пластикации термопласта в процессе выталкивания.

Процессы пластикации термопластов в литьевой машине поршневого типа

Основной функцией цилиндра литьевой машины является нагрев термопласта до температур, при которых может происходить заполнение формы за счет давления, создаваемого поршнем. Температура и давление расплава, создаваемые на выходе из сопла нагревательного цилиндра, являются очень важными характеристиками литьевой машины.

Осуществление равномерного нагрева термопластов — достаточно сложная задача вследствие их низкой теплопроводности.

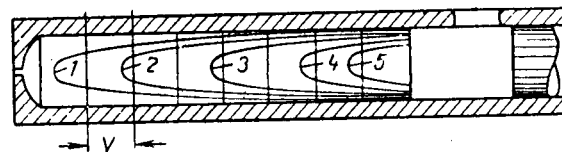


Рис. II. 1. Профили температур полистирола в цилиндре диаметром 30 мм с температурой стенки 200 °С (V — объем отливки): 1 — 190 °С; 2 — 180; 3 — 160; 4 — 120; 5 — 80 °С.

Для примера рассмотрим характер распределения температур в наиболее простом нагревательном цилиндре. Как видно из рис. II. 1, где представлен профиль температур полистирола в зависимости от передвижения объема отливки (без учета теплообмена вдоль оси цилиндра)¹, наиболее близкий к соплу объем отливки не имеет равномерной температуры: в то время как температура у стенок составляет около 200 °С, в середине объема она достигает только 185 °С. Разумеется, характер распределения температур будет иным для другого полимера (с другими теплофизическими свойствами).

К конструкции нагревательного цилиндра предъявляются сложные требования. Во-первых, полимер должен нагреваться в нем до однородной температуры за максимально короткий промежуток времени при определенной пластикационной производительности. Во-вторых, он должен создавать минимальные потери давления при движении полимера во время заполнения формы. Кроме того, путь течения полимера через цилиндр должен быть без «мертвых»

зон, где материал может застывать и подвергаться деструкции. И, в-третьих, конструкция нагревательного цилиндра должна обеспечивать прочность, герметичность и легкость разборки для очистки и ремонта цилиндра.

К сожалению, первые два требования являются противоречивыми. Чтобы от нагревательного цилиндра к полимеру эффективно передавалось тепло, внутренние каналы цилиндра должны быть очень малы для достижения минимального поперечного градиента температуры, а цилиндр должен быть как можно длиннее для обеспечения большей поверхности теплопередачи. С другой стороны, для эффективной передачи давления от поршня к соплу внутренние каналы должны быть по возможности шире, а их длина должна быть минимальной. Попытки найти компромиссное решение² привели к созданию нагревательного цилиндра с торпедой.

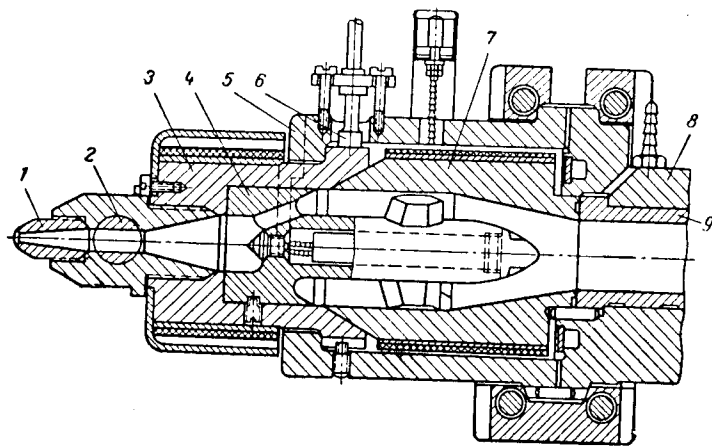


Рис. II. 2. Нагревательный цилиндр:
1—сопло; 2—пробковый кран; 3—передняя часть; 4—торпеда; 5—кожух;
6—датчик терморегулятора; 7—задняя часть; 8—материальный цилиндр;
9—втулка материального цилиндра.

Такая конструкция нагревательного цилиндра, представленная на рис II. 2, является наиболее распространенной в настоящее время. В цилиндр, на поверхности которого расположены электрические обогревательные элементы, вставлен сердечник обтекаемой формы, называемый торпедой. Эта торпеда образует кольцевой зазор с постепенно уменьшающейся толщиной для улучшения прогрева полимера. В передней части торпеды находится распределитель, представляющий собой кольцо с рядом мелких отверстий. Он улучшает условия передачи тепла полимеру. Расплав, проходящий через отверстия, попадает далее в камеру смешения, где температура полимера выравнивается, а затем поступает в сопло и далее в форму.

Коэффициент нагревания

Термопласт с исходной температурой T_0 поступает в нагревательный цилиндр с температурой стенок T_1 . До этой температуры материал нагревается, если будет находиться в цилиндре неопределенно долгое время. Однако полимер находится в цилиндре короткое время и не достигает температуры T_1 ; его средняя температура T_2 будет определяться температурой стенки и продолжительность контакта с ней материала.

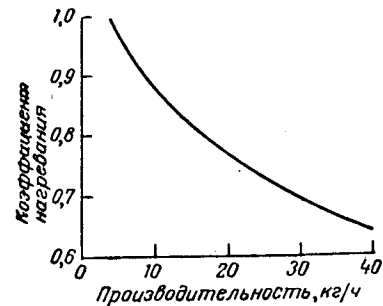


Рис. II. 3. Зависимость коэффициента нагревания полистирола от производительности нагревательного цилиндра.

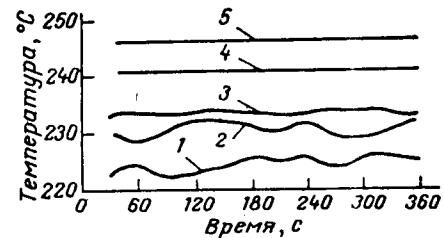


Рис. II. 4. Зависимость средней температуры расплава от продолжительности его нагревания в цилиндре с торпедой, нагретом до 280°C , при различных коэффициентах нагревания:
1—0,78; 2—0,80; 3—0,82; 4—0,84; 5—0,88.

Максимальное количество тепла, которое может теоретически поглотить полимер, пропорционально разности температур $T_1 - T_0$, а количество тепла, действительно поглощенное полимером, пропорционально разности $T_2 - T_0$. Отношение количества тепла, поглощенного полимером, к теоретическому (или максимально) возможно называется коэффициентом нагревания³:

$$E = \frac{T_2 - T_0}{T_1 - T_0} \quad (\text{II. 1})$$

Коэффициент нагревания не только характеризует среднюю температуру расплава, выходящего из сопла, но и указывает на температурную неоднородность расплава. Температура T_2 расплава, выходящего из сопла, не является постоянной, а изменяется от минимальной температуры T_m до максимальной, равной температуре стенки T_1 . Поэтому разность $T_1 - T_m$ соответствует величине неоднородности распределения температур в расплаве. Чем меньше колебания температуры в расплаве, тем выше должно быть значение коэффициента нагревания. А это соответствует большему времени пребывания полимера в цилиндре, т.е. меньшей производительности. Действительно, с увеличением производительности литьевой машины коэффициент нагревания полимера уменьшается (рис. II. 3).

Если литьевая машина работает с минимальным временем пребывания полимера в цилиндре, то коэффициент нагревания полимера меньше, а температурные колебания в полимере больше. На рис. II.4 показана зависимость средней температуры расплава от продолжительности нагрева при разных коэффициентах нагревания⁴. Из рисунка видно, что колебания температуры уменьшаются с увеличением коэффициента нагревания, т. е. при снижении производительности нагревательного цилиндра.

Пластикационная производительность нагревательного цилиндра

Максимальная производительность литьевой машины зависит от пластикационной производительности нагревательного цилиндра и продолжительности цикла литья, на которую влияют геометрические размеры изделия и конструкция формы. Поэтому максимальную производительность литьевой машины определить очень трудно.

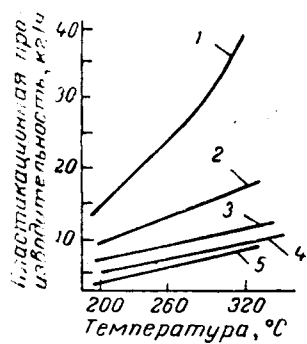


Рис. II.5. Зависимость пластикационной производительности от температуры нагревательного цилиндра для разных термопластов: 1 — полистирол; 2 — полиэтилен; 3, 4 — полиэтилен с плотностью 0,95 и 0,96 соответственно; 5 — полипропилен.

На практике принято считать, что наиболее благоприятные условия для работы литьевой машины создаются при коэффициенте нагревания 0,8. При таком значении коэффициента нагревания расплав оказывается достаточно равномерно нагретым, а величина производительности лежит в интервале, в котором обеспечивается изготовление большинства изделий достаточно высокого качества.

На пластикационную производительность нагревательного цилиндра значительное влияние оказывают не только размеры и конструкция цилиндра, но и продолжительность пребывания материала в цилиндре, которую можно определить исходя из геометрических размеров цилиндра и продолжительности цикла:

$$\tau = \frac{G_1 \tau_{ц}}{G_0} \quad (II.2)$$

где G_1 — масса всего материала в нагревательном цилиндре; $\tau_{ц}$ — продолжительность одного цикла; G_0 — масса отливки.

Пластикационную производительность нагревательного цилиндра можно выразить следующим образом:

$$Q = \frac{3,6 \cdot G_0}{\tau_{ц}} \quad (II.3)$$

Пластикационная производительность нагревательного цилиндра (в кг/ч) с учетом теплофизических свойств полимера, геометри-

ческих размеров цилиндра и системы обогрева⁵ равна

$$Q = K \left(\frac{\lambda}{c} \right) \left(\frac{S^2}{V} \right) \cdot \frac{1}{(5 - n^2) A(\theta)} \quad (II.4)$$

где K — коэффициент; λ — коэффициент теплопроводности полимера; c — удельная теплоемкость полимера; S — поверхность нагрева; V — объем цилиндра; n — коэффициент, связанный с системой обогрева ($1 \leq n \leq 2$, причем $n = 1$, когда тепловой поток поступает только от внешних нагревателей, и $n = 2$, когда тепловой поток идет от внешних нагревателей и торпеды); $A(\theta)$ — величина, характеризующая температурный режим литья.

Термопласты с большей теплопроводностью и меньшей теплоемкостью при прочих равных условиях обеспечивают большую производительность, как это следует из уравнения (II.4) и рис. II.5, на котором представлена зависимость пластикационной производительности от температуры нагревательного цилиндра для разных термопластов⁶.

Движение термопластов в нагревательном цилиндре

На температуру термопласта и передачу давления в форму существенно влияет характер движения термопласта в нагревательном цилиндре. Термопласт попадает в цилиндр при комнатной температуре в виде гранул, которые по мере продвижения разогреваются и плавятся. Таким образом, в нагревательном цилиндре существуют две принципиально различные области: область движения гранул (в задней части цилиндра) и область вязкого течения расплава полимера (в передней части цилиндра).

При движении по нагревательному цилиндру материал испытывает сопротивление, что приводит к снижению давления, передаваемого поршнем в форму. Большая часть потерь давления в цилиндре (до 80%) приходится на зону спрессованных гранул термопласта. Потери давления зависят от конструкции цилиндра, температурного режима и свойств термопласта, коэффициента трения гранул о стенки цилиндра и поверхности их соприкосновения с цилиндром, величины приложенного усилия.

Потери давления (в МПа) в зоне движения гранул можно выразить следующим образом⁷:

$$\Delta p_{г} = p_0 - p = \left[1 - \exp \left(- \frac{4\mu L}{D} \right) \right] p_0 \quad (II.5)$$

где p_0 — давление на поршень, МПа; p — давление на переднем торце зоны гранул, МПа; μ — коэффициент трения гранул термопласта о стенку цилиндра; L — длина зоны гранул, см; D — диаметр зоны гранул, см.

Если выражение в скобках в формуле (II.5) обозначить через γ , то

$$\Delta p_{г} = \gamma p_0 \quad (II.6)$$

Коэффициент γ служит мерой фрикционного сопротивления термопласта на участке движения гранул. Из соотношения (II.6)

видно, что потери давления на участке движения гранул прямо пропорциональны давлению на литьевом поршне.

Общее падение давления в нагревательном цилиндре равно сумме падений давления в зоне движения гранул и в зоне течения расплава термопласта:

$$\Delta p_0 = \Delta p_r + \Delta p_T \quad (II.7)$$

или

$$p_0 - p_c = \gamma p_0 + \Delta p_T \quad (II.8)$$

где p_c — давление на выходе из нагревательного цилиндра (в сопле); Δp_T — потери давления в зоне течения расплава термопласта.

Зависимость потерь давления от давления, прикладываемого к поршню, графически выражается прямой линией, тангенс угла

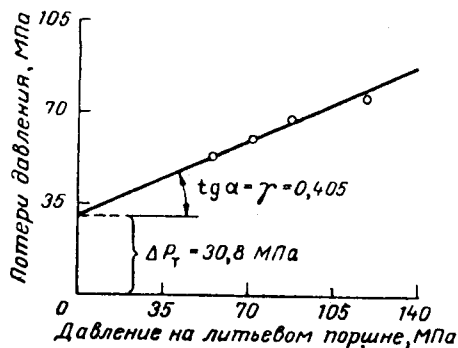


Рис. II.6. Зависимость потерь давления в нагревательном цилиндре от давления на поршне.

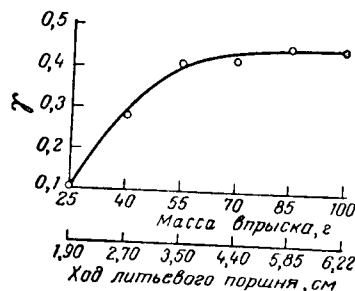


Рис. II.7. Зависимость коэффициента γ от массы впрыска.

наклона которой равен γ , а отрезок Δp_T , отсекаемый на оси ординат, соответствует потере движения в зоне расплава термопласта (рис. II.6).

В зоне гранул потери давления зависят от количества смазки, размера и формы гранул, а в зоне расплава потери давления определяются вязкостью расплава и ее зависимостью от скорости сдвига.

Потери давления в цилиндре могут быть снижены за счет повышения температуры его загрузочной части. Однако это не всегда возможно, поскольку возникает опасность попадания материала в зазор между цилиндром и поршнем, а также возможность попадания воздуха между гранулами вследствие их быстрого нагревания и расплавления. Потери давления в цилиндре можно также уменьшить путем предварительного уплотнения гранул во время хода поршня, предшествующего основному.

Потери давления зависят от объема впрыска или длины зоны гранул, характеризуемой ходом литьевого поршня, как это видно из рис. II.7. По мере увеличения объема впрыска коэффициент γ растет до некоторого предельного значения, которое указывает на

то, что у стенок цилиндра образуется достаточное количество расплава, играющего роль жидкой смазки. Таким образом, величина γ до некоторой степени зависит также и от температуры плавления термопласта. Чем ниже температура плавления, тем короче образующаяся в цилиндре «пробка» гранул.

Давление, передаваемое в форму, зависит и от продолжительности цикла литья. При увеличении продолжительности цикла потери давления уменьшаются, поскольку вследствие длительного пребывания термопласта в цилиндре повышается его температура, уменьшается длина «пробки» гранул и снижаются потери давления.

Потери давления на трение могут быть уменьшены за счет покрытия гранул смазкой⁸. В качестве смазок применяют парафины, стеараты металлов и другие вещества, температура плавления которых превышает температуру размягчения термопласта. Так, для полистирола хорошими смазками являются стеараты цинка и кальция при концентрации их 0,01 ÷ 0,02%. Добавление смазки в таких количествах не оказывает влияния на свойства полистирола, зато во многих случаях позволяет сократить цикл литья за счет лучшей передачи давления. Кроме того, применение смазки исключает образование пленки между поршнем и втулкой, происходящее обычно в результате проникновения туда частиц гранул под большим давлением и также вызывающее потери давления. Отпадает необходимость периодической очистки материального цилиндра, а поршень и втулка — наиболее быстро изнашивающиеся части инжекционного цилиндра — могут служить дольше, чем при переработке полистирола без смазок.

Процессы пластикации термопластов в литьевой машине червячного типа

Процесс пластикации термопласта при помощи червяка принципиально отличается от процесса пластикации в нагревательных цилиндрах поршневого типа. Применение червяка позволяет эффективно нагревать и транспортировать термопластичные материалы; червяки широко используются в литьевых машинах и экструдерах⁹⁻¹¹.

При вращении червяка материал, находящийся в канале червяка, перемешивается, что способствует более равномерному его нагреву от стенок цилиндра. В добавление к теплу, которое передается материалу от стенок цилиндра, значительное количество тепла может быть получено за счет превращения механической энергии в тепло. Эта механическая энергия возникает в каналах червяка в результате преодоления сопротивления термопласта деформации. Такой метод нагрева является наилучшим, особенно он желателен для термически нестабильных полимеров. При нагревании за счет теплопроводности важную роль играет теплопроводность полимера, величина которой не имеет большого значения при нагревании за счет внутреннего трения.

Таким образом, применение червяка для пластикации термопласта дает возможность достичь равномерного распределения температуры в массе и минимального термического воздействия на полимер. В связи с этим литьевые машины с червячной пластикацией обладают большей (по сравнению с поршневыми машинами) способностью к переработке различных термопластов, в том числе и таких низкостабильных материалов, как непластифицированный поливинилхлорид и полиформальдегид. Червячным цилиндрам присуща еще одна особенность, которая повышает их возможность при переработке термически нестойких полимеров. В этих цилиндрах, как правило, отсутствует застой материала вследствие очищающего действия червяка.

Важнейшей частью устройств для червячной пластикации является червяк. Так как от червяка требуется выполнение двух функций — пластикации термопласта и впрыска расплава в форму, то в его конструкции должны быть учтены как требования стадии пластикации, так и впрыска.

Конструкции червяков

В зоне загрузки материал захватывается витками червяка и вследствие его вращения продвигается по каналу червяка. Для продвижения материала большое значение имеет характер взаимодействия между червяком и цилиндром, в особенности коэффициенты трения между червяком, цилиндром и материалом в загрузочной зоне. Материал продвигается только в том случае, если коэффициент трения материала по поверхности червяка меньше, чем коэффициент трения материала по поверхности цилиндра. Если это условие не соблюдается, материал вращается вместе с червяком и не транспортируется в цилиндре.

Геометрическое оформление червяка и его размеры определяются не только особенностями его работы, но и свойствами перерабатываемого материала. В зависимости от назначения используются червяки, у которых диаметр сердечника резко изменяется (при этом меняется глубина канала червяка), или червяки с коническим сердечником (при этом глубина или объем канала все время уменьшается); наконец, применяются червяки с постоянной глубиной канала, но с изменяющимся шагом нарезки, благодаря чему меняется объем канала.

Обычно червяк имеет три зоны: загрузки (питания), сжатия (пластикации), гомогенизации (выдавливания). В зоне загрузки червяк имеет относительно большую глубину канала в соответствии с объемом еще не уплотненного материала. В зоне сжатия происходит постепенное уменьшение глубины канала червяка, необходимое для уплотнения материала. В зоне гомогенизации глубина канала постоянна, но меньше, чем в зоне загрузки. Отношение объема витка в начале и в конце червяка называют степенью

уплотнения или сжатия. Важной технологической характеристикой червяка является также отношение длины червяка к его диаметру D/d . Изменяя степень сжатия, соотношение длин зон загрузки, сжатия и выдавливания, длину червяка, его диаметр и глубину канала, получают формы червяков для переработки различных материалов в оптимальных условиях¹⁰.

В литьевых машинах работа червяка имеет некоторые особенности по сравнению с работой червяка в экструдере. В результате непрерывной работы червяка в экструдере устанавливается определенное тепловое равновесие. В литьевых машинах червяк работает периодически. В экструдере червяк осуществляет только вращательное движение, в то время как в литьевой машине червяк совершает и осевое движение.

При работе на экструдерах, как правило, в течение продолжительного времени перерабатывается термопласт одного типа. В этом случае возможно применение для разных материалов различных червяков, имеющих оптимальные характеристики, выбранные в соответствии со свойствами материала. Работа литьевых машин обычно связана с частой сменой материала, и поэтому желательно, чтобы с помощью выбранного червяка можно было перерабатывать возможно более широкий ассортимент термопластов. Универсальным червяком для литьевой машины может быть червяк с низкой степенью сжатия¹². Такой червяк может обеспечить определенную пластикационную производительность при небольшой скорости вращения и низком противодавлении без перегрева непластифицированного поливинилхлорида и вязких материалов. С другой стороны, он может работать при высоких скоростях вращения и высоком противодавлении для перемешивания и гомогенизации расплава. Конечно, использование универсального червяка представляет собой определенный компромисс. Однако надо учитывать, что регулировать работу литьевой машины можно с помощью и других параметров, меняя число оборотов червяка и величину противодавления, роль которых в процессах пластикации не меньше, чем роль геометрии червяка.

Червяки для литьевых машин выполняют различные функции. Они должны обеспечивать высокую пластикационную производительность, однородную температуру расплава и хороший равномерный захват гранул материала при загрузке. Пластикационная производительность зависит от глубины канала червяка; глубокие червяки обеспечивают более высокую производительность, чем мелкие. Однако такое повышение производительности имеет границы, поскольку с ростом ее начинает ухудшаться качество расплава. Поэтому для улучшения качества расплава часто применяют более мелкие червяки. На рис. II.8 показаны области размеров (глубина канала и диаметр) червяков для современных литьевых машин. С повышением диаметра червяка растет глубина канала, а следовательно, для обеспечения хорошей гомогенизации расплава должна повышаться степень сжатия.

На пластикационную производительность влияет длина червяка; длинные червяки обеспечивают более высокую производительность. При этом улучшается передача тепла как от внешних источников, так и за счет превращения механической работы. Однако с повышением длины червяка увеличивается длина литьевого узла, и стоимость машины возрастает. В современных литевых машинах отношение длины червяка к его диаметру составляет от 12 до 18, а в некоторых конструкциях и выше.

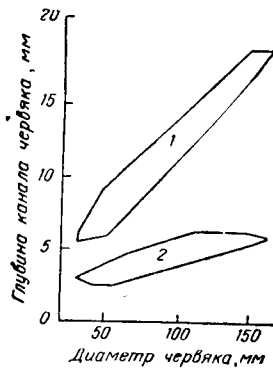


Рис. П.8. Глубина канала и диаметр червяка в зонах загрузки (1) и выдавливания (2) для стандартных червяков литевых машин.

Таким образом, очевидно, что червяки в литевой машине должны значительно отличаться от червяков в экструдере. Основные параметры червяка диаметром 30 мм для литевой машины и экструдера приведены ниже:

Характеристика	Литевая машина	Экструдер
Диаметр червяка D , мм	30	30
Общая длина червяка L , мм	$(12-15) D$	$(20-24) D$
Длина, мм		
зоны загрузки	$(0,50-0,60) L$	$(0,30-0,40) L$
» сжатия	$(0,20-0,25) L$	$(0,15-0,20) L$
» выдавливания	$(0,20-0,25) L$	$(0,33-0,50) L$
Глубина канала червяка, мм		
в зоне загрузки	5	5-6
» » выдавливания	2,5	1,5-2

Диаметр и длина червяка влияют на пластикационную производительность, поэтому при конструировании их выбирают, исходя из необходимой производительности. Кроме того, диаметр, а также длина хода червяка во время впрыска влияют на максимальный объем отливки. Однако аксиальное перемещение на стадии пластикации снижает эффективную длину червяка между загрузочным отверстием и концом червяка.

Если машина используется для литья изделия с объемом, значительно меньшим максимального объема отливки, то изменения эффективной длины червяка будут малы. Если же из цилиндра выдавливается при впрыске максимальный объем, то требуется максимальный ход червяка, в результате эффективная длина уменьшается на величину этого хода. Например, если осевое перемещение червяка во время впрыска равно $2D$, то эффективная длина червяка при $L/D = 10$ снижается на 20%. Однако при $L/D = 17$ это снижение составляет¹⁴ только 12%. По этой причине соотношение между диаметром червяка и его ходом при впрыске, определяющим максимальный объем отливки, должно быть принято в соответствии с отношением L/D , чтобы не ухудшались условия пластикации термопласта. Обычно при длине червяка $16D$ ход при максимальном объеме отливки равен $2D$, а при длине $20D$ он может быть увеличен¹⁴ до $3D$.

Для конструкции червяка, который применяется для впрыска материала, важно оформление его конца или наличие на нем специального клапана. Если для впрыска расплава в форму использовать обычный червяк, применяемый на экструдерах, то возникающее при этом давление будет передаваться не только на расплав, находящийся перед червяком, но и на материал в канале червяка. Поэтому возникает течение расплава в направлении к зоне загрузки червяка, что приводит к некоторым нежелательным явлениям при работе литевой машины.

Во-первых, скорость впрыска расплава полимера в форму зависит от скорости движения червяка. Поэтому потери расплава при движении червяка будут влиять на процесс заполнения формы и снижать скорость впрыска, не позволяя достигнуть максимально возможной скорости. Во-вторых, утечка части материала перед червяком будет приводить к снижению максимального объема отливки. В-третьих, если утечки расплава велики, то червяк может достигнуть своего конечного положения до заполнения формы или сразу же после заполнения. В этом случае возникает опасность того, что во время выдержки под давлением не будет создано необходимое давление и не будет обеспечена подача расплава для компенсации усадки изделия.

Нет сомнения в том, что утечки расплава при впрыске происходят, однако точной информации о количестве утечек пока нет. Количество утечек, вероятно, должно зависеть от давления, вязкости расплава и сопротивления течению в каналах червяка.

Для устранения этого явления в большинстве литевых машин используют червяк со специальной головной частью, в которой устроен обратный клапан. Этот клапан сконструирован таким образом, что через него материал свободно проходит в переднюю часть цилиндра при вращении червяка. Во время стадии впрыска и выдержки под давлением клапан предотвращает течение расплава из передней части цилиндра в канал червяка, поскольку он закрывается под давлением. Форма клапана должна быть такой,

чтобы материал не мог застаиваться в головной части червяка. Это очень важно как для быстрой смены материала и окраски, так и для предупреждения деградации термически нестабильных полимеров.

На рис. II.9 показан клапан, который часто используется в современных червячных машинах. Этот клапан имеет хорошие характеристики самоочистки и может быть использован при переработке широкого ассортимента материалов. Однако этот тип клапана не рекомендуется для непластифицированного поливинилхлорида.

На рис. II.10 представлена конструкция головки червяка, специально предназначенного для переработки непластифицированного поливинилхлорида. Эта конструкция исключает застой и разложение материала с низкой термостабильностью, но при работе

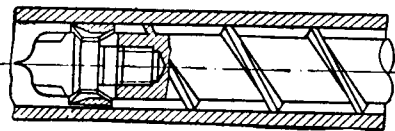


Рис. II.9. Конструкция клапана для предотвращения обратного течения при впрыске.

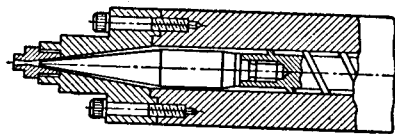


Рис. II.10. Конструкция головки червяка для переработки непластифицированного поливинилхлорида.

этого устройства возможны утечки некоторого количества материала по концевнику червяка. Однако эксперименты показывают, что высокая вязкость расплава непластифицированного поливинилхлорида предотвращает обратное течение из передней части цилиндра. Кроме того, при его переработке используется относительно низкое давление впрыска, что также помогает избежать утечек.

Зоны состояния термопласта в канале червяка

По состоянию термопласта в инжекционном цилиндре можно выделить условно три зоны: зону, в которой термопласт находится в твердом состоянии; переходную зону, где наряду с твердыми частицами имеется расплавленный материал, и зону, в которой материал полностью находится в вязкотекучем состоянии¹⁵.

Зоны состояния термопласта могут не соответствовать геометрическим зонам червяка, т. е. зонам загрузки, сжатия и выдавливания.

В зоне загрузки червяка термопласт обычно находится в виде гранул. В зависимости от размеров гранул и глубины канала червяка меняется степень заполнения канала в этой зоне.

В зоне сжатия материал размягчается и уплотняется. В этой зоне находятся одновременно твердые гранулы и расплав. Вблизи поверхности цилиндра образуется тонкий слой расплава. Этот слой захватывается передней кромкой витка и передвигается вдоль его

поверхности, накапливаясь в углу винтового канала. В дальнейшем количество расплава увеличивается, а доля гранул становится меньше. В зоне дозирования уже весь термопласт находится в расплавленном состоянии, целиком заполняя межвитковое пространство. В зоне дозирования термопласт дополнительно разогревается за счет сдвиговых усилий и достигает температуры вытеснения.

При постоянном числе оборотов создается неизменяющееся распределение состояний материала вдоль канала червяка (рис. II.11). В загрузочной зоне канал заполнен только гранулами термопласта в исходном состоянии. Немного далее (сечение CD) на поверхности цилиндра образуется слой расплавленного материала. При дальнейшем продвижении материал оказывается в высокоэластическом и вязкотекучем состояниях (место EF). Затем материал из высокоэластического состояния окончательно переходит в вязкотекучее, и канал заполняется исключительно расплавом (сечение AB). Таким образом, на первом и третьем участках материал находится в одном состоянии

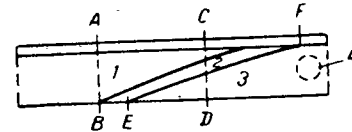


Рис. II.11. Распределение термопласта в развернутом канале червяка:

1 — расплав; 2 — размягченные гранулы; 3 — твердые гранулы; 4 — загрузка гранул.

(вязкотекучем или твердом), а в переходной зоне — не менее чем в двух состояниях. Резкое разграничение между отдельными зонами обычно отсутствует, а имеются области перехода.

Очевидно, что границы этих участков соблюдаются лишь относительно. При определенном сопротивлении на выходе, постоянном числе оборотов и температуре цилиндра участки зависят от теплофизических характеристик материала и его исходной формы (гранулы или порошок). При использовании одного и того же материала эти зоны изменяются в зависимости от условий переработки. Так, при повышении числа оборотов зона 3 становится короче, а зоны 1 и 2 удлиняются. При повышении температуры, наоборот, зоны 1 и 2 становятся короче, а зона 3 — длиннее.

Особенности процесса нагревания термопластов в червячных цилиндрах

На процесс нагревания термопласта в червячном цилиндре большое влияние оказывают температура размягчения (плавления), вязкость расплава, теплоемкость, плотность и другие параметры. От этих свойств зависит соотношение между теплом, подводимым снаружи — от стенок цилиндра, и теплом, возникающим за счет превращения механической работы червяка.

Время нагревания термопласта в червячном цилиндре определяется теплопередачей и величиной сдвига. В процессе теплопередачи важную роль играют теплопроводность, теплоемкость и

плотность материала, а также перепад температур между стенкой цилиндра и материалом.

Количество тепла, которое возникает за счет превращения механической работы червяка, прежде всего зависит от частоты вращения (числа оборотов червяка в единицу времени). При очень больших скоростях вращения подвод тепла для пластикации полимера может происходить в основном вследствие превращения механической энергии.

Механизм превращения работы в тепло в отдельных зонах канала различен. Превращение механической энергии в тепло происходит при трении. После загрузки материала через отверстие цилиндра тепло выделяется за счет трения между твердыми гранулами термопласта и стенками цилиндра и червяка. На более поздней стадии, когда материал переходит в вязкотекучее состояние, тепло образуется за счет усилий сдвига, возникающих при движении вязкого материала. В промежуточной стадии, когда имеются твердые и размягченные гранулы, существуют оба вида трения.

Трение между материалом и металлом зависит от состояния термопласта. Большое значение при этом имеет степень сжатия в канале червяка. Она определяется сечением канала и степенью его заполнения, зависящей от формы и размеров гранул. Поэтому хорошая пластикация в зоне загрузки и зоне сжатия определяется оптимальным соотношением размеров канала, формы и размеров гранул.

В зоне выдавливания, где термопласт находится в вязкотекучем состоянии, тепло возникает за счет работы сдвига. Повышение температуры полимера может быть значительным, поскольку расплавы полимеров обладают высокой вязкостью и энергия, поглощенная при вязком течении, достаточно велика. Количество тепла, которое выделяется при сдвиге на единицу объема в единицу времени, может быть выражено следующим образом¹⁶:

$$E = \tau \dot{\gamma} \quad (\text{II. 9})$$

где τ — напряжение сдвига; $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига.

В простейшем случае для ньютоновской жидкости

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta} \tau \quad (\text{II. 10})$$

тогда

$$E = \eta \dot{\gamma}^2 \quad (\text{II. 11})$$

т. е. количество выделяющегося тепла пропорционально квадрату скорости сдвига.

Скорость сдвига в канале червяка определяется следующим выражением⁹:

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi D n}{h} \quad (\text{II. 12})$$

где D — диаметр червяка; n — число оборотов червяка в единицу времени; h —

Количество выделяющегося тепла, таким образом, пропорционально квадрату диаметра и числа оборотов и обратно пропорционально глубине канала червяка. На количество выделяющегося тепла влияет также и вязкость расплава; чем выше вязкость, тем больше выделение тепла.

В червячных литьевых машинах вследствие выделения тепла при сдвиге коэффициент нагревания может быть больше единицы. Он зависит также от температуры инжекционного цилиндра. Количество тепла, выделяющееся за счет работы сдвига, должно быть больше при низких и меньше при высоких температурах цилиндра. Как видно из рис. II.12, при низких температурах цилиндра коэффициент нагревания мало меняется с увеличением производительности литьевой машины, а при высоких — в большей степени и меньше зависит от температуры цилиндра¹⁷.

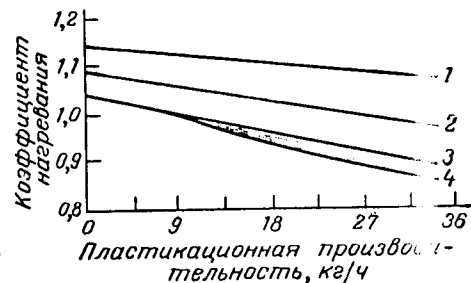


Рис. II.12. Зависимость коэффициента нагревания от производительности червячной литьевой машины при разных температурах цилиндра:

1—177 °C; 2—204; 3—232; 4—от 260 до 283 °C.

Регулирование параметров пластикации в нагревательных цилиндрах с червяком

В литьевой машине червяк работает периодически. Когда червяк не вращается, тепло подводится от наружных нагревателей через стенки цилиндра, т. е. как в обычных поршневых машинах. Во время работы червяка нагрев материала происходит также, как при работе экструдера. Эта периодическая смена способа подвода тепла обусловлена характером работы литьевой машины и оказывает большое влияние на процесс пластикации термопласта.

При этом важно распределение температуры по зонам цилиндра, которое зависит от типа перерабатываемого термопласта.

Термопласты с низкой температурой размягчения и высокой вязкостью расплава (поливинилхлорид, ударопрочный полистирол и сополимер стирола с акрилонитрилом и бутадиеном) могут нагреваться в значительной степени за счет усилий сдвига. Для этих материалов температура в зоне питания червяка должна быть выше температуры размягчения материала. Главная цель нагревателей в этом случае — поддерживать температуру в начале работы и предотвращать потери тепла. Большая часть тепла сообщается материалу за счет усилий сдвига.

Для термопластов с высокой температурой плавления (полиамиды или полиэтилен высокой плотности), обладающих низкой или средней вязкостью расплава, установить температуру труднее.

Эти материалы не могут нагреваться за счет усилий сдвига, пока они не расплавились под воздействием тепла от внешних источников тепла. Поэтому в зоне питания червяка должна быть установлена высокая температура для увеличения передачи тепла за счет теплопроводности.

Эксперименты показывают¹⁸, что, например, при переработке полиэтилена высокой плотности установление в зоне загрузки высокой температуры приводит к повышению пластикационной производительности, а при переработке полистирола, наоборот, к понижению пластикационной производительности (см. табл. II.1). Это, очевидно, связано с тем, что для аморфного полистирола большая часть тепла возникает за счет деформаций сдвига.

Таблица II. 1. Влияние температуры цилиндра на пластикационную производительность

Термопласт	Температура (в °С), по зонам цилиндра					Производительность, кг/ч
	1	2	3	4	5	
Полистирол . . .	120	140	160	180	180	42
	240	220	200	280	280	33
Полиэтилен высокой плотности	240	220	200	280	280	25
	120	140	160	180	180	20

После заполнения формы расплавом термопласта червяк некоторое время находится в переднем положении, чем достигается компенсация усадки материала. Затем он начинает вращаться и, пока изделие охлаждается, подает расплав в переднюю часть цилиндра для следующего цикла литья. По окончании охлаждения изделие удаляется, а червяк находится в заднем положении и, как правило, уже неподвижен. Таким образом, пластикация должна осуществляться за период охлаждения детали. При литье тонких изделий это время весьма незначительно. Поэтому соотношение между массой отливки, ее толщиной и продолжительностью охлаждения имеет большое значение для определения продолжительности пластикации.

Уменьшение продолжительности пластикации может быть достигнуто за счет увеличения частоты вращения червяка. Чем она выше, тем быстрее расплав термопласта передается в переднюю часть цилиндра. Пластикационная производительность полистирола с повышением числа оборотов увеличивается¹³ почти линейно с некоторым отклонением при очень высоких числах оборотов, как это видно из рис. II.13.

Частота вращения червяка во время пластикации определяет скорость сдвига и количество тепла, выделяющегося при этом; от количества выделяющегося тепла зависит температура расплава. Однако повышение температуры расплава при изменении частоты

вращения червяка определяется еще и другими факторами — вязкостью материала и обратным давлением материала (противодавлением).

Противодавление возникает в результате сопротивления материала пластикации и нагнетанию. Когда червяк вращается, пропеллер расплав в переднюю часть цилиндра, накапливающийся расплав отодвигает червяк назад. Нагнетание расплава продолжается до тех пор, пока не будет достигнут необходимый объем, после чего вращение червяка прекращается. При движении червяка назад поршень гидроцилиндра также движется назад, вытесняя масло из цилиндра. Если на пути движения масла установить приспособление для регулирования давления, то обратное давление можно легко изменять. С повышением противодавления увеличивается сопротивление вращению червяка. Для преодоления этого сопротивления необходима большая мощность, при этом материал подвергается значительным усилиям сдвига с соответствующим превращением механической энергии в тепло.

Ниже приведены данные о влиянии частоты вращения червяка и обратного давления на температуру расплава и продолжительность пластикации полиэтилена высокой плотности с различным индексом расплава*:

Частота вращения червяка, об/мин	25	66	66	129	129	25	66	66	129	129
Противодавление, МПа	0	0	35,7	0	35,7	0	0	35,7	0	32,2
Температура расплава, °С	245	240	255	240	255	245	242	—	243	255
Продолжительность пластикации 140 см ³ расплава, с	33	14	33	10	20	33	13	180	10	30

Из приведенных данных видно, что при повышении частоты вращения червяка от 25 до 129 об/мин продолжительность пластикации уменьшается от 33 до 10 с. При высоком обратном давлении заметно влияние индекса расплава полиэтилена высокой

* Индекс расплава равен для первых пяти чисел оборотов 3,5 г/10 мин, а для вторых пяти чисел оборотов — 16 г/10 мин. Температура цилиндра в зоне выталкивания равна 215 °С.

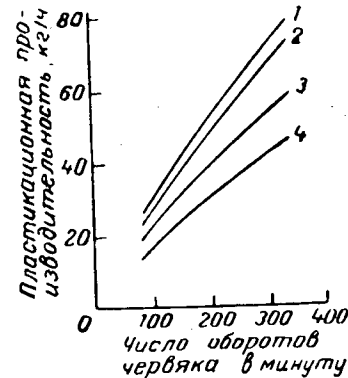


Рис. II.13. Зависимость пластикационной производительности по полистиролу от скорости вращения червяка при разном противодавлении: 1—8,5 МПа, 2—13; 3—21; 4—30 МПа.

плотности. Так, при 129 об/мин продолжительность пластикации более вязкого материала (меньший индекс расплава) на 10 с меньше. С увеличением противодействия заметно уменьшается пластичность производительности.

Регулирование обратного давления и скорости вращения червяка используется не только для изменения температуры расплава, но также и для достижения требуемого эффекта перемешивания. Например, окраска гранул термопласта сухим методом улучшается при высоком обратном давлении.

Критерием качества расплава при червячной пластикации является распределение температур в объеме расплава перед червяком. Эксперименты показывают¹³, что при большом числе оборотов червяка, низком противодействии и максимальном объеме впрыска наблюдается очень большое колебание температуры в объеме расплава перед червяком, причем для высоковязких расплавов полиэтилена это колебание может достигать 55 °С, а для низковязких — 25 °С. В осевом направлении колебание температуры расплава больше, чем в радиальном. Причинами колебаний температуры в осевом направлении является изменение эффективной длины червяка при пластикации и прерывность процесса пластикации.

Поскольку частота вращения и противодействие влияют на качество расплава термопласта, т. е. на среднюю температуру и ее распределение по объему расплава, то эти параметры пластикации должны влиять и на свойства литевых изделий. Ниже приведены данные о влиянии частоты вращения червяка и противодействия на температуру расплава, продолжительность пластикации и прочность на удар:

Скорость вращения червяка, об/мин	25	66	66	129	129	129
Противодействие, МПа	0	0	35,7	0	18,4	35,7
Средняя температура расплава, °С	255	253	267	251	258	269
Продолжительность пластикации, с	38	15	43	8	15	27
Прочность на удар*, см	53	48	63	38	59	63

* Прочность на удар определяется высотой, с которой падает груз.

Из приведенных данных следует, что увеличение числа оборотов червяка при отсутствии обратного давления вызывает уменьшение прочности полипропилена на удар. Это, по-видимому, объясняется недостаточной температурной гомогенностью расплава при высоких скоростях червяка¹⁸. В то же время при увеличении обратного давления прочность на удар у полипропилена повышается. Однако в этом случае увеличивается продолжительность пластикации, но снижение производительности может быть компенсировано за счет увеличения числа оборотов.

Для ударопрочного полистирола и полиэтилена высокой плотности также наблюдается повышение прочности на удар с ростом обратного давления. Таким образом, обратное давление при пластикации термопласта оказывает значительное влияние на прочность литевых изделий на удар. При отсутствии обратного дав-

ления частота вращения червяка слабо влияет на прочность на удар.

Как правило, для большей гомогенности расплава оптимальной является работа червяка при больших числах оборотов, высоким обратном давлении и низких температурах цилиндра; при этом максимальное количество механической энергии превращается в тепло. В тех случаях, когда продолжительность пластикации не является лимитирующим фактором, можно работать при низких скоростях вращения червяка для создания условий более равномерной непрерывной пластикации термопласта, как при работе экструдера. Для облегчения выбора параметров режима работы червячного пластикатора можно построить, используя математическую модель политропической экструзии, диаграммы рабочих характеристик червячного пластикатора¹⁹.

Течение расплава термопласта через сопло инжекционного цилиндра

Сопло является соединительным элементом между инжекционным цилиндром литьевой машины и литниковой системой формы. Конструкция сопла и его размеры влияют на потери давления и изменение температуры расплава во время впрыска. Обычно диаметр отверстия сопла при массе отливки в 20—30 г составляет 3—3,5 мм. При литье изделий большей массы применяют сопла с диаметром 6 мм и более. Наиболее распространенным типом сопла является так называемое стандартное сопло, показанное на рис. II. 14, а. Это сопло имеет длинное конусообразное отверстие и характеризуется относительно высокими потерями давления. Расплав термопласта довольно легко охлаждается в таком сопле, поскольку объем материала в нем сравнительно мал.

Эти недостатки в определенной степени устраняются при использовании очень короткого капилляра сопла длиной 3 мм (рис. II. 14, б). При литье кристаллических полимеров (полиамиды, полиформальдегид) применяют сопло с обратным конусом (рис. II. 14, в). На конце сопла вследствие соприкосновения с относительно холодной формой может образоваться затвердевшая пробка термопласта, температура затвердевания которого достаточно высока. Наличие обратного конуса облегчает удаление такой затвердевшей пробки материала вместе с литником.

В зависимости от типа перерабатываемого термопласта или размеров сопла в ряде случаев применяют отдельный обогрев сопла с регулировкой температуры.

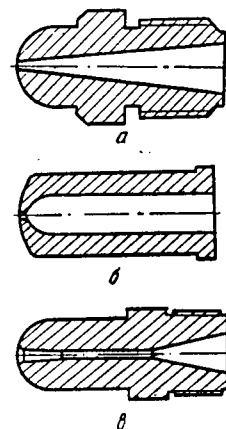


Рис. II. 14. Различные типы сопел:

а — стандартное; б — с малым сопротивлением течению; в — с обратным конусом.

При литье термопластов с низкой вязкостью расплава (полиамиды) зачастую расплав вытекает из открытого отверстия сопла. В этом случае применяют специальные конструкции сопел с запорным каналом, одна из которых показана на рис. II. 15.

Наряду с впуском литникового канала сопло является тем местом, где происходит наиболее резкое изменение скорости сдвига при литье. Поэтому можно ожидать, что в сопле будет происходить повышение температуры расплава. В свою очередь изменение температуры расплава должно оказывать влияние на продолжительность и объемную скорость впрыска.

В связи с этим целесообразно рассмотреть влияние размеров сопла и регулируемых параметров процесса литья — температуры и давления — на изменение температуры расплава в сопле.

Расчеты показывают²⁰, что повышение температуры в стенке сопла при давлении около 125 МПа может достигать 120 °С. Длина сопла не оказывает особого влияния на изменение его температуры, если давление не меняется²⁰. В то же время температура сопла вблизи отверстия повышается прямо пропорционально

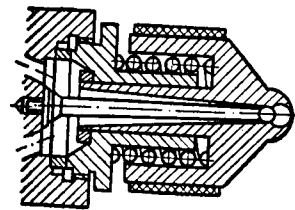


Рис. II. 15. Специальное сопло с запорным клапаном.

Рис. II. 16. Зависимость прироста температуры сопла от скорости течения полистирола через сопло диаметром 1 мм при разной длине капилляра сопла 1 (1, 3, 4 — 1 мм; 2, 5, 6 — 10 мм) и температуре расплава t : 1 — 170 °С; 2, 4, 5 — 176 °С; 3, 6 — 244 °С (пунктирные кривые — легкотекучий полистирол).

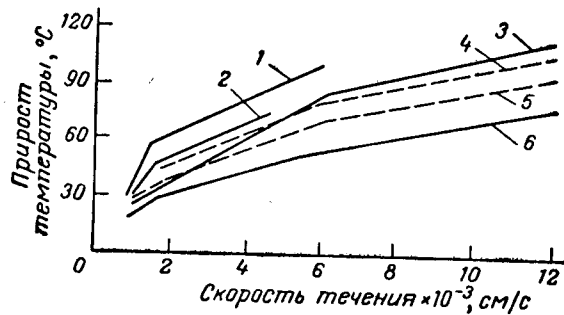


Рис. II. 16. Зависимость прироста температуры сопла от скорости течения полистирола через сопло диаметром 1 мм при разной длине капилляра сопла 1 (1, 3, 4 — 1 мм; 2, 5, 6 — 10 мм) и температуре расплава t : 1 — 170 °С; 2, 4, 5 — 176 °С; 3, 6 — 244 °С (пунктирные кривые — легкотекучий полистирол).

средней скорости течения расплава термопласта. Поэтому при постоянной средней скорости течения у коротких сопел наблюдается все же большее повышение температуры расплава, чем у длинных (рис. II. 16). Вероятно, это объясняется тем, что отвод тепла от стенок канала сопла в остальную часть сопла происходит более интенсивно у длинных сопел. Нагрев сопла за счет трения уменьшается с повышением температуры расплава полистирола и при

выдавливании через сопло более легкотекучего полистирола. Повышение температуры в зависимости от средней скорости течения полиэтилена и полипропилена меньше, чем у полистирола.

На рис. II. 17 представлено распределение температур в сопле, полученное при определенных условиях выдавливания полистирола (автоматическая работа литьевой машины при продолжительности цикла 30 с и различных давлениях)²⁰. Из рисунка видно, что главный эффект образования тепла возникает непосредственно

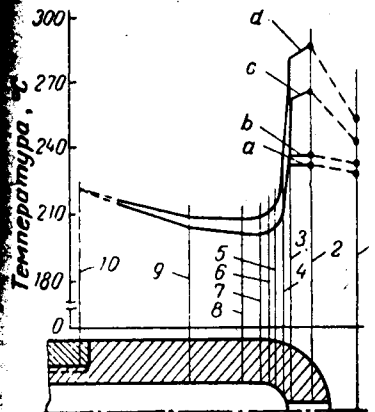


Рис. II. 17. Распределение температур полистирола в сопле диаметром 1 мм с длиной капилляра 10 мм при давлении 73 (a); 77,5 (b); 100,5 (c) и 115 (d) МПа:

1 — после выхода из сопла; 2 — в отверстии сопла; 3 — вблизи входа в отверстие сопла; 4 — 9 — в различных точках по длине сопла; 10 — в головке цилиндра.

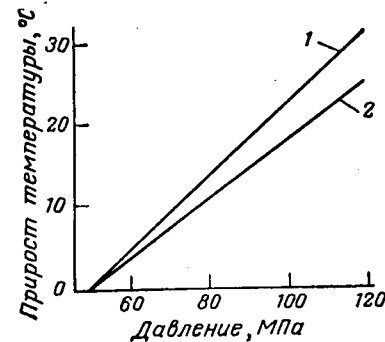


Рис. II. 18. Зависимость прироста температуры полистирола при прохождении через сопло диаметром 1 мм с длиной капилляра 4 мм от давления литья при температуре расплава: 1 — 244 °С; 2 — 176 °С.

у входа в отверстие сопла. Температура капилляра сопла резко повышается начиная с первого впрыска и через несколько циклов достигает максимума. Температура стенки сопла (точка 7) повышается медленно и достигает максимума после 14 циклов впрыска, причем температура стенки сопла несколько превышает температуру расплава полистирола. Температура сопла вблизи капилляра и в капилляре значительно меняется с давлением. Повышение температуры расплава полистирола на 50 °С приводит к повышению температуры стенки капилляра сопла только на 20 °С, что, очевидно, объясняется уменьшением вязкости расплава.

Давление при литье, как показали эксперименты, проведенные непосредственно на литьевой машине, оказывает значительное влияние на повышение температуры расплава при течиении через узкое отверстие сопла. Так, из рис. II. 18 видно, что с ростом давления происходит линейное повышение температуры расплава полистирола. У полиэтилена и полипропилена наблюдается еще большее

повышение температуры расплава (примерно на 15% больше, чем у полистирола) при изменении давления литья. В среднем можно считать²⁰, что при повышении давления на каждые 10 МПа повышение температуры составляет 4,3°C для полистирола, 4,8°C для полиэтилена и 5°C для полипропилена при диаметре сопла 0,8—3,0 мм.

Изменение температуры полистирола мало зависит от диаметра сопла.

Так, при давлении 50 МПа изменение диаметра сопла от 0,5 до 3 мм влечет за собой повышение температуры расплава на 8°C как это следует из приведенных ниже данных (исходная температура 230°C):

Диаметр сопла, мм	Давление литья, МПа	Прирост температуры, °C
0,5	50	26
0,5	100	46
0,7	50	26
0,7	100	47
1,0	50	25
1,0	100	45
1,46	50	23
1,46	100	43
2,0	50	19
3,0	50	18

При продавливании расплава полимера давление литья зависит от температуры расплава и скорости его прохождения через сопло. Если при определенном диаметре сопла, а следовательно, и определенной скорости сдвига определить давление продавливания через сопло в зависимости от температуры расплава, то можно найти температурный интервал переработки полимера при литье под давлением²¹.

Зависимость давления от температуры расплава представляют в координатах логарифм давления — обратная абсолютная температура. При этом получают Z-образную кривую, по которой можно обнаружить температуру начала разложения термопласта T_p и минимальную температуру литья при данной скорости сдвига T_m . Подобные кривые передают зависимость сопротивления термопласта деформированию от температуры. Так, на рис. II. 19 показаны кривые давление — температура для поликапролактама, полученные в результате продавливания через сопло. На рис. II. 20 приведены аналогичные кривые для полиэтилена высокой плотности.

Две точки перегиба кривой давление — температура делят ее на три участка, соответствующие разным состояниям термопласта. Первый участок, лежащий в области температур выше температуры нижней точки перегиба кривой давление — температура, представляет собой область химического разложения полимера, а температура, соответствующая нижней точке перегиба, соответствует началу разложения полимера T_p . Второй участок, лежащий между двумя точками перегиба кривой давление — температура, является

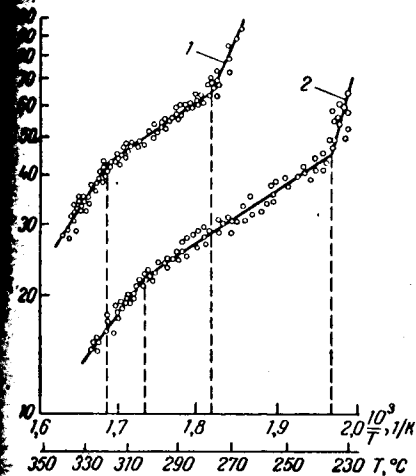


Рис. II. 19. Кривые давление — температура поликапролактама при скорости сдвига $3,5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ и удельной вязкости: 1—1,44; 2—0,92.

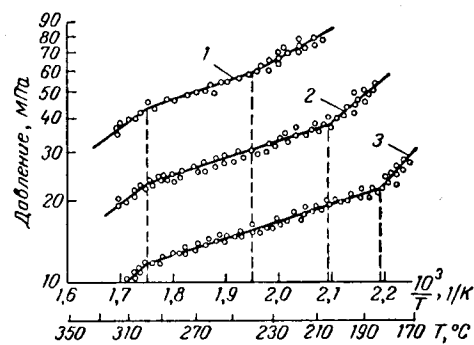


Рис. II. 20. Кривые давление — температура полиэтилена высокой плотности с индексом расплава 5 г/10 мин при разных скоростях сдвига: 1— $2,4 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$; 2— $3,5 \cdot 10^4$; 3— $1,2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$.

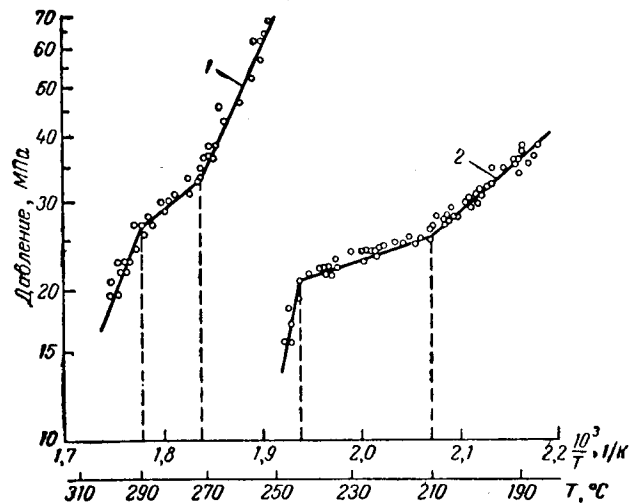


Рис. II. 21. Кривые давление — температура: 1—полиамид П-68 с удельной вязкостью 0,94 при скорости сдвига $2,4 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$; 2—полиформальдегид с относительной вязкостью 1,47 при скорости деформации сдвига $1,5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$.

областью вязкотекучего состояния термопласта и представляет собой температурный интервал переработки литьем под давлением.

Для третьего участка кривой характерно резкое возрастание сопротивления термопласта продавливанию через сопло, поскольку течение термопласта, соответствующее этому участку, происходит в условиях, когда скорость роста напряжений начинает превышать скорость их релаксации. Это следует из рис. II.19, который свидетельствует о значительном влиянии молекулярного веса (или удельной вязкости) полиамида на температуру T_m (верхняя точка перегиба кривой), а также из рис. II.20, на котором отражено заметное повышение температуры T_m полиэтилена высокой плотности при увеличении скорости сдвига.

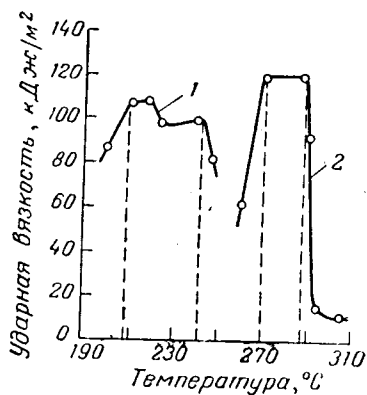


Рис. II.22. Зависимость ударной вязкости от температуры литья: 1 — полиформальдегид с внутренней вязкостью $1,47$ при скорости сдвига $1,5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$; 2 — полиамид П-68 с удельной вязкостью $0,94$ при скорости деформации сдвига $2,4 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, третий участок кривой давление — температура представляет собой область, где должны преобладать высокоэластические деформации, что нежелательно при литье под давлением, поскольку это отразится на качестве литьевых изделий. Действительно, результаты определения механических свойств термопластов, отлитых в широком интервале температур, показывают, что литье при температурах выше T_p и ниже T_m (рис. II.21) оказывает заметное влияние на механические свойства полиформальдегида и полиамида П-68 (рис. II.22).

Следует отметить, что при получении кривой давление — температура для полиамида П-68 применяли сопло с отверстием диаметром 1 мм , рекомендованное специально для литья полиамидов²². Как видно из рис. II.21, использование таких сопел приводит к значительному уменьшению интервала температур литья полиамида.

Очевидно, переход к температурам выше T_p и ниже T_m приводит к нарушениям стабильности условий литья. При температурах ниже T_m небольшие изменения температуры, неизбежные при пластикации термопласта, должны вызывать значительные колебания давления, что, в свою очередь, приводит к изменению условий заполнения полости формы и влияет на свойства изделий.

ЛИТЕРАТУРА

- Beck H. Spritzgießen, Hanser, München, 1963. 219 S.
- Fisher E. G., Maslen W. A., Brit. Plast., 32, № 9, 417 (1959).
- Beyer C. E., Dahl R. B., Mod. Plast., 30, № 9, 124 (1952).
- Gaspar E., Plastics Progress, 1953. Iliffe, London, 1954.
- Завгородний В. К., Калинин Э. Л., Мара м Е. И. Литьевые машины для термопластов и реактопластов. М., «Машиностроение», 1968. 374 с.
- Weir C. Z., SPE Technic. Papers, 8, 18—3 (1962).
- Spenser R. S., Gilmore G. D., Wiley R. M., J. Appl. Phys., 21, 527 (1950).
- Лапшин В. В. Вестник технической и экономической информации. № 3, М., Госхимиздат, 1957. См. с. 44.
- Бернхардт Э. Переработка термопластичных материалов. М., Госхимиздат, 1962. 747 с.
- Schenkel G., Kunststoff — Extrudertechnik. Hanser, München, 1963. 540 S.
- Рябинин Д. Д., Лукач Ю. Е. Червячные машины для переработки пластических масс и резиновых смесей. М., «Машиностроение», 1965. 363 с.
- Willert W. H., SPE Journal, 18, № 5, 568 (1962).
- Menges G., Elbe W., Plastverarb., 21, № 5, 323 (1970).
- Gaspar E., Munns M. G., Int. Plast. Eng., 1, № 4, 156 (1961).
- Kreit L., Doloczky Z., Kunststoffe u. Gummi, 4, № 9, 315 (1965).
- Pezzin G., Materie plastiche, 28, № 8, 1042 (1962).
- Meyer L. W., Mighton J. W., SPE Technic. Papers, 9—1 (1962).
- Staub R. B., SPE Journal, 19, № 11, 1182 (1963).
- Торнер Р. В., Добролюбов Г. В., Пласт. массы, № 3, 38 (1968).
- Johannaber F., Untersuchungen zum Fließverhalten plastifizierter thermoplastischer Formmassen beim Spritzgießen durch enge Dusen. Vulkan — Verlag, Essen, 1968. 125 S.
- Гринблат В. Н., Гладышева Л. А., Лапшин В. В., Пласт. массы, № 11, 1 (1965).
- Griffiths L., Munns M. G., Brit. Plast., 27, № 9, 352 (1954).

ФОРМОВАНИЕ ТЕРМОПЛАСТОВ В ЛИТЬЕВОЙ ФОРМЕ

При литье под давлением определенный объем полимера в виде гранул подается из загрузочной воронки в нагревательный цилиндр литьевой машины при каждом ходе поршня. Обычно полимер проходит через нагревательный цилиндр за несколько циклов, поскольку масса полимера в нагревательном цилиндре в несколько раз превышает максимальную массу отливки для данной машины. Поэтому продолжительность пребывания полимера в нагревательном цилиндре зависит от продолжительности цикла и массы изделия.

При движении поршня расплавленный полимер вытесняется из нагревательного цилиндра через сопло и литниковые каналы в полость литьевой формы. После заполнения полости формы давление в ней на протяжении определенного времени поддерживается поршнем. При этом в форму дополнительно поступает некоторое количество полимера для компенсации его усадки при охлаждении. После отхода поршня часть полимера может вытекать из полости формы через литник из-за возникающего перепада давления, если полимер в литнике к этому времени не затвердел. После затвердевания полимера в литнике продолжается охлаждение изделия, и давление в форме спадает до некоторой определенной величины. Затем форма открывается, изделие удаляется из формы, и цикл повторяется снова.

Таким образом, цикл формования при литье под давлением может быть разделен на следующие этапы: 1) заполнение формы; 2) уплотнение полимера в форме; 3) вытекание полимера из формы; 4) затвердевание полимера в месте впуска; 5) охлаждение полимера в форме и удаление изделия. Эти этапы ниже будут рассмотрены более подробно. Однако прежде следует рассмотреть изменение давления и температуры в процессе формования изделия.

Изменение давления и температуры термопластов в течение цикла формования

Проследим за изменением давления и температуры в зависимости от времени в течение цикла литья^{1,2} (рис. III.1). Диаграммы, приведенные на рисунке, иллюстрируют изменение давления и температуры только в определенных местах литьевой формы, тем

не менее они очень полезны для анализа отдельных этапов процесса.

Движение поршня до начала течения полимера из сопла в литниковый канал формы отвечает участку OA . В этот момент полимер имеет температуру, до которой он был нагрет в цилиндре литьевой машины. Точка A соответствует началу заполнения формы; в течение времени, соответствующего отрезку AB , полимер вытекает в полость формы. Температура полимера несколько повышается при течении.

Давление на поршне быстро достигает максимального значения. Одновременно начинает повышаться давление в сопле. При достижении в сопле определенного динамического давления P_c начинается заполнение литниковой системы и полости формы³. При заполнении формы давление в сопле может быть постоянным, понижаться или повышаться в зависимости от сопротивления. После заполнения формы давление в сопле увеличивается, приближаясь к давлению на поршне.

На стадии заполнения полости формы наиболее важным параметром является время заполнения $t_B - t_A$, поскольку этим временем определяется скорость сдвига, а следовательно, и ориентация макромолекул в расплаве термопласта при течении в форме.

Давление, возникающее при течении полимера в полости формы, расходуется лишь на преодоление сопротивления при его течении. Разность между давлением в начале формы P_B и в конце формы P_{B_1} определяет величину потерь давления в форме при заполнении. После заполнения полости формы в течение периода BB_1 происходит быстрое нарастание давления до максимума, а затем давление в форме начинает уменьшаться из-за охлаждения полимера, в то время как давление в сопле несколько увеличивается. Максимальное давление в полости формы называется инжекционным давлением или давлением в форме.

В период быстрого увеличения давления происходит повышение температуры полимера до максимальной, определяющей степень термической деструкции термопласта. Максимальная температура расплава и максимальное давление в форме определяют также возможность образования грата на изделиях.

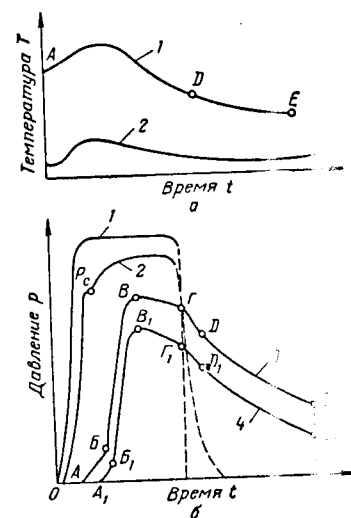


Рис. III.1. Изменение температуры — а (1 — материала, 2 — формы) и давления — б (1 — на поршне, 2 — в сопле, 3 — в начале формы, 4 — в конце формы) в течение цикла литья.

После достижения максимального давления в форме происходит уплотнение полимера, которое начинается уже в период нарастания давления. Участок кривой *ВГ* соответствует времени выдержки при почти неподвижном положении поршня. В этот период полимер течет в полость формы со сравнительно небольшой скоростью. Охлаждение полимера в форме сопровождается понижением его температуры и увеличением его плотности.

По истечении времени выдержки изделия под давлением $t_{Г} - t_{В}$ поршень начинает обратный ход; начало обратного хода поршня соответствует точке *Г*. После отхода поршня давление в сопле быстро падает до нуля. В этот момент, если полимер во впускном канале обладает еще некоторой текучестью, возможно течение полимера из полости формы в сторону литниковой системы под действием перепада давлений. В точке *Д* происходит отключение полости формы и тем быстрее, чем меньше размеры впускного канала.

Давление в форме, соответствующее этому моменту, называют давлением отключения. Это давление и соответствующая ему температура полимера имеют очень большое влияние на свойства изделия, определяя усадку, «утяжины» на его поверхности и поведение изделия при выталкивании из формы¹.

В течение времени, соответствующего участку *ДЕ*, происходит охлаждение изделия при отсутствии течения материала во впуске литника. В конце этого периода происходит раскрытие формы, в которой еще сохраняется некоторое давление, соответствующее точке *Е*. Это давление называют остаточным давлением в форме. Слишком большая величина остаточного давления может послужить причиной растрескивания, повреждения или застревания изделий в полости формы.

При впрыске расплава термопласта в литьевую форму температура ее поверхности повышается, а затем опять понижается вследствие охлаждения. Таким образом, температура поверхности литьевой формы колеблется между двумя предельными значениями. Минимальное значение достигается после удаления детали из формы, а максимальное — после впрыска материала в форму. В зависимости от температуры расплава, скорости впрыска и условий охлаждения максимальное значение температуры в ряде случаев может на 30 °С превышать минимальную температуру поверхности формы¹⁴. Перепад температур между расплавом и формой оказывает большое влияние на время охлаждения детали и качество ее поверхности.

Точке *Е* на диаграмме давление — время соответствует времени, по истечении которого изделие может быть удалено из формы.

Заполнение формы

Наиболее сложной и важной фазой процесса литья под давлением является течение расплава полимера в относительно холодной форме. Поведение расплава полимера в течение этого пе-

риода определяет скорость формования и физические свойства готовых изделий.

Проблема математического описания процесса заполнения формы является очень трудной, поскольку большинство термопластичных материалов проявляет неньютоновские свойства при течи, скорость которого чувствительна к изменениям градиента давления и градиента температуры, возникающего при контакте расплава с холодными стенками формы. Дополнительные трудности появляются при учете геометрической формы каналов, по которым течет полимер.

Особенности течения полимера в форме

Период заполнения формы определяется промежутком времени от момента входа полимера в форму до момента ее наполнения. Заполнение формы происходит, как правило, в ламинарном режиме.

При изготовлении изделия постоянной толщины форма может заполняться через литники, расположенные перпендикулярно плоскости изделия⁵. Если поршень остановится до заполнения формы, то недооформившиеся образцы будут иметь вид дисков разных диаметров. В этом случае расширение потока происходит перпендикулярно направлению его движения. Возможно также заполнение формы через литник, расположенный в плоскости изделия.

Течение расплава через литник, расположенный в плоскости изделия, наиболее часто встречается в практике литья под давлением (рис. III.2). При этом в зависимости от характера движения фронта потока можно различить три характерные фазы. В первой фазе, соответствующей началу потока, фронт потока имеет круглообразную форму. Во второй фазе наблюдается постепенный переход от круглообразной формы фронта к прямолинейной. Наконец, в третьей фазе, соответствующей главному потоку, фронт движется прямолинейно, пока форма не заполнится.

При заполнении формы для изготовления круглого диска фронт потока представляет собой круговой сегмент с непрерывно увеличивающимся радиусом⁶ (рис. III.3). На первой стадии заполнения формы стенки оказывают замедляющее действие, и поэтому фронт потока около стенок изгибается назад в направлении

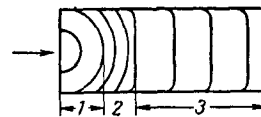


Рис. III.2. Фазы изменения фронта расплава при заполнении полости формы:
1 — начальная; 2 — переходная; 3 — главная.

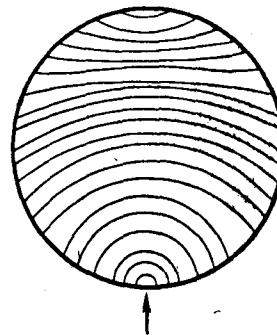


Рис. III.3. Последовательное расположение фронта потока при заполнении круглого диска; интервал времени между линиями фронта — 0,078 с.

к литнику. На последней стадии заполнения изогнутая стенка формы отклоняет поток, который должен был бы двигаться в радиальном направлении. В результате этого фронт становится почти прямолинейным, а затем даже изгибается в противоположном направлении.

Учитывая сложный характер течения полимера в форме и многообразие видов потоков при заполнении формы, следует более подробно рассмотреть отдельные фазы продвижения фронта полимера.

Фазы заполнения формы

Принципиально каждый процесс заполнения формы начинается с более или менее выраженного явления «струйчатого выдавливания»⁷, при котором поток расплава движется в виде отдельной непрерывной струи (рис. III.4). Это обычно наблюдается, если толщина впуска литникового канала меньше толщины изделия, что характерно для литья под давлением. Встречаются различные соотношения между толщиной впуска и изделия. Рассмотрим три случая⁸.

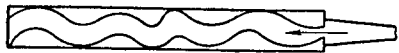


Рис. III.4. Схема струи термопласта в литевой форме.

В первом случае толщина впуска намного меньше толщины изделия (например, точечные впуски). При этом процесс за-

полнения всегда начинается с резко выраженного струйчатого выдавливания. Расплав термопласта поступает в полость формы в виде отдельной непрерывной струи, которая, хаотически пульсируя, продвигается вперед. Поверхность струи очень похожа на поверхность экструдата, выдавливаемого из капиллярного вискозиметра при высоких скоростях сдвига. Возникновение струи обычно отражается на качестве поверхности изделия и на его свойствах; только в отдельных случаях вследствие хорошего сваривания струи с последующим потоком расплава не образуются поверхностные дефекты или непрочные места в изделии. Поверхностные дефекты обычно появляются при скоростях сдвига, близких к критической скорости, определенной на капиллярном вискозиметре как скорость сдвига, при которой возникает неустойчивое течение, или эластическая турбулентность (см. гл. I).

Во втором случае, когда толщина впуска незначительно меньше толщины изделия, образование струи обычно мало заметно из-за ее разбухания или незначительной длины. Струя быстро сваривается с последующим потоком и в изделии незаметна. Струйный эффект снижается, если уменьшить скорость впрыска и повысить температуру расплава или формы⁹.

В третьем случае, когда толщина впуска равна толщине изделия, при обычных условиях литья струя не образуется. Однако начало течения в форме до образования расширяющегося потока

се же может быть несколько неустойчивым по сравнению с основными фазами процесса заполнения формы.

После возникновения струи форма заполняется расширяющимся потоком, который возникает при встрече сопротивления, например стенки литевой формы. По мере образования расширяющегося потока начало его истечения смещается. Теоретический пункт начала истечения потока лежит в середине поперечного сечения полости формы, а геометрический пункт начала истечения потока в середине полукруга, образующегося во время первой фазы заполнения (рис. III.5). Начальный пункт истечения частиц расплава, протекающих через некоторую маленькую область G (см. рис. III.5),

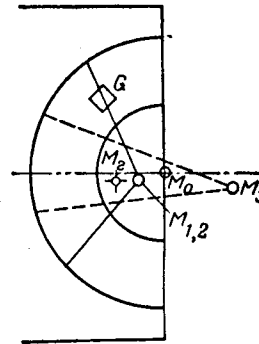


Рис. III.5. Пункты истечения потока при заполнении формы:

M_0 — теоретический; M_G — геометрический; $M_{1,2}$ — при начальной и переходной фазах; M_3 — при главной фазе.

сдвигается со временем ближе к теоретическому пункту истечения. Изменение условного расположения начала истечения происходит в результате радиального расширения расплава термо-

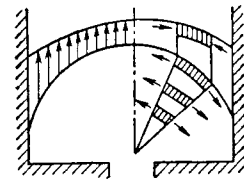


Рис. III.6. Распределение скоростей в переходной фазе заполнения формы (слева) и тангенциальные напряжения элементарного объема расплава в начальной и переходной фазах заполнения формы (справа).

пласта⁸. Смещение условных пунктов истечения во времени приводит к тому, что у литевых деталей наблюдается большая неоднородность и анизотропия механических свойств в области литника¹⁰.

Переходная фаза заполнения формы начинается с того момента, когда круговой фронт полимера достигает боковых стенок полости формы (см. рис. III.2). При этом изменяется распределение скоростей у фронта расплава. Как видно из рис. III.6, скорость у стенок формы существенно больше, чем в центре формы.

Такое распределение скоростей объясняется двумя причинами. Во-первых, расширению кругообразного фронта препятствует стенка формы и, следовательно, расплав должен распространяться вдоль стенки. Вторая причина связана с упруговязкими свойствами расплава термопласта. При радиальном расширении потока вокруг пункта истечения происходит удлинение элемента объема расплава в тангенциальном направлении (см. рис. III.6); при этом в элементе объема возникают тангенциальные напряжения растяжения⁸.

В дальнейшем, встречая препятствия в виде боковой стенки, движение потока изменяется, и длина фронта потока, а

следовательно, и элемента объема уменьшается. При этом искривление направления течения, а также сокращение элемента объема больше около стенки, чем в середине полости формы.

Вынужденное сокращение длины фронта облегчается обратной высокоэластической деформацией, направленной тангенциально к линии фронта. Эта часть деформации, образующаяся во время кругообразного расширения фронта расплава, превращается в кинетическую энергию расплава, и скорость движения фронта у стенок формы повышается. В результате напряжения сдвига ориентация макромолекул полимера у боковых стенок формы будет выше, чем в середине полости формы. Из-за высокой скорости движения фронта у стенок происходит быстрый переход к прямолинейной форме фронта, которая только вблизи стенок немного искривлена.

Во время главной фазы заполнения формы фронт расплава имеет приблизительно прямолинейную форму с небольшим скруглением у стенок и расположен перпендикулярно стенкам формы. Такая форма фронта сохраняется почти до полного заполнения полости. Однако в самом конце заполнения наблюдаются нарушения формы фронта, что в основном связано с вытеснением воздуха из литейной формы. Если к концу заполнения форма фронта изменяется из-за недостатка расплава или низкой скорости заполнения, то на литейной детали это обнаруживается, например, по коротким линиям спаев.

Необходимо отметить, что прямолинейная форма фронта расплава возникает только тогда, когда ширина полости формы так велика, что во время первой фазы заполнения образуется кругообразный фронт течения, прежде чем расплав достигнет боковых стенок формы. Если этого не происходит в начальной стадии заполнения, то фронт потока имеет по всей ширине определенную кривизну, которая сохраняется в течение почти всего процесса заполнения формы.

Механизм движения расплава в потоке

Форма фронта потока в вертикальном и горизонтальном направлении меняется плавно и неидентична профилям скоростей (рис. III. 7), резко меняющимся по сечению. В то же время все точки на границе между расплавом и воздухом имеют одну и ту же скорость, по-видимому, из-за образования более вязкой пленки расплава.

В середине потока расплав движется со скоростью большей, чем скорость движения фронта. Частицы расплава догоняют движущийся фронт и замедляют свое движение до скорости фронта, передвигаясь в слои, близкие к стенкам формы. Таким образом, в области фронта происходит движение частиц расплава в направлении к боковым стенкам.

Естественно, что при соприкосновении со стенкой формы или воздухом частица расплава быстро охлаждается и становится ма-

подвижной. Это приводит к специфическому механизму ориентации макромолекул в этой области по сравнению с остальной частью потока. Можно предполагать, что начальная ориентация происходит в направлении к стенкам формы, а после того как один конец макромолекулы становится менее подвижным вследствие повышения вязкости при охлаждении расплава, происходит как бы оборот макромолекулы и другой ее конец сдвигается в направлении движения фронта с одновременным растяжением макромолекулы движущимся потоком. Соответствующая схема движения

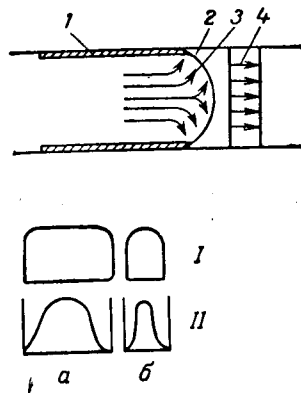


Рис. III. 7. Распределение скоростей в потоке:

1 — затвердевший слой термопласта; 2 — фронт расплава; 3 — направление движения элементов расплава в потоке; 4 — профиль скоростей на границе воздух—расплав; I, II — профиль фронта и профиль скорости в потоке соответственно по ширине (а) и по толщине (б) полости.

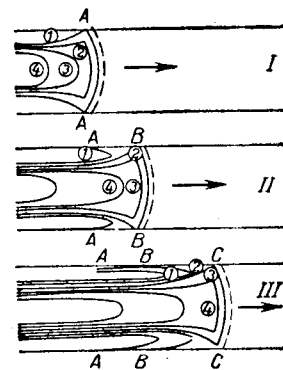


Рис. III. 8. Схема движения материала в литейной форме от сечения AA до сечения CC:

1—4—частицы расплава; I—III — последовательное изменение расположения частиц.

частицы расплава, показывающая последовательное изменение их расположения, представлена на рис. III. 8.

Таким образом, продвижение полимера в форме происходит, вероятно, путем растягивания фронтальной пленки и последовательного выдавливания новых частиц расплава из внутренних слоев. В результате на поверхности изделия образуются «волны». Однако дальнейшее продвижение фронта сопровождается нарастанием давления в уже пройденных местах. Это повышенное давление способствует разглаживанию образовавшихся «волн». При неблагоприятных условиях литья, например при низких температурах формы, низкой скорости течения или высокой температуре затвердевания полимера, «волна» на изделиях остается вследствие чрезмерно быстрого охлаждения поверхностного слоя. Этот дефект часто встречается в практике переработки термопластов литьем под давлением.

Образование оболочки затвердевшего термопласта при течении расплава в форме

При заполнении формы расплав термопласта, соприкасаясь с относительно холодными стенками формы, образует неподвижный слой затвердевшего материала⁶. Течение расплава термопласта в форме происходит внутри неподвижной оболочки материала, толщина которой непрерывно увеличивается. По этой причине течение в форме может продолжаться ограниченное время и должно прекратиться в тот момент, когда толщина оболочки достигнет половины высоты полости формы.

Температура полимера в поперечном сечении полости формы меняется во время течения от максимальной температуры в центре сечения, которая выше температуры текучести термопласта T_T , до температуры стенки формы T_F , которая обычно ниже температуры стеклования термопласта. Поэтому термопласт может находиться в форме в различных состояниях — стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

Температура внутренней поверхности затвердевшей оболочки должна соответствовать температуре текучести термопласта, а температура ее внешней поверхности, соприкасающейся со стенкой формы, — температуре формы. Эти температуры должны оставаться постоянными во все время течения расплава термопласта.

Эксперименты показывают, что температура полимера в потоке очень мало меняется во время течения расплава, поскольку тепло-выделения на границе между оболочкой и расплавом служат тепловым барьером, препятствующим охлаждению центра потока даже при большой разности температур¹¹.

Исходя из этих предпосылок и полагая, что плотность, теплопроводность и теплоемкость полимера в данных условиях постоянны, В. Н. Гринблат получил уравнения для определения толщины оболочки δ и эффективной толщины канала H , в котором происходит течение расплава¹²:

$$\delta = \frac{H_0}{2} \sqrt{\frac{\tau}{\theta}} \quad (III.1)$$

$$H = H_0 \left(1 - \sqrt{\frac{\tau}{\theta}}\right) \quad (III.2)$$

где τ — продолжительность течения; H_0 — высота поперечного сечения канала формы; θ — предельная продолжительность течения расплава в канале формы.

Предельную продолжительность течения расплава можно определить по формуле

$$\theta = \frac{H^2}{8a} \left[\frac{T_0 - T_T}{T_T - T_F} + \frac{q}{c(T_T - T_F)} + 0,5 \right] \quad (III.3)$$

где a — коэффициент температуропроводности полимера; T_0 — температура расплава; q — теплота плавления полимера; c — удельная теплоемкость полимера.

Течение расплава при встрече с обтекаемым препятствием

При заполнении формы с сердечником, оформляющим отверстие в изделии, обычно происходит разделение потока расплава на две части, а затем их соединение. В месте слияния потоков образуется спай, при этом понижается прочность и ухудшается внешний вид изделия.

Из рассмотрения характера движения частиц расплава при различной форме обтекаемого препятствия (рис. III.9) следует, что оптимальной формой препятствия является цилиндрическая,

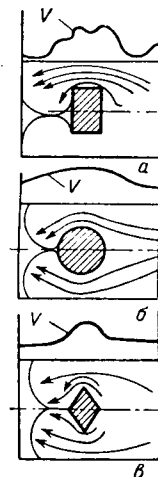


Рис. III.9. Изменение скорости V при обтекании расплавом термопласта препятствий различной формы: а — прямоугольной; б — цилиндрической; в — ромбовидной.

поскольку в этом случае повышение скорости движения частиц происходит постепенно и на минимальную величину.

Части потока расплава точно повторяют контур обтекаемого препятствия. Однако эти части соединяются на некотором расстоянии от препятствия, за которым образуется замкнутый треугольник, свободный от расплава. Этот треугольник, образованный фронтами двух потоков и стенкой препятствия, наиболее заметен для препятствия в виде квадрата, слабее — для цилиндра и почти незаметен для препятствия в виде ромба⁸.

Между стенкой препятствия и фронтами потоков скапливается таким образом некоторое количество воздуха. Если в форме не предусмотрен выход для воздуха, то образуется спай с низкой прочностью или происходит потемнение материала в этом месте.

Скорость течения термопласта при заполнении формы

Время заполнения формы сильно влияет на процесс формирования расплава термопласта при литье под давлением. Повышение скорости заполнения формы ведет к увеличению напряжений сдвига и, следовательно, к возрастанию ориентации макромолекул при

течении. В то же время повышение скорости сдвига приводит к увеличению тепловыделений в потоке расплава. Поэтому в одинаковых условиях охлаждения расплава в форме при малом времени заполнения, несмотря на большую ориентацию макромолекул, условия для релаксации ориентированных макромолекул могут быть лучшими, чем при длительном времени заполнения. Отсюда оптимальное время заполнения может быть определено как время, при котором повышение температуры расплава вследствие ускорения течения компенсируется охлаждением в форме таким образом, чтобы состояние расплава в начале и конце процесса заполнения было одинаково¹³.

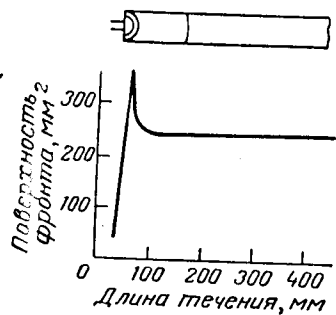


Рис. III. 10. Изменение поверхности фронта потока при заполнении полости формы размером $400 \times 60 \times 4$ мм.

Процесс заполнения литьевой формы наиболее полно может характеризоваться скоростью движения фронта расплава, отражающей сложную взаимосвязь между напряжениями сдвига, геометрией полости, временем заполнения и необходимым давлением. Скорость движения фронта расплава при литье полиэтилена низкой плотности теоретически и экспериментально была изучена Бауером¹⁴.

Исходя из условия неразрывности потока и пренебрегая изменением удельного объема полимера при изменении температуры и давления, Бауер получил простейшее соотношение для подсчета средней скорости движения фронта:

$$W = \frac{F_1}{F_2} v \quad (III. 4)$$

где F_1 — площадь поперечного сечения потока в цилиндре машины; F_2 — площадь поперечного сечения фронта потока в форме; v — скорость поступательного движения червяка.

Измерение поперечного сечения фронта потока при течении показано на рис. III. 10; на рис. III. 11 представлены для сравнения вычисленная и экспериментально измеренная скорости течения фронта. Как видно из рис. III. 11, *а*, теоретические и экспериментальные скорости для пластины сильно отличаются друг от друга в области 0,1—0,2 с, что связано с допущениями, сделанными при теоретических расчетах. Что касается последней области, где экспериментальная кривая идет выше теоретической, то это объясняется не учитываемым теорией охлаждением расплава, что приводит к уменьшению поперечного сечения полости и повышению скорости.

Сравнение теоретических и экспериментальных скоростей течения фронта было проведено и при литье промышленных изделий типа ванны (размером $400 \times 260 \times 200$ мм с переменной толщиной

1,6 до 2,8 мм). В области до 0,4 с (рис. III. II, б) не наблюдается большого различия между расчетной и экспериментальной скоростями; при времени заполнения 1 с разница достигает уже 30%, а при 2 с — более 34%, что объясняется недостаточной точностью расчетов при сложной геометрической форме изделия и влиянием охлаждения расплава при длительном заполнении¹⁴.

При анализе процесса течения расплава полимера в литьевой форме необходимо учитывать, что, во-первых, при заполнении формы имеет место неустановившееся неизотермическое течение и, во-вторых, существует взаимодействие между формой и гидравлическим поршнем, влияющее на условия течения.

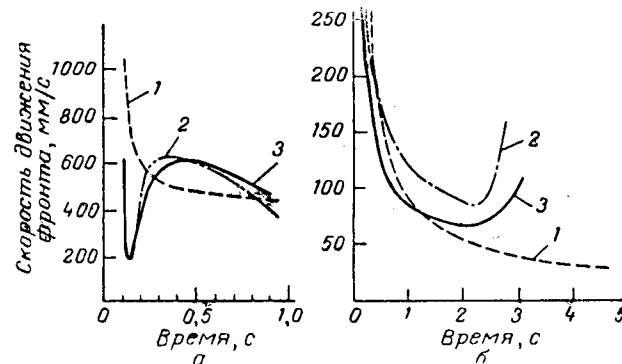


Рис. III. 11. Скорость движения фронта потока при изготовлении литьем под давлением пластины (а) и ванны (б):

1 — расчетная; 2 — определенная по движению поршня; 3 — экспериментальная.

Если давление мало, а температура расплава низка, полимер не заполняет целиком форму, затвердевая на некотором расстоянии от впуска. Длина заполнения формы зависит от всех факторов, регулирующих течение и передачу тепла, и, следовательно, может характеризовать поведение расплава полимера при неустановившемся и неизотермическом течении. Поскольку средняя скорость течения расплава полимера в форме изменяется от большого начального значения до нуля, а температура — от высокой температуры расплава до низкой температуры формы, то длина заполнения формы, по существу, отражает общее влияние реологических свойств расплава в широком интервале напряжений сдвига и температур¹⁵.

В начале заполнения формы общее сопротивление течению мало, поскольку фронт расплава продвинулся незначительно; скорость может быть настолько большой, что гидравлическая система литьевой машины не в состоянии ее обеспечить. Здесь имеет место «течение, контролируемое машиной», когда форма заполняется при постоянной объемной скорости течения расплава, определяемой производительностью гидронасоса, и возрастающем дав-

лени, а установленное давление в гидроцилиндре не достигается до тех пор, пока форма целиком не заполнена.

Если при заполнении формы расплавом сопротивление возрастает настолько, что сравняется с установленным давлением в гидроцилиндре, то течение расплава в форме, скорость которого определяется уже сопротивлением формы, называют «течением, контролируемым формой». При этом виде течения движение поршня замедляется до окончания хода. Форма заполняется при постоянном давлении и уменьшающейся объемной скорости.

На основе теоретического анализа процесса заполнения формы Бальман, Шусман и Тур предложили для обоих видов течения одну и ту же зависимость:

$$v = \left(\frac{p_r}{XR\theta + R_r\theta} \right)^n \quad (III. 5)$$

где v — средняя скорость течения; p_r — давление, приложенное к полимеру; X — длина заполнения полости формы для какого-либо момента времени; R — сопротивление течению на единицу длины; R_r — общее сопротивление течению до входа полимера в предшествующую форму; θ — время движения поршня вперед; n — реологический показатель.

В этом уравнении в случае «течения, контролируемого машиной» p_r увеличивается со временем, а при «течении, контролируемом формой» p_r — постоянно.

Бальман, Шусман и Тур исследовали течение расплавов полистирола и полиэтилена в формах различной геометрии на литьевых машинах разного типа¹⁷ при фиксированных значениях температуры цилиндра, формы и давления поршня. Расстояние, на которое расплав проникает в форму, определяли как функцию продолжительности движения поршня вперед (рис. III. 12).

На основании этих данных была рассчитана средняя скорость течения полимера v , зависимость которой от продолжительности движения поршня θ изображается в полулогарифмических координатах прямой линией (рис. III. 13, кривая 1). Уравнение, представляющее эту зависимость, можно записать в следующем виде:

$$v = v_0 e^{-\theta/B} \quad (III. 6)$$

где скорость на входе в форму v_0 и константа B — величины, зависящие от конструкции формы, физических свойств полимера и условий заполнения формы.

Экспоненциальная зависимость (III. 6) выполняется только в условиях «течения, контролируемого формой». В тех случаях, когда установленное давление не достигалось, зависимость носила иной характер (рис. III. 13, кривая 2).

Длина течения может быть представлена как функция времени:

$$X = v_0 B \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta}{B}\right) \right] \quad (III. 7)$$

При $\theta \rightarrow \infty$ уравнение (III. 7) принимает вид

$$X_f = v_0 B \quad (III. 8)$$

X_f — предельная длина течения при установленных параметрах литья.

Разделив уравнение (III. 7) на (III. 8), получаем:

$$\frac{X}{X_f} = 1 - \exp\left(-\frac{\theta}{B}\right) \quad (III. 9)$$

$$\theta = -B \ln\left(1 - \frac{X}{X_f}\right) \quad (III. 10)$$

Если длина полости формы X_i меньше X_f , то скорость заполнения уменьшается постепенно до некоторой конечной величины,

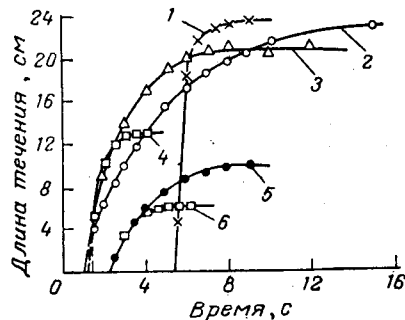


Рис. III. 12. Зависимость длины течения от продолжительности движения поршня для полостей толщиной 1,9 мм (1, 4, 6); 3,8 мм (2, 3) и для литников (5); температура литья: 150 °С (5); 177 °С (3, 4); 190 °С (2); 204 °С (6); 218 °С (1); температура формы: 21 °С (2, 3, 5) и 27 °С (1, 4, 6); давление поршня: 78 (2), 100 (1) и 128 (3–6) МПа.

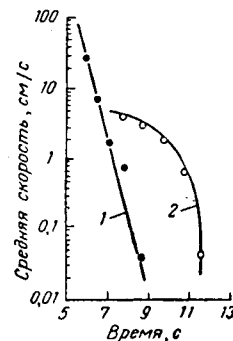


Рис. III. 13. Зависимость средней скорости течения от продолжительности движения поршня при давлении 100 МПа, толщине полости 1,9 мм, температуре формы 27 °С и температурах цилиндра 218 °С (1) и 246 °С (2).

а продолжительность заполнения определяется уравнением (III. 10). Если при тех же самых условиях за первой полостью формы следует вторая, то расплав уходит из первой полости со скоростью

$$v_{i1} = v_{01} \left(1 - \frac{X_{i1}}{X_{f1}} \right) \quad (III. 11)$$

входя во вторую полость со скоростью $v_{02} = v_{i1}/S_1$, а затем скорость заполнения уменьшается в соответствии с уравнением (III. 6), но теперь постоянная B имеет значение, соответствующее второму каналу. Течение продолжается до тех пор, пока будет достигнута величина X_i для второй полости или расплав войдет в третью полость и так далее.

Если наполняемая полость и предшествующие ей каналы являются изотермическими, то для фронта потока, входящего в полость, получается соотношение [см. уравнение (III.5)]:

$$\frac{v}{v_0} = \left[1 + (n+1) \frac{R}{Pr} v_0 \frac{n+1}{n} \theta \right]^{-\frac{n}{n+1}} \quad (\text{III.12})$$

На рис. III.14 приведены кривые, построенные в результате расчета по уравнению (III.12), и экспериментальные кривые. Во

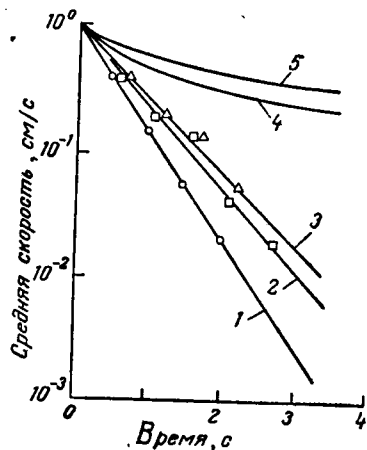


Рис. III.14. Зависимость средней скорости течения от продолжительности движения поршня при толщине полости формы 1,9 мм, давлении 128 МПа, температуре цилиндра 177 °С и температуре формы:

1—27 °С; 2—54; 3—82; 4, 5—177 °С [изотермическое течение при давлении 70 (4) и 128 (5) МПа].

мости от давления и скорости заполнения формы расплавом. Ими показано, что линейная зависимость между предельной длиной течения X_f и начальной скоростью заполнения v_0 [см. уравнение (III.8)] не является общей и справедлива только при малых v_0 и больших толщинах изделий ¹⁸.

Схема течения расплава в форме для кристаллического полимера была рассмотрена Н. И. Басовым и И. И. Фелипчуком. Согласно этой схеме при течении имеются две зоны — неподвижная зона закристаллизованного полимера и зона расплава, причем границей между ними является область фазового перехода ¹⁹.

При совместном решении реологического уравнения и уравнений движения и теплопроводности для зон затвердевшего полимера и расплава было получено уравнение, связывающее предельную

длинну течения с параметрами процесса литья, реологическими и физическими свойствами термопласта ²⁰.

На основе этого уравнения были рассчитаны предельные длины течения полипропилена при литье пластин различной толщины в зависимости от температуры расплава и давления, причем отклонение экспериментальных величин от расчетных не превышало 5% на начальной стадии заполнения и 5% для максимальной длины заполнения ²⁰.

Удобные для практических расчетов уравнения скорости и предельной длины течения были получены В. Н. Гринблатом ¹², рассмотревшим течение расплава в форме как изотермическое течение неньютоновской жидкости, подчиняющееся эмпирическому степенному закону, по каналу, высота которого меняется во время течения вследствие образования неподвижной оболочки затвердевшего полимера по уравнению (III.2).

Для случая постоянного давления поршня объемная скорость заполнения равна

$$w = w_0 \left(1 - \sqrt{\frac{\tau}{\theta}} \right)^{n+2} \quad (\text{III.13})$$

где w_0 — объемная скорость в начальный момент времени, см³/с; τ — продолжительность течения расплава; θ — предельная продолжительность течения расплава согласно уравнению (III.3); n — показатель степени реологического уравнения. Скорость заполнения равна

$$v = v_0 \left(1 - \sqrt{\frac{\tau}{\theta}} \right)^{n+2} \quad (\text{III.14})$$

где v_0 — линейная скорость заполнения формы в начальный момент времени, см/с.

Предельная длина течения расплава в форме при постоянном давлении поршня определяется по формуле

$$X_f = \frac{2v_0\theta}{(n+2)(n+4)} = \frac{2w_0\theta}{bH_0(n+3)(n+4)} \quad (\text{III.15})$$

где b — ширина канала; H_0 — высота канала.

В случае постоянной объемной скорости течения предельная длина течения равна

$$X_f = v_0\theta = \frac{w_0\theta}{bH_0} \quad (\text{III.16})$$

Экспериментальная проверка подтвердила возможность использования уравнения (III.15) для определения предельной длины течения аморфных и кристаллических термопластов ¹².

Непосредственное определение профиля скоростей при течении полистирола показало, что характер распределения скоростей по толщине формы меняется в зависимости от скорости движения

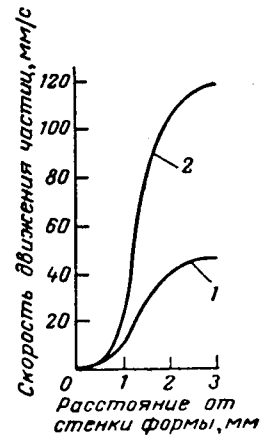


Рис. III.15. Распределение скорости движения частиц по толщине формы при разной скорости движения поршня:

1—8,3 мм/с; 2—31,7 мм/с.

поршня (рис. III. 15). При увеличении скорости движения поршня сужается область сильной ориентации. Профиль скоростей становится более острым. Это означает, что различие в скорости между отдельными слоями повышается и увеличивается ориентация молекул в расплаве термопласта.

Давление при заполнении формы

Определение давления при заполнении формы полиэтиленом было проведено Штаубом²¹ для условий «течения, контролируемого машиной», поскольку большая часть изделий из полиэтилена на практике получается в таких условиях. С целью упрощения анализа результатов Штауб использовал уравнение течения расплава

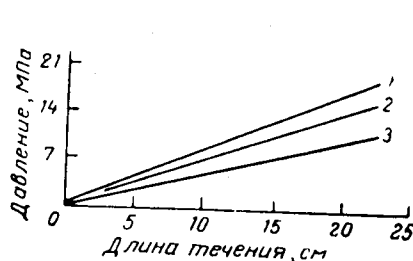


Рис. III. 16. Зависимость давления заполнения формы от длины течения для полиэтилена низкой плотности с индексом расплава: 1—1,7 г/10 мин; 2—4,6; 3—23 г/мин.

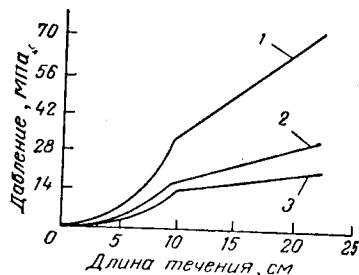


Рис. III. 17. Зависимость давления заполнения формы от длины течения при толщине полости: 1—0,9 мм; 2—1,9 мм; 3—3,2 мм.

термопласта через головку при экструзии²² и получил, что в условиях постоянной объемной скорости течения и постоянной эффективной вязкости расплава (если охлаждение полиэтилена в форме минимально) давление должно изменяться прямо пропорционально длине полости и обратно пропорционально ширине полости и кубу толщины полости, т. е.

$$p = \frac{12LQ\eta}{wh^3} \quad (\text{III. 17})$$

где Q — объемная скорость заполнения, определяемая по диаметру и скорости поршня; p — давление на входе в форму; η — эффективная вязкость термопласта; L , w , h — длина, ширина и толщина полости формы соответственно.

Действительно, экспериментально было показано (рис. III. 16), что изменение давления прямо пропорционально длине течения. Интересно отметить, что с увеличением индекса расплава полиэтилена (т. е. уменьшением молекулярного веса) давление заполнения уменьшается.

При увеличении ширины и толщины полости скорость сдвига уменьшается, что вызывает увеличение эффективной вязкости расплава полимера. А это, в свою очередь, приводит к возрастанию

давления заполнения. Однако сопротивление формы уменьшается, следовательно, давление заполнения должно понижаться. Превышающим является увеличение эффективной вязкости расплава полимера, что приводит при увеличении ширины полости от 50 до 100 мм к росту давления от 7 до 16 МПа.

Уменьшение толщины полости от 3,2 до 1,9 мм приводит к относительно небольшому увеличению давления заполнения — всего на 5 МПа (рис. III. 17). Дальнейшее уменьшение толщины полости до 0,9 мм вызывает значительное увеличение давления заполнения. Точки перегиба на кривых свидетельствуют об изменении характера течения фронта потока, который имеет вначале форму полукруга, а затем переходит в прямолинейную форму. При круглой форме фронта потока с увеличением длины течения давление изменяется по экспоненте, а для прямолинейного фронта потока — линейно, в соответствии с уравнением (III. 17).

Ниже приведены данные о влиянии температуры расплава полиэтилена на давление заполнения формы:

Температура расплава, °C	Давление заполнения (в МПа) при температуре формы		
	27 °C	43 °C	60 °C
204	157	136	126
230	121	119	119
252	105	105	105

Из этих данных видно, что увеличение температуры полиэтилена приводит к наиболее заметному снижению давления заполнения при низкой температуре формы; подобным же образом повышение температуры формы вызывает наиболее значительное снижение давления при низкой температуре расплава полиэтилена. Однако при температуре материала выше 204 °C изменение температуры формы не влияет на давление заполнения, т. е. в этих условиях для полиэтилена низкой плотности можно пренебречь охлаждением во время заполнения.

На давление заполнения оказывает влияние и скорость заполнения, однако в иной степени, чем это вытекает из уравнения (III. 17):

Объемная скорость, см ³ /с	74	96	157	206	302
Давление заполнения, МПа	8,2	9,1	10,6	12,2	14,3

Из приведенных данных следует, что четырехкратному увеличению скорости наполнения соответствует менее чем двухкратное увеличение давления, что, очевидно, связано с уменьшением вязкости расплава полиэтилена при повышении скорости сдвига.

Следует заметить, что во всех этих исследованиях давление измеряли только в одном произвольном месте, и даже не в форме, а в литниковой системе; поэтому по результатам таких экспериментов, естественно, нельзя точно судить о характере давления в других частях полости формы.

Интересные исследования изменения давления по длине литевой формы были проведены Э. Л. Калинчевым²³. Давление измерялось непосредственно в форме в нескольких местах по длине.

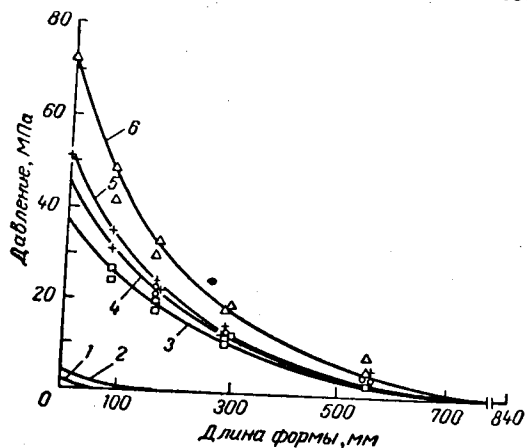


Рис. III. 18. Изменение давления по длине формы с температурой 25°С в момент заполнения в зависимости от температуры полистирола:
1, 3—270°С; 2—200; 4—250; 5—240; 6—225°С.

изделия (рис. III. 18). Как видно из рис. III. 18, даже длинная форма может быть заполнена полистиролом при соответствующих давлении и температуре. Для коротких изделий требуется очень

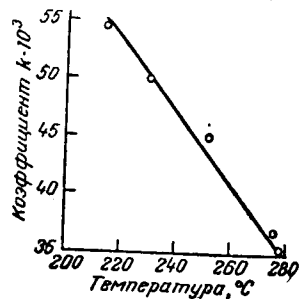


Рис. III. 19. Зависимость коэффициента k от температуры.

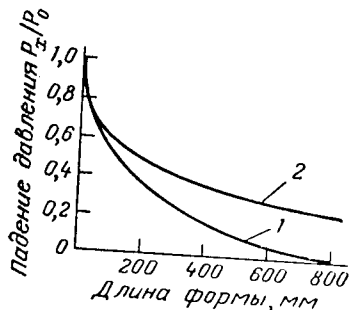


Рис. III. 20. Распределение давления в литевой форме:
1—в начальный момент заполнения;
2—по окончании заполнения формы.

низкое начальное давление. С повышением температуры полистирола необходимое давление снижается.

Падение давления по длине литевой формы может быть приближенно описано следующим выражением:

$$p_x/p_0 = e^{-kx}$$

(III. 18)

— давление в рассматриваемой точке; p_0 — давление на входе в форму; x — расстояние от рассматриваемой точки до впуска литника, см; k — коэффициент, значения которого приведены на рис. III. 19.

После заполнения формы давление в ней постепенно повышается, как показано на рис. III. 20.

Удаление воздуха и газов при заполнении формы

Повышение скорости впрыска на современных литевых машинах связано с вентиляцией литевых форм; воздух и газы, выделяющиеся из расплава полимера, должны быть удалены во избежание различных осложнений. Удаление воздуха из полости формы при чрезмерном давлении может приводить к излишнему уплотнению термопласта в полости формы и, следовательно, к возникновению высоких внутренних напряжений или искривлению изделий. При плотном замыкании формы, когда не обеспечена возможность удаления из нее воздуха, на изделии в месте скопления воздуха или газа может образоваться дырка или темное пятно (полимер разлагается вследствие излишнего повышения температуры в месте сжатия воздуха). Продукты разложения при высоких температурах и давлениях могут вызывать дефекты даже на поверхности металла в полости формы.

Обычно воздух из литевых форм вытесняется через зазоры, образующиеся между двумя частями формы в плоскости их разъема или между стенкой формы и выталкивающей шпилькой. Часто предусматриваются специальные зазоры для удаления воздуха и газов, размеры которых не позволяют вытекать расплаву термопласта. Эти зазоры располагаются обычно как можно дальше от места впуска материала или в местах встречи потоков материала в полости формы. Специальные зазоры²⁴, как правило, не превышают по толщине 0,05—0,075 мм при ширине зазора 6—10 мм.

При литье некоторых термопластов выделяется газ. Так, течение поливинилхлорида обычно сопровождается выделением некоторого количества хлористого водорода. Это может приводить к появлению тусклых мест и матовой поверхности изделий.

Присутствие газов при литье полиамидов приводит к появлению дефектов. При высокой температуре расплава полиамида происходит быстрый нагрев запертого воздуха и окисление полиамида. Кроме того, вследствие низкой вязкости расплавов полиамидов части литевой формы должны быть подогнаны очень плотно, а это затрудняет достижение хорошей вентиляции. При конструировании форм для литья полиамидов вопросам вентиляции необходимо уделять особое внимание.

При литье полиэтилена, как правило, образуется очень мало газов, однако наличие запертого воздуха может быть причиной появления в изделии слабых мест с пониженной механической прочностью. Полиэтилен легко затекает в очень маленькие зазоры, поэтому размеры зазоров для вентиляции формы должны быть меньше, чем при литье других материалов.

В процессе переработки полиметилметакрилата может выдвигаться некоторое количество газов, особенно при использовании высоких скоростей впрыска и значительных давлений. Возможно появление раковин или искривление изделия.

Уплотнение расплава термопласта в форме

Как уже отмечалось (см. рис. III. 1), после заполнения формы во время выдержки под давлением, начинается период нарастания давления в форме вследствие поступления в форму дополнительного количества материала. Материал в форме при этом уплотняется (см. рис. III. 1, участок ВГ). Падение давления на участке ВГ объясняется тем, что скорость усадки материала в результате охлаждения превышает скорость поступления расплава. Период уплотнения полимера в форме является очень важным в процессе формирования изделия при литье под давлением, поэтому следует подробно рассмотреть происходящие в этот период изменения.

На уплотнение полимера, естественно, наибольшее влияние оказывает продолжительность действия максимального давления, возникающего после заполнения формы. В связи с этим целесообразно в первую очередь рассмотреть изменение максимального давления в форме в зависимости от различных факторов.

Поступление полимера в форму не прекращается с момента ее заполнения. Давление в форме в момент ее заполнения относительно низкое, и до тех пор, пока давление в форме меньше давления поршня, полимер непрерывно течет в форму, в результате чего давление в форме быстро повышается. Однако имеется и противоположная тенденция — к понижению давления, поскольку полимер охлаждается. В результате суммирования этих тенденций давление быстро повышается до некоторого максимального значения и затем медленно падает; при этом давление в форме значительно ниже, чем давление поршня. Таким образом, течение расплава происходит непрерывно во время движения поршня и выдержки под давлением до тех пор, пока скорость течения не уменьшится настолько, что полимер затвердевает во впуске литника.

Максимальное давление в форме

После заполнения формы расплавом термопласта в ней возникает максимальное давление, действующее на поверхность полости формы. Усилие, обусловленное этим давлением, направлено против усилия запирания формы.

Часто можно наблюдать раскрытие формы в момент возникновения максимального давления. Образующийся зазор сохраняется во время выдержки под давлением или исчезает при обратном движении половин формы. Такое раскрытие половин формы возможно за счет деформации системы форма — механизм запирания

за удлинения направляющих колонн узла замыкания формы. Литье под давлением, при котором происходит такое раскрытие формы, называется «литьем с дышащей формой»²⁵.

Возможны два крайних случая. Если площадь литья относительно мала, то раскрытия формы не происходит; если площадь литья равна или больше допустимой площади литья для данного усилия запирания, то может произойти очень значительное раскрытие формы в момент достижения максимального давления.

Масса изделия при литье должна уменьшаться с ростом температуры расплава, поскольку при этом удельный объем расплава повышается. Однако на практике уменьшение массы изделия в некоторой степени компенсируется за счет лучшей передачи давления при повышении температуры расплава. Увеличение массы изделия с ростом температуры расплава означает, что объем изделия должен быть больше, чем объем, определенный размерами полости формы. Подобное увеличение объема изделия по сравнению с объемом полости формы наблюдали, например, при литье плоской пластины из полистирола и полиэтилена²⁶. Это увеличение объема изделия происходило в результате раскрытия формы после достижения в ней максимального давления. Между величиной раскрытия формы и массой пластины имеется прямая связь (рис. III. 21).

Следует отметить, что толщина пластины увеличивалась намного больше (на 1 г массы изделия — 0,075 мм для полистирола и 0,06 мм для полипропилена), чем соответствующее раскрытие формы. По-видимому, это связано с тем, что кроме раскрытия формы происходит деформация ее полости, особенно в центре формы, где максимальное давление наиболее высоко. Таким образом, увеличение толщины детали под влиянием технологических параметров процесса литья объясняется не только свойствами термопласта, но и жесткостью системы форма — механизм запирания²⁷.

В случае систем с низкой жесткостью нужно применять меньшие максимальные давления в форме, а при необходимости высоких максимальных давлений при литье следует использовать литьевые формы с достаточной жесткостью. Для определения максимально возможного давления в форме Спенсер и Гильмор предложили для полистирола использовать следующее эмпирическое уравнение²⁸:

$$\frac{p_1}{p_н} = 1 - \left[\frac{t(T_1 - T_ф)}{\gamma} \right]^{1/\alpha} \quad (III. 19)$$

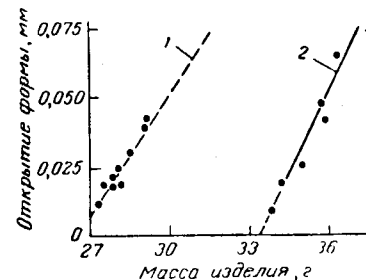


Рис. III. 21. Зависимость массы пластины от величины открытия формы в момент возникновения максимального давления для полипропилена (1) и полистирола (2).

где p_1 — максимальное давление в форме во время уплотнения; p_2 — давление на поршне литейной машины; t — время заполнения формы; T_1 — температура полимера на входе в форму; T_2 — температура стенок формы; γ — константа, зависящая от условий охлаждения формы; α — постоянная.

В результате расчетов, проделанных для опытной формы при $\alpha = 4,4$ и $\gamma = 18,300$ по уравнению (III.19), получены значения, очень близкие к экспериментальным, как видно из табл. III.1.

Таблица III.1. Расчетные и экспериментальные значения максимального давления в форме для полистирола

$T_0, ^\circ\text{C}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	t, c	$p_{п}, \text{МПа}$	$p_1, \text{МПа}$		$T_0, ^\circ\text{C}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	t, c	$p_{п}, \text{МПа}$	$p_1, \text{МПа}$	
				расчетное	экспериментальное					расчетное	экспериментальное
32	254	6,7	70	24,5	24,5	32	204	2,7	112	60,9	56,7
32	249	1,7	98	56	61,8	32	204	6,4	98	38,5	39,2
32	227	1,7	126	68,6	67,9	32	177	4,9	140	65,8	63,7
32	221	1,7	133	72,8	72,1	49	260	1,6	70	35,7	37,1
32	215	4,7	112	42	48,3	49	232	2,8	84	37,1	41,3
32	207	2,7	133	60,9	66,5	49	204	1,6	112	66,5	63,7
32	204	1,2	140	82,6	82,6	49	177	7,0	120	47,6	53,2
32	204	1,6	126	75,6	70,7						

Изменение давления в форме

Для обычных поршневых машин без предварительной пластикации величина давления в форме и ее изменение во времени зависят от массы полимера, загружаемого в отверстие материального цилиндра⁵.

Если навеска полимера достаточна и гидросистема создает давление на входе в форму p_1 , то изменение давления в форме будет происходить по кривой 1 (рис. III.22). Если гидросистема создает меньшее давление на входе — p_2 , то изменение давления в форме при прочих равных условиях описывается кривой 2. Если при давлении p_1 уменьшить навеску, то изменение давления в форме будет происходить по линиям 3, 4, 5 и 6 в зависимости от величины этой навески. Таким образом, давление в форме при прочих равных условиях будет определяться величиной навески полимера. Если навеска мала, инжекционный поршень дойдет до своего крайнего положения и давление в форму передаваться не будет. Для обеспечения постоянного давления в форме на машинах без предварительной пластикации целесообразно применять весовую дозировку.

На характер кривой давление в форме — время большое влияние оказывает время выдержки под давлением¹. Из рис. III.23 видно, что никаких изменений от цикла к циклу в характере кривой заполнения формы не наблюдается. Нарастание давления для всех циклов почти одинаково. Однако период уплотнения поли-

мера возрастает с увеличением времени выдержки под давлением. Если время выдержки недостаточно и уплотнение мало, то вытекание материала из формы приведет к снижению давления в ней (давления отключения) до такой величины, что усадка превысит допустимые нормы. Давление отключения, а также температура материала при этом давлении являются очень важными величинами, поскольку они определяют величину усадки, появление «утяжин» и поведение изделия при выталкивании из формы.

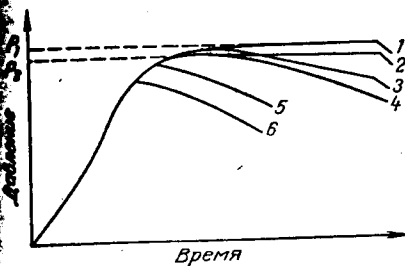


Рис. III.22. Диаграмма давление в форме — время для поршневой машины. (Пояснения в тексте.)

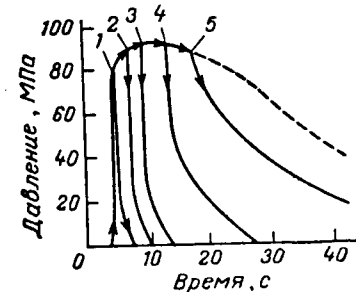


Рис. III.23. Изменение давления в форме при температуре литья 254 °С, давлении на поршне 112,5 МПа и различной выдержке под давлением: 1—5 с; 2—7; 3—9; 4—13; 5—17 с.

Интересно отметить, что при времени выдержки, равном 5 с, давление в форме снижается до нуля через 7 с, а при времени выдержки, равном 13 с, — уже через 28 с. Наконец, при времени выдержки 17 с остаточное давление в форме уже не достигает нулевого значения, а приближается к 14 МПа.

Влияние времени выдержки под давлением на массу и усадку изделий видно из приведенных ниже данных (температура литья 240 °С и давление на поршне 112 МПа):

Время выдержки под давлением, с	5	7	9	13	17
Давление отключения, МПа	7	11	21	35	63
Масса изделия, г	142	144	146	150	153
Усадка, %	0,88	0,64	0,56	0,40	0,20

Изделия, полученные при времени выдержки, равном 5 с, имели значительные «утяжины» на поверхности, при 7 с — меньше, а при времени выдержки 9—17 с изделия практически не имели «утяжин».

Таким образом, от времени выдержки под давлением при прочих равных условиях зависят давление и температура, при которых изделие начинает формироваться самостоятельно после затвердевания впуска литника.

Если время выдержки под давлением больше 17 с или сечение впуска литника в форме настолько велико, что материал во впуске

застывает после того, как затвердевает все изделие, то кривая давления соответствует пунктирной линии, показанной на рис. III. 23. Изделие при этом охлаждается в условиях постоянного поступления материала, если, конечно, величина навески достаточна. В этом случае материал из формы не вытекает, а впуск затвердевает в процессе поступления материала в полость формы. Остаточное давление в форме при этом может оказаться столь высоким, что раскрытие формы становится невозможным. Ниже приведены

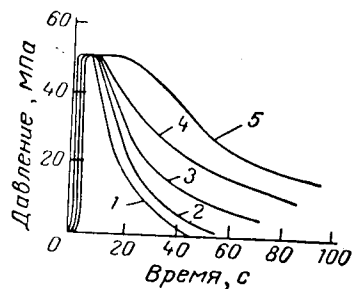


Рис. III. 24. Диаграмма давление в форме — время для полипропилена при различных диаметрах литника:
1—1 мм; 2—2; 3—3; 4—4; 5—5 мм.

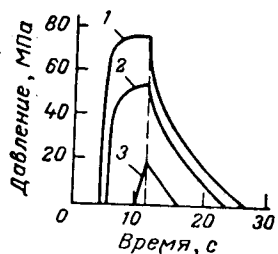


Рис. III. 25. Диаграмма давление в форме — время для полистирола при температуре 232 °С, времени выдержки под давлением 11 с и различных давлениях на поршне:
1—121 МПа; 2—103; 3—86 МПа.

данные, из которых видно, что усилие раскрытия формы действительно повышается с ростом остаточного давления в ней:

Остаточное давление в форме, МПа	10	14	21
Усилие раскрытия формы, кН	9	25	54

Если впуск литника застывает раньше, чем все изделие, то подпитка полимером прекращается и падение давления в форме ускоряется. Естественно, чем меньше впуск литника, тем быстрее он затвердевает и тем быстрее должно падать давление. Эксперименты по изучению изменения давления в форме при литье полипропилена через литники различного диаметра подтверждают это предположение²⁹ (рис. III. 24).

Если подпитку отключить, т. е. отвести поршень в исходное положение до затвердевания литника, то падение давления, особенно в начальный момент, будет происходить быстрее (см. рис. III. 23). Чем раньше отключается подпитка, т. е. чем меньше время выдержки под давлением, тем быстрее падает давление в форме.

Экспериментальная диаграмма давление — время, приведенная на рис. III. 23, справедлива для литья изделий с толстым литником, через который довольно долго может передаваться давление от

поршня в форму. При точечном литнике, т. е. впуске очень малого размера, характер диаграммы давление — время несколько меняется³⁰: кривая имеет плавный переход, как показано пунктиром на рис. III. 23. Застывание точечного литника соответствует плавному отключению подпитки; в этом случае предотвращается вытекание полимера из формы.

Изменение давления на поршне литьевой машины может существенно влиять на характер кривых давление — время при литье одного и того же изделия (рис. III. 25). Как видно из рисунка, при возрастании давления на поршне с 86 до 121 МПа продолжительность заполнения формы снизилась с 10 до 4,7 с. При повышении давления на поршне примерно на 50% максимальное давление в форме увеличилось почти в 4 раза (с 20 до 78 МПа), в то время как давление отключения только примерно удвоилось (с 19 до 40 МПа).

Если изделие через 18 с затвердевает в такой степени, что его можно извлечь из формы, то при давлении на поршне 86 МПа не возникает трудностей, связанных с его извлечением. Однако при давлении на поршне 103 и 121 МПа удаление изделия из формы затруднено вследствие высокого остаточного давления; при таких давлениях для хорошего выталкивания изделия из формы цикл следует удлинить так, чтобы он был больше 20 с. Таким образом, повышение давления на поршне, позволяющее уменьшить время заполнения формы, может приводить в то же время к увеличению общей продолжительности цикла литья из-за необходимости повышения времени охлаждения.

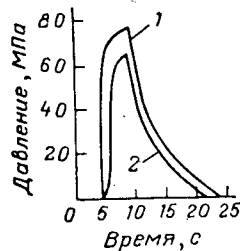


Рис. III. 26. Диаграмма давление в форме — время при давлении на поршне 126 МПа и различных температурах литья полистирола:
1—221 °С; 2—207 °С.

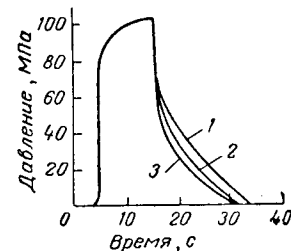


Рис. III. 27. Диаграмма давление в форме — время при температуре литья полистирола 260 °С, давлении на поршне 140 МПа и различных температурах формы:
1—30 °С; 2—46 °С; 3—55 °С.

На рис. III. 26 показаны кривые, характеризующие влияние температуры литья на диаграмму давление — время. При повышении температуры литья примерно на 15 °С время заполнения уменьшается примерно на 1 с; при этом повышается максимальное давление в форме и давление отключения.

Температура формы также играет важную роль при формовании изделия, как видно из рис. III. 27. Минимальная температура формы составляла 30 °С, а максимальная 55 °С. При этих температурах формы время заполнения и максимальное давление формы одинаковы, поскольку различие в температурах формы слишком мало, чтобы это могло сказаться на процессе заполнения формы. Однако характер падения давления несколько меняется в зависимости от температуры формы. При температуре формы 30 °С давление отключения равно 38 МПа, а при 55 °С понижается до 24 МПа.

При литье в более холодную форму увеличивается давление отключения, уменьшается усадка и утяжины. Однако для достижения лучшей поверхности изделия может оказаться желательной более высокая температура формы. Тогда, если принять, что для уменьшения утяжин необходимо иметь давление отключения 38 МПа, цикл придется увеличить на 5—6 с для достижения оптимальных условий извлечения изделия из формы.

Распределение давления в форме

Изучение зависимости максимального давления в форме от давления литья, температуры материала и толщины изделия было проведено на полистироле³¹. Эксперименты проводили на механической литьевой машине типа «Изома» и гидравлической литьевой машине типа ЛМ-50. Давление на стенке формы измерялось и записывалось в семи точках по длине изделия при различных давлениях литья и различных температурах нагревательного цилиндра. Кривые изменения давления в форме по длине изделия (рис. III. 28), полученные на механической литьевой машине, показывают, что давление в форме распределяется неравномерно и что оно значительно меньше давления литья.

На использованной механической литьевой машине скорость движения поршня приблизительно постоянна, что обусловлено специальной конструкцией привода, и от условия литья не зависит. Смещение, которое допускается пружинным буфером, незначительно по сравнению с участком хода поршня, в течение которого происходит впрыск полимера. Следовательно, объемная скорость течения постоянна, что характерно для условий «течения, контролируемого машиной».

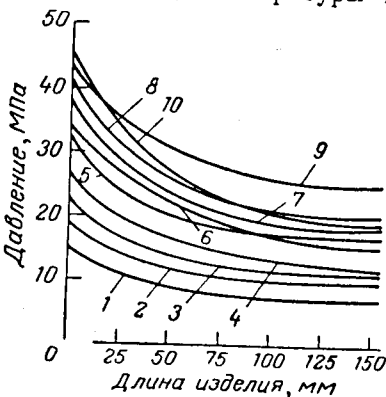


Рис. III. 28. Изменение давления в форме по длине изделия толщиной 2 мм при разных температурах цилиндра и давлении литья: 1, 2, 5—200 °С, 34, 38,6 и 66,4 МПа; 3, 4, 7, 10—180 °С, 69,4, 78, 95,2 и 114 МПа; 6, 8—170 °С, 113 и 137 МПа; 9—210 °С, 83 МПа.

И. Басовым была получена формула для расчета давления в той точке оформляющей полости формы для плоских изделий:

$$\frac{p_x}{p_m} = 0,72e^{-0,134k} + 0,28e^{-3,98k} \quad (III. 20)$$

— давление в форме в точке x ; p_m — давление материала у входа в форму; k — коэффициент

$$k = \frac{x}{\Pi} \left(\frac{170}{t} \right)^4$$

x — расстояние точки замера от впуска; Π — периметр поперечного сечения изделия; t — температура нагревательного цилиндра, °С.

В результате экспериментов с этой же формой на гидравлической литьевой машине типа ЛМ-50 была получена серия кривых распределения давления по длине формы, которая по своему характеру ничем не отличалась от серии кривых, полученных на механической литьевой машине (см. рис. III. 28).

Для сопоставления результатов исследований распределения давления по длине формы на двух различных типах машин была построена зависимость относительного падения давления p_x/p_m от коэффициента k для механической и гидравлической литьевых машин (рис. III. 29). Как видно из рисунка, полученные зависимости практически совпадают. Очевидно, что имеет место только в том случае, если на гидравлической машине при всех режимах литья сохраняется постоянная объемная скорость впрыска, а давление при заполнении не достигает максимального установленного давления литья.

Для определения среднего давления в форме, по которому можно найти усилие, действующее в направлении размыкания формы, предложена следующая формула:

$$p_c = p_m \left(\frac{0,07}{k} + 0,045k + 0,72 \right) \quad (III. 21)$$

Рассматривая данные (см. рис. III. 28), характеризующие изменение давления в форме по длине изделия, можно отметить, что с повышением температуры материала уменьшается падение давления по длине изделия. Падение давления уменьшается также с увеличением толщины изделия. Эти данные показывают, что при литье под давлением отдельные части изделия формируются при различных давлениях.

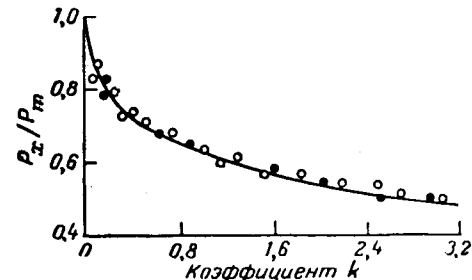


Рис. III. 29. Зависимость относительного падения давления p_x/p_m от коэффициента k для механической (●) и гидравлической (○) литьевых машин.

Обычный метод литья на поршневых машинах имеет ряд недостатков, один из которых заключается в малой объемной скорости впрыска; этот недостаток особенно заметен при литье тонкостенных изделий. Он может быть устранен при применении предварительного сжатия расплава. Материал сжимают до давления в нагревательном цилиндре перед впрыском в форму. При смыкании формы открывается запорный клапан в соловой части

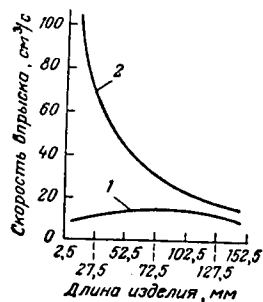


Рис. III. 30. Изменение скорости впрыска по длине изделия для обычного литья (1) и литья с предварительным сжатием расплава (2) при давлении литья 40 МПа, температуре цилиндра 190 °С и температуре формы 40 °С.

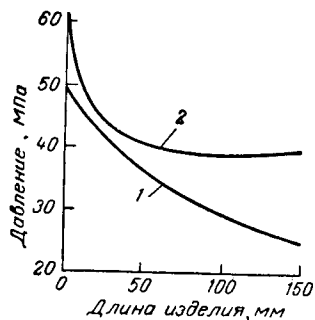


Рис. III. 31. Изменение давления по длине образца для обычного литья (1) и литья с предварительным сжатием расплава (2) при давлении литья 80 МПа и температуре 210 °С.

нагревательного цилиндра, и материал, расширяясь, с большой скоростью заполняет форму.

При литье с предварительным сжатием, как видно из рис. III. 30, скорость впрыска в начале заполнения в 10—12 раз выше, чем в конце, и уменьшается по мере заполнения формы, приближаясь к постоянной скорости впрыска при обычном литье³². Такое изменение скорости впрыска, связанное с расширением полимера во время заполнения формы и падением начального давления в цилиндре, обуславливает качественно иной характер заполнения формы.

Сравнительный график распределения давления по длине формы для одинаковых условий литья (рис. III. 31) показывает, что давление, передаваемое в форму, при литье с предварительным сжатием примерно на 17% больше, чем при обычном, а распределение давления более эффективно, так как обеспечивает гораздо меньшие потери давления по длине и дает возможность заполнить более длинные формы, что особенно важно при литье тонкостенных изделий.

Потери давления в форме

Распределение потерь давления в форме показано на рис. III. 32. При больших скоростях течения, когда охлаждение расплава незначительно, распределение давления по длине имеет линейный характер; при уменьшении скорости заполнения график распределения давления изгибается.

Общие потери давления состоят из двух частей³. При течении расплава полимера имеют место динамические потери давления $\Delta p_{д}$, которые могут быть разделены на потери в литниках $\Delta p_{д.л}$, потери во впуске литника $\Delta p_{д.в}$ и потери в полости формы $\Delta p_{д.ф}$:

$$\Delta p_{д} = \Delta p_{д.л} + \Delta p_{д.в} + \Delta p_{д.ф} \quad (\text{III. 22})$$

Динамические потери давления пропорциональны скоростям заполнения формы. Статические потери давления в форме также могут быть разделены на потери в литниках $\Delta p_{с.л}$, потери во впуске литника $\Delta p_{с.в}$ и потери в полости формы $\Delta p_{с.ф}$.

$$\Delta p_{с} = \Delta p_{с.л} + \Delta p_{с.в} + \Delta p_{с.ф} \quad (\text{III. 22a})$$

Фактически статическое давление, возникающее в форме, равно статическому давлению в сопле инжекционного цилиндра за вычетом всех потерь в форме.

Потери давления обычно велики при высокой вязкости расплава термопласта или при литье изделий с очень тонкими стенками. Если потери давления превышают давление в сопле, то форма не заполняется целиком.

Динамические потери давления почти не зависят от температуры формы, но зависят от температуры расплава, давления на поршне, размеров литника и впуска³.

Ниже приведены данные о потерях давления (в МПа) полстирола при температуре расплава 232 °С и температуре формы 16 °С:

	$\Delta p_{д}^*$	$\Delta p_{с}^*$	$\Delta p_{д}^{**}$	$\Delta p_{с}^{**}$
Литник	238	119	287	119
Впуск	413	230	175	94
Полость формы	49	308	49	28
Общие потери	700	657	511	231

* Поперечное сечение литника равно 0,81 мм².
 ** Поперечное сечение литника равно 6,45 мм².

Из приведенных данных видно, что чем больше размеры впуска, тем меньше динамические и статические потери давления³.

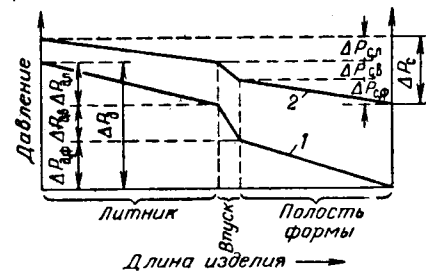


Рис. III. 32. Схема потерь давления в литниковой системе и полости формы: 1 — динамическое давление; 2 — статическое давление.

При уменьшении толщины полости формы динамические потери давления повышаются, статические потери давления в литнике и впуске остаются постоянными, а в полости формы заметно увеличиваются. Ниже приведены данные о потерях давления (в МПа) полистирола при температуре расплава 232 °С и температуре формы 16 °С:

	$\Delta p'_d$	$\Delta p'_c$	$\Delta p''_d$	$\Delta p''_c$	$\Delta p'''_d$	$\Delta p'''_c$
Литник	274	120	274	120	274	120
Впуск	232	120	232	120	232	120
Полость формы	42	21	162	84	422	387
Общие потери	548	261	668	324	928	627

* Толщина полости формы равна 3,3 мм.
 ** Толщина полости формы равна 1,8 мм.
 *** Толщина полости формы равна 1,1 мм.

При наименьшей толщине полости формы различие между динамическими и статическими потерями давления минимально.

Статические потери давления зависят от температуры расплава, температуры формы и давления в сопле.

Если известны потери давления для полистирола, то для других типов термопластов (при той же форме) потери приблизительно выражаются следующей формулой³³:

$$\Delta p'_\phi = K \Delta p_\phi \quad (\text{III. 23})$$

где $\Delta p'_\phi$ — потери давления в форме для данного типа термопласта; Δp_ϕ — потери давления в форме для полистирола; K — коэффициент.

Ниже приведены значения коэффициента k для разных термопластов:

	Индекс расплава, г/10 мин	Температура расплава при литье, °С	K
Полистирол	2,4—2,7	220	1
Ударопрочный полистирол	4,6	220	1,32
Полипропилен	1,6	220	1,73
Полиэтилен			
высокой плотности	6,8	220	1,89
низкой плотности	1,8	220	1,93
Сополимер на основе формальдегида	6,6	190	2,53
Поликарбонат	2,8	300	2,85

Из этих данных видно, что потери давления в форме для расплавов поликарбоната, сополимера на основе формальдегида и полиолефинов примерно в 2—3 раза больше, чем для полистирола.

Регулирование максимального давления в форме

Максимальное давление в форме является одним из важных технологических параметров процесса литья под давлением. Обычно при литье регулируют величину максимального давления и время его действия.

Одним из методов регулирования давления в форме является сброс давления в гидроприводе после заполнения формы, в которой возникли максимальные усилия и установился определенный перепад давления. Сброс давления в гидроприводе в этот момент приводит к уменьшению давления на участках формы вблизи литника и мало отражается на давлении на участках, удаленных от литника. Распределение давления в форме в этом случае зависит от вторичного давления на входе в форму. Вторичное давление в конце полости формы к моменту сброса давления, которое тем больше, чем больше время до сброса давления. Сброс давления может быть осуществлен также в момент заполнения формы или до заполнения формы. В том и в другом случаях абсолютное давление в форме уменьшается. Это приводит к снижению скорости заполнения формы и соответственно снижению величины давления в конце полости формы.

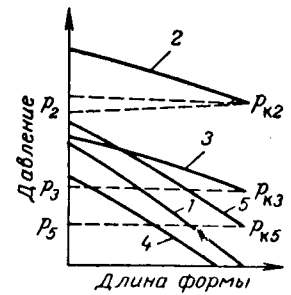


Рис. III. 33. Схема распределения давления по длине формы при различных режимах приложения усилий к поршню:

1 — в момент заполнения формы; 2 — после заполнения формы; 3 — при сбросе давления в момент заполнения; 4, 5 — при сбросе до заполнения и при последующем заполнении.

Схема изменения перепада давления по длине формы при разных вариантах сброса давления показана на рис. III. 33. Кривая 1 характеризует перепад давления при сбросе давления в момент заполнения формы, а кривая 2 — при сбросе давления после заполнения формы.

Если в начале полости формы приложено вторичное давление p_2 , равное давлению $p_{к2}$ в конце полости формы, то можно получить равномерное распределение давления по длине формы $p_2 p_{к2}$. Если вторичное давление p_2 ниже $p_{к2}$, то можно получить как бы «отрицательный» перепад давления в форме.

Перепад давления в случае сброса давления в момент заполнения формы (кривая 3) зависит от давления в конце формы. За счет уменьшения вторичного давления до p_3 можно получить равномерное распределение давления в форме $p_3 p_{к3}$.

Если сброс давления осуществляется до заполнения формы, то нужное распределение давления не достигается сразу. В момент сброса перепад давления характеризуется линией 4, а после заполнения формы образующийся перепад давления (кривая 5) может быть уменьшен только при вторичном сбросе давления³⁴ до p_5 .

Применение сброса давления после заполнения формы целесообразно для изделий со сравнительно толстыми стенками, а сброс давления в момент заполнения — при литье изделий с большой площадью литья, когда усилие замыкания формы или ее жесткость недостаточны.

Следует учитывать, что при значительной длине формы давление в конце полости формы мало зависит от вторичного давления,

а при малой длине формы сброс давления приводит к изменению давления по всей длине формы. В этом случае сброс давления может быть нецелесообразным, поэтому давление в форме должно регулироваться за счет первичного давления.

Конечно, различные условия сброса давления могут выполняться только на литьевых машинах, оборудованных специальными гидро- и электрокомандными механизмами, обеспечивающими создание определенного давления и определенную продолжительность его действия.

Эксперименты показали, что изделия при сбросе давления после заполнения формы имеют меньшую массу и толщину, чем изделия, полученные без сброса давления²⁷. Кроме того, изделия изготовленные со сбросом давления, имеют более равномерную толщину по длине в соответствии с более равномерным распределением давления по длине формы.

Вытекание полимера из формы и отключение полости формы

Эта стадия цикла формования — вытекание полимера из формы под действием высокого давления в ней начинается при движении поршня назад к своему исходному положению. Во время вытекания полимера давление в форме падает довольно быстро и скорость вытекания уменьшается, так как разность давлений в форме и в литнике становится меньше. Наконец скорость вытекания становится настолько низкой, что полимер охлаждается и затвердевает во впуске литника, т. е. полость формы отключается. Температура и давление в форме в момент отключения ее полости, как уже отмечалось, влияют на усадку полимера в форме, образование пустот и «утяжин» и т. п. Поэтому необходимо рассмотреть условия, при которых происходит отключение полости формы в процессе литья под давлением. Основное внимание при этом следует уделить охлаждению полимера во время его течения через относительно холодный канал. Для случая, когда охлаждающая расплава не слишком велико, Спенсер и Гильмор дали следующее соотношение:

$$1 - \theta = K \left(\frac{L}{Q} \right)^{3/2} \quad (III. 24)$$

где θ — снижение средней температуры полимера; K — коэффициент, зависящий от температуропроводности полимера и отношения его средней вязкости к вязкости при температуре стенок; L — длина капилляра; Q — скорость течения.

Если среднюю температуру вытекающего полимера в момент отключения обозначить T_s , то уравнение (III. 24) примет следующий вид:

$$\frac{T_t - T_s}{T_t - T_0} = K \left(\frac{L}{Q} \right)^{3/2} \quad (III. 25)$$

где T_t — температура полимера; T_0 — температура формы.

На основе анализа этого уравнения для полистирола Спенсер и Гильмор сделали ряд выводов: 1) для рассмотренного интервала температур можно принять величину Q/L независимой от температуры впуска; 2) величина Q/L должна зависеть от T_0 и T_s , хотя на практике T_s меняется незначительно; 3) для данного впуска должно существовать значение скорости течения Q , характеризующее отключение и не зависящее от температуры впуска полимера.

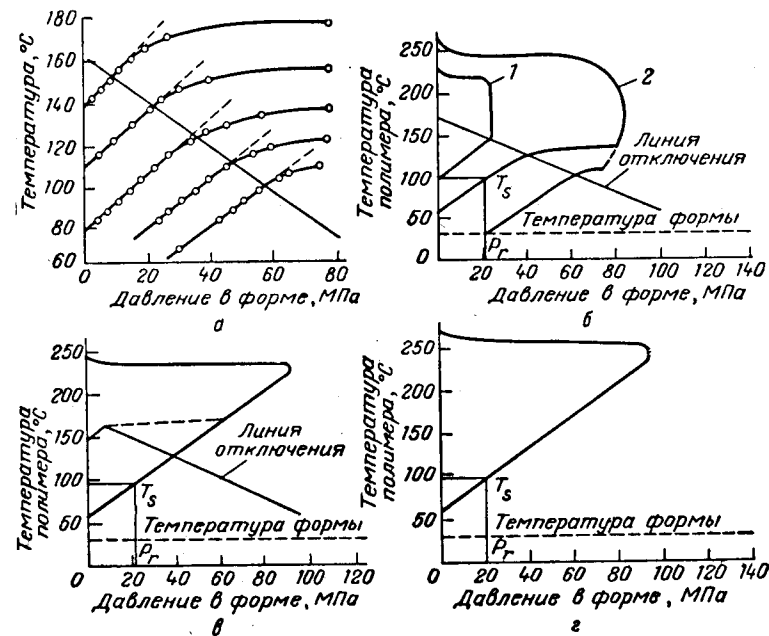


Рис. III. 34. Диаграммы $T-P$:

а — прямая, соответствующая моменту затвердевания термопласта во впуске литника; б — циклы литья при разной выдержке под давлением; в — при весовом дозировании; г — при использовании сопла с обратным клапаном. Пояснения в тексте.

Последний вывод указывает на то, что давление и температура в форме в момент отключения связаны друг с другом определенным образом в соответствии с этой критической скоростью течения.

Кривые охлаждения, построенные с учетом зависимости температуры от времени и нанесенные на диаграмму температура — давление, свидетельствуют о том, что момент отключения полости формы должен соответствовать области, где кривые охлаждения отклоняются от прямой линии.

Диаграмма температура — давление для областей, охватывающих отключение полости при различном времени выдержки под давлением, показана на рис. III. 34, а. Все точки, соответствующие

моменту отключения полости формы, расположены приблизительно на одной прямой линии. Расположение этой линии отключения должно зависеть в значительной степени от температуры стенок формы, температуры затвердевания полимера и размеров впуска. Сенсер и Гильмор для определенных формы и условий литья полистирола получили следующее соотношение для момента отключения полости:

$$p = 22,5 - 0,066T \quad (\text{III. 26})$$

Следует указать на два исключения. Если давление в форме в конце периода уплотнения меньше вычисленного по указанному выше соотношению, то должна иметь место лишь незначительная утечка из формы, и давление в ней почти не изменится. Другой случай может возникнуть при очень длительной выдержке под давлением. После значительного охлаждения во время выдержки под давлением скорость течения в форму сильно уменьшается. Поэтому отключение полости может происходить во время выдержки под давлением, и полимер из формы вообще вытекать не будет.

Из всего сказанного ясно, что момент отключения полости формы является очень важным в процессе литья под давлением. Так, масса находящегося в форме полимера определяется величиной давления и температуры, при которых происходит отключение полости формы. Если продолжительность уплотнения уменьшается, то утечка становится более значительной и меньшее количество полимера остается в форме после отключения полости. А это может привести к образованию пустот или вмятин на поверхности изделия. Оптимальные условия открывания формы также определяются давлением и средней температурой в форме к моменту отключения полости.

На момент отключения полости оказывают влияние температура полимера на входе в форму, максимальное давление в форме и продолжительность уплотнения. На рис. III. 34, б представлены некоторые варианты отключения. Кривая 1 соответствует низкому давлению в форме и малому времени выдержки под давлением до момента отключения полости. Когда происходит отключение, давление и температура в форме изменяются в соответствии с прямой охлаждения независимо от времени выдержки под давлением. Наиболее распространенный вариант при литье под давлением характеризуется кривой 2, когда поршень поддерживает давление в форме за счет уплотнения дополнительно поступающего материала. При отходе поршня происходит утечка полимера из формы, и давление в форме понижается. При возрастании продолжительности уплотнения увеличивается масса полимера в форме.

Существует несколько методов изменения продолжительности периода утечки полимера из формы. Наиболее простым методом является использование литников с малым размером впуска. При

этом ускоряется отключение формы, устраняется вытекание из нее полимера и, следовательно, сохраняется высокое давление в форме после отключения.

Другим методом является применение весовой дозировки при литье под давлением. При весовой дозировке полимера поршнем в форму подается только определенная масса материала, и давление в форме не превышает того давления, которое требуется для формования изделий хорошего качества. Так как во время выдержки под давлением поршень находится в своей передней позиции и опирается в механический ограничитель хода, то происходит очень незначительное течение через впуск литника и небольшое уплотнение в форме. Время выдержки поршня под давлением достаточно большое, что обеспечивает эффективное отключение полости и предотвращает вытекание полимера. При этом все изделия имеют одинаковую массу. Давление и температура в полости формы должны приблизительно соответствовать кривым охлаждения, описываемым уравнением состояния для данной массы материала (рис. III. 34, в).

Если продолжительность пребывания поршня в переднем положении достаточна для того, чтобы давление и температура в форме достигли значений, соответствующих линии отключения, то изделия должны получиться хорошего качества. Если же поршень находится в переднем положении меньшее время, как это показано пунктирной линией, то из формы вытекает некоторое количество полимера, что приводит к получению изделий с меньшей массой и с дефектами.

Применение сопел с обратным шариковым клапаном или форм с клапаном во впуске³⁵ дает возможность производить механическое отключение при любых значениях давления и температуры в форме. Поскольку в процессе литья температура полимера и скорость его охлаждения могут колебаться, то момент отключения может не совпадать при разных циклах литья. При применении механических запирающих устройств всегда можно выбрать момент отключения, соответствующий точке прямой, описываемой уравнением состояния для массы изделия, при которой обеспечивается его необходимое качество.

На рис. III. 34 изображена диаграмма $T-p$ для литья через сопло с обратным шариковым клапаном. Во время движения поршня вперед происходит уплотнение, как при обычном процессе литья. Но при отходе поршня назад клапан отключает полость формы при давлении и температуре более высоких, чем при обычном литье, но находящихся на линии охлаждения, что отвечает хорошему качеству изделий.

Охлаждение полимера после отключения полости формы

После отключения полости формы обычно необходимо дальнейшее охлаждение полимера до тех пор, пока он не достигнет средней температуры, при которой его можно удалить из формы

без деформации. На качество получаемого изделия влияют давление, средняя температура и плотность полимера в форме перед ее раскрытием. Если плотность постоянна, то давление является линейной функцией температуры.

Необходимые условия для открывания формы могут быть установлены с помощью диаграммы температура — давление (рис. III. 35). Температура извлекаемого из формы изделия должна быть по крайней мере не выше T_c . Температура формы при литье под давлением поддерживается равной T_ϕ , и изделие, пока оно в форме, не может быть охлаждено ниже этой температуры. В то же время остаточное давление в форме p_E должно быть меньше не-

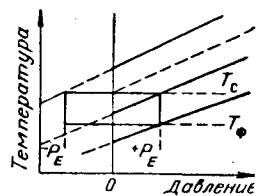


Рис. III. 35. Зависимость между давлением и температурой в цикле литья, определяющая условия размыкания формы.

которого определенного значения во избежание поломки или повреждения поверхности изделия при открытии формы и выталкивании изделия.

Если в форме имеется, например, круглый стержень, охватываемый полимером, то условия съема детали с него играют важную роль. Когда давление в форме достигает нуля, создаются оптимальные условия для удаления изделия из полости и съема его со стержня. Если же к этому моменту изделие еще имеет относительно высокую среднюю температуру и должно находиться в форме, может произойти значительная усадка полимера. При этом возникает давление изделия на стержень, обозначенное на диаграмме — p_E .

Пределные давления ($+p_E$; $-p_E$) и температуры (T_c ; T_ϕ) определяют область, в пределах которой целесообразно осуществлять раскрытие формы. Поскольку нецелесообразно охлаждать изделие ниже T_c , то изменение температуры и давления изделия должно соответствовать линиям постоянной плотности, достигающим этой температуры при $-p_E$ и $+p_E$. Повреждение изделия будет минимальным, если изменение температуры и давления изделия соответствует линии постоянной плотности, которая пересекает T_c при давлении, равном нулю.

Усилие выталкивания изделия из формы связано с параметрами процесса литья следующей формулой ³⁶:

$$R_c = p_n \left(A - \frac{B}{\tau_b} - \frac{E}{T_0} \right) \quad (\text{III. 27})$$

где R_c — усилие выталкивания (съема изделия); p_n — давление поршня; τ_b — время выдержки под давлением; T_0 — температура формы; A , B , E — коэффициенты.

Для композиции АТ на основе сополимера стирола с акрилонитрилом коэффициенты равны; $A = 3,9 \text{ см}^2$; $B = 0,2 \text{ см}^2 \cdot \text{с}$; $E = 37,5 \text{ см}^2 \cdot \text{град}$.

Ниже приведены данные, из которых видно, что в случае применения смазки давление в форме при выталкивании изделия значительно меньше, чем в отсутствие смазки ³⁷:

	Давление, МПа без смазки	Давление, МПа со смазкой
Полиамид 6,6	13,3—14,0	9,1—9,8
Полиамид 6,6 с гетерогенными центрами кристаллизации	7,7—8,4	4,0—6,3

Полиамид 6,6 с гетерогенными центрами кристаллизации быстрее затвердевает, и поэтому изделия из него легче удаляются из формы ³⁷.

На поверхности изделий, полученных литьем под давлением, часто образуются поверхностные вмятины или пузыри. Эти дефекты связаны с отключением полости и дальнейшим охлаждением изделия, в процессе которого в твердой оболочке возникают сжимающие напряжения. Зачастую равновесие между гидростатическим давлением расплава и сжимающими напряжениями в твердой оболочке не устанавливается, в результате чего нарушается поверхность изделия или в нем образуются пустоты.

При литье под давлением расплав термопласта впрыскивается в холодную полость формы, затем подвергается действию гидростатического давления и охлаждается, по-существу, в условиях постоянного объема. Гидростатическое давление при охлаждении падает до нуля, и при дальнейшем охлаждении возникает «отрицательное» давление расплава внутри жесткой оболочки изделия, которая образовалась к этому времени. Установление нулевого давления влияет на дальнейшее поведение изделия во время охлаждения.

Если нулевое давление возникает на ранней стадии охлаждения, то оболочка еще недостаточно прочна, чтобы выдержать возникающие напряжения, и нарушается в отдельных местах. В результате этого на изделиях возникают «утяжины». Если нулевое давление достигается в промежуточной стадии охлаждения, то оболочка должна уже выдержать напряжения, но наличие расплава в центре обуславливает образование пузырей. Если нулевое давление достигается на поздней стадии охлаждения, то эти дефекты не возникают. Если давление в форме не достигает нуля до открытия формы, то повреждения, прилипание и излом изделия могут произойти при выталкивании из формы.

Способ устранения перечисленных дефектов заключается в достижении нулевого давления на поздней стадии охлаждения. Это относится к изделиям с относительно толстыми стенками; в изделиях с тонкими стенками пузыри обычно не образуются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Spenser R. S., Gilmore G. D., Mod. Plast., 27, № 4, 143 (1950).
2. Menges G., Stitz S., Vargel J., Kunststoffe, 61, № 2, 74 (1971).
3. Paulson D. C., Mod. Plast., 45, № 2, 119 (1967).

ПРОЦЕССЫ ОРИЕНТАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТЕРМОПЛАСТОВ ПРИ ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЬЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Ориентация и кристаллизация приводят к существенному изменению свойств термопласта в литевых изделиях. При ориентации полимеров различают процессы, связанные с деформацией цепей, и процессы, связанные с ориентацией цепных молекул как самостоятельных структурных единиц. Оба эти процесса могут протекать одновременно, но с различными скоростями. Наиболее быстро происходит ориентация за счет деформации цепей, и лишь через большой промежуток времени, сопоставимый с временем релаксации всей макромолекулы, — ориентация самих цепей¹. Ориентация участков цепных молекул обычно осуществляется при высокоэластической деформации полимера, а ориентация самих макромолекул связана с необратимыми деформациями, развивающимися в вязкотекучем состоянии.

Процессы кристаллизации могут протекать по-разному; от условий кристаллизации полимера зависят его свойства. Кристаллизация не является мгновенным процессом даже при наиболее благоприятных термодинамических условиях².

Процессы кристаллизации довольно подробно изучены для низкомолекулярных веществ. При кристаллизации полимеров образуются сложные структуры, состоящие из образований различной величины — от хорошо видимых структурных единиц до мельчайших частиц³. Кроме того, в кристаллических полимерах часто имеется значительная доля аморфного компонента.

Некоторые аморфные полимеры, например полистирол и полиметилметакрилат, при охлаждении переходят только в стеклообразное состояние. Однако имеется обширная группа полимеров, способных кристаллизоваться. К ней относятся: полиэтилен, полипропилен, полиамиды, полиоксиметилен, полиэтилентерефталат и другие полимеры.

Кинетика кристаллизации полимеров из расплава⁴⁻⁷ во многом сходна с кинетикой кристаллизации низкомолекулярных веществ. Однако полимеры образуют кристаллические структуры, отличные от кристаллических структур, свойственных низкомолекулярным веществам. Скорость охлаждения оказывает заметное влияние на структуру и свойства изделий. Так, механические свойства и кристаллическая структура изделий, полученных литьем под

4. Harting G., *Plastverarb.*, 18, № 10, 695 (1967).
5. Калинин Э. Л., Левин А. Н., *Пласт. массы*, № 3, 57 (1962).
6. Gilmore G. D., Spenser R. S., *Mod. Plast.*, 28, № 8, 117 (1951).
7. Bayer C. E., Spenser R. C., *Rheology, Theory and Application*. V. IIE Academic press, New York — London, 1960. 680 p.
8. Menges G., Zeibried D., *Plastverarb.*, 21, № 11, 951 (1970).
9. Pelka H., Vogel H., *Plastverarb.*, 16, № 11, 651 (1965).
10. Лапшин В. В., Козлов П. М., *Пласт. массы*, № 1 (1959).
11. Gee R. E., Layon J. B., *Ind. Eng. Chem.*, 49, № 6, 956 (1957).
12. Гринблат В. Н., *Пласт. массы*, № 2, 28 (1970).
13. Cornely J., *Plaste u. Kautschuk*, 16, № 7, 524 (1969).
14. Bauer W., *Kunststoffe*, 53, № 4, 210 (1963).
15. Ballman R. Z., Schusman T., Toor H. L., *Mod. Plast.*, 37, № 1, 105 (1959).
16. Hahn O. M., *SPE Journal*, 13, № 7, 25 (1957).
17. Ballman R. L., Schusman T., Toor H. L., *Mod. Plast.*, 37, № 2, 115 (1959).
18. Казанков Ю. В., Басов Н. И., *Механика полимеров*, № 1, 157 (1968).
19. Фелипчук И. И. Канд. дисс., М., МИХМ, 1967.
20. Басов Н. И., Фелипчук И. И., *Инженерно-физический журнал*, 20, № 4, 615 (1971).
21. Staub R. B., *SPE Journal*, 16, № 4, 429 (1960).
22. Maddock V. H., *Plast. Technol.*, 3, № 5, 385 (1957).
23. Калинин Э. Л. Канд. дисс., М., МИХМ, 1962.
24. Giragosian J., *Mod. Plast.*, 44, № 3, 122 (1966).
25. Menges G., Leibfried D., *Kunststoff Berater*, 15, № 1, 49 (1970).
26. Whisson R. R., *Plastics Polymers*, 39, № 142, 280 (1971).
27. Марам Е. И., Калинин Э. Л., *Пласт. массы*, № 9, 27 (1971).
28. Spenser R. S., Gilmore G. D., *J. Coll. Sci.*, 6, № 2, 118 (1951).
29. Мамедов Р. И., Канавец И. Ф., *Пласт. массы*, № 9, 24 (1968).
30. Сагалаев Г. В., Калинин Э. Л., *Пласт. массы*, № 6, 48 (1961).
31. Басов Н. И., Фелипчук И. И., Казанков Ю. В. В сб. трудов МИХМ. «Машины для переработки полимерных материалов». Вып. 27. М., «Машиностроение», 1964. 210 с.
32. Басов Н. И., Казанков Ю. В., Фелипчук И. И., *Пласт. массы*, № 11, 23 (1963).
33. Восторгов Б. Е., Калинин Э. Л., *Пласт. массы*, № 4, 25 (1971).
34. Калинин Э. Л., Марам Е. И., *Пласт. массы*, № 2, 27 (1972).
35. Sraak L., Kelly G., *Mod. Plast.*, 36, № 1, 117 (1958).
36. Хоткевич В. С. Канд. дисс., М., МПИ, 1964.
37. Filbert W. C., *Plast. Technol.*, 17, № 12, 36 (1971).

давлением (быстрое охлаждение), отличаются от свойств и структуры изделий, полученных при прессовании (медленное охлаждение). При литье под давлением неизбежно возникает ориентация молекул полимера, которая столь значительно влияет на процессы кристаллизации, структуру и свойства получаемых изделий, что должна быть специально рассмотрена.

Способность расплавов термопластов к ориентации и кристаллизации

На способность расплава термопласта к молекулярной ориентации влияют химическое строение полимера, гибкость макромолекул, молекулярный вес и распределение по молекулярным весам. Способность полимера к ориентации определяется энергией, требуемой для выпрямления его молекул. Например, для полиэтилена значение этой энергии невелико, и он легко ориентируется во время течения. Для термопластов, в состав молекул которых входят бензольные кольца (поликарбонат, полисульфон, полифениленоксид), значение этой энергии достаточно велико, и они ориентируются гораздо труднее. Определение энергии активации вязкого течения термопластов показало, что эта величина, характеризующая гибкость макромолекул и способность их к ориентации, не зависит от размера макромолекулы⁸. Отсюда следует, что эффективным движущимся элементом при вязком течении термопласта является сравнительно небольшой отрезок цепи — сегмент. Чем жестче цепная молекула, тем больше размер сегмента. Движение отдельных сегментов, составляющих макромолекулу, не происходит совершенно изолированно благодаря наличию химических и физических связей между ними.

Из табл. IV.1 видно, что наиболее низкие энергии активации вязкого течения характерны для сополимеров на основе формальдегида, полиэтилена высокой плотности и полипропилена, а наибольшие значения — для поликарбоната, поливинилхлорида и ацетилцеллюлозного этрола.

Одним из методов оценки способности различных термопластов к ориентации является изучение характера кривых вязкость — скорость сдвига, т. е. показателей чувствительности к сдвигу (см. табл. 1.5). Термопласты, у которых вязкость сильнее изменяется с увеличением скорости сдвига (полистирол, полиэтилен, полипропилен и поливинилхлорид), как правило, ориентируются в большей степени. У сополимера на основе формальдегида, полиамидов и поликарбоната изменение вязкости при увеличении скорости сдвига относительно невелико, и они слабее ориентируются.

С повышением молекулярного веса полимера вязкость расплава увеличивается и возрастает возможность молекулярной ориентации. Чувствительность к сдвигу у высокомолекулярных термопластов также выше.

Остаточная молекулярная ориентация зависит не только от степени ориентации, возникающей при течении, но и от соотноше-

Таблица IV.1. Характеристики термопластов и технологические параметры, влияющие на процессы ориентации при литье под давлением

Полимер	Молекулярный вес М-10 ⁻³	Распределение по молекулярным весам *	Энергия активации вязкого течения, кДж/моль	Температура стеклования, °С	Температура плавления, °С	Средняя температура расплава, °С	Средняя температура формы, °С	Интервал охлаждения, °С	Интервал релаксации напряжения, °С	Вязкость расплава X10 ⁻² Па. с
Сополимер на основе формальдегида	70	—	21—25	—	170	210	105	105	40	2,5
Полиэтилен										
низкой плотности	25	—	54—57	—	116	210	45	165	94	0,25
высокой плотности	80	ш	25—31,5	—	136	250	50	200	114	2
Полистирол	170	ш	96	100	—	210	50	160	110	1
Ударопрочный полистирол	—	ш	73	95	—	200	50	150	105	0,9
Поливинилхлорид	100	ш	147	87	—	180	60	120	93	12
Полипропилен	—	ш	37,5—46	—	176	240	65	175	64	1
Ацетилцеллюлозный этрол	—	—	295	120	—	190	55	135	70	—
Полиамид 6	—	у	37,5—54	—	225	240	100	140	15	2
Полиметилметакрилат	—	—	—	105	—	205	65	140	100	11
Полисульфон	32	—	—	190	—	375	130	245	185	4
Поликарбонат	28	у	110—126	150	—	295	100	195	145	2,5

* ш — широкое распределение, у — узкое распределение.

ния между температурой и временем охлаждения при литье. При низких температурах макромолекулы не могут быстро релаксировать из-за высокой вязкости термопласта, поэтому ориентация сохраняется лучше. Температура полимера определяется скоростью его охлаждения, которая зависит от температуры литьевой формы и расплава. Если учесть, что коэффициенты теплопроводности большинства термопластов мало различаются, то можно считать, что скорость охлаждения приблизительно пропорциональна перепаду температур при литье, т. е. разности температур расплава и формы.

Из табл. IV.1 следует, что наиболее значительный перепад температур наблюдается при литье полисульфона, полиэтилена высокой плотности, поликарбоната, полипропилена, полиэтилена низкой плотности и полистирола и, следовательно, при литье этих термопластов за счет больших скоростей охлаждения должны создаваться хорошие условия для сохранения ориентации, возникшей при течении.

Уменьшение ориентации, возникшей при течении, может быть достигнуто за счет меньших скоростей охлаждения, что характерно для литья сополимеров на основе формальдегида и поливинилхлорида. Следует, однако, учесть, что степень релаксации ориентированных макромолекул зависит не только от скорости

охлаждения, но и от того температурного интервала, в котором возможны релаксационные процессы.

У аморфных полимеров этим интервалом является интервал между температурой расплава и температурой стеклования, а у кристаллических — между температурой расплава и температурой плавления, поскольку фиксация ориентированных макромолекул обеспечивается кристаллизацией, начинающейся практически несколько ниже температуры плавления. При рассмотрении этих интервалов (см. табл. IV.1) можно заметить, что наиболее неблагоприятные условия для протекания релаксационных процессов имеют место при литье полиамидов, сополимеров на основе формальдегида, полипропилена и ацетицеллюлозного этрола, и наоборот, наиболее благоприятные условия — при литье полисульфона, поликарбоната, полиэтилена высокой плотности и полистирола.

Одновременный учет гибкости молекул термопласта, изменения вязкости со скоростью сдвига, скоростей охлаждения и возможного температурного интервала протекания релаксационных процессов позволяет сделать вывод о том, что наибольшая ориентация при литье под давлением может быть получена для сополимеров на основе формальдегида, полипропилена, полиэтилена высокой плотности и полистирола.

Способность полимеров к кристаллизации зависит от строения цепей полимера, их жесткости и механизма межмолекулярного взаимодействия и в общем определяется двумя факторами — кинетическим (подвижностью цепей) и термодинамическим (изменением свободной энергии при кристаллизации). В результате кристаллизации в расплаве образуются участки с упорядоченным расположением макромолекул. Следовательно, во время кристаллизации должно измениться расположение молекул на этих участках по сравнению с их исходным. Чем плотнее упакованы молекулы в новом состоянии, тем сильнее между ними межмолекулярное взаимодействие; это, в свою очередь, способствует большему изменению свободной энергии⁹.

Кристаллизация происходит тем быстрее и в большей степени, чем более просто и регулярно построена молекула полимера. Неразветвленный полиэтилен, состоящий в основном из линейной последовательности метиленовых групп, обычно кристаллизуется так быстро, что и при резком охлаждении расплава не может быть получен в чисто аморфном состоянии. Молекулы аналогичных полимеров, не содержащие объемных боковых заместителей, кристаллизуются довольно быстро и до глубоких степеней превращения.

Объемные или длинные боковые группы снижают скорость и степень кристаллизации, а также стабильность конечной структуры вследствие уменьшения плотности упаковки (полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат обычно не кристаллизуются даже при благоприятных условиях). Исключением яв-

ляются полимеры, характеризующиеся стереорегулярным строением, например изотактический полипропилен, цепи которого способны укладываться в соответствии с требованиями кристаллической решетки.

Молекулы полиамидов можно рассматривать как нарушенные цепи полиэтилена. Группы, образующие эти нарушения, не столь велики, чтобы влиять на скорость кристаллизации, но способствуют значительному увеличению межмолекулярного взаимодействия. Цепи укладываются в решетке так, что амидные и эфирные группы соседних цепей находятся в смежных положениях. Это обстоятельство вызывает уменьшение скорости кристаллизации полиамида 6 по сравнению со скоростью кристаллизации полиэтилена.

Максимальная скорость кристаллизации обычно уменьшается с увеличением молекулярного веса, что сопровождается соответствующим уменьшением степени превращения в кристаллический продукт. Так, скорость роста сферолитов полиамида 6,6, кристаллизующегося при 250 °С, примерно в 2 раза больше¹⁰ для образца с $M_n = 10\,000$, чем для образца с молекулярным весом $M_n = 14\,600$. Это подтверждено опытами на большом числе полимеров. Однако температура, при которой скорость кристаллизации является максимальной, не зависит от молекулярного веса. Необходимо учитывать и влияние распределения по молекулярным весам, потому что при данном среднем молекулярном весе скорость кристаллизации снижается с увеличением полидисперсности, как это следует из теории роста сферолитов, развитой Кейтом и Падденом⁹. Согласно этой теории более подвижные низкомолекулярные цепи выталкиваются с граней растущих кристаллов. При кристаллизации полидисперсного образца происходит отбор цепей по их длине, т. е. образуются кристаллы различной толщины.

Увеличение скорости роста сферолитов с уменьшением молекулярного веса полимера может быть связано с понижением вязкости и увеличением подвижности макромолекул.

Диаметр сферолитов также зависит от молекулярного веса¹¹, как это видно из данных, приведенных ниже:

	Молекулярный вес	Диаметр сферолитов, мкм
Полиэтилен	280 000	6—10
	550 000	3—8
	1 000 000	1
Полипропилен . . .	200 000	3—15
	300 000	2—6
	500 000	1—4

Кристаллизация в расплавах термопластов при изотермических условиях

Согласно современным представлениям о процессах образования новой фазы, созданным Тамманом⁴, механизм кристаллизации состоит в образовании зародышей новой, кристаллической

фазы в аморфной фазе (центров кристаллизации) и в росте этих зародышей.

При достаточно высокой температуре в расплаве полимера имеются небольшие упорядоченные области, но они дезорганизуются тепловым движением, и образование устойчивых зародышей кристаллической фазы мало вероятно¹². При охлаждении вероятность образования устойчивых кристаллических зародышей возрастает, поскольку уменьшается энергия теплового движения.

Доля незакристаллизовавшегося материала θ и время t связаны известным уравнением Авраами⁵:

$$\theta = e^{-kt^n} \quad (IV.1)$$

где k — константа скорости, зависящая от температуры; n — показатель Авраами.

Показатель Авраами дает качественную информацию о природе процессов зародышеобразования и роста, как это видно из приведенных ниже данных:

Образование центров кристаллизации	Тип роста	Показатель Авраами
Мгновенное	Стержневидный	1
Спорадическое	Одномерный	2
Мгновенное	Дисковидный	2
Спорадическое	Двухмерный	3
Мгновенное	Сферолитный	3
Спорадическое	Трехмерный	4

Мгновенное образование центров кристаллизации означает, что скорость образования центров кристаллизации не изменяется в течение процесса кристаллизации, в то время как при спорадическом образовании центров кристаллизации скорость образования их постоянно увеличивается во время процесса.

Если уравнение (IV.1) представить в виде

$$\ln(-\ln \theta) = \ln k + n \ln t \quad (IV.2)$$

то зависимость $\ln(-\ln \theta)$ от $\ln t$ должна представлять собой прямую линию с углом наклона, тангенс которого равен n , и которая отсекает на ординате отрезок, равный $\ln k$.

На рис. IV.1 показана такая зависимость¹³ для полиэтилентерефталата с температурой плавления 265 °C. В приведенном случае показатель n изменялся от 2 при низкой температуре до 4 при высокой температуре кристаллизации.

Таким образом, механизм кристаллизации зависит от температуры. При более высоких температурах кристаллизации тип роста — сферолитный, а образование центров кристаллизации — спорадическое. При пониженных температурах рост может быть стержневидным при спорадическом образовании центров кристаллизации или дисковидным при мгновенном образовании центров кристаллизации.

Зависимость константы скорости k от температуры проходит через максимум, что характерно для многих полимеров.

В качестве характеристики скорости кристаллизации иногда используют полупериод кристаллизации $t_{0.5}$, обратная величина которого пропорциональна $k^{1/n}$ и также зависит от температуры. Когда полимер охлаждается ниже температуры плавления, то кристаллизация начинается не сразу, а по истечении некоторого периода индукции. Период индукции уменьшается с ростом степени переохлаждения расплава (разность между температурами

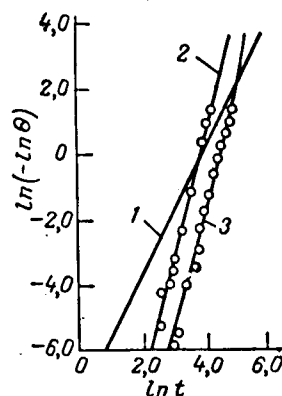


Рис. IV.1. Зависимость доли незакристаллизованного полиэтилентерефталата от продолжительности кристаллизации при разных температурах: 1—110 °C; 2—236 °C; 3—240 °C.

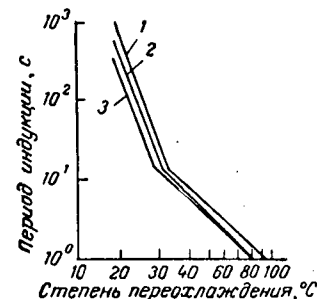


Рис. IV.2. Зависимость периода индукции при кристаллизации полиамида 6 от степени переохлаждения при разных начальных температурах расплава: 1—295 и 259 °C; 2—232 °C; 3—229 °C.

плавления и кристаллизации), как это видно из рис. IV.2. Повышение начальной температуры расплава полиамида 6 и температуры кристаллизации приводит к увеличению периода индукции¹⁴.

При кристаллизации возможно образование зародышей двух типов — гомогенных и гетерогенных. Гомогенные зародыши образуются за счет самопроизвольной агрегации полимерных цепей при температурах ниже температуры плавления, причем эта агрегация обратима до тех пор, пока не достигнут некоторый критический размер агрегатов. По достижении этого критического размера агрегация становится необратимой, и начинается рост кристаллов.

При малых степенях переохлаждения скорость зародышеобразования возрастает с понижением температуры кристаллизации, начиная с некоторой температуры, близкой к температуре плавления. При дальнейшем понижении температуры кристаллизации зависимость скорости образования зародышей от температуры проходит через максимум, затем скорость кристаллизации постепенно снижается, пока не будет достигнута температура стеклова-

ния. В этом случае время появления зародышей также зависит от периода индукции, но зародыши образуются в течение всего процесса кристаллизации.

Гетерогенные зародыши образуются в присутствии случайных примесей, хаотически распределенных по объему. При гетерогенном зародышеобразовании определенное число центров роста становится эффективным, как только достигнута температура кристаллизации, т. е. мгновенно, а число зародышей во времени не изменяется. Мгновенное образование зародышей характерно для

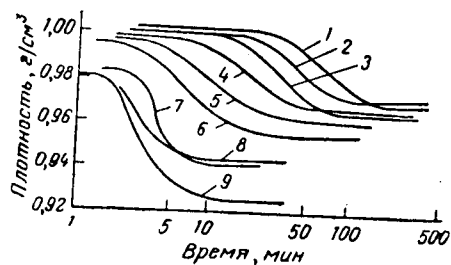


Рис. IV.3. Зависимость плотности полиамида 6 от продолжительности изотермической кристаллизации при различных агентах зародышеобразования (1, 4, 7 — без агентов зародышеобразования 2, 5, 9 — 1% порошка полиамида 6,6; 3, 6, 8 — 1% порошка полиэтилентерефталата) и температурах: 1, 2, 3 — 205 °C; 4, 5, 6 — 200 °C; 7, 8, 9 — 180 °C.

Если при любой температуре кристаллизации достигается предельная концентрация зародышей, это свидетельствует об образовании гетерогенных зародышей. В этом случае для данного полимера при последующих плавлении и рекристаллизации зародыши возникают приблизительно в одних и тех же точках объема расплава.

Регулирование концентрации зародышей при кристаллизации полимера имеет важное практическое значение, поскольку это определяет величину кристаллов, которая, в свою очередь, влияет на свойства полимера¹⁵. Процесс кристаллизации полиамидов, например, можно очень легко регулировать путем введения различных добавок; при этом изменяется плотность полиамида 6 (рис. IV.3). Введение агентов зародышеобразования в виде незначительных количеств мелкодисперсного полиамида 6,6, полиэтилентерефталата и металлофосфатов снижает индукционный период, т. е. ускоряет кристаллизацию¹⁶.

Морфология кристаллических образований, возникающих при кристаллизации из расплава, сложна и разнообразна. Изучение кинетики роста сферолитов показало, что радиус сферолитов для

полимеров изменяется пропорционально продолжительности процесса (рис. IV.4).

Температурная зависимость скорости роста сферолитов была изучена для разных полимеров, и во всех случаях обнаруживался резко выраженный максимум (рис. IV.5).

Максимальные скорости роста сферолитов у разных полимеров значительно различаются¹⁷; у полиэтилена — 5000 мкм/мин, полиформальдегида — 400 мкм/мин, у полиэтилентерефталата — 10 мкм/мин.

Размеры кристаллических образований после завершения кристаллизации зависят от соотношения скоростей роста и зародышеобразования, если зародышеобразование происходит спорадически. Если зародышеобразование происходит мгновенно, то размеры сферолитов не зависят от скорости роста. Таким образом, при спорадическом зародышеобразовании сферолиты имеют различные размеры, а при мгновенном — одинаковые.

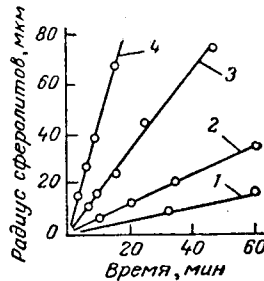


Рис. IV.4. Зависимость радиуса сферолитов полипропилена от продолжительности кристаллизации при разных температурах: 1 — 145 °C; 2 — 140; 3 — 135; 4 — 130 °C.

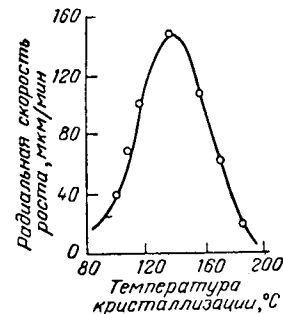


Рис. IV.5. Зависимость радиальной скорости роста сферолитов полиамида 6 от температуры кристаллизации.

Температура плавления и продолжительность пребывания полимера в расплавленном состоянии заметно влияют на процесс кристаллизации. Так, у полиамида 6,6 после плавления при 280 °C наблюдается более высокая скорость роста сферолитов при всех температурах кристаллизации, чем после плавления при 300 °C. При 300 °C скорость роста изменяется уже обратно пропорционально продолжительности пребывания в расплавленном состоянии¹⁰. У полиэтилентерефталата скорость кристаллизации при 234 °C намного выше, если плавление проводить при низких температурах¹⁸. Влияние температуры расплава менее заметно при низкой температуре кристаллизации (108 °C), при которой зародышеобразование мгновенно. Рассмотрим причины появления таких эффектов. Чем выше степень порядка в кристаллитах, тем

выше их температура плавления. После расплавления большей части кристаллитов в расплаве могут сохраниться крошечные части с необычайно высокой степенью порядка. Если они достаточно велики, то при переохлаждении они становятся зародышами кристаллизации. Количество и размеры зародышей, которые остаются в расплаве, зависят от ряда факторов: во-первых, от температуры предыдущей кристаллизации, поскольку, чем выше была эта температура, тем совершеннее должны быть кристаллиты и выше их температура плавления; во-вторых, от температуры расплава (чем выше эта температура, тем сильнее разрушаются предварительно образовавшиеся кристаллиты); от продолжительности пребывания полимера в расплавленном состоянии, поскольку разрушение кристаллитов не является мгновенным процессом.

Мгновенное зародышеобразование может происходить в том случае, когда температура расплава чуть выше температуры, при которой расплавляется основная часть несовершенных кристаллитов. При этом образуется большое количество почти совершенных зародышей. При последующей кристаллизации именно эти зародыши вызывают рост кристаллов, прежде чем мгновенно образуются любые другие зародыши. Если же в расплаве сохранилось мало зародышей, то последующая кристаллизация может происходить при спорадическом или мгновенном зародышеобразовании в зависимости от температуры кристаллизации.

При высоких температурах критические размеры зародышей и промежуток времени их появления больше. Поэтому любой зародыш в расплаве с размерами, близкими к критическим, является центром гетерогенного образования. При средних температурах критический размер зародышей меньше и скорость их развития больше. Они вскоре превосходят в численном отношении зародыши из расплава, и зародышеобразование становится спорадическим. При низких температурах критический размер зародыша настолько мал, что большое число агрегатов, присутствующих в расплаве, способно положить начало непосредственной кристаллизации. В этом случае зародышеобразование мгновенное, но оно не обусловлено присутствием гетерогенных центров.

Кристаллизация расплавов термопластов в неизотермических условиях при повышенном давлении и при сдвиге

Подавляющее большинство исследований по изучению кинетики кристаллизации полимеров из расплава проведено в неизотермических условиях. Работ по изучению процессов кристаллизации полимеров в неизотермических условиях значительно меньше¹⁹. Изучалась, например, смешанная кристаллизация линейного полиэтилена, которая включала изотермическую кристаллизацию при определенной температуре и последующее непрерывное охлаждение образцов с различной скоростью.

На рис. IV.6 показана плотность полиэтилена в зависимости от температуры кристаллизации в изотермических условиях с последующим охлаждением. При быстром охлаждении последующей кристаллизации не наблюдалось, в то время как при медленном охлаждении со скоростью 0,005 град/с происходила последующая кристаллизация. Благодаря этому плотность заметно повышалась: при температуре 117°C — от 0,9675 до 0,971 г/см³ (что соответствовало увеличению степени кристалличности от 78 до 81%), при 130°C — от 0,979 до 0,984 г/см³ (что соответствовало увеличению степени кристалличности от 86 до 90%).

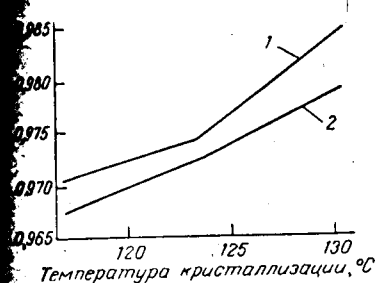


рис. IV.6. Зависимость плотности полиэтилена от температуры изотермической кристаллизации: 1 — медленное охлаждение; 2 — быстрое охлаждение.

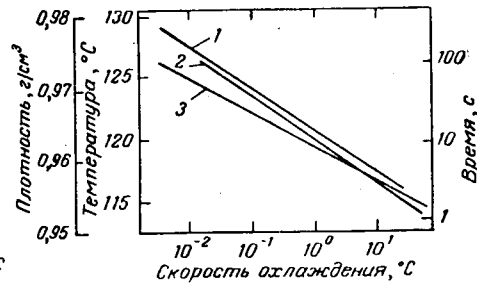


рис. IV.7. Зависимость плотности полиэтилена (1), времени (2) и температуры его кристаллизации (3) от скорости охлаждения.

Была также определена¹⁹ температура кристаллизации линейного полиэтилена, при которой образцы достигали максимальной степени кристаллизации, и время, в течение которого в основном заканчивалась кристаллизация при непрерывном охлаждении расплава от 150°C при скоростях охлаждения от $4 \cdot 10^{-3}$ °C/с до 60°C/с. Как видно из рис. IV.7, при медленном охлаждении температура кристаллизации составляет около 126°C, а при быстром она уменьшается до 115°C. При быстром охлаждении кристаллизация происходит в основном в течение 1—1,5 с, а при медленном охлаждении она продолжается около 1 мин. Плотность медленно охлажденных образцов достигает 0,978 г/см³, а степень кристалличности — 85%, а у наиболее быстро охлажденных образцов плотность составляет 0,954 г/см³, а степень кристалличности — 69%. Таким образом, увеличение скорости охлаждения приводит к снижению плотности и степени кристалличности, уменьшению продолжительности кристаллизации и понижению температуры достижения максимальной степени кристаллизации.

По данным Максвелла и Мацуока, давление также влияет на процесс кристаллизации полиэтилена высокой плотности²⁰. Если, например, рассмотреть зависимость сжимаемости полиэтилена высокой плотности от температуры, то можно заметить, что при 138°C вначале с повышением давления приблизительно до 42 МПа

наблюдается незначительная сжимаемость, а затем происходит значительное повышение плотности при относительно малом увеличении давления. Значение давления, начиная с которого плотность резко возрастает, повышается с увеличением температуры. Это указывает на то, что увеличение давления вызывает кристаллизацию полимера при температурах выше температуры его плавления при нормальных условиях. Из рис. IV.8 видно, что при более высоком давлении, тем выше температура кристаллизации полипропилена²¹.

Давление влияет на размер и форму сферолитов, образующихся в полипропилене¹⁰. Так, при низком давлении образуются большие и хорошо развитые сферолиты, а при высоком — в основном получают маленькие сферолиты не совсем правильной формы.

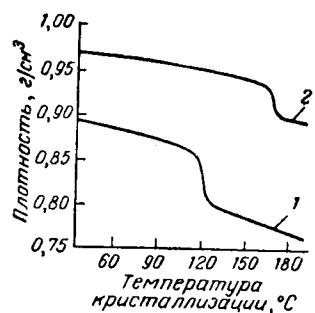


Рис. IV. 8. Зависимость плотности полипропилена от температуры его кристаллизации при различных давлениях:

1—56 МПа; 2—280 МПа.

В расплаве полимера первичное зарождение происходит путем образования центров, расположенных в направлении сдвига. Дальнейший рост кристаллов происходит из этих центров в радиальных направлениях аналогично росту обычных сферолитов. Это явление называют линейным зарождением²²; механизм его состоит в том, что вследствие деформации макромолекулы распрямляются и получающиеся при этом фибриллы служат первичными зародышами кристаллизации.

Таким образом, различие между сферолитной структурой, образующейся при кристаллизации неподвижного расплава, и структурой, образующейся в напряженном расплаве, обусловлено разным распределением зародышей. В неподвижном расплаве сферолиты возникают из более или менее случайно распределенных зародышей. В напряженном расплаве сферолиты возникают из фибрилл, которые представляют собой ряд непрерывных зародышей²³. Концентрация фибрилл повышается с увеличением скорости сдвига.

Морфология термопласта, закристаллизованного из расплава в результате линейного зарождения, определяется радиальным ростом сферолитов, растущих из центров, расположенных вдоль линий, в направлении сдвига. При определенных условиях сферолиты могут вырасти сплюснутыми перпендикулярно направлению сдвига; это было установлено, например, для расплавов полибутена и линейного полиэтилена²⁴.

При высоких напряжениях сдвига могут расти ламели без складывания цепей, а при низких напряжениях сдвига или в отсутствие напряжений растут ламели со складчатой структурой как и в случае роста обычных зародышей кристаллизации.

в напряженном расплаве может также возникать структура «шиш-кебаб», представляющая собой набор пластин, направленных на единую, объединяющую их нить. Пластины имеют складчатое строение и сходны с монокристаллами полимера. Нить состоит из распрямленных, также закристаллизованных цепей²⁵.

Если продолжительность действия напряжений в расплаве достаточно велика, то наблюдается релаксация напряжений при течении полимера. Если же эта продолжительность мала, то, прежде чем исчезнет ориентация, может произойти кристаллизация полимера.

Повышение скорости сдвига приводит к тому, что кристаллизация начинается при более высоких температурах. Так, кристаллизация полиэтилена высокой плотности при скорости сдвига $2,7 \text{ с}^{-1}$ начинается²⁶ при 100°C , а при скорости сдвига 33 с^{-1} — при 140°C .

Таким образом, молекулярная ориентация, возникающая при сдвиге, должна значительно ускорять кристаллизацию. В то же время замечено, что кристаллизация ориентированного полимера не ускоряется при введении агентов зарождения²⁷. Это было обнаружено по характеру зависимости между кажущейся вязкостью и скоростью сдвига. При увеличении скорости сдвига кажущаяся вязкость уменьшается, а затем внезапно увеличивается из-за кристаллизации полимера в капилляре при высокой скорости сдвига. В присутствии агентов зарождения увеличение вязкости происходит при более высоких скоростях сдвига.

Явление увеличения вязкости полимера с ростом скорости сдвига при определенных условиях наблюдали для полипропилена и полиэтилена²⁸. У полипропилена это отклонение замечено в области температур $160\text{--}180^\circ\text{C}$, причем скорость сдвига, при которой наблюдается отклонение, увеличивается с повышением температуры. Увеличение вязкости указывает на начало процесса кристаллизации.

Температура плавления полипропилена около 165°C , однако в обычных условиях кристаллизация происходит при температурах ниже 150°C . В рассматриваемом случае кристаллизация происходит при более высоких температурах и ориентации цепей полимера. Исследование образцов полипропилена, полученных при

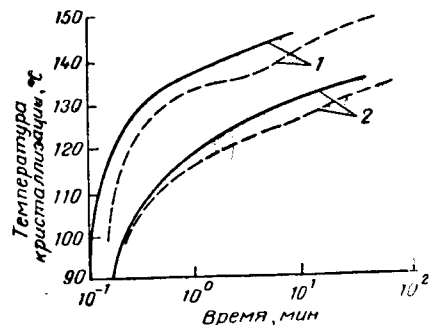


Рис. IV.9. Зависимость температуры кристаллизации от времени образования зародышей в начальный момент (1) и при окончании (2) роста сферолитов в расплаве полипропилена при наличии сдвига (сплошная линия) и в отсутствие сдвига (пунктир).

различных скоростях сдвига, показало, что после охлаждения образец, полученный при высокой скорости сдвига, имеет структуру с большей степенью кристалличности²⁸. У полипропилена при сдвиге время, необходимое для возникновения сферолитов уменьшается приблизительно в 2 раза по сравнению со временем возникновения сферолитов в неподвижном расплаве, как это видно из рис. IV.9. Полиэтилен высокой плотности аналогично ведет себя при течении, однако интервал температур кристаллизации более узок. При 135°C вязкость становится необычайно высокой, что, по-видимому, обусловлено некоторой кристаллизацией. При 137°C у полиэтилена после увеличения вязкости наблюдается возврат к нормальному поведению в результате выделения в капилляре тепла, вызывающего расплавление первоначально образовавшихся кристаллов.

Таким образом, ориентация при определенных условиях может иметь влияние на течение расплава кристаллического полимера в литьевой форме. Выравнивание цепей полимера может приводить к преждевременной кристаллизации расплава при температурах, превышающих нормальные температуры кристаллизации. Очевидно, условия, благоприятные для преждевременной кристаллизации, создаются в литьевой форме, когда температура расплава снижается, а давление остается высоким. Нарушения течения расплава во время заполнения формы могут вызвать появление дефектов на поверхности изделий, а повышение вязкости во время уплотнения полимера в форме может привести к возникновению напряжений в области литника.

Соотношения между параметрами кристаллизации термопластов и температурой формы

Важной особенностью процессов кристаллизации в литьевой форме является их неизотермический характер. Существующие теории касаются, как правило, стационарных процессов, протекающих при постоянной температуре². Поэтому разработка теории кристаллизации, протекающей в неизотермических условиях, является очень важной для создания научных основ переработки кристаллических полимеров. В настоящее время предложена упрощенная теория неизотермической кристаллизации, в которой используется экспериментально определяемый полупериод кристаллизации²⁹.

Кристаллизующийся полимер может характеризоваться константой скорости кристаллизации k , зависящей от температуры и определяемой по обратному полупериоду кристаллизации t_0 . Константа скорости кристаллизации k равна нулю при температурах, немного меньших температуры плавления $T_{пл}$, и при температурах, несколько больших температуры стеклования T_c , а максимум константы скорости кристаллизации k_M проявляется при некоторой температуре T_M (рис. IV.10, а). Температуры T_1 и T_2 соответ-

ствуют значениям константы скорости кристаллизации, равным половине константы максимальной скорости кристаллизации k_M . Разность $T_1 - T_2 = D$ составляет половину ширины кривой константы скорости кристаллизации, а произведение $G = k_M \cdot D$, называемое «кинетической способностью к кристаллизации», приблизительно равно площади под этой кривой.

Кинетическая способность к кристаллизации определяет степень кристалличности данного полимера, когда он подвергается охлаждению от температуры выше $T_{пл}$ до температуры стеклования T_c при скорости охлаждения, равной единице³⁰. Степень кристалличности полимеров, охлаждаемых с равной скоростью, должна зависеть от G . Чем выше G , тем больше степень кристалличности при одной и той же скорости охлаждения и тем выше должна быть скорость переохлаждения полимера до аморфного состояния.

В табл. IV.2 приведены параметры кристаллизации для некоторых полимеров^{30, 31}.

На основе этих данных можно предсказать особенности кристаллизации полимеров в неизотермических условиях. Так, полистирол и полиэтилентерефталат могут кристаллизоваться только в условиях очень медленного охлаждения. Полиамид 6,6 и полипропилен должны кристаллизоваться и при быстром охлаждении, что подтверждается на практике. Заметна разница в способности к кристаллизации полиамида 6 и полиамида 6,6. Можно ожидать, что при одинаковой скорости

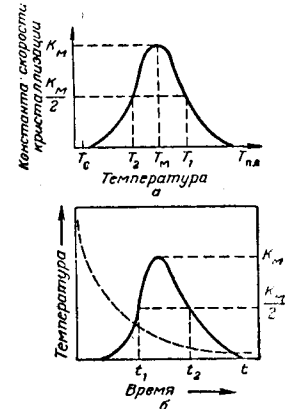


Рис. IV.10. Зависимость константы скорости кристаллизации от температуры (а) и времени (б); пунктиром нанесена кривая скорости охлаждения.

Таблица IV.2. Параметры кристаллизации полимеров

Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_M, ^\circ\text{C}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$D, ^\circ\text{C}$	$t_{0,5}, \text{с}$	$k_M, \text{с}^{-1}$	$G, ^\circ\text{C}/\text{с}$	Скорость роста сферолитов при $T_M, \text{мкм}/\text{мин}$	Температура формы при литье, $^\circ\text{C}$
Полипропилен	-20	180	65	95	35	60	1,25	0,55	33	20	30—85
Полиэтилентерефталат	67	267	180	207	147	60	78	0,0088	0,53	10	140—190
Полиамид 6	45	228	146	169	123	46	5	0,14	6,4	150	70—120
Полиамид 6,6	45	264	150	190	110	80	0,416	1,66	133	1200	70—120
Полистирол (изотактический)	100	240	170	190	150	40	185	0,0037	0,15	0,25	—
Полиэтилен	-120	136	—	—	—	—	0,014	49,5	—	5000	40—60

охлаждения степень кристалличности полиамида 6,6 будет намного больше, чем у полиамида 6.

Из сравнения способности полимеров к кристаллизации видно, что наиболее быстро кристаллизуются полиэтилен высокой плотности и полиамид 6,6, поэтому их переработка литьем под давлением не должна вызывать особых трудностей; даже при значительном переохлаждении, т. е. при относительно низких температурах формы, может быть достигнута большая степень кристалличности по сравнению с другими полимерами. Поэтому для полиэтилена допустимо применение температуры формы при литье примерно 40°C , а при литье полиамида 6,6 — около 70°C . Однако следует учитывать, что чем быстрее охлаждается кристаллизующийся полимер в форме, тем более низкая достигается степень кристалличности.

Это видно из рис. IV. 10, б, где схематично представлена зависимость константы скорости кристаллизации k от времени для данной скорости охлаждения $\dot{T}(t)$. Если скорость охлаждения повышается, то продолжительность нахождения полимера в температурном интервале кристаллизации сокращается. Чем больше скорость охлаждения, т. е. чем больше степень переохлаждения расплава, тем при более низкой температуре начинается кристаллизация. Так, у полиэтилена высокой плотности³² с температурой плавления 136°C скорости охлаждения $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ соответствует начало кристаллизации при 123°C , $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ — при 117°C и $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ — при 112°C . Кроме того, при быстром охлаждении процесс кристаллизации завершается за более короткое время, и в этом случае не создаются условия для роста кристаллов или сферолитов и, следовательно, для достижения равновесного состояния кристалличности.

Из сказанного очевидно, что температура литьевой формы является важнейшим регулирующим параметром при литье под давлением кристаллических полимеров, поскольку она определяет условия кристаллизации полимера в форме.

Исходя из параметров кристаллизации полимера (см. табл. IV. 2), при выборе температуры формы можно рассматривать два температурных интервала кристаллизации. Первый интервал — это $T_1 - T_m$ (в интервале между $T_{пл}$ и T_1 константы скорости кристаллизации очень малы). Но применение очень высоких температур литьевой формы (для полиамида 6,6, например, $150-190^{\circ}\text{C}$) вызывает трудности при извлечении изделия из формы. Чем выше температура кристаллизации, тем меньше существует центров кристаллизации и тем больше вероятность образования крупных сферолитов, что может неблагоприятно повлиять на механические свойства литьевых изделий. Поэтому не рекомендуется выбирать температуру формы при литье кристаллических полимеров в этом интервале.

Второй интервал, $T_2 - T_m$, наиболее благоприятный для выбора температуры формы, поскольку в этом интервале константа

скорости кристаллизации имеет достаточно большую величину, а при более низких температурах формы облегчается удаление изделия из формы и сокращается цикл литья.

Сравнение этого интервала с эмпирически найденными и применяемыми на практике температурами формы при литье кристаллических полимеров показывает довольно близкое совпадение температур. Так, для полиэтилентерефталата³³ рекомендуются высокие температуры формы — от 140 до 190°C , что соответствует интервалу $T_2 - T_m$. Для полиамида 6,6 и полиамида 6 температура формы¹⁴ составляет $70-120^{\circ}\text{C}$, что несколько ниже интервала $T_2 - T_m$. Это, очевидно, связано с тем, что эти полимеры по сравнению с полиэтилентерефталатом обладают большей способностью к кристаллизации.

Несмотря на то что при низких температурах формы закристаллизованный полимер оказывается в неравновесном состоянии, при комнатной температуре степень кристалличности полиамидов не должна изменяться, поскольку температура стеклования полиамидов равна 45°C . Однако у полиамидов может наблюдаться изменение кристалличности, связанное с дальнейшей кристаллизацией при поглощении влаги из атмосферы³⁴.

Для полипропилена температура формы обычно равна $30-85^{\circ}\text{C}$, что довольно точно соответствует интервалу $T_2 - T_m$ и даже несколько захватывает интервал $T_m - T_1$. Это объясняется тем, что кристаллические полимеры, например полиэтилен, полипропилен, полиоксиметилен, у которых температура стеклования ниже комнатной, подвержены вторичной кристаллизации, с которой связаны изменения механических свойств изделий и их размеров. Так, известно, что плотность изделий из полиэтилена и полипропилена медленно увеличивается во времени^{35, 36}. Поэтому для этих полимеров важно при литье под давлением применять такие температуры формы, при которых по возможности достигалась бы степень кристалличности, наиболее близкая к равновесной.

Особенности ориентации термопластов при течении в форме

Для понимания механизма ориентации полимера при заполнении литьевой формы следует рассмотреть особенности неизотермического течения. При заполнении формы расплав полимера течет между стенками, температура которых обычно ниже температуры стеклования или температуры плавления полимера.

Охлаждение полимера начинается с того момента, когда он начинает поступать в полость формы. Поскольку заполнение полости формы происходит относительно быстро, то охлаждаются только слои полимера, соприкасающиеся со стенками формы. Эти слои образуют высоковязкую неподвижную оболочку, внутри которой находится сравнительно горячий полимер. Поэтому рассмотрим вначале процессы ориентации, протекающие при образовании оболочки.

Как уже было показано ранее, фронт материала перемещается путем последовательного продвижения новых масс вдоль неподвижных слоев уже застывшего материала, прилегающего к стенкам литейной формы. Давление, вызывающее течение полимера в полости формы, является максимальным на входе в полость и уменьшается до нуля у фронта материала. Поскольку напряжение сдвига, вызывающее ориентацию макромолекул в любой точке, пропорционально этому давлению, то из этого следует, что возможность ориентации должна также уменьшаться от максимума у входа в полость до нуля у фронта потока полимера.

Скорость течения у стенок формы равна нулю, и поэтому происходит радиальное течение из центра фронта к стенкам канала для заполнения полости формы. Это приводит к тому, как было ранее показано, что макромолекулы деформируются и растягиваются в слоях потока, смещающихся к стенкам формы. Поэтому в поверхностных слоях при заполнении формы должна возникать значительная ориентация, происходящая в условиях относительно быстрого охлаждения расплава термопласта.

Представление о замерзшей оболочке не совсем обычно, поскольку вязкость полимера теоретически должна изменяться непрерывно от очень большого значения у холодных стенок формы до значительно меньшей величины в центре расплава полимера. Однако можно определить границу как плоскость, в которой вязкость имеет некоторое достаточно большое значение, а местные скорости течения, вызываемые тем же напряжением сдвига, что и во всей системе, пренебрежимо малы. Поэтому толщина оболочки зависит как от скорости роста оболочки, так и от времени роста. На входе в полость формы время роста максимально, а скорость роста минимальна, так как расплав полимера постоянно подается в полость в этой точке. Это означает, что толщина оболочки должна проходить через максимум где-то между фронтом волны и входом в полость формы. Действительно, рассмотрение картины двойного лучепреломления литейного образца показывает на наличие этого максимума³⁷.

В области расплава между двумя слоями затвердевшего полимера наблюдается, как обычно, максимальное напряжение сдвига у стенок канала и нулевое в центре. Это означает, что ориентация должна изменяться в том же направлении.

Влияние условий литья на ориентацию аморфных термопластов

Ориентация макромолекул приводит к изменению многих физических свойств полимера. Определяя изменения этих свойств, можно изучать ориентацию в образцах. Наиболее важными методами определения ориентации являются рентгеноструктурный анализ, метод двойного лучепреломления и изучение усадки.

Относительно просто можно исследовать ориентацию, определяя двойное лучепреломление или усадку, связанную с исчезнове-

ориентации. Двойное лучепреломление можно определять для прозрачных материалов. При этом трудно разделить факторы, обусловленные наличием внутренних напряжений и собственно ориентацией.

Усадку можно определять для всех термопластичных материалов, в том числе и для кристаллических. Усадка происходит при температурах выше температуры стеклования или плавления вследствие релаксации макромолекул и изменения степени их ориентации. Иначе говоря, уменьшение длины образца представляет собой проявление термически обратимых вязкоэластических деформаций, исчезающих в процессе литья под давлением.

Длина отлитых образцов аморфного полимера, нагретых выше температуры стеклования, уменьшается в зависимости от температуры и продолжительности нагревания, как это видно из рис. IV. 11. Через определенное время при нагревании усадка образца достигает практически постоянного значения для данной температуры.

Размер усадки может служить для оценки остаточных ориентационных напряжений или остаточной ориентации, связанной с деформацией цепей и ориентацией молекул полимера.

Графики в координатах температура—усадка, полученные для полистирола при различных температурах, могут быть описаны следующим уравнением³⁸:

$$T = Ae^{\alpha \Delta l} \quad (IV.3)$$

где A и α — коэффициенты; Δl — усадка образца после нагревания при температуре T .

Коэффициент A равен максимальной температуре образца, при которой усадка еще равна нулю. Эта температура является граничной, выше которой образец начинает деформироваться под действием остаточных ориентационных напряжений. Коэффициент α является мерой сопротивления образца изменению размеров, т. е. усадке.

Наиболее сильное влияние на остаточную ориентацию в образцах оказывает температура полимера при литье под давлением, как это видно из табл. IV. 3.

Из табл. IV. 3 видно, что при низких температурах расплава степень деформации макромолекул очень высока и вызывает

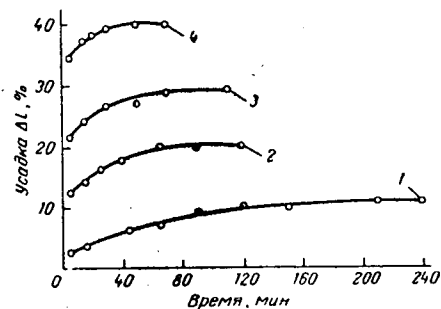


Рис. IV. 11. Зависимость усадки полистирола от времени нагревания при разных температурах:
1—90 °C; 2—100; 3—110; 4—120 °C.

Таблица IV.3. Влияние температуры литья на остаточные ориентационные напряжения в образцах полистирола *

Температура литья, °C	Усадка образцов (в % от первоначальной длины) после нагревания до температуры (в °C)					A, °C	$\alpha \cdot 10^3$
	90	100	110	120	130		
155	11,8	25,5	34,6	47,4	57,4	81,0	8,4
175	10,0	23,3	31,9	45,5	54,6	82,1	8,7
185	8,2	18,2	27,4	38,3	48,3	83,5	9,4
195	6,9	14,5	21,8	32,4	42,0	84,7	10,4
215	5,5	10,8	15,5	25,5	35,6	86,4	11,7

* Размер образцов 55×6×4 мм, размеры впуска 2,6×5 мм, температура формы 32–34 °C, цикл литья 45 с.

максимальную усадку при нагревании. Поскольку остаточные высокоэластические деформации максимальны, величины A и малы. По мере повышения температуры расплава высокоэластические деформации снижаются, и усадка уменьшается.

Как видно из приведенных ниже данных, изменение температуры литьевой формы с 27 до 70 °C при постоянной температуре литья 175 °C приводит к уменьшению величины остаточных ориентационных напряжений:

Температура формы, °C	27	70
Усадка при нагревании до 130 °C, %	54,6	48,1
A, °C	80,8	83,1
$\alpha \cdot 10^3$	8,95	9,43

Давление в форме при литье полистирола также оказывает влияние на остаточную ориентацию, как показано в табл. IV.4.

Таблица IV.4. Влияние давления в литьевой форме на остаточные ориентационные напряжения в образцах *

Температура литья, °C	Давление в форме, МПа	Усадка образцов (в % от первоначальной длины) после нагревания до температуры (в °C)					A, °C	$\alpha \cdot 10^3$
		90	100	110	120	130		
180	21,1	19,3	30,0	39,4	46,8	55,8	74,1	10,05
180	34,6–45,0	22,9	34,8	42,5	51,3	58,5	71,2	10,30
210	4,1–4,7	10,1	22,6	30,2	41,5	52,5	83,2	8,76
210	17,8–19,4	17,7	31,0	40,0	48,7	55,8	71,4	9,01
210	43	23,2	33,2	45,2	57,0	60,0	74,7	9,05

* Размеры образца 155×20×2 мм.

При исследованных температурах, как видно из табл. IV.4, с увеличением давления в литьевой форме величина A (температура нулевой усадки) снижается, а усадка возрастает. Это озна-

чает, что при увеличении давления в форме повышаются остаточные высокоэластические деформации в литьевых изделиях.

Время выдержки под давлением на практике выбирается пропорционально таким, чтобы не было поверхностных вмятин или пузырей внутри изделия (подобные дефекты образуются при недостаточном заполнении формы полимером или слишком малом времени выдержки под давлением). Время выдержки под давлением влияет на остаточную ориентацию аморфных полимеров, как показано ниже для образцов полистирола:

Температура литья, °C	Время выдержки под давлением, с	Усадка при нагревании до 130 °C, %	A, °C	$\alpha \cdot 10^3$
175	10	54,3	80,8	8,95
175	17	56,2	80,0	9,00
195	10	46,1	84,0	9,78
195	17	48,0	81,5	9,65

Из приведенных данных следует, что увеличение времени выдержки под давлением влияет на остаточную ориентацию сильнее при повышении температуры литья. Это видно также из рис. IV.12, где показано, что с увеличением времени выдержки под давлением усадка образцов возрастает до тех пор, пока не будет достигнуто некоторое значение времени выдержки под давлением, после которого дальнейшее увеличение времени выдержки не влияет на усадку.

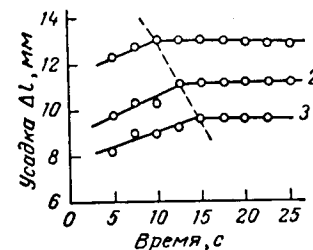


Рис. IV.12. Зависимость усадки образца при 100 °C от времени выдержки под давлением при различной температуре литья: 1—175 °C; 2—190 °C; 3—195 °C.

Остаточные ориентационные напряжения зависят и от скорости движения поршня литьевой машины. Так, увеличение объемной скорости течения расплава полистирола с 30 до 52 см³/с приводит к уменьшению усадки образца при 130 °C на 2,8% и повышению температуры нулевой усадки на 1 °C.

Изменение цикла литья при постоянной температуре стенок цилиндра также влияет на остаточную ориентацию в литьевых изделиях, поскольку скорость литья и температура потока определяются скоростью перемещения полимера в нагревательном цилиндре литьевой машины. Действительно, при температуре цилиндра 175 °C изменение цикла литья с 45 до 75 с привело к уменьшению усадки образцов полистирола при 130 °C на 6% и увеличению температуры нулевой усадки на 2 °C. Таким образом, удлинение цикла литья способствует уменьшению остаточной ориентации полимера в литьевых изделиях.

При изучении образцов полистирола³⁷ и поликарбоната³⁹ в поляризованном свете ориентация макромолекул на поверхности образцов не наблюдалась. Однако в слоях, прилегающих к

поверхности образца, обнаружена значительная ориентация, которая быстро достигает максимального значения и снова снижается в направлении к центру образца. В центре образца материал не тропен, что связано с протеканием релаксационных процессов в медленном застывании расплава. Однако изучение усадки полистирола на образцах с последовательно удаленными слоями материала, проведенное автором, показало, что наибольшая ориентация возникает на поверхности³⁸. Такие же результаты были получены и в других исследованиях^{40, 41}.

На рис. IV. 13 показано изменение усадки образцов полистирола после удаления слоя различной толщины с поверхности образца. Видно, что основная остаточная ориентация сосредоточена в относительно тонком слое на поверхности образца. Для образца полученного при температуре литья 175 °С через впуск с толщиной 2,6 мм, этот слой составляет примерно 0,4—0,5 мм. Усадка образцов, отлитых через впуск с толщиной 0,6 мм, изменяется более плавно, и в этом случае поверхностный слой выражен не явно (рис. IV. 14).

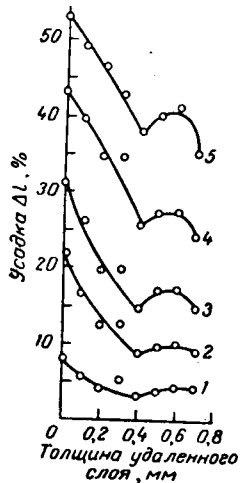


Рис. IV. 13. Зависимость усадки образца от толщины слоя, удаленного с поверхности (температура литья 175 °С, сечение впуска 2,6×5,0 мм) при различных температурах нагрева: 1—90 °С; 2—100; 3—110; 4—120; 5—130 °С.

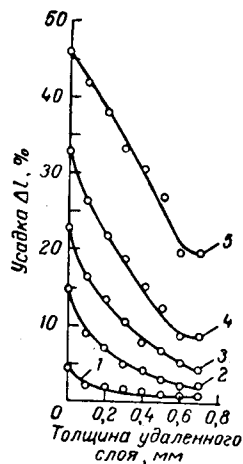


Рис. IV. 14. Зависимость усадки образца от толщины слоя, удаленного с поверхности (температура литья 185 °С, сечение впуска 0,6×5,0 мм), при различных температурах нагрева: 1—90 °С; 2—100; 3—110; 4—120; 5—130 °С.

При увеличении скорости течения (например, с уменьшением толщины образца от 6 до 2 мм) толщина поверхностного ориентированного слоя уменьшается⁴², как видно из рис. IV. 15, от 0,5 до 0,2—0,3 мм.

Таким образом, изделие, полученное литьем под давлением, состоит из внешней оболочки, в которой сосредоточены основные

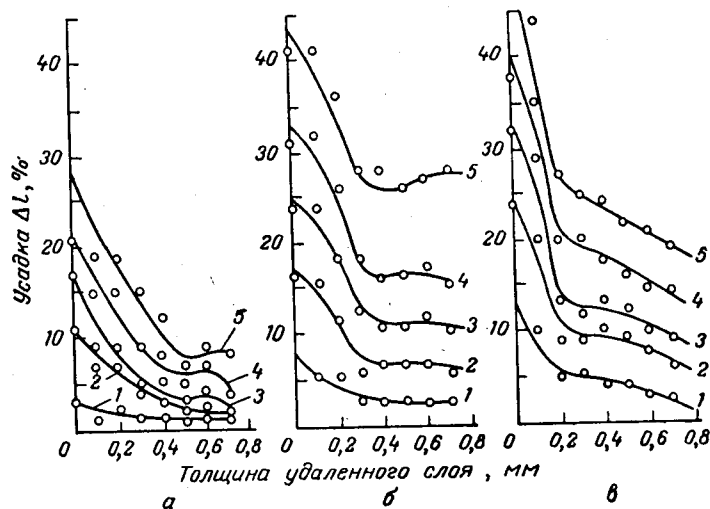


Рис. IV. 15. Зависимость усадки от толщины слоя, удаленного с поверхности (температура литья 180 °С, сечение впуска 1,4×4,5 мм), для образцов толщиной 6 мм (а) 4 мм (б) и 2 мм (в) при различных температурах нагрева: 1—90 °С; 2—100; 3—110; 4—120; 5—130 °С.

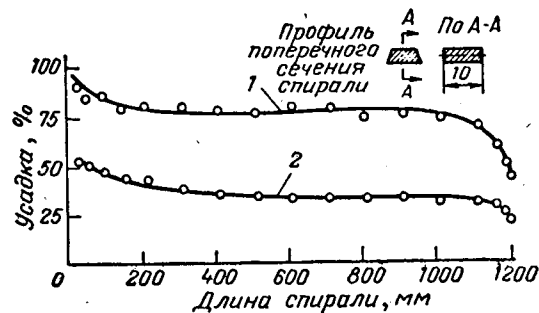


Рис. IV. 16. Ориентация на поверхности (1) и по оси (2) плоской спирали из полистирола (усадка измерялась на отрезках спирали длиной 10 мм).

остаточные ориентационные напряжения, и внутренней, значительно менее напряженной части. Такая дифференциация наиболее выражена при больших сечениях впуска литника и нивелируется при его малых сечениях.

Ориентация вдоль направления движения расплава, начиная от литника, вначале понижается, затем остается почти постоянной

до конца образца, где снова уменьшается. Ориентация макромолекул в центре отливки изменяется аналогично изменению ориентации на поверхности изделия. На рис. IV.16 приведен пример изменения ориентации во внешних слоях и в центре отливки⁴¹.

Двухосная ориентация термопласта при заполнении формы

При заполнении литейной формы могут протекать процессы ориентации двух видов. Первый вид — одноосная ориентация, возникающая в литевых изделиях, получаемых преимущественно в результате одноосного движения потока расплава полимера. Если размеры поперечного сечения изделия по направлению течения неизменны и ширина литника соответствует ширине изделия, то вследствие одномерного перемещения расплава при заполнении формы происходит одноосная ориентация термопласта. Примером таких изделий могут служить стандартные образцы в виде малых брусьев и лопаток.

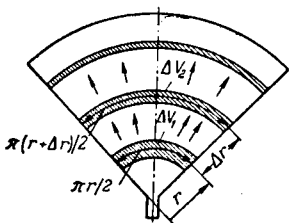


Рис. IV.17. Расширение элемента потока в поперечном направлении при двухмерном перемещении расплава.

Второй вид — двухосная ориентация, возникающая при расширении потока расплава перпендикулярно направлению его движения³⁹. Расплав распространяется в форме таким образом, что фронт потока в любой момент заполнения формы представляет собой дугу, центр которой расположен у литника. На примере сектора, изображенного на рис. IV.17, можно показать, что при продвижении расплава концентрический элемент ΔV на расстоянии r от литника, проходя путь Δr , расширяется перпендикулярно направлению течения⁴³ на $\pi/2 \Delta r$. Однако это расширение происходит неравномерно по поперечному сечению стенки. После соприкосновения со стенкой формы расплав начинает охлаждаться около нее и затвердевает, в то время как новые потоки расплава передвигаются по этому слою и одновременно расширяются перпендикулярно направлению течения, т. е. происходит радиальное распространение расплава при двухмерном заполнении формы. Это означает, что расширение по сечению различно и приводит к возникновению напряжения сдвига перпендикулярно направлению течения. Напряжение сдвига и расширение вызывают ориентацию макромолекул перпендикулярно направлению течения. Оба процесса ориентации вдоль и перпендикулярно направлению течения приводят к двухосной ориентации в литевом изделии.

Измерение усадки образцов, вырезанных из изделий, показало, что области приблизительно одинаковой ориентации в сечении, перпендикулярном направлению течения, располагаются концентрически вокруг литника. Этот результат согласуется с наблюдениями за перемещением расплава при заполнении формы. Расплав

на одинаковой толщине стенок проходит за одинаковое время одинаковые отрезки пути. Поэтому скорость охлаждения и перемещения расплава и, следовательно, напряжение сдвига и ориентация одинаковы по окружностям, расположенным концентрически вокруг литника.

В направлении течения средняя величина ориентации в области литника вначале сильно понижается, а затем почти не изменяется до конца пути расплава, где ориентация снова сильно понижается. Перпендикулярно направлению течения ориентация литника также сильно понижается, а затем почти не изменяется.

Значения усадки вырезанных образцов свидетельствуют о повышении ориентации до максимума у поверхности в направлении, перпендикулярном направлению течения⁴³ (рис. IV.18) для сополимера стирола с акрилонитрилом. У изделий из полиметилметакрилата и поликарбоната увеличение усадки у поверхности перпендикулярно направлению течения выражено слабо.

Наибольшая ориентация в направлении течения наблюдается на поверхности изделия; она понижается так же, как одноосноориентированных литевых изделий, к центру поперечного сечения. Непосредственно у поверхности, в области, где имеется максимальная ориентация перпендикулярно направлению течения, ориентация в направлении течения снижается до минимума.

Тонкий поверхностный слой чаще всего характеризуется значительной ориентацией в направлении, перпендикулярном потоку. Потом ориентация понижается и проходит через максимум, особенно у сополимеров. Этот максимум зависит от длины пути расплава и наиболее отчетливо выражен в середине пути⁴³.

Влияние условий литья на ориентацию кристаллических термопластов

Рассматривая процессы ориентации, литье под давлением можно разделить на два этапа, отличающиеся по своим условиям. Первый этап — заполнение формы, происходящее при сравни-

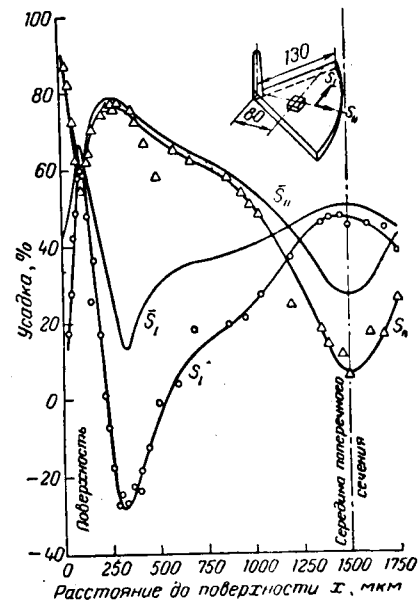


Рис. IV.18. Зависимость усадки в поперечном сечении от расстояния до поверхности сектора толщиной 3 мм из сополимера стирола с акрилонитрилом ($\bar{S}_{||}$ и \bar{S}_{\perp} — значения усадки, рассчитанные для сравнимого состояния одноосной ориентации вдоль направления течения или перпендикулярно ему).

тельно небольшом давлении, больших скоростях сдвига и быстрого охлаждении термопласта у поверхности формы. Второй этап — выдержка под давлением, происходящая в условиях снижения температуры при небольших скоростях сдвига и высоком давлении. На первом этапе вязкость полимера является в основном функцией температуры и скорости сдвига, а на втором этапе — функцией давления литья.

В литьевых изделиях из аморфных полимеров ориентация возникает главным образом на первом этапе литья. Дополнительная ориентация, образующаяся во время выдержки под давлением, составляет меньшую долю. Однако у кристаллических полимеров эта дополнительная ориентация во время выдержки под давлением может быть велика⁴⁴. Так, из данных, приведенных ниже, видно, что усадка образцов из полиэтилена высокой плотности повысилась на 10% при изменении времени выдержки под давлением от 10 до 40 с (температура формы равна 25 °С):

Температура литья, °С	Давление литья, МПа	Время выдержки под давлением, с	Усадка, %
215	37,5	10	62
215	37,5	40	72
215	50,0	10	66
280	37,5	40	67

Следует отметить, что в данном случае о степени ориентации судили по усадке образцов полиэтилена, подвергнутых нагреванию при таких температурах, при которых процессы релаксации могут пройти полностью и структурные образования, ориентированные в процессе переработки, займут термодинамически наиболее выгодное положение, т. е. при температурах, на несколько градусов превышающих температуру плавления кристаллического полимера⁴⁵.

Вообще у кристаллических полимеров, например у полиэтилена высокой плотности и полипропилена, с увеличением температуры литья наблюдается уменьшение ориентационных напряжений, определяемых по величине усадки после плавления. Однако у полиолефинов с высокой степенью кристалличности и относительно низким

Таблица IV. 5. Зависимость усадки полиолефинов от температуры литья

Степень кристалличности %, %	Толщина образцов, мм	Усадка (в %) при температуре литья в (°С)			
		230	250	270	300
80	1,5	60	50	40	30
80	3,0	40	45	48	52
80	4,5	10	20	22	27
63	1,5	72	60	50	20
63	3,0	65	50	40	20

* Степень кристалличности рассчитана по плотности образцов после дополнительного нагрева выше температуры плавления и охлаждения со скоростью 1 °С/мин.

молекулярным весом (высоким индексом расплава) ориентационные напряжения при повышении температуры литья могут и возрастать⁴⁶, причем с увеличением толщины образцов это явление заметнее (табл. IV. 5).

Повышение ориентации при увеличении температуры литья может быть объяснено действием двух факторов. Во-первых, с ростом температуры литья повышается величина давления, передаваемого в форму, а это может приводить к повышению скорости сдвига, а следовательно, к увеличению ориентационных напряжений. Во-вторых, для сохранения размеров образца из полимера с большей степенью кристалличности необходима большая величина подпитки, поскольку при кристаллизации происходит значительное уменьшение объема.

Таким образом, с повышением температуры литья может происходить: снижение ориентации вследствие уменьшения вязкости полимера; увеличение ориентации с повышением скорости сдвига при росте давления в форме; увеличение ориентации за счет большей продолжительности выдержки под давлением. В зависимости от преобладания того или иного процесса может наблюдаться как понижение, так и повышение ориентации с ростом температуры литья. Однако чаще происходит понижение ориентации.

Температура формы оказывает значительное влияние на усадку, а следовательно, и на ориентацию кристаллических полимеров (рис. IV. 19). С повышением температуры формы усадка быстро снижается. Это, по-видимому, связано с большой подвижностью макромолекул при высоких температурах формы, что приводит к интенсивной релаксации ориентационных напряжений⁴⁶.

Особенности процесса кристаллизации термопластов в литьевой форме

У кристаллических полимеров имеются четыре важные и характерные для процессов кристаллизации температуры⁴⁷: температура плавления кристаллического полимера $T_{пл}$; температура, при которой наблюдается максимальная скорость кристаллизации T_m ; температура, при которой наблюдается максимальная скорость образования зародышей T_z ; температура стеклования T_c (рис. IV. 20).

Кристаллический полимер выше $T_{пл}$ представляет собой расплав, который содержит зародыши кристаллизации. Если расплав полимера находится при температурах выше $T_{пл}$ длительное время,

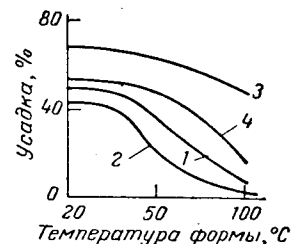


Рис. IV. 19. Зависимость усадки после плавления образцов от температуры формы:

1, 2 — полиэтилен (индекс расплава 9 и 11 г/10 мин, степень кристалличности 65% и 80% соответственно); 3, 4 — полипропилен (индекс расплава 47 и 4 г/10 мин, степень кристалличности 72 и 63% соответственно).

то количество возможных центров кристаллизации уменьшается. При охлаждении полимера из расплава при температурах ниже $T_{пл}$ происходит кристаллизация. На ход кристаллизации влияет соотношение трех факторов: скорости охлаждения, скорости зародышеобразования (или плотности зародышей) и скорости роста этих зародышей.

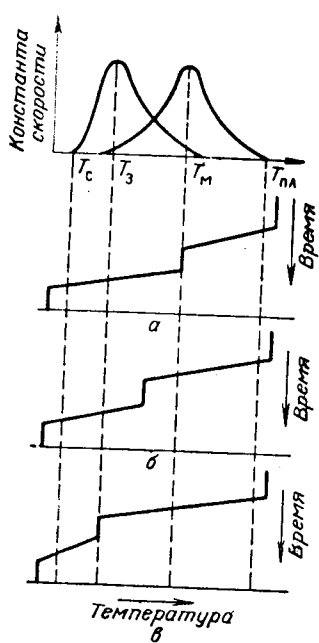


Рис. IV. 20. Диаграммы кристаллизации при литье под давлением: (а) — минимальная, (б) — средняя и (в) — максимальная степени переохлаждения (T_c — температура стеклования; T_z — температура, соответствующая максимальной скорости образования зародышей; T_m — температура, соответствующая максимальной скорости кристаллизации; $T_{пл}$ — температура плавления).

ку они являются зародышами, с которых начинается кристаллизация.

После образования центров кристаллизации у стенок формы на дальнейшую кристаллизацию оказывает влияние образующийся градиент температуры. Благодаря быстрому отводу тепла в относительно холодные стенки создается высокий градиент температуры непосредственно в расплаве полимера. Рост кристаллитов от поверхности продолжается беспрепятственно, поскольку новые центры кристаллизации еще не образовались внутри расплава. Для образования новых зародышей необходимо, чтобы время образо-

вания центров кристаллизации было меньше, чем время роста кристаллов от поверхности.

На первоначальной стадии кристаллизации температура расплава в форме еще достаточно высока, так что время, требуемое для образования новых центров кристаллизации в расплаве, намного больше времени, требуемого для роста кристаллов от стенок формы. Поэтому кристаллизация начинается у стенок формы и течение определенного времени продолжается в расплаве свободно. Через определенное время, когда температура расплава понизится, возникают условия, при которых центры кристаллизации могут образовываться в центре изделия. На этой стадии кристаллизации образуются сферолиты без предпочтительной ориентации.

При кристаллизации полимера в изотермических условиях под величиной переохлаждения понимают разницу между температурами плавления и кристаллизации. При литье под давлением величину переохлаждения расплава в поверхностном слое изделия можно оценить по разности между температурой плавления $T_{пл}$ и температурой формы.

Переохлаждение расплава в поверхностном слое оказывает существенное влияние на дальнейший процесс кристаллизации в центре изделия и служит характеристикой, определяющей условия кристаллизации всего изделия в целом. В зависимости от величины переохлаждения расплава температурные условия кристаллизации в форме могут быть различными. Диаграммы кристаллизации схематично представлены на рис. IV. 20.

Первый случай — температура формы равна температуре максимальной скорости кристаллизации. При этом переохлаждение незначительно, и процесс кристаллизации практически не отличается от процесса кристаллизации полимера из неподвижного расплава. Эффект ориентации молекул полимера в основном уменьшается из-за протекания релаксационных процессов в форме при высокой температуре. Здесь создаются условия, близкие к условиям изотермической кристаллизации.

Однако в практике переработки полимеров литьем под давлением такие условия встречаются довольно редко. Например, очень высокие температуры формы — от 140 до 190 °C — приходится применять при литье под давлением полиэтилентерефталата вследствие его малой скорости кристаллизации⁴⁹. Но при таких температурах формы возникают трудности: при коротких циклах литья изделия недостаточно жестки и деформируются при выталкивании их из формы, а при слишком длинных циклах изделия часто получаются хрупкими.

Второй случай имеет место при средней степени переохлаждения, когда процесс кристаллизации происходит с образованием оболочки, возникающей при быстром застывании расплава у стенок относительно холодной формы. Кристаллизация в оболочке отличается от кристаллизации в центре изделия. На процесс

кристаллизации, как известно, оказывает влияние ориентация. Ориентация в слое, прилегающем к стенке, более значительна.

Здесь нет больших отличий от процесса кристаллизации из подвижного расплава, поскольку процессы течения и кристаллизации основной массы полимера разделены во времени. Вначале происходит течение расплава полимера в форме и кристаллизация в оболочке, а затем уже кристаллизация полимера в малоподвижном состоянии, когда возникшая оболочка играет роль теплоизолятора. Ориентация молекул полимера при течении может повлиять на строение сферолитов, но механизм роста сферолитов остается тем же. При этой степени переохлаждения (см. рис. IV. 10) теоретически создаются наиболее благоприятные соотношения между количеством зародышей и скоростью их роста.

Третий случай — переохлаждение максимально. В этих условиях происходят одновременно два процесса: течение расплава и его кристаллизация. Известно, что ориентация при течении может инициировать зародышеобразование. Поэтому кристаллизация полимера в напряженном состоянии происходит быстрее, чем в отрелаксировавших образцах. Так, в напряженных образцах из полипропилена возникают зародыши, и в направлении сдвига образуются мелкие сферолиты⁵⁰. Однако деформация сдвига по границам между растущими надмолекулярными образованиями может препятствовать установлению порядка на границах и приводит к образованию слоистых структур с чередованием упорядоченных и неупорядоченных слоев⁵¹.

При большом переохлаждении возникают условия, препятствующие кристаллизации полимера, и некоторые полимеры, медленно кристаллизующиеся, например полиэтилентерефталат, могут быть получены только в аморфном состоянии. В то же время у полиэтилена, обладающего очень большой скоростью кристаллизации, даже при очень быстром охлаждении достигается высокая степень кристалличности.

Следует отметить, что низкая температура формы при литье под давлением приводит к получению изделий с нестабильной структурой. Эта структура может изменяться за счет процесса вторичной кристаллизации или при повышенных температурах, что приводит к изменению свойств и размеров изделий. Поэтому литье при низких температурах формы или большом переохлаждении не рекомендуется.

Влияние температуры расплава и продолжительности нагревания на кристаллизацию термопласта в форме

Кристаллизация полимера начинается с многочисленных зародышей кристаллизации, которые становятся центрами растущих сферолитов или других структурных элементов. Количество зародышей в значительной степени зависит от температуры расплава и продолжительности пребывания полимера в расплавленном со-

стоянии. Чем выше температура расплава и время его выдержки при данной температуре, тем меньше в нем сохраняется зародышей

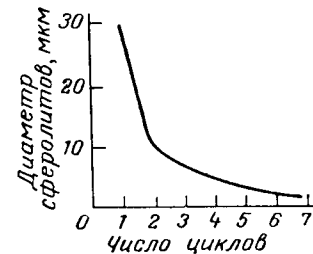


Рис. IV. 21. Зависимость размера сферолитов полиамида 6,6 от числа циклов литья.

стоянии, как показано ниже на примере полиформальдегида⁵²:

Температура расплава, °С	Продолжительность пребывания в расплавленном состоянии, мин	Число зародышей в 1 см ³
190	10	181 · 10 ⁶
190	60	115 · 10 ⁶
200	10	150 · 10 ⁶
200	60	14 · 10 ⁶
210	10	119 · 10 ⁶
210	60	25 · 10 ⁶
220	10	5 · 10 ⁶

Таким образом, для сохранения зародышей кристаллизации температура расплава полимера при литье под давлением должна

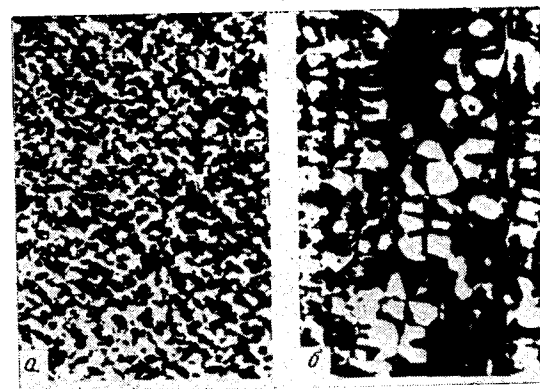


Рис. IV. 22. Структура детали из полиамида 6,6, полученной на червячной (а) и поршневой (б) литьевых машинах.

быть как можно ниже, но, конечно, не ниже температуры плавления, а продолжительность пребывания при этой температуре должна быть минимальной.

В то же время характер механической обработки расплава при переработке оказывает большое влияние на вид и размер образующихся сферолитов. Так, у полиамидов процессы обработки расплава при значительных усилиях сдвига могут привести к образованию мелкокристаллической структуры. Это связано с тем, что при интенсивном перемешивании крупные сферолиты дробятся с образованием мелких зародышей. Многократная переработка полиамида 6,6 на поршневой литьевой машине приводит⁵³ к уменьшению диаметра сферолитов, как это видно из рис. IV. 21.

Влияние различных условий обработки расплава полиамида 6,6 на поршневой и червячной литьевых машинах отражено на рис. IV. 22. В деталях, отлитых на машине с червячной пластикой, достигается равномерная мелкокристаллическая структура (рис. IV. 22, а). Детали, изготовленные на поршневой литьевой машине, имеют неоднородную структуру (рис. IV. 22, б).

Влияние температуры формы на процесс кристаллизации термопластов

При литье кристаллических полимеров решающую роль играет температура литьевой формы, поскольку от нее зависит переохлаждение, условия кристаллизации и степень кристалличности полимера.

С изменением степени кристалличности можно судить по изменению плотности кристаллического полимера, поскольку для ряда

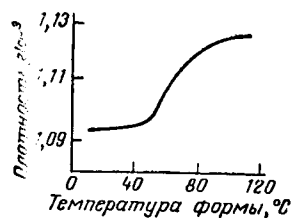


Рис. IV. 23. Зависимость плотности образца из полиамида 6 от температуры формы.

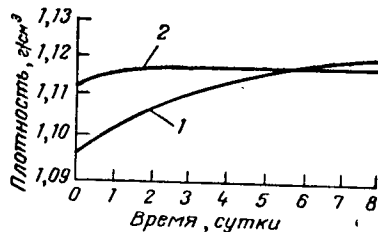


Рис. IV. 24. Зависимость плотности полиамида 6 от времени выдержки при 20°C и относительной влажности 75% для образцов, отлитых при низкой (1) и высокой (2) температуре формы.

кристаллических полимеров, например полиамида⁵⁴, полиэтилена⁵⁵ и полиэтилентерефталата⁵⁶, установлена линейная связь между плотностью и кристалличностью полимера. Таким образом, по изменению плотности литьевых изделий при изменении температуры формы или других параметров процесса литья можно судить о влиянии этих параметров на процесс кристаллизации термопласта. Так на рис. IV. 23 показано изменение плотности полиамида 6 в зависимости от температуры формы⁵⁷. Как видно из рисунка, при низкой температуре формы плотность мала и приблизительно

равна 1,094, т. е. почти равна плотности аморфного полиамида 6. При высокой температуре формы плотность увеличивается; наибольшее изменение плотности приходится на диапазон температур формы между 40 и 80°C. Поэтому при литье полиамида 6 применение температур формы в интервале 40—80°C нежелательно, так как резкие изменения плотности, а следовательно, и степени кристалличности приведут к большим отклонениям в свойствах литьевых изделий.

В то же время плотность литьевых изделий из полиамида 6, отлитых при низкой температуре формы, как видно из рис. IV. 24, уменьшается после окончания цикла литья с течением времени и достигает более высокого значения, чем для изделий, отлитых при высоких температурах формы. Это, вероятно, связано с тем, что полностью аморфный полимер может кристаллизоваться легче, чем уже частично закристаллизованный полимер⁵⁷.

Если толщина литьевого изделия из полиамида 6 значительна и оно отливается в холодной форме, то, очевидно, оболочка изделия будет иметь низкую плотность, а внутри изделия плотность будет больше. Однако оболочка способна кристаллизоваться, что приводит к более высокой плотности ее, чем во внутренних слоях изделия. Напряжения, возникающие при этом, влияют на свойства изделия.

При литье под давлением скорость охлаждения может быть различной в зависимости от условий литья и конструкции литьевой формы. Вообще скорость охлаждения зависит от энтальпии данного полимера при температуре литья и его эффективной скорости передачи тепла, а также от температуры формы и передачи тепла от стенок формы к охлаждающей жидкости.

В зависимости от скорости охлаждения степень кристалличности может изменяться на 2—3% у полиэтилена низкой плотности и на 10% у полиэтилена высокой плотности⁵⁸. У полиамидов могут наблюдаться колебания степени кристалличности до 40%, хотя при последующей вторичной кристаллизации степень кристалличности значительно повышается.

Однако при литье под давлением изменения в плотности обычно меньше, чем изменения, достигаемые специально при очень медленном или очень резком охлаждении расплава термопласта. Уменьшение скорости охлаждения может быть достигнуто не только за счет повышения температуры формы, но и при увеличении толщины изделия. Из данных, приведенных ниже, видно, что при одинаковых температуре расплава и формы плотность полиэтилена повышается с увеличением толщины изделия (для сравнения

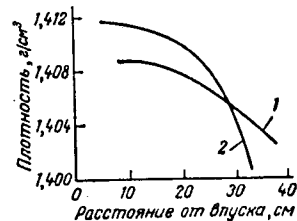


Рис. IV. 25. Зависимость плотности деталей из сополимера на основе формальдегида от расстояния до впуска литникового канала для различных изделий: 1 — глубокая ванна; 2 — ящик.

даны значения плотности изделий, подвергнутых отжигу с последующим медленным охлаждением):

Толщина изделия, мм	Плотность, г/см ³	
	полиэтилена низкой плотности	полиэтилена высокой плотности
0,6	0,9200	0,9449
1,0	0,9201	0,9456
1,5	0,9203	0,9459
После отжига	0,9244	0,9575

Скорость охлаждения, определяемая температурой формы, оказывает значительное влияние на плотность полиэтилена средней и высокой плотности и полипропилена, как это видно из приведенных ниже данных ⁵⁹.

Температура формы, °С	Плотность, г/см ³		
	полиэтилен средней плотности	полиэтилен высокой плотности	полипропилен
20	0,9375	0,9540	0,8960
40	0,9378	0,9540	0,8970
60	0,9386	0,9560	0,8990
80	0,9422	0,9590	0,9000
100	—	0,9620	0,9020

Плотность, а следовательно, и степень кристалличности неодинаковы в пределах одной и той же детали по ряду причин. Плотность расплава термопласта изменяется из-за падения давления вдоль полости литейной формы. В результате уплотнения полимера после заполнения формы увеличивается плотность в зоне впуска. Передача тепла от полимера к стенкам в различных местах формы может происходить неодинаково из-за различной толщины оформляющих частей формы и мест расположения каналов для охлаждения. Область впуска в форме, кроме того, всегда имеет более высокую температуру по сравнению с остальными частями формы, поскольку это место больше нагревается за счет прохождения всего материала, требуемого для заполнения формы. Поэтому очень часто создается градиент плотности по длине изделия, причем в области медленного охлаждения, т. е. у впускного канала, плотность выше, а в противоположном конце изделия, где скорость охлаждения больше, плотность обычно меньше.

Такое различие в плотности по длине изделия отражено на рис. IV. 25, на котором показано значение плотности сополимеров на основе формальдегида в разных местах изделия ⁶⁰. Градиент плотности может быть снижен до минимума, если применить раздельное охлаждение в форме, т. е. поддерживать в зоне литника более низкую температуру, чем в остальной части формы.

При рассмотрении поперечной структуры изделия из полиамида, показанной на рис. IV. 26, можно легко установить, что темный, менее закристаллизованный, поверхностный слой тем толще, чем ниже температура формы ⁶¹. Этот поверхностный слой является

неохлажденным, поэтому внутри изделия создаются более благоприятные условия для кристаллизации. Однако при температуре формы —15 °С переохлаждение настолько велико, что рост сферолитов ограничен и внутри изделия. Из рис. IV. 26 видно, что деталь имеет неоднородную структуру, в которой заметны плоскости раздела, возникающие при течении. Ниже приведены

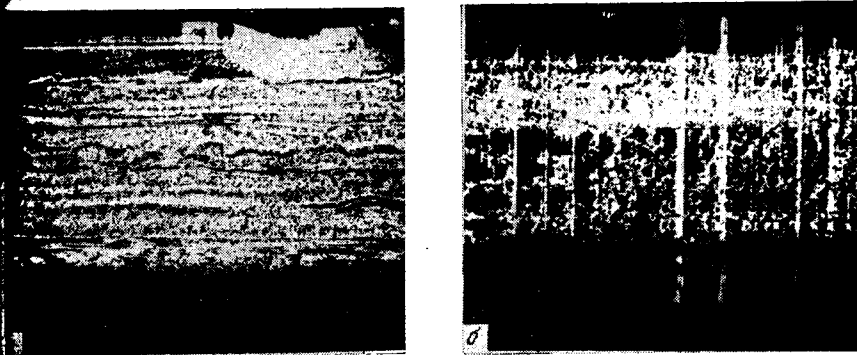


Рис. IV. 26. Структура образца полиамида 6,6, полученного при температуре формы 140 °С (а) и —15 °С (б).

показатели механических свойств образцов из полиамида 6,6, полученных при разной температуре формы ²⁶.

Температура формы, °С	140	60	—15
Предел текучести, МПа	44	36	22
Относительное удлинение при пределе текучести, %	25	20	20
Предел прочности при растяжении, МПа	55	47	56
Относительное удлинение при разрыве	280	270	325

В результате непосредственного измерения размеров сферолитов ⁶² в образце из полиформальдегида было установлено, что на поверхности образца размеры сферолитов достигают примерно 2—3 мкм и практически мало зависят от температуры формы, как это показано ниже:

Средний размер сферолитов	Температура формы, °С		
	20	80	140
на поверхности	2,0—2,2	2,0—2,1	3,0—3,1
в центре поперечного сечения	5,6—6,2	6,2—8,1	8,1—9,4
в центре продольного сечения	5,9—7,0	6,8—7,8	6,5—8,0

Образование в центре образца более крупных, чем на поверхности, сферолитов полиформальдегида, очевидно, связано с меньшим количеством зародышей при кристаллизации полимера.

Малое изменение размеров сферолитов полиформальдегида на поверхности образца, вероятно, объясняется тем, что при большом

числе зародышей скорость роста оказывает меньшее влияние на размеры сферолитов. Об этом свидетельствует также и то, что сферолиты полиформальдегида в поверхностном слое имеют более четко выраженные границы и плотно прилегают друг к другу, что соответствует условию, когда их рост подавляется ростом соседних сферолитов при большом числе центров кристаллизации.

Из сравнения размеров сферолитов, определенных в плоскости параллельной направлению течения, с размерами сферолитов в плоскости, перпендикулярной течению, следует, что наиболее значительное изменение их происходит по толщине образца. На поверхности изделий из полиамида 6 при низких температурах формы наблюдается образование аморфного слоя, величина которого уменьшается с повышением температуры формы, как видно из приведенных ниже данных⁶³:

Температура формы, °С	Температура расплава, °С	Толщина аморфного слоя, мкм	Размеры сферолитов, мкм
28	230	140	1
30	260	130	1
50	230	90	1
70	230	5	1—3
90	230	0	3
120	230	0	3—5
120	260	0	3

Размеры сферолитов увеличиваются с повышением температуры формы, а повышение температуры расплава приводит к некоторому уменьшению размеров сферолитов при неизменной температуре формы.

Внутренние напряжения в литьевых изделиях

Недостатком изделий, изготовленных методом литья под давлением, является наличие внутренних напряжений, что отражается на механических свойствах и поведении изделий при эксплуатации. Так, в деталях из полистирола, полученных литьем под давлением, как правило, действуют неравномерно распределенные внутренние напряжения, и иногда при эксплуатации в таких деталях образуются микротрещины, влияющие на свойства полистирола: ухудшаются оптические свойства, замечается «серебрение» поверхности и помутнение детали.

Внутренние напряжения могут быть полезными. Так, благодаря внутренним напряжениям литьевые детали обнаруживают повышенную механическую прочность в определенных направлениях. С другой стороны, внутренние напряжения могут приводить к короблению литьевых изделий в процессе эксплуатации при температурах ниже температуры стеклования. Таким образом физико-механические свойства литьевых деталей в значительной степени зависят от внутренних напряжений, которые, в свою очередь, зависят от технологических параметров процесса литья под давлением.

В связи с этим очень важное значение имеет установление оптимальных условий процесса литья термопластов с целью получения изделий с минимальными внутренними напряжениями. Уменьшение внутренних напряжений, а также их выравнивание по сечениям детали имеет большое значение, особенно в тех случаях, когда изделие по условиям эксплуатации подвергается воздействию тепла, органических растворителей и некоторых агрессивных сред, ускоряющих растрескивание изделия. Так, растрескивание полистирола и других термопластов при наличии растягивающих напряжений может вызываться действием масел, жиров, растворителей и других веществ, причем их влияние усиливается с повышением температуры.

Уменьшение внутренних напряжений особенно важно при изучении физико-механических свойств термопластов, так как внутренние напряжения приводят к сильному разбросу получаемых результатов и неправильным выводам.

Для того чтобы избежать высокоэластических деформаций в процессе формования термопластичных материалов, следует выбирать температуру процесса не ниже температуры перехода от высокоэластического состояния к вязкотекучему состоянию полимера. При литье под давлением обычно применяют температуры несколько выше температуры начала вязкого течения, так как для успешного формования полимера последний должен обладать вязкостью, позволяющей проводить литье при сравнительно невысоком давлении.

Тем не менее при литье под давлением неизбежно происходят ориентация и деформация молекул полимера вследствие действия внутренних сил трения, возникающих при течении полимера через сопло, каналы, впуск и полость формы.

После заполнения полости формы, когда полимер еще находится в вязкотекучем или высокоэластическом состоянии, процессы релаксации могут приводить к уменьшению степени ориентации полимера. Однако дезориентации звеньев цепей препятствует, во-первых, быстрое охлаждение полимера и, во-вторых, процесс уплотнения его в форме.

Резкое охлаждение полимера при литье вызывает появление в нем напряжений, причем наружные слои затвердевают, когда внутренняя часть еще находится в состоянии расплава. В процессе дальнейшего охлаждения продолжается сокращение внутренних слоев, чему препятствует внешняя затвердевшая оболочка.

При понижении температуры полимера молекулы не успевают перегруппироваться до достижения равновесного объема из-за большого времени релаксации. Этому также препятствует ориентация полимера, связанная с его течением во время выдержки под давлением.

Таким образом, при литье под давлением в изделии могут возникать следующие виды внутренних напряжений: 1) ориентационные напряжения, возникающие вследствие изменения формы

макромолекул и фиксирования определенных их конформаций в процессе течения полимера при заполнении формы и при его охлаждении; 2) объемные температурные напряжения, возникающие вследствие неравномерного охлаждения полимера в процессе литья; 3) напряжения, связанные с нарушением равновесного состояния собственно молекул полимера и образованием неравновесного его объема в процессе литья; 4) напряжения, связанные с деформацией детали при ее выталкивании из полости формы.

Наиболее важными следует считать ориентационные и температурные напряжения, так как они, по существу, определяют физико-механические свойства литевых деталей⁶⁴. Напряжения, связанные с неравновесным состоянием объема, трудно устранить, поскольку достижение равновесного объема при затвердевании полимера практически невозможно даже при самом медленном его охлаждении⁶⁵, а кроме того, практически эти напряжения малы⁴².

Напряжения, возникающие при выталкивании изделия из полости формы вследствие его изгиба и связанные с тем, что термопласт затвердел не по всему сечению, могут быть сведены до минимума при использовании рациональных конструкций толкающих систем, при обеспечении оптимальных условий литья и снижении остаточного давления в форме в момент ее раскрытия.

Ориентационные напряжения

Процессы ориентации в условиях быстрого охлаждения приводят к возникновению в полимере внутренних напряжений, которые не могут быстро релаксировать, поскольку вязкость полимера

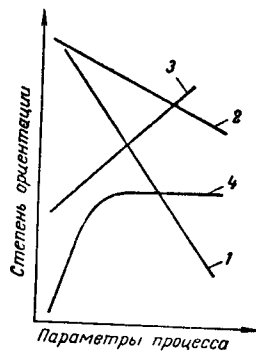


Рис. IV.27. Схема влияния параметров процесса литья под давлением на ориентационные напряжения: 1 — температура литья; 2 — температура формы; 3 — давление литья; 4 — время выдержки под давлением.

при низких температурах слишком высока. Внутренние напряжения влияют на стабильность размеров и физические свойства изделия.

На ориентационные напряжения в изделиях влияют различные параметры процесса литья, как показано на рис. IV.27.

Наибольшее влияние на ориентационные напряжения оказывает температура расплава. При повышении температуры расплава понижается его вязкость, а следовательно, уменьшаются напря-

жения сдвига и ориентация. Кроме того, при высокой температуре расплава в большей степени происходит релаксация ориентационных напряжений. Однако при снижении вязкости в полость формы передается большее давление от поршня или червяка литевой машины, а это может приводить к повышению скорости сдвига, следовательно, к увеличению ориентационных напряжений.

При увеличении времени выдержки под давлением ориентационные напряжения возрастают до тех пор, пока не будет сброшено давление или термопласт не затвердеет во впускном канале литниковой системы. Повышение давления на поршне также влечет за собой возрастание ориентационных напряжений за счет увеличения напряжения и скорости сдвига.

С увеличением толщины детали ориентационные напряжения уменьшаются, поскольку медленное охлаждение толстых изделий обуславливает минимальное повышение вязкости и достаточно большое время для протекания релаксационных процессов. Высокая температура литевой формы обеспечивает медленное охлаждение изделия и обуславливает возникновение меньших по величине ориентационных напряжений.

Температурные напряжения

При литье под давлением существует большая разница между температурой расплава полимера и температурой литевой формы. Это приводит к быстрому охлаждению полимера вблизи стенок формы и возникновению неравномерно распределенных в объеме изделия механических напряжений. Поверхностные слои изделия охлаждаются быстрее по сравнению с его внутренними слоями вследствие большой теплоемкости и низкой теплопроводности полимера⁶⁶. На поверхности изделия образуется затвердевшая оболочка, которая препятствует свободному сокращению внутренней части при дальнейшем охлаждении. В результате внутри изделия возникают напряжения растяжения, а во внешнем слое — напряжения сжатия.

Напряжения сжатия в поверхностном слое могут быть определены по следующему уравнению⁴⁰:

$$\sigma_c = \frac{2}{3} \alpha E (T_s - T_0) \quad (IV.4)$$

где σ_c — напряжения сжатия; α — коэффициент линейного расширения; E — модуль упругости; T_s — температура затвердевания; T_0 — температура охлаждения.

В поверхностном слое образцов полистирола⁶⁷ были обнаружены напряжения сжатия от 0,16 до 0,93 МПа.

В полость формы во время выдержки под давлением поступает некоторое количество полимера, что приводит к растяжению затвердевшей оболочки и возникновению в ней растягивающих напряжений. Если полимер охлаждается в форме под давлением, которое больше, чем давление, возникающее за счет температурной

усадки полимера, то напряжения, связанные с охлаждением, могут и не возникнуть, поскольку они компенсируются давлением в форме⁶⁸. При недостаточном уплотнении, когда давление в форме и во время выдержки под давлением мало, давление в форме быстро падает до нуля, и внутри изделия возникают напряжения растяжения, а снаружи — напряжения сжатия.

Если нулевое давление в форме возникает на ранней стадии охлаждения изделия, когда внутри изделия еще находится относительно горячий полимер, а внешняя оболочка недостаточно затвердела, то эта оболочка может легко деформироваться с образованием на ее поверхности углублений. На более поздней стадии охлаждения, когда внешняя оболочка изделия обладает достаточной прочностью, а давление в форме упало до нуля, внутри изделия могут образоваться пустоты за счет разделения внутренних слоев.

Если же давление в форме достигает нуля на еще более поздней стадии или не достигает нуля при открытии формы, что обычно случается, когда в форму поступает слишком большое количество расплава полимера, то создаются препятствия для нормальной усадки материала. В этом случае после охлаждения деталь обладает плотностью значительно большей, чем обычно, особенно вблизи впускного канала. При этих условиях поверхность детали испытывает напряжения растяжения, которые обычно больше вблизи литника.

Таким образом, чем больше напряжения за счет усадки термопласта, тем ниже должны быть напряжения за счет уплотнения материала в форме, и наоборот, чем выше напряжения при уплотнении, тем меньше должны быть напряжения, вызываемые усадкой материала при охлаждении.

Влияние формы и размеров изделия на внутренние напряжения

При переработке термопластов методом литья под давлением получают детали разных формы и толщины. Для исследования закономерностей процесса литья под давлением и определения различных физико-механических характеристик литьевых материалов применяются образцы различной толщины, но имеющие в большинстве случаев прямоугольную форму. Поэтому данные, полученные экспериментально для какого-либо образца, часто не согласуются с данными, полученными для образца или детали других размеров. Следовательно, важно иметь такую характеристику, на основе которой можно было бы определить, как должны изменяться внутренние напряжения при изменении размеров образца или детали.

Такой характеристикой может служить отношение поверхности образца к его объему, которое определяет условия охлаждения детали в литьевой форме. Чем больше отношение поверхности к

объему, тем быстрее охлаждается деталь⁶⁹. Между тем известно, что основная часть ориентационных напряжений образуется в тонком поверхностном слое образца. В связи с этим можно предположить, что ориентационные напряжения должны быть больше при уменьшении отношения поверхности литьевой детали к ее объему. Действительно, как показывают данные табл. IV.6, чем больше отношение, тем больше ориентационные напряжения (и соответственно усадка) в образце⁴².

Таблица IV.6. Влияние отношения поверхности образца к его объему на усадку образцов из полистирола

Размеры образца, мм			Отношение поверхности к объему, 1/мм	Средняя толщина образца *, мм	Температура литья, °C	Усадка образца при 130 °C, %
толщина	ширина	длина				
6	20	155	0,45	4,4	180	34
4	20	155	0,61	3,3	180	45
4	6	55	0,87	2,3	180	48
2	20	155	1,08	1,8	180	60

* Под средней толщиной понимается удвоенная обратная величина отношения поверхности образца к его объему.

Внутренние напряжения, связанные с процессом охлаждения термопласта в форме, также должны в определенной степени зависеть от отношения поверхности образца к его объему. Вероятность возникновения внутренних напряжений характеризуется разностью между фактической толщиной изделия и средней толщиной, определяемой из идеальных условий охлаждения материала⁶⁹. Как видно из табл. IV.6, наибольшая разность между фактической и средней толщиной отвечает образцу в виде бруска размером 6 × 6 × 55, в этом же образце возникают значительные ориентационные напряжения.

Следовательно, этот брусок, который применяется в качестве стандартного образца для определения механических свойств литьевых материалов, имеет неблагоприятное сочетание размеров из-за образования значительных ориентационных напряжений и деформаций, связанных с процессом охлаждения. Действительно, при испытании образцов полистирола на внутренние напряжения, например путем погружения в керосин, растрескивание этого бруска, как правило, было наибольшим по сравнению с другими видами образцов⁴².

Влияние параметров процесса литья под давлением на механические свойства литьевых изделий

Хорошо известно, что ориентация приводит к существенному изменению физико-механических свойств полимеров. При рассмотрении процессов ориентации и кристаллизации при литье под давлением было установлено, что на процессы ориентации наиболь-

ее влияние оказывает температура расплава полимера, а на процесс кристаллизации — температура литевой формы. Эти параметры процесса литья оказывают наибольшее влияние и на механические свойства литевых изделий.

Важными параметрами, влияющими на механические свойства литевых изделий, являются давление литья и выдержка под давлением. Уплотнение полимера, зависящее от давления в форме выдержки под давлением, приводит, как было показано, к возникновению внутренних напряжений в литевых изделиях, что также отражается на их механических свойствах.

Рассмотрим влияние наиболее важных параметров процесса литья на механические свойства литевых изделий.

Температура литья

Температура литья, как показали исследования, оказывает наибольшее влияние на механические свойства литевых изделий. На рис. IV.28 приведен пример зависимости предела

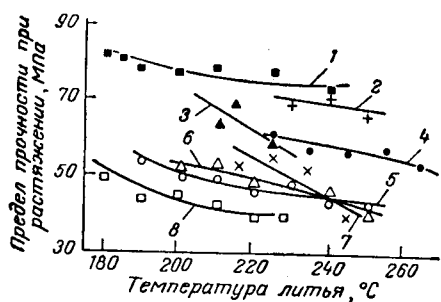


Рис. IV.28. Зависимость предела прочности при растяжении от температуры литья для разных термопластов:

1 — сополимер МСН; 2 — сополимер стирола с акрилонитрилом; 3 — полиметилметакрилат ПММАПТ; 4 — эмульсионный полистирол; 5 — блокный полистирол; 6 — ударопрочный полистирол СНП; 7 — сополимер СНАК-15; 8 — полистирол марки ПКНД-10.

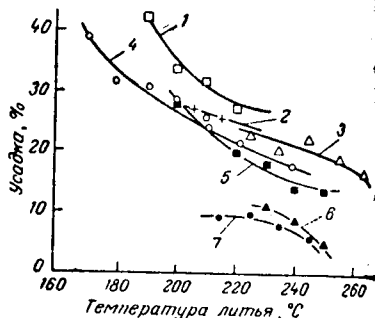


Рис. IV.29. Зависимость усадки образцов при 120°C от температуры литья для разных термопластов:

1 — блокный полистирол; 2 — полиметилметакрилат ПММАПТ; 3 — эмульсионный полистирол; 4 — ПКНД-10; 5 — ударопрочный полистирол СНП; 6 — сополимер стирола с акрилонитрилом; 7 — сополимер СНАК-15.

прочности разных термопластов при растяжении от температуры литья⁷⁰ для образцов в виде лопатки со впуском в направлении ее оси. С повышением температуры литья у всех аморфных термопластов наблюдается уменьшение предела прочности при растяжении в направлении ориентации, поскольку с повышением температуры литья уменьшается степень ориентации термопласта³⁸.

Действительно, зависимость усадки тех же образцов от температуры литья (рис. IV.29) аналогична соответствующей зависимости предела прочности при растяжении.

У кристаллических полимеров, например полиолефинов, также наблюдается уменьшение предела прочности при растяжении с по-

дением температуры литья, как это следует из приведенных данных:

Предел прочности при растяжении, МПа	Температура литья, °C									
	120	140	150	165	175	200	210	230	250	260
Полиэтилен низкой плотности	18	16	15	14	—	—	—	—	—	—
Полиэтилен средней плотности	—	—	—	—	—	—	24	23	22	18
Полиэтилен высокой плотности	—	—	37	—	32	31	—	—	30	—

Предел текучести полиэтилена высокой плотности, определенный при испытании лопаток, отлитых при различных температурах литья⁷², не изменяется. Очевидно, это объясняется тем, что предел текучести полиэтилена низкого давления, связанный с малыми деформациями при растяжении, определяется главным образом степенью кристалличности, а следовательно, и его плотностью. Между тем плотность полиэтилена низкого давления мало меняется с ростом температуры литья⁵⁹; так, при увеличении температуры литья на 70°C плотность литевых образцов повышается всего на 0,0015 г/см³.

Предел прочности при растяжении поликарбоната, который из-за жесткости цепей подвержен меньшей ориентации, мало меняется с изменением температуры литья⁷¹.

Температура литья оказывает значительное влияние на ударную вязкость аморфных термопластов. Так, ударная вязкость полистирола снижается в несколько раз с повышением температуры литья⁷³, как это видно из приведенных ниже данных:

Температура литья, °C	Ударная вязкость полистирола (в кДж/м ²) при молекулярном весе				
	49 300	66 700	88 000	96 000	103 800
165	18,0	21,6	—	—	—
175	14,8	18,6	—	—	—
180	13,2	18,2	—	—	—
185	11,4	16,7	21,1	23,7	24,4
190	—	—	—	—	22,8
195	9,9	12,9	20,3	21,3	21,0
200	6,4	12,3	20,1	—	—
205	—	10,2	—	20,5	17,9
215	—	—	—	16,3	15,4

Ударная вязкость полистирола низкого молекулярного веса при повышении температуры литья изменяется сильнее, чем ударная вязкость полистирола с повышенным молекулярным весом. Аналогичным образом изменяется ударная вязкость полиметилметакрилата с ростом температуры литья⁴⁰: при 200°C — 50 кДж/м², при 250°C — 30 кДж/м², при 300°C — 20 кДж/м².

Температура формы

При литье под давлением аморфных полимеров, например полистирола и его сополимеров, температура формы оказывает сравнительно небольшое влияние на механические свойства изделий;

ниже приведены соответствующие данные для блочного полимера⁷³:

№ образца	Температура, °С		Ударная вязкость, кДж/м ²
	литья	формы	
1	175	27	15,7
2	175	67	11,0
3	175	67	12,3

Образец № 3 после извлечения из формы немедленно охлаждали, погружая в воду с температурой примерно 4 °С. В этом случае ударная вязкость образца полистирола несколько повышалась. Очевидно, резкое охлаждение образцов препятствует процессам релаксации, что позволяет сохранить ориентацию, возникшую при течении полимера в форме.

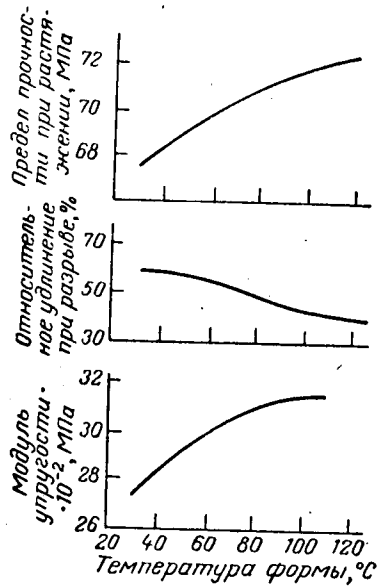


Рис. IV. 30. Зависимость модуля упругости, относительного удлинения при разрыве и предела прочности при растяжении полиформальдегида от температуры формы.

Температура формы, °С	20	40	60	80	100
Предел текучести при растяжении, МПа	29,5	30	30,5	32	32,5

При повышении температуры формы предел прочности при растяжении и модуль упругости полиформальдегида возрастают, а относительное удлинение при разрыве уменьшается (рис. IV. 30)⁷⁴.

Предел прочности при растяжении и твердость полиамидов увеличиваются при повышении температуры формы, а относительное удлинение при разрыве снижается¹⁴; одновременно повышается модуль упругости (табл. IV. 7).

Таблица IV.7. Влияние температуры формы на механические свойства полиамидов

Тип полиамида	Температура формы, °С	Модуль упругости, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость, МПа
полиамид 6	20	2450	70	100	96
	120	2550	80	60	100
полиамид 11	20	1400	40	200	52
	120	1500	50	150	60
полиамид 6,10	20	1900	—	—	70
	120	2200	65	70	90
полиамид 6,6	20	2700	—	—	100
	120	2850	82	50	102

Давление и время выдержки под давлением

Давление литья оказывает сравнительно небольшое влияние на механические свойства термопластов. Так, из рис. IV.31 следует, что более высокая прочность полистирола при растяжении достигается при низких температурах литья и при высоких давлениях литья⁷⁵. Однако изменения не слишком велики, и по существу, значительны лишь при предельных температурах и давлениях. Было установлено также, что при постоянных температуре литья и формы давление не оказывает влияния на предел прочности полистирола при статическом изгибе⁷⁶.

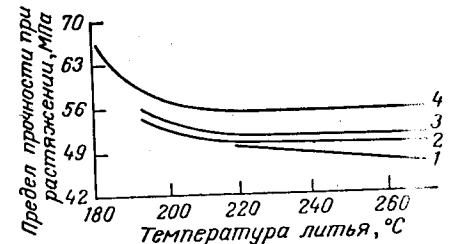


Рис. IV. 31. Зависимость предела прочности полистирола при растяжении от температуры литья при разных давлениях:

1—92,5 МПа; 2—140; 3—185; 4—230 МПа.

Такие результаты, очевидно, связаны с тем, что кроме значения давления необходимо учитывать и продолжительность его приложения, которая определяется не только временем выдержки под давлением, но и размерами впускного литникового канала, поскольку после затвердевания термопласта в этом канале передача давления прекращается.

Таким образом, время выдержки под давлением и время затвердевания впускного литникового канала определяют время передачи давления. Поэтому при малых сечениях впуска время выдержки под давлением почти не влияет на предел прочности при растяжении, в то время как при впусках большого размера время выдержки под давлением оказывает влияние на этот показатель⁷⁷.

Относительное удлинение при разрыве полиформальдегида зависит от времени выдержки под давлением, как это видно из

рис. IV.32, причем с увеличением времени выдержки под давлением относительное удлинение при разрыве возрастает до определенного предела, после чего оно не меняется при дальнейшем увеличении выдержки под давлением⁷⁴. Такой характер изменения относительного удлинения полиформальдегида объясняется тем, что после затвердевания впуска литника в момент времени 25 подпитка полости прекращается, что можно легко установить по аналогичному характеру изменения массы образца в зависимости от времени выдержки под давлением (рис. IV.33).

Таким образом, чтобы получить наибольшую прочность детали из аморфного термопласта вдоль направления течения в форме необходимо создать при литье такие условия, которые вызовут увеличение ориентационных напряжений, а именно: низкую температуру литья и формы, высокое давление в форме, увеличенную выдержку в форме, малую скорость течения полимера, большие размеры впуска; кроме того, деталь должна быть возможно тоньше.

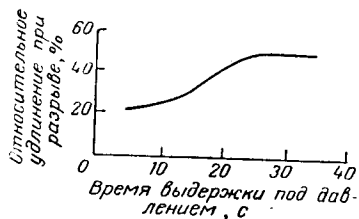


Рис. IV.32. Зависимость относительного удлинения при разрыве полиформальдегида от времени выдержки под давлением при температуре формы 100 °С и толщине образца 3 мм.

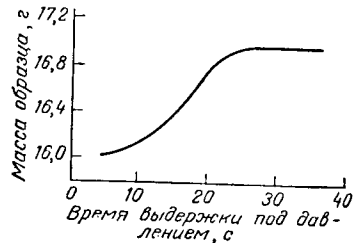


Рис. IV.33. Зависимость массы образца от времени выдержки под давлением.

Ориентационные напряжения, а следовательно, и механические свойства кристаллических полимеров, так же как и аморфных полимеров, зависят от параметров процесса литья. Однако у кристаллических полимеров некоторые показатели механических свойств, например модуль упругости, предел текучести и твердость, в большей степени зависят от степени кристалличности изделия.

Наличие ориентационных напряжений приводит к анизотропии механических свойств как у аморфных, так и у кристаллических термопластов. В связи с этим ниже рассматриваются вопросы анизотропии механических свойств литьевых изделий и влияние на нее параметров процесса литья.

Анизотропия механических свойств литьевых изделий

Почти все литьевые изделия обладают механической анизотропией. Например, ударная вязкость детали из полистирола значи-

тельно различается в направлении течения и перпендикулярно ему направлению, как показано ниже:

Температура литья, °С	190	205	220
Ударная вязкость по динстату, кДж/м ²			
в направлении течения	7,6	6,5	5,9
в перпендикулярном направлении	21,2	18,2	14,6

Из приведенных данных следует, что ударная вязкость в направлении, перпендикулярном направлению течения полистирола

Таблица IV.8. Ударная вязкость по динстату образцов из полистирола

Тип полистирола	Толщина образца, мм	Температура, °С	Ударная вязкость по динстату, кДж/м ²			
			в направлении течения		в перпендикулярном направлении	
			область литника	середина образца	область литника	середина образца
Мочный	2	180	5,6	5,7	37,5	20,3
Эмульсионный	4	155	10,3	4,2	12,7	11,9
	4	185	6,0	3,8	8,2	8,8
	2	205	8,3	5,9	45,4	24,0

в форме, в 2,5—2,8 раза превышает ударную вязкость в направлении течения (образцы для испытания были вырезаны из середины детали размером 100 × 20 × 3,5 мм)⁷³.

У более тонких образцов (толщиной 2 мм) различие в ударной вязкости в двух взаимно перпендикулярных направлениях еще больше (в 3,6—6,4 раза), причем наибольшее различие в ударной вязкости для тонких образцов наблюдается в области впуска литникового канала (табл. IV.8).

Причина изменения анизотропии механических свойств с уменьшением толщины образца заключается в быстром возрастании ориентационных напряжений в результате увеличения скорости сдвига при заполнении формы и скорости охлаждения изделия.

Очень характерно для полистирола изменение механических свойств в направлении течения полимера. Так, сопротивление удару и изгибу образцов, вырезанных параллельно направлению течения полимера, уменьшается с удалением от места впуска материала в полость формы (рис. IV.34). Для образцов, вырезанных

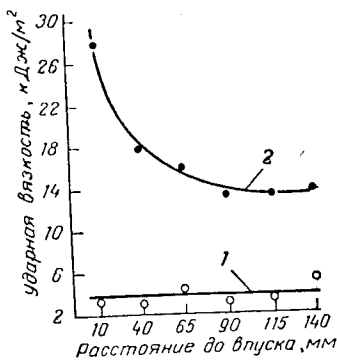


Рис. IV.34. Зависимость ударной вязкости полистирола от расстояния до впуска литникового канала (толщина образца 2 мм) для образцов, вырезанных: 1 — перпендикулярно течению полимера; 2 — параллельно течению полимера.

Таблица IV. 9. Механические свойства полиэтилена высокой плотности

Температура литья, °С	Предел текучести, МПа		Предел прочности при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
	в направлении течения	в перпендикулярном направлении	в направлении течения	в перпендикулярном направлении	в направлении течения	в перпендикулярном направлении
Индекс расплава 3,3 г/10 мин						
190	38,3	27,4	—	14,0	19	191
220	33,5	27,5	—	13,9	57	228
250	28,6	28,0	19,9	13,7	129	189
270	26,0	28,7	19,1	14,1	188	198
Индекс расплава * 2,2 г/10 мин						
220	35,0	25,1	—	13,7	—	335
250	29,6	24,0	—	13,2	—	337
270	28,8	24,2	—	13,6	—	326
Индекс расплава * 1 г/10 мин						
275	29,0	25,0	—	13,8	96	309
300	27,4	24,9	21,1	13,7	160	368

* При 190 °С и 50 Н.

перпендикулярно направлению течения полимера, значения прочности на удар и изгиб почти постоянны и не зависят от места от деления показателя. Имеется некоторое исключение для области образца, расположенной непосредственно у литника; например для образцов толщиной 4 мм ударная вязкость образца, вырезанного параллельно течению, несколько выше в области литника, чем в середине образца. Очевидно, это связано с иным характером ориентации в области литника.

Неравномерное распределение ориентационных напряжений возникающих в образцах полистирола при литье под давлением приводит к анизотропии механических свойств по сечению образцов. Так как основные ориентационные напряжения в образце расположены в тонком поверхностном слое, то этот слой оказывает большее влияние на механические свойства полистирола. Ниже приведены данные⁷³ о пределе прочности при статическом изгибе образцов размером 100×20×3,5 мм и образцов, у которых с одной стороны плоскости был удален поверхностный слой толщиной 0,5 мм

Температура литья, °С	195	220
Предел прочности при статическом изгибе, МПа		
образец с необработанной поверхностью	103	101
образец с обработанной поверхностью		
нагрузка на необработанную поверхность	82	85
нагрузка на обработанную поверхность	99	97

Если нагрузка прикладывается к необработанной поверхности образца, то значение предела прочности при статическом изгибе получается наименьшим. Это может быть объяснено тем, что в поверхностном слое действуют сжимающие ориентационные напряжения, которые добавляются к напряжениям сжатия, возникающим при изгибе образца. Если же при испытании образца поверхностный необработанный слой подвергается растягивающим напряжениям, то напряжения поверхностного слоя противодействуют напряжениям растяжения, поэтому прочность при статическом изгибе повышается.

Анизотропия механических свойств полистирола по мере удаления от поверхности становится все меньше, как это видно из приведенных ниже данных⁴¹ для сополимера стирола с акрилонитрилом:

Расстояние от поверхности изделия, мкм	0	100	1500
Ударная вязкость по динстату, кДж/м ²			
в направлении течения	2,6	4,1	4,5
в перпендикулярном направлении	8,2	7,2	4,0

У литьевых изделий из кристаллических термопластов также наблюдается анизотропия механических свойств. Так, по данным автора, у полиэтилена высокой плотности наблюдается уменьшение предела текучести при растяжении в направлении течения полимера с ростом температуры литья (табл. IV. 9). Значения предела текучести при растяжении в направлении, перпендикулярном направлению течения, очень мало зависят от температуры литья.

Относительное удлинение при разрыве полиэтилена высокой плотности в направлении течения полимера быстро возрастает с ростом температуры литья, а тот же показатель, определенный в перпендикулярном направлении, более или менее постоянен и больше связан с индексом расплава полиэтилена, чем с температурой литья.

На анизотропию механических свойств литьевых изделий большое влияние оказывает расположение литника, которое определяет различный характер течения и ориентации полимера, а отсюда и различные механические свойства. На рис. IV. 35 представлены два возможных варианта расположения литника при литье образца типа лопатки для определения механических свойств термопластов при растяжении. Из рисунка видно, что в случае расположения впуска по оси лопатки ориентация происходит в том же направлении, если же впуск расположен перпендикулярно ее оси, то возникает иная картина ориентации в образце.

При испытании таких образцов из полистирола было обнаружено значительное различие прочности в направлении ориентации и перпендикулярно ей (рис. IV. 36). Прочность в направлении ориентации уменьшается с повышением температуры литья, прочность в перпендикулярном направлении не меняется; это, очевидно, вызвано тем, что прочность в перпендикулярном направлении обусловлена в основном только силами межмолекулярного взаимодействия⁷⁸. Такой же характер изменения прочности в направлении ориентации и перпендикулярно ей наблюдается и у эмульсионного полистирола.

У сополимера полистирола с нитрильным каучуком ПКНД и ударопрочного полистирола СНП различие в прочности в направлении ориентации и перпендикулярно ей меньше, чем у блочного полистирола⁷⁰. Для сополимера СНАК-15, сополимера стирола с акрилонитрилом и полиметилметакрилата ПММА-П

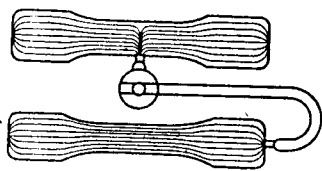


Рис. IV.35. Схема расположения литников при литье лопаток для определения прочности в направлении ориентации и в перпендикулярном направлении.

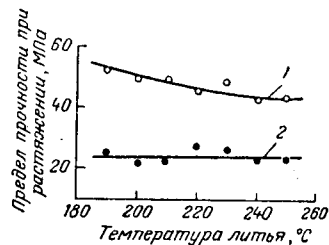


Рис. IV.36. Зависимость предела прочности при растяжении лопатки из блочного полистирола от температуры литья при расположении впуска литника:
1 — в направлении оси лопатки; 2 — перпендикулярно оси лопатки.

характерно большое различие прочности во взаимно перпендикулярных направлениях при низких температурах литья. Однако при повышении температуры литья это различие уменьшается и прочность в направлении, перпендикулярном ориентации, повышается (рис. IV.37). Ниже приведены значения отношения прочности аморфных термопластов перпендикулярно ориентации к прочности в направлении ориентации:

Термопласт	Температура литья, °C	Отношение прочности перпендикулярно ориентации к прочности в направлении ориентации
Блочный полистирол	190	0,47
	250	0,58
Эмульсионный полистирол . .	225	0,48
	255	0,52
Сополимер ПКНД-10	190	0,73
	230	0,77
Ударопрочный полистирол СНП МСН	210	0,50
	245	0,58
Полиметилметакрилат	210	0,49
	225	0,59
Сополимер СНАК-15	215	0,40
	245	0,59
Сополимер стирола с акрилонитрилом	230	0,49
	250	0,59

Таким образом ясно, что литые изделия из аморфных полимеров наименее прочны в направлении, перпендикулярном ориентации.

Для всех аморфных полимеров, за исключением СНАК-15, при этих температурах литья отношение прочности перпендикулярно ориентации к прочности в направлении ориентации равно 0,47—0,59. При высоких температурах литья это значение для приведенных материалов, кроме эмульсионного полистирола, достигает 0,58—0,79. Таким образом, для этих материалов характерно возникновение значительной механической анизотропии, если литье проводится при этих температурах.

У полистирола с нитрильным каучуком и ударопрочного полистирола отношение прочности перпендикулярно ориентации к прочности в направлении ориентации выше и достигает 0,73—0,78 (в зависимости от температуры литья). С повышением температуры литья механическая анизотропия большинства аморфных термопластов уменьшается.

Поскольку ориентация аморфного полимера, возникающая при литье, приводит к значительному снижению прочности полимера перпендикулярном направлении, наиболее важной проблемой

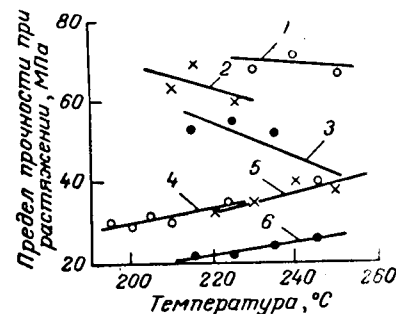


Рис. IV.37. Зависимость предела прочности при растяжении от температуры литья:

1—3 — впуск литника совпадает по направлению с осью лопатки; 4—6 — впуск литника перпендикулярен оси лопатки; 1, 5 — сополимер стирола с акрилонитрилом; 2, 4 — полиметилметакрилат ПММА-ПТ; 3, 6 — сополимер СНАК-15.

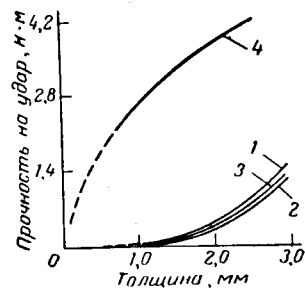


Рис. IV.38. Зависимость прочности на удар от толщины образца ударопрочного полистирола при разной температуре литья:
1 — 260 °C; 2 — 240 °C; 3 — 220 °C;
4 — та же зависимость для прессованного образца.

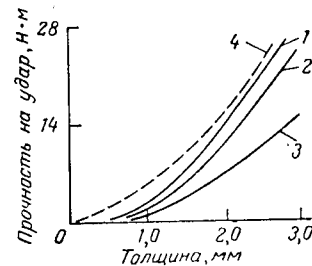


Рис. IV.39. Зависимость прочности на удар от толщины образца полиэтилена высокой плотности при разной температуре литья:
1 — 280 °C; 2 — 240 °C; 3 — 200 °C;
4 — та же зависимость для прессованного образца.

при литье аморфных полимеров является уменьшение степени ориентации в изделиях. Значительное уменьшение степени ориентации, а следовательно, и механической анизотропии может быть достигнуто в образцах аморфных полимеров, отлитых при высоких

температурах. Действительно, в результате испытания литьевых изделий путем приложения многоосевой нагрузки, например падении груза на плоскую поверхность изделия, обнаруживается, что с ростом температуры литья равнопрочность изделия возрастает (рис. IV. 38). Наличие ориентации в образцах ударопрочного полистирола снижает их прочность по сравнению с образцами без ориентации, полученными прессованием⁵⁸.

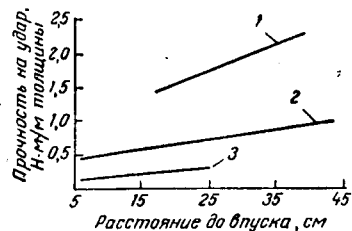


Рис. IV. 40. Зависимость прочности от расстояния до впуска литника для разных изделий: 1—панель; 2—ящик; 3—пластина.

Из рис. IV. 39 видно, что равнопрочность полиэтилена высокой плотности повышается с увеличением температуры литья⁷⁹. При высоких температурах литья прочность литьевых изделий из полиэтилена приближается к прочности изделий, изготовленных методом прессования, что связано, очевидно, со снижением ориентации полиэтилена высокой плотности в случае литья при высоких температурах. Прочность на удар падающим грузом больших литьевых изделий из сополимеров на основе формальдегида изменяется в зависимости от расстояния до литника: чем дальше от литника, тем больше прочность (рис. IV. 40). Это также связано с ориентацией, которая уменьшается с увеличением расстояния до литника.

Механические свойства спаев в литьевых изделиях

В литьевых изделиях нередко встречаются линии спаев, образующиеся при наличии в изделии отверстий или нескольких впусков, при изменении толщины и т. п. Обычно места спаев в изделиях, образующиеся при слиянии потоков расплава в литьевой форме, имеют более низкие показатели механических свойств, чем остальные места в изделии. На прочность спаев влияет характер течения термопласта в литьевой форме. Наиболее часто встречаются два вида спаев: спаи, образованные в начале заполнения формы, и спаи, образованные в конце заполнения формы.

На рис. IV. 41 представлены схемы расположения литников, при которых получаются эти два вида спаев. При двух впусках с противоположных сторон лопатки в направлении ее оси образуется спай в конечный момент заполнения формы. Во втором случае предусмотрены два впуска, расположенные рядом перпендикулярно оси лопатки. Такое расположение литников приводит к образованию спаев в начале заполнения формы.

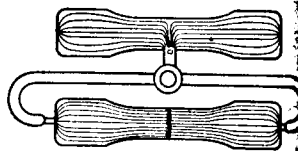


Рис. IV. 41. Схема расположения литников при литье лопаток для определения прочности спаев.

Рассмотрим результаты определения прочности спаев различных термопластов⁷⁰, полученных на образцах лопатки, показанных на рис. IV. 41. Прочность спаев полистирола, образующегося в конце заполнения формы, сильно увеличивается при повышении температуры литья в отличие от прочности спаев, образующегося в начале заполнения формы, которая изменяется очень мало.

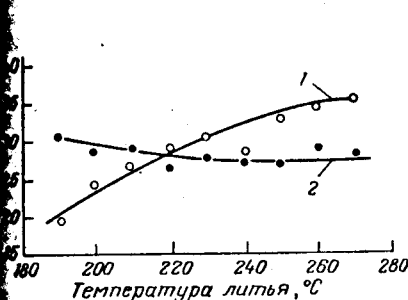


Рис. IV. 42. Зависимость предела прочности при растяжении спаев блочного полистирола от температуры литья: 1—впуск в направлении оси лопатки; 2—два впуска перпендикулярно оси лопатки (см. рис. IV. 41).

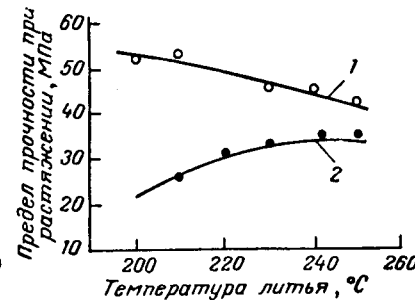


Рис. IV. 43. Зависимость предела прочности при растяжении ударопрочного полистирола СНП от температуры литья: 1—впуск в направлении оси лопатки; 2—два впуска в противоположных направлениях.

Очевидно, в последнем случае прочность определяется не только наличием спаев, но и степенью ориентации полистирола. Картина течения полимера при этом виде спаев почти логична картине течения в лопатке с одним впуском литника, перпендикулярным ее оси (см. рис. IV. 35). Однако прочность при двух впусках несколько выше, чем при одном впуске.

Установлено, что повышение температуры литьевой формы в пределах 35—75 °C не оказывает существенного влияния на прочность спаев блочного полистирола. Повышение давления на поршне приводит лишь к небольшому повышению прочности спаев блочного полистирола. Таким образом, наибольшее влияние на прочность спаев полистирола оказывает температура литья: чем она выше, тем выше прочность спаев.

Прочность спаев полистирола с нитрильным каучуком ПКНД-10, образующегося в конце заполнения формы, при увеличении температуры литья повышается в меньшей степени, чем у полистирола. Это можно объяснить присутствием в ПКНД-10 нитрильного каучука, обладающего плохой аутогезией⁸⁰. Кроме того, в местах соприкосновения двух потоков материала может находиться воздух, не удалившийся в конце заполнения формы. В присутствии воздуха снижается прочность спаев за счет уменьшения площади соприкосновения расплава или за счет деструкции, так как воздух при сжатии подвержен сильному нагреву. Если в форме предусмотрена соответствующая вентиляция, то

прочность спая повышается. Так, при удалении воздуха при прочности при статическом изгибе полистирола в месте спая ставляет 36,5 МПа, а без вентиляции — всего 17,5 МПа. Прочность спая ударопрочного полистирола СНП при низких температурах литья значительно ниже прочности материала без спая (рис. IV.43).

Температура формы при литье ударопрочного полистирола, и при литье полистирола, не оказывает существенного влияния на прочность спая. Повышение давления на поршне приводит к большому увеличению прочности спая, образующегося в полости при заполнении формы.

Таким образом, очевидно, что у аморфных полимеров с повышением температуры литья прочность спая при растяжении увеличивается; другие параметры процесса литья слабо влияют на прочность спаев.

Наименьшее отношение прочности спая при растяжении к прочности в направлении ориентации образца при высоких температурах литья соответствует ударопрочному полистиролу, как следует из приведенных ниже данных:

	Отношение прочности спая к прочности образца при растяжении	
	в направлении ориентации	в перпендикулярном направлении
Полистирол	0,37 (190 °C) *	0,80 (190 °C)
	0,78 (250 °C)	1,34 (250 °C)
Сополимер ПКНД-10	0,53 (190 °C)	0,71 (190 °C)
	0,82 (230 °C)	1,06 (230 °C)
Сополимер СНП	0,70 (230 °C)	0,80 (230 °C)
Сополимер МСН	0,68 (210 °C)	1,27 (210 °C)
	0,84 (245 °C)	1,44 (245 °C)

* В скобках указаны температуры литья, °C.

Для блочного полистирола, ПКНД-10 и сополимера МСН это отношение находится в пределах 0,78—0,84. Отношение прочности спая к прочности поперек ориентации при высоких температурах литья у таких материалов, как полистирол и сополимер МСН, составляет 1,34—1,44. Это означает, что прочность спая при высоких температурах литья значительно превышает прочность этих материалов в направлении, перпендикулярном ориентации⁷⁰. Отношение прочности спая к прочности поперек ориентации для ПКНД-10 и ударопрочного полистирола при высокой температуре литья находится в пределах 0,8—1,06. Это также свидетельствует о том, что присутствие в полистироле и его сополимерах каучука препятствует образованию прочных спаев при литье под давлением. Что касается кристаллических полимеров, то у полиэтилена высокой плотности⁴⁰ отношение прочности спая к прочности вдоль ориентации находится в пределах 0,87—0,95, у полипропилена при низких температурах литья — 0,73, а при высоких температурах литья — 0,95—1,0.

Наличие спаев особенно сильно влияет на показатели ударной вязкости. Так, у образцов полиформальдегида⁸² со спаем в центре (рис. IV.44) ударная вязкость может понижаться в несколько раз в сравнении с ударной вязкостью образцов без спая. Ниже приведены значения отношения ударной вязкости спая к ударной

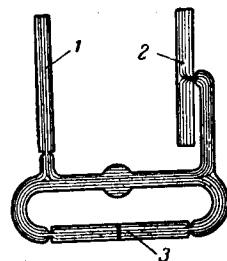


Рис. IV.44. Схема расположения литников при литье брусков размером 4×6×55 мм для определения ударной вязкости (1, 2, 3—бруски с разным расположением впуска).

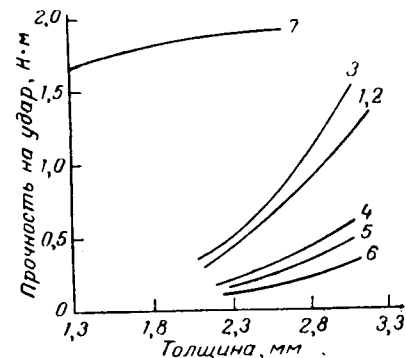


Рис. IV.45. Зависимость прочности на удар от толщины образца ударопрочного полистирола при разной температуре литья:

1, 6—220 °C; 2, 5—240 °C; 3, 4—260 °C; 1, 2, 3—образцы со спаем; 4, 5, 6—образцы без спая; 7—прессованный образец.

вязкости полиформальдегида в направлении, перпендикулярном ориентации:

Индекс расплава при 190 °C и 21,6 Н, г/10 мин	2,3	2,9	11,2
Значения отношения			
при низких температурах литья	0,26	0,24	0,35
при высоких температурах литья	0,65	0,40	0,65

Для полиметилметакрилата⁴⁰ это отношение колеблется в пределах 0,20—0,37, а для полистирола⁷⁶ — 0,15—0,5. При испытании на удар образцов размером 100×10×3 мм, вырезанных из литых брусков диаметром 100 мм, были получены еще более низкие значения⁸³: для полистирола — 0,13, а для сополимера стирола с акрилонитрилом — 0,15. Интересно отметить, что композиции, состоящие из полистирола и сополимера стирола с бутадиеном, имеют еще более низкие показатели⁸³ отношения прочности спаев к прочности вдоль ориентации (0,06—0,08).

Таким образом, места спаев ухудшают механические свойства литых изделий. Поэтому, когда изделия со спаями подвергаются механическому воздействию, вызывающему двухосные напряжения (например, при испытании падающим грузом), то места спаев в изделии проявляются очень заметно. Так, на рис. IV.45 представлены результаты испытаний падающим грузом образцов

из ударопрочного полистирола различной толщины со спаем и сая, полученных при различных температурах литья⁵⁸. Для сравнения приведены результаты испытания образцов, изготовленных прессованием.

Из рисунка видно, что прочность сая повышается с увеличением толщины образца. В то же время прочность образцов со спаем значительно выше прочности образцов без сая. Образцы, полученные прессованием, имеют еще более высокую прочность на удар. Этим очевидно, связано с отсутствием ориентации при прессовании, а снижение прочнос-

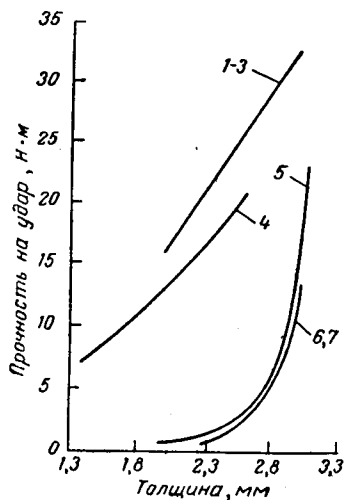


Рис. IV.46. Зависимость прочности на удар от толщины образца сополимера полипропилена при разных температурах литья:

1, 5—200 °С; 2, 6—240 °С; 3, 7—260 °С; 4—прессованный образец; 1—3—образцы без сая; 5—7—образцы со спаем.

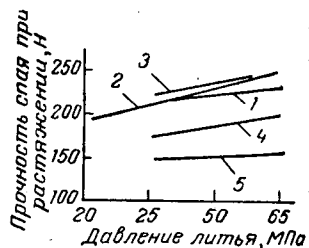


Рис. IV.47. Зависимость прочности сая полиэтилена низкой плотности от давления литья при температуре литья 204 °С (1) и 232 °С (2) и разных расстояниях от выпуска:

3—38 мм; 4—75 мм; 5—125 мм.

литневых образцов без сая обусловлено наличием ориентации. Возрастание прочности на удар литневых образцов без сая при повышении температуры литья связано со снижением ориентации, которая нарушается в месте соединения потоков материала.

Образцы со спаем кристаллического полимера оказались менее прочными, чем образцы без сая (рис. IV.46). Образцы, изготовленные прессованием, имеют прочность на удар, близкую к литевым образцам. Очевидно, в этом случае ориентация имеет малое влияние на прочность на удар.

Для достижения высокой прочности спаев при литье под давлением необходимо обеспечить хорошее слияние потоков материала путем сохранения необходимой вязкости расплава термoplastа. Эта вязкость может быть обеспечена при соответствующей температуре литья и уменьшении тепловых потерь при течении расплава в форме за счет высокой температуры формы, уменьшения длины течения до сая и быстрого заполнения формы. Необходи-

мо также обеспечить соответствующее давление, поскольку оно влияет и в небольшой степени, но все же влияет на прочность спаев, что видно из рис. IV.47. Из рисунка видно также, как влияет положение литника на прочность спаев полиэтилена низкой плотности. Чем дальше расположен спай в изделии от литника, тем ниже его прочность.

ЛИТЕРАТУРА

- Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М., «Высшая школа», 1966. 320 с.
- Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.—Л., «Химия», 1966. 336 с.
- Шарплез А. Кристаллизация полимеров. М., «Мир», 1968. 200 с.
- Тамман Г. Стеклообразное состояние. ОНТИ, 1935. 136 с.
- Avrami M., J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939); 8, 212 (1940).
- Evans U., Trans. Faraday Soc., 41, 365 (1945).
- Volmer M., Kinetik der Phasenbildung. Leipzig, 1939. 100 S.
- Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакции. М., Издательство, 1948. 538 с.
- Keith H. D., Padden J. E., J. Appl. Phys., 35, 1270 (1964).
- McLaren J. V., Polymer, 4, 175 (1963).
- Bailey G. W., J. Polymer Sci., 62, 241 (1962).
- Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., «Химия», 1968. 536 с.
- Мак-Келви Д. М. Переработка полимеров. М., «Химия», 1965. 444 с.
- Vieweg R., Müller A. Polyamide, Kunststoff-Handbuch. Bd. VI. Hanser, München, 1966. 698 S.
- Соголова Т. И., Механика полимеров, № 1, 5 (1965).
- Jnoue M., J. Polymer Sci., A1, 1013, 2697 (1963).
- Boon J., Challa G., Van Krevelen D. W., J. Polymer Sci., pt. A-2, 6, 1835 (1968).
- Meares P., Polymer, Structure and Bulk Properties. Van-Nostrand, London, 1965. 381 p.
- Dietl J. J., Gummi, Asbest, Kunststoffe, 22, № 1, 35 (1969).
- Matsuoka S., Maxwell B., J. Polymer Sci., 32, 124 (1958).
- Maxwell B., J. Polymer Sci., pt. C, № 9, 43 (1965).
- Keller A., J. Polymer Sci., 15, 31 (1955).
- Clark E. S., Garber C. A., Int. J. Polymeric Mater., 1, № 1, 31 (1971).
- Haas T. W., Maxwell B., Polymer Eng. Sci., 9, 225 (1969).
- Баранов В. Г., Зурабян Р. С., Атоходжаев И. К. и др. Механика полимеров, № 6, 963 (1970).
- Kobayashi K., Nagasawa T., J. Macromol. Sci., B4 (2), 333 (1970).
- Schuur G., Koll.-Z., 208, № 2, 123 (1966).
- Vegt A. K., Smit P. A., Advances in Polymers Science and Technology, S. C. I. Monograph № 26, London, 1967. 396 p.
- Ziabicki A., Polymery Twarzywa, 12, № 9, 405 (1967).
- Ziabicki A., Appl. Polymer Symposia, № 6, 1 (1967).
- Годовский Ю. К., Высокомолекулярное соед., A11, № 10, 2129 (1969).
- Ke V. Newer Methods of Polymer Characterization. Interscience, New York, 1964. 722 p.
- Illing G., Kunststoff-Technik, 8, № 11, 413 (1969).
- Mark H. F., Atlas S. M., Cernia E. Man-Made Fibers, Science and Technology. V. 1. Interscience, New York, 1967. 432 p.
- Morgan L. B., J. Appl. Chem., 4, 160 (1954).
- Лапшин В. В., Ситникова И. В., Рябченков В. Н., Лихобабенко А. П., Пласт. массы, № 5, 22 (1965).
- Ballman R. L., Toor H. L., Mod. Plast., 38, 113 (1960).
- Лапшин В. В., Козлов П. М., Хим. пром., № 4, 18 (1958).
- Woebcken W., Kunststoffe, 51, 547 (1961).

40. Кпарре W., Kunststoffe, 51, 562 (1961).
41. Wiegand H., Vetter H., Kunststoffe, 56, 761 (1966).
42. Лапшин В. В. Канд. дисс. М., МХТИ, 1962.
43. Wiegand H., Vetter H., Kunststoffe, 57, 276 (1967).
44. Квятковская Г. Ф., Лапшин В. В., Акутин М. С., Пласт. массы, № 9, 47 (1967).
45. Блюменталь М. Г., Лапшин В. В., Володин В. П., Акутин М. С., Пласт. массы, № 8, 23 (1965).
46. Квятковская Г. Ф., Лапшин В. В., Акутин М. С., Пласт. массы, № 9, 36 (1970).
47. Boon J., Challa G., Van Krevelen D. W., J. Polymer Sci., pt. 6, 1835 (1968).
48. Clark E. S., SPE Journal, 23, № 7, 46 (1967).
49. Illing G., Kunststoff-Technik, 8, № 11, 413 (1969).
50. Акутин М. С., Озеров Г. В. сб. «Новое в переработке полимеров». Под ред. Роговина З. А. и Кербера М. Л. М., «Мир», 1969. 285 с.
51. Коврига В. В., Гумен Р. Г., Механика полимеров, № 2, 205 (1968).
52. Limbert E. J., Baer E., J. Polymer Sci., A1, 3317 (1963).
53. Starkweather H. W., Brooks R. E., J. Appl. Polymer Sci., 1, 2 (1959).
54. Müller A., Pflüger R., Kunststoffe, 50, 203 (1960).
55. Hendas H., Schnell A., Kunststoffe, 48, 292 (1958).
56. Pflüger R., Kunststoffe, 57, № 1, 31 (1967).
57. Kessler J. G. International Congress 1962. «Problems of Choice in the Field of Plastics», Published by N. V. Raedthuys, Utrecht. 1962, 602 p.
58. Ogorkiewicz R. M., Thermoplastics: Effects of Processing. Iliffe, London, 1969. 252 p.
59. Квятковская Г. Ф., Лапшин В. В., Пласт. массы, № 3, 26 (1964).
60. Serle A. G., Lantos P. R., SPE Technic. Papers, 12, XI-1 (1966).
61. Beck H., Spritzgießen, Hansen, München, 1963. 219 S.
62. Коврига В. В., Гумен Р. Г., Механика полимеров, № 3, 394 (1968).
63. Brummel M., Neuhause E., Plasterarb., 21, № 12, 1060 (1970).
64. Sprenger R. S., Gilmore G. D., Mod. Plast., 28, № 4, 97 (1950).
65. Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1952, 431 с.
66. Козлов П. М. Применение полимерных материалов в конструкциях, работающих под нагрузкой. М., «Химия», 1966, 364 с.
67. Höggberg H., Kunststoffe, 47, 371 (1957).
68. Cornely J., Verfahrenstechnik beim Spritzgießen von Thermoplasten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1969. 250 S.
69. Eulitz W., Plasterarb., 7, № 10, 377 (1956).
70. Лапшин В. В., Королева Н. А., Пласт. массы, № 1, 26 (1963).
71. Лапшин В. В., Поспелова Н. А., Никольской Н. М., Синтетическая хина А. А. Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон. М., НИИТЭХИМ, № 2, 141 (1970).
72. Квятковская Г. Ф., Лапшин В. В., Пласт. массы, № 4, 30 (1964).
73. Лапшин В. В., Козлов П. М., Пласт. массы, № 1, 66 (1959).
74. Goldmann K., Kunststoff-Rdsch., 17, № 12, 537 (1970).
75. Boundy R. H., Boyer R. F., Styrene, its Polymers, Copolymers and Derivatives. New York, 1952. 1300 p.
76. Bryant K. S., Hulse G., Plastics Progress 1955. Iliffe, London, 1956, 432 p.
77. Абрамов В. В., Канавец И. Ф., Пласт. массы, № 7, 35 (1968).
78. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., «Химия», 1967. 232 с.
79. Horsley R. A., Morris A. S., Trans. Plast. Inst., 34, № 113, 247 (1966).
80. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., Ростехиздат, 1960. 242 с.
81. Мамедов Р. И., Канавец И. Ф., Пласт. массы, № 2, 30 (1964).
82. Гринблат В. Н., Гладышева Л. А., Лапшин В. В., Пласт. массы, № 8, 35 (1966).
83. Höggberg H., Mod. Plast., 33, № 3, 150 (1955).

ЛИТЬЕВЫЕ ИЗДЕЛИЯ

В настоящее время производство литьевых изделий из термопластов развивается очень быстрыми темпами. Однако применение литьевых изделий в значительной мере ограничено областями, где они не подвергаются длительным механическим нагрузкам, поскольку на механические свойства термопластов влияют многие факторы, которые еще изучены недостаточно¹. До сих пор при разработке конструкции литьевых изделий, рассчитанных даже на длительную эксплуатацию под нагрузкой, исходят лишь из условий переработки и экономических предпосылок. Характеристики прочности обычно определяют только на готовой конструкции. Это связано как с огромным разнообразием видов литьевых изделий, так и с рядом особенностей процесса переработки термопластов методом литья под давлением.

Одной из важнейших особенностей процесса литья под давлением является возникновение в изделиях ориентации и внутренних напряжений, которые, как было показано в гл. IV, очень сильно влияют на механические свойства литьевых изделий. Величины ориентации и внутренних напряжений зависят не только от свойств термопласта и условий литья под давлением, но также и от геометрии литьевой детали, в частности ее толщины и конфигурации. В большинстве литьевых изделий ориентация и внутренние напряжения являются нежелательным явлением, поскольку они приводят к анизотропии механических свойств, недостаточной стабильности размеров и растрескиванию изделия со временем или под воздействием агрессивных сред.

Очевидно, при конструировании литьевых изделий необходимо учитывать не только свойства того или иного термопласта, но и также особенности процессов изготовления изделий методом литья под давлением. Целесообразно рассмотреть основные факторы, которые следует учитывать при оформлении деталей, изготавливаемых литьем под давлением. Несмотря на большое количество видов термопластов, принципы оформления литьевых изделий из этих материалов в основном одни и те же, поскольку процесс формования таких изделий является единым для всех термопластов.

При изготовлении литьевых изделий большое значение имеет достижение хорошей внешней поверхности и нужных размеров.

Отсутствие дефектов на поверхности литьевых изделий в определенной степени свидетельствует о правильном выборе технологии литья, при разработке которой в должной мере были учтены свойства термопласта, принципы оформления изделия и конструирования литниковой системы и правильно подобраны условия литья. В связи с этим целесообразно рассмотреть причины возникновения дефектов на поверхности литьевых изделий и пути их устранения. Не менее важно также рассмотреть часто встречающееся явление искривления литьевых изделий после их извлечения из литьевой формы.

В настоящее время все больше повышаются требования к соблюдению точных размеров литьевых изделий, поскольку все больше расширяется область применения термопластов для изготовления точных технических деталей. В связи с этим все большее значение для технологии литья под давлением приобретают вопросы усадки и допусков при литье.

На изменение размеров литьевых изделий и их свойств после изготовления могут влиять процессы релаксации внутренних напряжений и вторичной кристаллизации, которые протекают в различной степени в зависимости от внешнего воздействия (температуры, влаги и т. д.). Для уменьшения внутренних напряжений и стабилизации размеров литьевые изделия иногда подвергают после литья дополнительной тепловой обработке.

Оформление литьевых изделий

Выбор типа термопласта и условий его литья под давлением должен быть основан на тщательном рассмотрении особенностей его свойств и поведения при переработке. Основные характеристики готового изделия, такие, как механическая прочность, электрические свойства, химическая стойкость, стабильность размеров, теплостойкость и поглощение влаги, в значительной степени определяются выбором типа и марки литьевого материала.

Обычно при разработке конструкции изделий из термопластов в первую очередь исходят из целей применения и функций детали, поэтому часто пренебрегают технологией литья под давлением и специфическими свойствами выбранного материала. Однако для достижения оптимальных условий изготовления данной детали при ее оформлении необходимо учитывать не только специфические свойства данной марки материала и особенности его переработки, но также и возможность целесообразного конструирования литьевой формы.

Влияние свойств термопласта

При разработке конструкции большинства литьевых деталей имеют значение такие свойства материала, как механическая прочность, теплостойкость, морозостойкость, химическая стойкость, ста-

бильность размеров, поглощение влаги, цвет и усадка; не менее важное значение имеет и стоимость материала.

При выборе типа термопласта и его марки обычно в первую очередь учитывают механические свойства. При этом, как правило, руководствуются показателями механических свойств, определенных на стандартных образцах при определенных условиях испытаний². Однако, хотя эти показатели механических свойств и достаточны для первоначального выбора материала, они не могут служить для предсказания его поведения во всех случаях.

Показатели механических свойств, полученные на стандартных образцах, могут быть обеспечены только для изделий такой же формы и при тех же условиях изготовления³. В этом можно легко убедиться⁴ при сравнении механических свойств стандартных образцов ударопрочного полистирола и образцов, вырезанных из шкафа холодильника, изготовленного методом литья под давлением (табл. V. 1).

Таблица V. 1. Механические свойства ударопрочного полистирола

Механические свойства	Индекс расплава ударопрочного полистирола, г/10 мин	Стандартные образцы		Образцы из шкафа холодильника				
				задняя стенка		вблизи литника по диагонали	боковая стенка	
		прессованные	литьевые	верх	низ		вдоль	поперек
Предел прочности при растяжении, МПа	2,5	22	37	22	23	27	24	24
	14	16	22	18	17	19	19	19
Относительное удлинение при разрыве, %	2,5	35	40	9	6	8	18	15
	14	45	28	31	40	36	35	35
Ударная вязкость, кДж/м ²	2,5	40	75	17	16	14	36	22
	14	27	65	25	22	30	33	29

Для многих областей применения выбор типа и марки термопласта зависит от оптимального соотношения между модулем упругости, поведением при ударе и перерабатываемостью литьем под давлением, поскольку эти факторы влияют друг на друга. Например, повышение прочности на удар обычно связано с соответствующим уменьшением жесткости, т. е. модуля упругости. Модуль упругости также изменяется со временем в зависимости от температуры и напряжения; поведение при ударе зависит от температуры, условий переработки и конструкции изделия. На эти свойства оказывают также влияние химические вещества, ультрафиолетовое облучение и тепловое старение.

Для сохранения формы деталей во время эксплуатации должны применяться такие нагрузки, при которых проявляются только упругие деформации, а остаточные деформации отсутствуют. Поэтому обычные значения показателей прочности не могут быть

использованы для расчета конструкционных деталей. Например для поликарбоната значение предела текучести при растяжении составляет 62 МПа. Но при этом, как показано на диаграмме напряжение — удлинение (рис. V.1) удлинение составляет около 7%. Естественно, что деталь, нагруженная напряжением 62 МПа, уже не будет сохранять постоянство своей формы. Из кривой напряжения — удлинение можно также установить, что предел прочности при растяжении лежит значительно выше области упругости, в которой напряжение пропорционально удлинению до границы пропорциональности P .

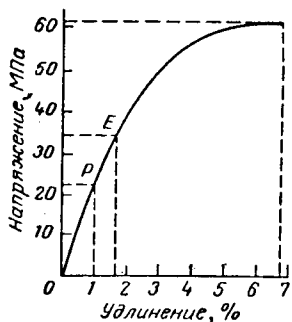


Рис. V.1. Диаграмма напряжение — удлинение для поликарбоната.

должно приниматься во внимание при конструировании литевых деталей.

Практически для конструкционных деталей в ряде случаев допустимо остаточное удлинение порядка 1%. При этом для поликарбоната напряжение составит 53 МПа с общим удлинением 3,4%.

Таким образом, очевидно, что обычные данные о прочности при растяжении не могут быть использованы для расчетов даже при кратковременном воздействии нагрузки. Тем более эти данные не могут быть использованы для изделий, подвергающихся длительным нагрузкам, как это видно из приведенных ниже данных:

Термопласт	Предел прочности при растяжении, МПа	Допустимое напряжение при удлинении 1%, МПа	
		для кратковременной нагрузки	при воздействии нагрузки в течение 1000 ч
Полиамид 6	50	22,5	4
Полипропилен	30	16,5	6,5
Полиформальдегид	70	52,5	19
Поликарбонат	60	53	18
Сополимер на основе формальдегида	68	35	15

Таким образом, механические свойства термопластов зависят от трех важнейших основных параметров: времени, температуры и

нагрузки. Поэтому для конструирования литевых деталей, подверженных длительным растягивающим нагрузкам, необходимы данные о длительной прочности или о кривых ползучести, которые

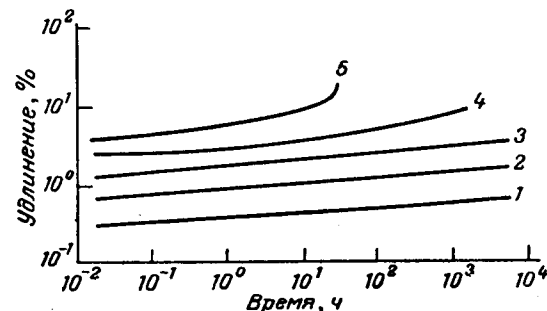


Рис. V.2. Зависимость удлинения сополимера формальдегида от продолжительности действия нагрузки при 20°C и различных напряжениях: 1—10 МПа; 2—20; 3—30; 4—40; 5—50 МПа.

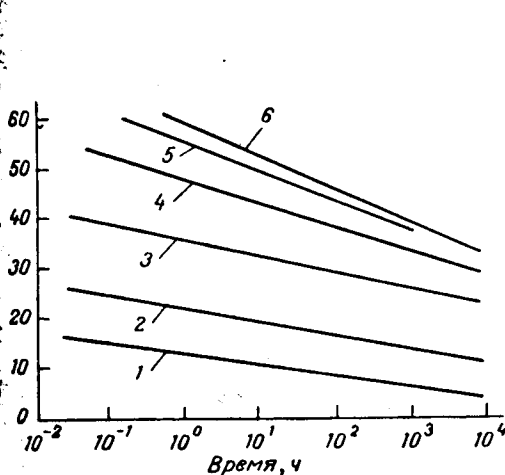


Рис. V.3. Зависимость напряжения растяжения от продолжительности действия нагрузки при разном значении удлинения для сополимера на основе формальдегида: 1—0,5%; 2—1; 3—2,5; 4—5; 5—10%; 6—линия разрушения.

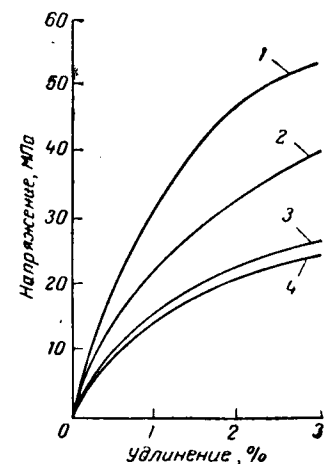


Рис. V.4. Зависимость напряжения растяжения от деформации сополимера на основе формальдегида при разной продолжительности нагружения: 1—кратковременное нагружение со скоростью 5 мм/мин; 2—1 ч; 3—10³ ч; 4—5·10³ ч.

обычно представляют собой изменение деформации в зависимости от времени при различных напряжениях в условиях постоянной температуры. Подобные кривые для сополимера на основе формальдегида приведены⁶ на рис. V.2.

Однако для расчетов эти данные могут быть представлены в более удобной форме — в виде зависимости напряжения растяжения от продолжительности нагружения при постоянной величине деформации (рис. V.3) или в виде зависимости напряжения рас-

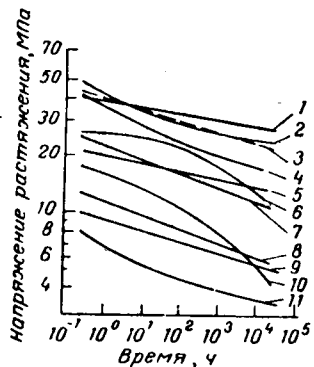


Рис. V.5. Зависимость напряжения растяжения от времени нагружения при удлинении 2% для разных термопластов:

1 — поликарбонат; 2 — полиметилметакрилат; 3 — сополимер стирола с акрилонитрилом; 4 — сополимеры на основе формальдегида; 5 — ударопрочный полистирол; 6 — полиамид 6,6; 7 — сополимер стирола с акрилонитрилом и бутадиемом; 8 — полипропилен; 9 — полиамид 6; 10 — ацетобутиратцеллюлозный этрол; 11 — полиэтилен высокой плотности.

тения от деформации при постоянной продолжительности нагружения (рис. V.4). На рис. V.5 приведены данные о зависимости напряжения растяжения от продолжительности нагружения при величине удлинения 2% для разных типов термопластов⁷.

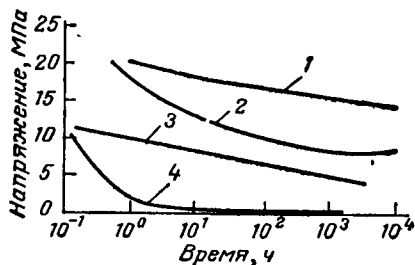


Рис. V.6. Зависимость прочности ударопрочного полистирола от продолжительности нагружения в различных средах:
1 — воздух; 2 — вода; 3 — метанол; 4 — n-гептан.

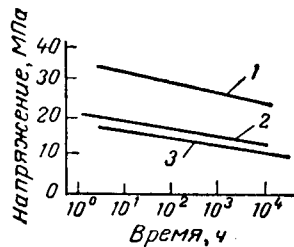


Рис. V.7. Зависимость длительной прочности ударопрочного полистирола от продолжительности нагружения при разных методах изготовления образца:
1 — литье; 2 — экструзия; 2 — прессование.

Располагая кривыми долговременной прочности при различных температурах, можно провести расчет прочности литевых изделий, если, например, на сечение действует одноосная растягивающая нагрузка. Для предполагаемой максимальной продолжительности непрерывной эксплуатации детали и предполагаемой максимальной деформации определяют по этим кривым напряжение, вызывающее эту деформацию¹. Действующее номинальное напряжение, которое рассчитывают по критическим сечениям детали, т. е. таким сечениям, где ожидаемые нагрузки могут привести к разрушению

и недопустимой деформации, должно быть меньше найденного кривым. Наименьшее значение коэффициента надежности¹ (как прочности) при статическом растяжении равно 1,5; при циклических нагрузках минимальный коэффициент надежности принимают равным 2, а в особых случаях коэффициенты надежности могут достигать 5.

Напряжения разрушения, особенно при растягивающих нагрузках, в случае одновременного воздействия коррозионной среды уменьшается. Так, на рис. V.6 показано действие различных сред на напряжение разрушения ударопрочного полистирола. Особенно быстро действует n-гептан; он не только смачивает ударопрочный полистирол, но и диффундирует в него, вызывая размягчение и быстрое понижение прочности⁸. При растяжении перпендикулярно направлению течения термопласта при литье напряжение разрушения ниже, чем при растяжении в направлении течения, что связано с ориентацией и анизотропией механических свойств.

Влияние ориентации проявляется и при длительном нагружении термопластов, как видно из рис. V.7, где представлены данные о разрушении ударопрочного полистирола в зависимости от продолжительности нагружения образцов, изготовленных литьем под давлением, экструзией и прессованием⁹.

Влияние толщины детали

Литьевые детали целесообразно конструировать минимальной толщины, обеспечивающей необходимые механические свойства при

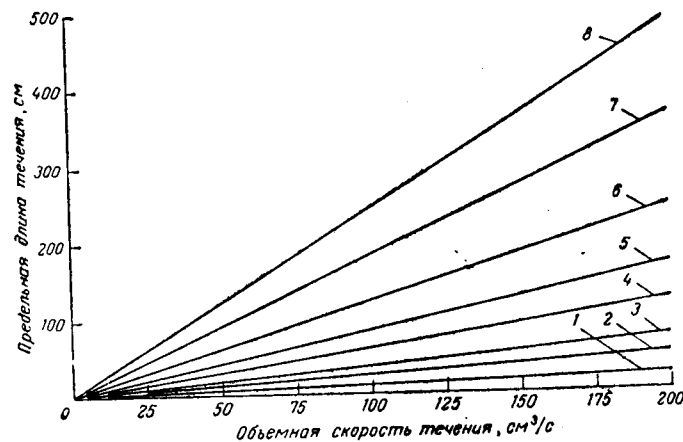


Рис. V.8. Зависимость предельной длины течения полиформальдегида от объемной скорости заполнения при литье изделий с различным отношением толщины к ширине:
1 — 0,01; 2 — 0,02; 3 — 0,03; 4 — 0,05; 5 — 0,07; 6 — 0,1; 7 — 0,15; 8 — 0,2.

хорошему заполнению литьевой формы. Это приводит к меньшему расходу материала при более высокой производительности вследствие меньшей продолжительности охлаждения детали в форме.

Наиболее часто применяемая толщина литьевых деталей находится в пределах от 1,0 до 3,0 мм, а у больших изделий — в пределах от 3 до 6 мм. В литературе¹⁰ рекомендуются следующие минимальные толщины литьевых деталей: из полиэтилена — 0,5 мм; материалов на основе ацетилцеллюлозного и ацетобутиратцеллюлозного этролов — 0,7 мм, из материалов на основе этилцеллюлозного этрола — 0,9 мм, из полиметилметакрилата — 0,7 мм, полиамидов — 0,7 мм, из полистирола — 0,75 мм и из поливинилхлорида — 2,3 мм. Толщины литьевых деталей свыше 8 мм меньше 0,5 мм являются неблагоприятными для процесса литья и их следует избегать¹¹.

На выбор толщины детали большое влияние оказывает длина, поскольку для разных типов термопластов соотношение между предельной длиной течения и толщиной различно, как это видно из приведенных ниже данных¹²:

	Отношение предельной длины течения к толщине изделия
Полиэтилен низкой плотности	280 : 1
Полипропилен	250 : 1
Полиэтилен высокой плотности	230 : 1
Полистирол	200 : 1
Сополимер стирола с акрилонитрилом и бутадиеном	190 : 1
Полиамид	150 : 1
Полиформальдегид	145 : 1
Полиметилметакрилат	130 : 1
Поливинилхлорид	100 : 1
Поликарбонат	90 : 1

Эти данные нужно рассматривать как ориентировочные, поскольку они относятся к толщинам в пределах 2,3—3 мм и не учитывают различия в текучести разных марок одного и того же типа термопласта. Отношение предельной длины течения к толщине детали также не является постоянной величиной; например, у поликарбоната при толщине 1,2 мм это отношение равно 50 : 1, при 2,2 мм — 80 : 1, а при толщине 5,2 мм — 110 : 1.

При высоких температурах расплава и давлении, а также высоких температуре формы и скорости заполнения предельная длина течения увеличивается; при уменьшении толщины и увеличении ширины изделия предельная длина течения снижается. Влияние объемной скорости заполнения¹³ на предельную длину течения в форме при литье изделий из полиформальдегида с различным отношением толщины к ширине показано на рис. V. 8.

При малой толщине детали нужно учитывать не только возможность заполнения формы, но и влияние ориентации на механические свойства изделия. Чем меньше толщина изделия, тем выше скорость сдвига при заполнении формы и тем больше ориентация при течении. При литье тонкой детали охлаждение расплава термопласта происходит быстро, вследствие чего ориентация, возникающая при течении в форме, сохраняется в большей степени.

Литьевые детали следует проектировать равномерной толщины, так как при этом отсутствуют дефекты на поверхности, внутренние напряжения и искривления минимальны, а ориентация и усадка равномерны. Примеры правильной и неправильной конструкций детали показаны на рис. V. 9. Равномерная толщина стенки изделия, изображенного на рис. V. 9а, обеспечивает снижение внутренних напряжений и уменьшение искривления, вызываемого неодинаковой ориентацией в толстой и тонкой частях. Одинаковая толщина изделия, показанного на рис. V. 9, б, обуславливает уменьшение внутренних напряжений, способствует предотвращению появления дефектов на поверхности толстых сечений и снижению продолжительности охлаждения. Толстые сечения на концах детали, показанной на рис. V. 9, в, обуславливают прохождение большого объема материала через тонкие стенки центра детали, что приводит к излишней ориентации в средней части изделия. Созданием более равномерной толщины за счет введения ребер можно свести к минимуму объем материала, который должен протекать через центр детали.

Если разнотолщинность детали неизбежна, то переходы от одной толщины к другой должны быть постепенными. Чрезмерные колебания в толщине детали обычно приводят к большому числу дефектов, возникающих при литье под давлением (искривлению, появлению раковин на поверхности, пузырей внутри стенки, темных мест от запыления воздуха, следов течения материала), неравномерности усадки и удлинению цикла литья.

Влияние некоторых элементов формы детали

Острые углы в деталях из термопластов создают наибольшую опасность разрушения, их устранение помогает избежать концентрации напряжений. Поэтому внешние или внутренние углы в деталях должны иметь скругления по возможности с наибольшим радиусом.

Из рис. V. 10 видно, что при увеличении отношения радиуса к толщине в 6 раз (от 0,1 до 0,6) коэффициент концентрации напряжений уменьшается на 50% (от 3,0 до 1,5). Оптимальный радиус — это тот, при котором отношение радиуса к толщине стенки равно 0,6; дальнейшее увеличение радиуса скругления дает малое снижение концентрации напряжений. Минимальный радиус равен 0,5 мм; углы с таким радиусом скругления делают даже в тех деталях, где острые углы необходимы. Это обеспечивает также более длительную эксплуатацию формы.

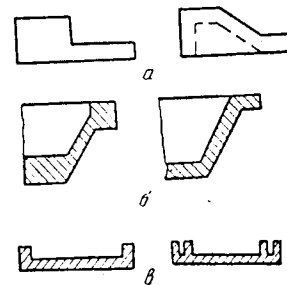


Рис. V. 9. Примеры улучшения конструкции детали для обеспечения более равномерной ориентации и усадки:

слева — неправильные конструкции; справа — правильные. Пояснения в тексте.

В литевых изделиях ребра применяют для повышения прочности без увеличения толщины стенки. Иногда ребра улучшают течение расплава в полости формы и способствуют предотвращению искривления при охлаждении изделий с неодинаковой толщиной стенки. Толщина ребра должна быть меньше, чем толщина изделия, а высота ребра — не более трех толщин изделия. Ребра должны быть расположены перпендикулярно линии разреза формы для облегчения удаления изделия из формы. Наличие ребер может вызывать и нежелательные явления, например усадочные вмятины на поверхности изделия против ребра и другие дефекты. Кроме того, ребра, увеличивающие жесткость, могут уменьшать прочность к удару из-за концентрации напряжений в этих местах¹⁴.

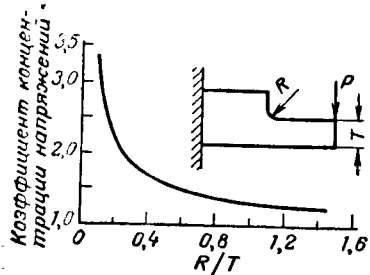


Рис. V. 10. Влияние радиуса скругления и толщины детали на коэффициент концентрации напряжений.

Отверстия в литевых деталях делают с помощью оформляющей шпильки, которая находится в полости литевой формы. Сквозные отверстия получаются легче, чем несквозные, поскольку оформляющая шпилька может быть поддержана с двух концов. Шпильки, закрепленные только с одного конца, могут искривляться при течении расплава в полости формы, поэтому длина несквозного отверстия должна быть не более двух диаметров

отверстия. Отверстие со ступенчатым изменением диаметра может иметь большую глубину, чем отверстие одного диаметра. Отверстия, располагаемые параллельно линии разреза формы, как правило, усложняют конструкцию формы и повышают ее стоимость, поэтому отверстия в стенках изделия чаще располагают перпендикулярно линии разреза формы.

Следует учитывать, что у отверстия всегда образуется спай двух потоков материала, огибающих шпильку, прочность которого во многих случаях ниже прочности материала. Не следует располагать отверстия близко к краю изделия, поскольку возникает большая опасность разрушения края детали.

Иногда вокруг отверстий предусматривают выступающий буртик с целью упрочнения или для монтажа. Высота буртика по возможности должна быть не больше двух диаметров его. Если возможно, то буртики следует располагать в месте соединения двух и более поверхностей детали для достижения более равномерного течения материала в форме.

Для облегчения выталкивания изделия из литевой формы необходимо предусматривать соответствующие конусы на изделии. При выборе размера конуса следует принимать во внимание величину усадки материала и систему выталкивания изделия из литевой формы.

Вообще конус должен быть не меньше 1° (конусность не меньше 1,7%). У маленьких деталей¹¹ конусность может составлять 0,2—1%, а у больших — 5%.

Детали с малым конусом часто разрушаются или повреждаются при выталкивании из формы. Разрушение поверхности детали наступает тогда, когда работа трения (произведение силы трения на путь) очень велика. Например, расчеты показывают¹⁵, что при литье из полистирола стакана диаметром 50 мм и высотой 100 мм со стенками толщиной 1,5 мм в форме, где отсутствует конус, возникает работа трения, равная 2160 Дж, что приводит к разрушению поверхности изделия, а при наличии конусности 1 : 50 работа трения понижается до 7,1 Дж.

Установка металлической арматуры расширяет возможности применения термопластов. Однако надо учитывать, что коэффициент термического расширения термопластов примерно в 10—12 раз больше, чем у стали, и в 7 раз больше, чем у алюминия. Металлическая арматура препятствует усадке термопласта, поэтому возникают значительные напряжения растяжения, которые могут привести к растрескиванию материала. По этой причине следует использовать высокомолекулярные марки полиэтилена или полиформальдегида; при применении низкомолекулярных литевых марок должна предусматриваться большая толщина материала вокруг арматуры. Ниже приведены рекомендуемые данные о минимальных толщинах разных термопластов вокруг металлической арматуры¹⁶:

Минимальная толщина материала (в мм) вокруг металлической арматуры при диаметре арматуры в мм

Ацетилцеллюлозный этрол	3	6	10	12	20	25	38	50
Полиметилметакрилат	1,5	2,5	3,5	4,0	5,0	5,5	7,0	9
Полиэтилен	3	6	10	12	20	25	38	50
Полиамид	3	6	10	12	20	25	38	50

Для полистирола вообще не рекомендуется применение металлической арматуры; у поликарбоната толщина материала вокруг арматуры должна быть по крайней мере равной диаметру арматуры, у полиформальдегида и сополимеров на основе формальдегида — не менее половины диаметра металлической арматуры.

Расположение впускного литникового канала

Расположение впуска на изделии влияет на характер течения расплава в полости формы, на внутренние напряжения, образование спаев в изделии, следы течения на поверхности изделия, на усадку и деформацию изделия при высоких температурах.

Внутренние напряжения обычно наиболее значительны в области впуска, поэтому место впуска в изделии наиболее опасно и подвержено растрескиванию или разрушению. Расположение линий спаев зависит от местонахождения впуска, толщины и сложности

конфигурации детали. При различных толщинах разных мест детали сложной конфигурации расплав полимера продвигается в одной из секций формы быстрее, чем в другой.

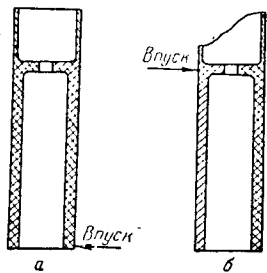


Рис. V. 11. Расположение впуска при литье изделия неодинаковой толщины:

а—правильное расположение впуска; б—неправильное расположение впуска.

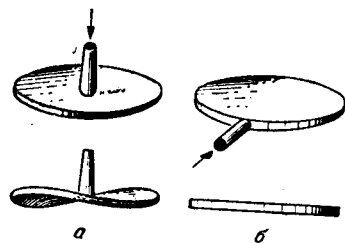


Рис. V. 12. Схема литья плоских изделий со впуском, расположенным в центре (а) и сбоку (б).

Линии спаев получаются, когда имеется несколько потоков полимера в полости формы. Количество спаев равно $N - 1$, где N — количество впусков в форме. Конструкция изделия также влияет на образование спаев. Поэтому количество спаев равно $N - 1 + n$, где n — количество отверстий в изделии.

При литье разнотолщинного изделия впуск необходимо располагать в месте наибольшей толщины. В этом случае удастся избежать образования пузырей или усадочных раковин в толстом месте изделия. При расположении впуска вблизи участка изделия с тонкими стенками (рис. V. 11, б) заполнение формы сильно затрудняется, и изделие имеет различные дефекты. Если же впуск расположен

в месте, наиболее удаленном от тонкостенной части изделия, то формирование изделия осуществляется легко. Расположение впуска влияет на прочность изделия. При неправильном расположении впуска может произойти искажение формы отливок. Например, если при литье плоских изделий впуск расположить в центре (рис. V. 12, а), то вследствие неодинаковой

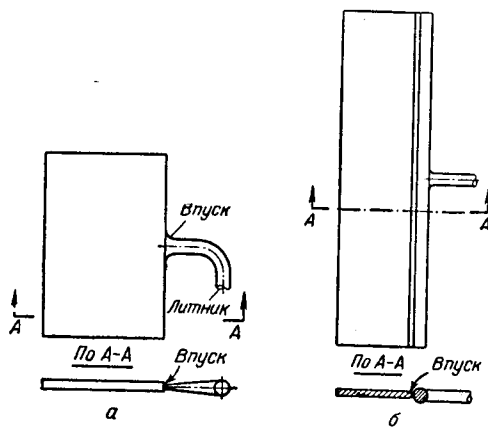


Рис. V. 13. Схема расширяющегося (а) и щелевого (б) впусков.

в месте, наиболее удаленном от тонкостенной части изделия, то формирование изделия осуществляется легко.

Расположение впуска влияет на прочность изделия. При неправильном расположении впуска может произойти искажение формы отливок. Например, если при литье плоских изделий впуск расположить в центре (рис. V. 12, а), то вследствие неодинаковой

усадки во взаимно перпендикулярных направлениях произойдет коробление изделия и оно примет вид пропеллера. Чтобы избежать такого искривления изделия, надо создать условия для параллельного течения полимера в оформляющей полости формы. Этого

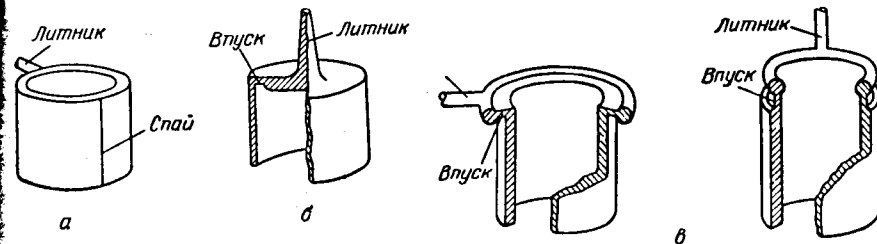


Рис. V. 14. Схема расположения впуска при литье втулки: а—впуск сбоку; б—диафрагмовый впуск; в—кольцевой впуск.

можно достичь, располагая впуск на изделии так, как это показано на рис. V. 12, б. При этом течение потока расплава полимера наиболее близко к параллельному при широком впускном канале.

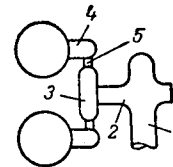
Наилучшим образом плоскопараллельное течение обеспечивается при использовании расширяющихся и щелевых впускных каналов (рис. V. 13). Такие типы впусков необходимы при литье плоских и тонких изделий с большой площадью. При этом происходит равномерное заполнение формы и на изделиях не образуется следов течения и поверхностных дефектов.

При изготовлении изделий типа втулок применяют диафрагмовый или кольцевой впуск (рис. V. 14, б и в). При устройстве впуска сбоку втулки на изделии получается спай (рис. V. 14, а).

Кольцевой впуск обычно применяют при литье цилиндрических изделий в многогнездных формах. Благодаря большой площади поперечного сечения кольцевого канала, предшествующего впускному каналу, заполнение полости в осевом направлении происходит равномерно, без образования спаев. Диафрагмовый впуск применяется для литья втулок в одногнездной форме.

Рис. V. 15. Схема впуска с приливом на изделии:

1—канал диаметром 9 мм; 2—поперечный канал диаметром 8 мм; 3—канал диаметром 6 мм; 4—прилив шириной 6 мм и глубиной 2,5 мм; 5—впуск шириной 4,5 мм, глубиной 2,5 мм и длиной 3 мм.



Если к деталям предъявляются повышенные требования в отношении поверхности изделия, стабильности размеров и сопротивления растрескиванию, то впуск делается не прямо на изделие, а в специальном приливе (рис. V. 15), который потом удаляется с помощью отдельной операции. Такие конструкции впусков применяются обычно при литье изделий из полиметилметакрилата.

Дефекты поверхности литьевых изделий

Для литьевых деталей состояние поверхности играет очень важную роль; качество изделий часто оценивается только по их внешнему виду. При правильном подборе условий литья, оформлении детали и конструкции литьевой формы детали из термопластов имеют гладкую и блестящую поверхность. Поверхностные дефекты свидетельствуют о неправильном выборе условий литья или о недостатках в конструкции изделия и литьевой формы. Поэтому целесообразно рассмотреть основные виды поверхностных дефектов, встречающихся при литье под давлением, причины их возникновения и меры устранения.

Очень часто на литьевых изделиях наблюдаются серебристые или темные полосы, а иногда даже присутствие нерасплавленных частиц термопласта. Большой частью происхождение этих дефектов связано с перегревом термопласта или плохой его пластикации.

Серебристые полосы возникают при выделении летучих из движущегося фронта расплава при заполнении формы. Серебристые полосы являются следами «размазанного» по поверхности изделия пузырька газа, образовавшегося в результате частичного разложения термопласта при нагревании. Эти следы часто имеют форму буквы V, направленной острием от места расположения литникового канала. Излишнее содержание влаги также вызывает появление серебристых полос на литьевых изделиях, особенно из таких термопластичных материалов, как полиамиды и ударопрочный полистирол¹⁷. Одной из причин появления серебристых полос может также быть воздух, который захватывается вместе с гранулами и при неблагоприятных условиях не удаляется полностью при пластикации в нагревательном цилиндре литьевой машины.

В некоторых случаях серебристые полосы — это вытянутые плоские пузыри, их внешний слой легко отделяется от детали. Подобный дефект наблюдается у многих термопластов, но главным образом у ударопрочного полистирола и возникает при впрыске в форму недостаточно нагретого расплава.

Появление темных полос или пятен обычно обусловлено перегревом материала. В случае неоднородной пластикации термопласта в нагревательном цилиндре литьевой машины в изделии могут оставаться нерасплавленные частицы. Этот дефект в виде пятна, размер которого близок к размеру гранулы, можно увидеть при рассмотрении изделия в проходящем свете. Прозрачность такого пятна отличается от прозрачности материала, окружающего его. Иногда такую частицу можно различить в виде слабой выпуклости на поверхности изделия.

Углубления или мелкие неровности делают поверхность изделия похожей на поверхность апельсинной корки. Эти дефекты, а также морщины на поверхности литьевых деталей большей частью связаны с недостаточным давлением при литье, в результате чего воз-

никает неполный контакт материала с поверхностью формы. Такие дефекты устраняют применением более высоких температур формы и большего давления в полости литьевой формы.

Углубления на поверхности изделия могут появляться также при недостаточной вентиляции литьевой формы. Если воздух задерживается между материалом и поверхностью формы, то скорость охлаждения материала изменяется и в результате может появиться углубление на поверхности изделия.

Матовость и белизна, мазки и складки вблизи впуска литникового канала могут возникать из-за слишком быстрого охлаждения расплава полимера. Эти дефекты возникают в результате образования очень тонкой оболочки около стенок формы, в то время как полость формы еще заполняется. Эта оболочка в процессе заполнения формы подвергается различным воздействиям. Если оболочка растягивается, то она может белеть или мутнеть. В некоторых случаях оболочка может рваться или смещаться, тогда возникают мазки или складки.

У изделий из полиэтилена низкой плотности с малым значением индекса расплава наблюдается чередование матовых и блестящих участков, обычно расположенных на определенных расстояниях от впуска и распределенных по всему изделию. Наиболее часто подобные дефекты встречаются на изделиях с тонкими стенками. Это, вероятно, связано с тем, что во время заполнения полости тонкого сечения расплав подвергается значительному давлению еще до окончательного заполнения полости формы. Уменьшение скорости образования оболочки является наилучшим методом устранения этой группы дефектов. Снижение скорости образования оболочки достигается путем повышения температуры формы на всей поверхности или в месте появления дефектов. Местный нагрев поверхности формы осуществляют с помощью маленьких трубчатых электронагревателей, устанавливаемых вблизи оформляющей поверхности формы в месте образования дефектов, например в месте впуска литникового канала.

Многие дефекты поверхности литьевых изделий, такие, как мазки у впуска, матовость, складки и повреждения поверхности, возникают в том случае, когда течение расплава в форме имеет нерегулярный, пульсирующий характер. Характер течения расплава прежде всего связан с реологическими свойствами термопласта, а также с размерами впуска, определяющими скорость сдвига термопласта на входе в форму. При малых размерах впуска или большой скорости впрыска расплав полимера входит в форму в виде тонкой изогнутой струи (жгута). Затем происходит заполнение формы сплошным потоком. Если поверхность жгута становится слишком холодной, то он не сваривается должным образом с остальным потоком расплава и образуется дефект на поверхности изделия (рис. V. 16).

Наиболее часто дефекты от нерегулярного потока расплава возникают на поверхности детали в области впускного литникового

канала. В некоторых случаях небольшое количество затвердевшего материала может сдвигаться вдоль поверхности формы. Тогда дефекты поверхности могут появиться в других местах изделия. Они могут возникать далеко от впуска, в тех местах детали, где образуется нерегулярный поток. Это происходит наиболее часто там, где толщина стенки резко изменяется и где поток расплава внезапно меняет свое направление¹⁸.

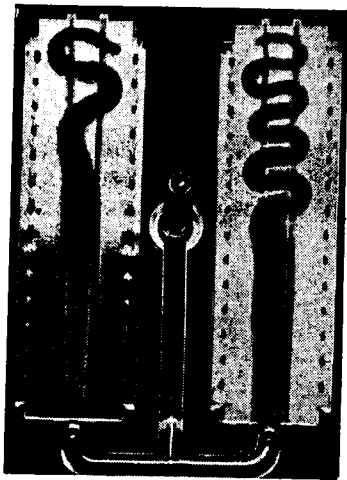


Рис. V. 16. Дефекты поверхности изделия в случае образования «изогнутой струи».

Дефекты, связанные с нерегулярностью потока, наиболее трудно устраняются при литье кристаллических полимеров. Кристаллические полимеры имеют довольно высокую температуру плавления и затвердевают значительно быстрее и в более узком интервале температур, чем аморфные. Поэтому для кристаллических полимеров имеется меньше времени для сваривания нерегулярной части потока с остальной массой полимера в полости формы.

Дефекты, возникающие из-за нерегулярности потока расплава, обычно устраняются за счет повышения температуры формы, устройства местного нагрева формы в области впуска, уменьшения скорости движения поршня литьевой машины или увеличения размеров впускного литникового канала.

При литье некоторых термопластов, особенно наполненных, или сополимеров (например, сополимера стирола с акрилонитрилом и бутадиеном) иногда у поверхности формы происходит разрушение потока полимера¹⁹. Это явление обычно не возникает при литье таких полимеров, как полиметилметакрилат и полистирол.

Схема расплава полимера, текущего вдоль стенок холодной формы, представлена на рис. V. 17.

На некотором расстоянии L от фронта волны имеется поверхность наполнитель — материал 4. В точке, находящейся на этой поверхности и расположенной на расстоянии D от стенки формы, действуют напряжения сдвига τ и нормальные напряжения p_1 .

При критических условиях межповерхностного разрушения силы, вызывающие разрушение, должны быть уравновешены си-

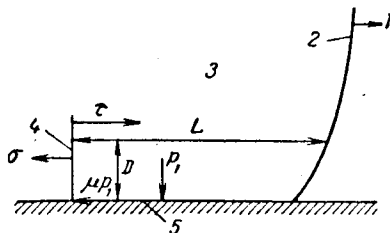


Рис. V. 17. Схема течения расплава в форме:

1 — направление течения; 2 — фронт волны; 3 — расплав термопласта; 4 — поверхность раздела наполнитель — материал; 5 — стенка формы.

лами адгезии полимера к стенкам формы и прочностью связи полимера с наполнителем:

$$\tau LW = \mu p_1 LW + \sigma DW \quad (V. 1)$$

где W — ширина поверхности разрушения; μ — коэффициент трения полимера о стенку; σ — межповерхностная адгезионная прочность.

Разрушение происходит при условии

$$\frac{\tau - \mu p_1}{\sigma} (L/D) > 1 \quad (V. 2)$$

Заменяя напряжение сдвига на произведение вязкости и скорости сдвига $\eta \dot{\gamma}$ и используя соотношение между нормальным напряжением p_1 и упругоэластической деформацией $\gamma_r = p_1/\tau$, уравнение (V. 2) можно представить в виде

$$\frac{\eta \dot{\gamma}}{\sigma} (1 - \mu \gamma_r) (L/D) > 1 \quad (V. 3)$$

Из уравнения (V. 3) следует, что тенденция материала к поверхностному разрушению должна увеличиваться, когда повышаются вязкость расплава и скорость сдвига и уменьшаются адгезионная прочность между наполнителем и полимером, коэффициент трения и упругость расплава.

Эксперименты показывают, что разрушение поверхности происходит в начале заполнения формы и возникает обычно в области впускного литникового канала. Так, при литье образцов из сополимера тетрафторэтилена и гексафторпропилена при скорости сдвига $55-70 \text{ с}^{-1}$ разрушений на поверхности не возникает, а при $110-150 \text{ с}^{-1}$ уже происходит разрушение поверхности образца, которое выражается в отслаивании поверхностных слоев²⁰. В случае изотермического течения этого сополимера при температуре литья критическая скорость сдвига, при которой наблюдается нестабильность течения, составляет около 200 с^{-1} . Если при литье полистирола, например, поверхность формы покрыть силиконовой смазкой, то вследствие изменения коэффициента трения полимера о стенки формы можно наблюдать разрушение поверхности изделия¹⁹.

Усадка литьевых изделий

Усадка и ее стабильность от цикла к циклу литья является основным фактором, определяющим точность размеров изделия (при достаточной точности изготовления литьевой формы). Под усадкой обычно подразумевается абсолютное или относительное уменьшение размеров изделия по сравнению с размерами полости литьевой формы. Если, например, определенный размер в полости равен l_n , а размер изделия l_n , то абсолютная усадка Y_a равна:

$$Y_a = l_n - l_n \quad (V. 4)$$

а относительная усадка Y_o

$$Y_o = \frac{l_n - l_n}{l_n} \cdot 100\% \quad (V. 5)$$

В качестве характеристики усадки термопласта используется разность между усадкой вдоль течения $Y_{ат}$ и поперек $Y_{ап}$ течения материала в форме. Абсолютная разность в усадке равна

$$\Delta Y_a = Y_{ат} - Y_{ап} \quad (V.6)$$

а относительная разность, или анизотропия усадки

$$Y_o = \frac{Y_{ат} - Y_{ап}}{Y_{ат}} \cdot 100\% \quad (V.7)$$

Усадка литевых изделий при охлаждении происходит в три стадии, различные по условиям и характеру их протекания. Первая и вторая стадии проходят в литевой форме от момента заполнения формы до удаления изделия, а третья стадия протекает после

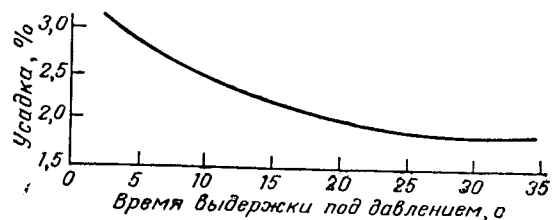


Рис. V.18. Зависимость усадки полиформальдегида от времени выдержки под давлением для образцов толщиной 3 мм при температуре формы 100 °С и давлении литья 100 МПа.

удаления изделия из формы при охлаждении его до температуры окружающей среды.

Усадка на первой стадии определяется главным образом давлением в форме и может в значительной степени компенсироваться за счет процесса уплотнения. Во время выдержки под давлением температура материала понижается, а плотность увеличивается. В связи с этим объем первоначально вошедшего в форму термопласта уменьшается. Однако непрерывная подача расплава полимера в этот период из нагревательного цилиндра компенсирует изменение объема материала в форме. Увеличение массы изделия и непрерывное уплотнение термопласта в форме происходят до тех пор, пока термопласт не затвердеет во впускном канале. Таким образом, усадка в форме зависит от времени, в течение которого давление передается в форму. Например, усадка полиформальдегида уменьшается с увеличением времени выдержки под давлением до определенного значения, после достижения которого сохраняется постоянной (рис. V.18). В то же время масса детали увеличивается до максимума, который соответствует минимальной усадке.

При соответствующих давлении и времени выдержки под давлением усадка на первой стадии может быть полностью скомпенсирована²¹ (рис. V.19). Как видно из рисунка, при малых значениях выдержки под давлением усадка образцов разной толщины очень различна. Однако с увеличением времени выдержки под

давлением это различие становится все меньше, и если время выдержки под давлением выбрано в соответствии с толщиной образца, то практически усадка от толщины образца не зависит. Такая компенсация усадки у полиформальдегида возможна только в том случае, если толщина впускного литникового канала равна или больше половины толщины изделия.

Вторая стадия начинается после затвердевания полимера во впускном канале и продолжается до момента открытия формы и удаления изделия из формы. На второй стадии уже не происходит подачи расплава в форму, и масса материала не изменяется. При этих условиях усадка аморфного полимера происходит за счет термического сокращения, определяемого коэффициентом объемного расширения. Усадка зависит от скорости охлаждения, определяемой температурой формы. Чем ниже температура формы, тем меньше усадка аморфного термопласта. В случае кристаллических полимеров усадка на этой стадии определяется главным образом процессом кристаллизации, в результате которого происходит значительное уменьшение размеров литевых изделий. Определяющим фактором на этой стадии для кристаллических полимеров является температура формы. Чем выше температура формы, тем больше усадка кристаллического полимера, поскольку отвод тепла происходит медленнее и кристаллизация протекает полнее.

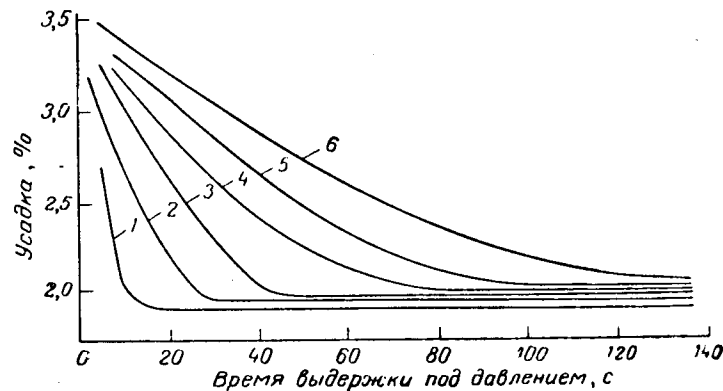


Рис. V.19. Зависимость усадки полиформальдегида от времени выдержки под давлением при температуре формы 100 °С и давлении литья 80 МПа для образцов различной толщины: 1—2 мм; 2—3; 3—4; 4—5; 5—6; 6—8 мм.

Усадка в форме на второй стадии может быть свободной, когда оформляющие части формы не препятствуют усадке материала, или несвободной, когда оформляющие части препятствуют сокращению термопласта, например при наличии металлической арматуры в изделии.

На третьей стадии, после удаления изделия из формы, происходит только свободная усадка, если, конечно, изделие не сажают

на какую-либо оправку. Уменьшение объема изделия при этом определяется²² разницей между температурой, при которой изделие было извлечено из формы, и температурой окружающей среды, а также объемным коэффициентом термического расширения. Ниже приведены данные о зависимости усадки поликарбоната от температуры формы:

	Температура формы, °C			
	68	82	102	120
Размеры образца l_0 при извлечении из формы, мм	101,79	101,92	102,11	102,27
Размеры образца l_{30} через 30 мин после извлечения из формы, мм	101,51	101,53	101,56	101,58
Усадка $l_0 - l_{30}$, мм	0,28	0,39	0,55	0,69
Расчетная усадка l_p , мм	0,30	0,40	0,53	0,64

Расчетная усадка равна

$$l_p = l_{30} \alpha (t_f - t_k) \quad (V.8)$$

где α — коэффициент термического линейного расширения ($7 \cdot 10^{-5}$ 1/град); t_f — температура формы; t_k — комнатная температура (25°C).

При сопоставлении расчетной усадки, приведенной выше, со значениями усадки, полученными экспериментально, обнаруживается их хорошее совпадение. Это свидетельствует о том, что усадка термопласта на третьей стадии действительно определяется значением коэффициента термического расширения термопласта.

Искривление литевых изделий

У изделий, изготовленных литьем под давлением, часто наблюдается искривление, т. е. отклонение формы литевой детали от формы полости для литья. Наиболее часто искривление появляется у плоских изделий, таких, как подносы, ящики и т. п.

Склонность к искривлению различных типов термопластов неодинакова. Кристаллические полимеры более склонны к искривлению, чем аморфные. На искривление влияют параметры процесса литья, конструкция изделия и литевой формы. Склонность термопласта к искривлению зависит также от разности между радиальной и тангенциальной усадкой²³; эта разность обусловлена молекулярной ориентацией термопласта. Как правило, усадка в направлении течения больше, чем в перпендикулярном направлении. Термическая усадка увеличивается за счет релаксации ориентационных напряжений после заполнения формы.

При заполнении литевой формы молекулы полимера располагаются вдоль направления течения, но после прекращения течения они пытаются вернуться к своей нормальной свернутой конформации. Если это происходит, то длина детали в этом направлении уменьшается. Число макромолекул, ориентированных перпендикулярно направлению течения, намного меньше, чем ориентированных в направлении течения, поэтому усадка в результате релакса-

ции намного меньше в направлении, перпендикулярном течению, чем в направлении течения, как показано в табл. V. 2.

Таблица V. 2. Усадка термопластов (в %) в направлении течения U_T и перпендикулярно течению U_P в зависимости от толщины образца

Термопласт	Толщина, мм						$U_T - U_P$
	1,7		2,9		4,2		
	U_T	U_P	U_T	U_P	U_T	U_P	
Полистирол	0,3	0,2	0,4	0,3	0,6	0,5	0,1
Полиметилметакрилат	0,3	0,2	0,4	0,3	0,6	0,5	0,1
Поликарбонат	0,5	0,4	0,6	0,5	0,9	0,8	0,1
Полипропилен	2,1	1,2	2,1	1,4	2,5	1,8	0,7—0,9
Полиамид 6	0,9	0,8	2,0	1,7	2,2	1,8	0,1—0,4
Полиформальдегид	2,5	2,4	3,3	3,1	3,6	3,4	0,1—0,2

Вследствие меньшего термического сокращения аморфных полимеров усадка их намного меньше, чем кристаллических, но имеется различие в усадке во взаимно перпендикулярных направлениях за счет ориентации.

У полиэтилена высокой плотности различие в усадке в двух взаимно перпендикулярных направлениях может достигать еще больших значений²⁴: в направлении течения усадка составляет 2,8—3,2%, а в перпендикулярном направлении равна 1,8—2%.

На различие усадки в двух направлениях оказывает влияние молекулярный вес термопласта и распределение по молекулярным весам. Например, для полиэтилена высокой плотности с индексом расплава 21 г/10 мин различие в усадке составляет всего 0,1%, а с индексом расплава 0,3 г/10 мин — 3,1% (на таком же образце)²⁵. Полиэтилен высокой плотности с узким распределением по молекулярным весам имеет меньшую тенденцию к искривлению, чем полиэтилен с широким распределением.

Некоторые добавки, например пигменты (фталоцианин голубой и зеленый), повышают усадку полиэтилена высокой плотности и тем самым способствуют искривлению литевых изделий²⁶.

Различие в усадке вдоль и поперек течения приводит к искривлению литевой детали, если она не обладает достаточной жесткостью. Например, в случае плоского изделия с литником в центре (рис. V. 20) радиальная усадка превосходит тангенциальную, что приводит к искривлению изделия. При расположении литника сбоку продольная усадка превышает поперечную, а также наблюдается искривление.

Для уменьшения искривления такого изделия должны быть созданы условия, при которых уменьшается ориентация при течении или замедляется релаксация ориентационных напряжений.

Наиболее эффективным методом уменьшения ориентации, возникающей при течении, является использование высоких температур расплава термопласта.

Уменьшить релаксацию ориентационных напряжений можно применением очень низких температур литьевой формы, что в ряде

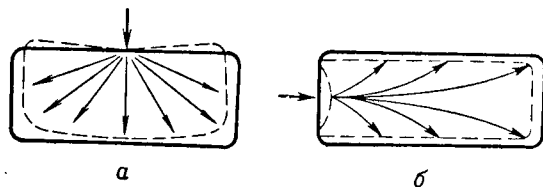


Рис. V. 20. Схема искривления плоского изделия при различном расположении впуска литника: а — в центре изделия; б — сбоку.

случаев позволяет получать изделия без искривления. Однако этот эффект часто является временным, поскольку при очень быстром охлаждении возникают значительные внутренние напряжения, действие которых может затем проявиться в процессе эксплуатации изделия или при повышенных температурах, что приведет к искривлению изделия.

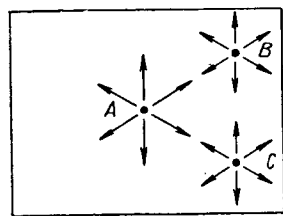


Рис. V. 21. Схема многовпускного литника, применяемого для предотвращения искривления изделий.

Для получения неискривленных плоских изделий необходимо обеспечить правильное расположение впускного литникового канала; особое внимание следует обращать на характер течения материала. Так, если в форме создать параллельное течение, то, несмотря на различную усадку в двух взаимно перпендикулярных направлениях, не возникает напряжений, вызывающих искривление. Это достигается применением щелевого литника (см. рис. V. 13). Для предупреждения искривлений применяют также многовпускной литник (рис. V. 21).

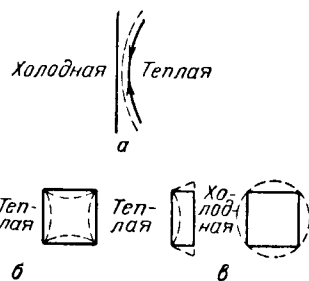


Рис. V. 22. Схема искривления изделий при разной температуре в половинах литьевой формы: а — пластина; б, в — коробка при более холодном пуансоне (б) и более теплом пуансоне (в).

При одном центральном впуске литникового канала в месте усадки в направлении течения по АВ и АС больше, чем в направлении ВС, и поэтому возникнет искривление. Однако если в местах В и С расположить дополнительно впуски литникового канала, то усадка вдоль трех направлений будет одинаковой, поскольку направление ВС также станет направлением течения²⁷.

Часто причиной коробления деталей является неравномерное охлаждение их в литьевой форме. Если, например, плоская пластина отливается в форме, половины которой имеют различную температуру, то происходит искривление пластины, как показано на рис. V. 22, а. Расплав, прилегающий к холодной поверхности формы, охлаждается быстрее, в то время как усадка слоев, прилегающих к теплой поверхности, продолжается. Неравномерная усадка приводит к искривлению плоского изделия. При изготовлении прямоугольной коробки разность температур в матрице и пуансоне литьевой формы может привести к различному искривлению коробки в зависимости от того, какая из частей формы холоднее (рис. V. 22, б, в). Таким образом, охлаждение литьевых форм должно быть равномерным.

Термообработка литьевых изделий

Изменение размеров или механических свойств литьевых изделий может происходить после окончания цикла литья до тех пор, пока состояние полимера не станет стабильным. У аморфных полимеров обычно наблюдаются незначительные изменения размеров (в основном у гигроскопичных материалов; изменения определяются влажностью окружающей среды). У кристаллических полимеров вторичная кристаллизация может привести к усадке после литья. Во многих случаях большая часть этой усадки проявляется в первые 24 ч после литья, а затем усадка происходит медленнее. При более высоких температурах скорость вторичной кристаллизации может повышаться. Высокая температура формы приводит к меньшей вторичной усадке сополимера на основе формальдегида, как показано на рис. V. 23. Еще меньше усадка при повышенных температурах эксплуатации у образцов, подвергнутых термообработке.

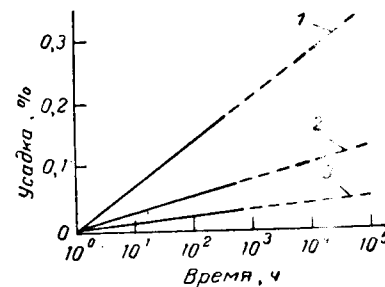


Рис. V. 23. Зависимость вторичной усадки от продолжительности эксплуатации при температуре 60 °С для образцов сополимера на основе формальдегида, полученных при температуре формы 60 °С (1) и 90 °С (2) и подвергнутых термообработке (3).

У гигроскопичных термопластов, таких, как полиамиды, поглощение влаги способствует вторичной кристаллизации, что соответственно влияет на размеры литьевых изделий.

При вторичной кристаллизации может наблюдаться изменение плотности и механических свойств термопласта. Ниже показано изменение плотности и прочности на удар падающим грузом при комнатной температуре для полипропилена с высоким индексом расплава в зависимости от времени с момента окончания цикла литья:

Время, ч	Плотность, г/см ³	Прочность на удар Н.м
1	0,9020	1,22
2	0,9022	0,56
17	0,9033	0,28
384	0,9045	0,24
8760	0,9060	0,21

Заметное увеличение плотности и быстрое падение прочности на удар происходят непосредственно после литья под давлением. У полиэтилена высокой плотности с низким индексом расплава прочность на удар снижается только на 14% за тот же самый период времени²⁴. Для того, чтобы изменения в изделиях после литья были минимальными, следует создавать такие условия переработки, при которых ориентация минимальна и которые позволяли бы избежать чрезмерного охлаждения термопласта при его кристаллизации в форме; следует также добиваться получения в литых изделиях по возможности изотропных условий в отношении ориентации и плотности.

Однако если при литье под давлением не удастся реализовать названные условия или если требуется максимальная стабильность размеров и высокая теплостойкость, то целесообразно осуществлять отжиг (тепловую обработку) литых изделий с целью снятия внутренних напряжений, возникающих в полимере в процессе литья под давлением. При этом изделие нагревают до определенной температуры, называемой температурой отжига, выдерживают некоторое время и затем медленно охлаждают до комнатной температуры. Эффект тепловой обработки заключается в увеличении плотности термопласта и повышении его теплостойкости. Кроме того, отжиг часто способствует повышению прочности на удар и предотвращает растрескивание изделий. Получаемый эффект зависит от типа термопласта, условий отжига и условий литья под давлением.

Жесткие аморфные термопласты, такие, как полистирол, полиметилметакрилат, поликарбонат и полисульфон чаще подвергаются отжигу для снижения внутренних напряжений, чем термопласты других типов.

Отжиг кристаллических полимеров наряду с уменьшением внутренних напряжений может приводить также к изменению их кристаллического состояния.

Для типичных аморфных полимеров, таких, как полистирол, тепловая обработка приводит к изменению плотности, что, в свою очередь, влияет на его механические свойства и теплостойкость.

Так, у полистирола после тепловой обработки²⁸ наблюдается увеличение предела прочности при растяжении на 5% и предела прочности при статическом изгибе на 10%. Значительное влияние отжига оказывает на теплостойкость аморфных полимеров²⁹; так, у полистирола теплостойкость повышается с 77 до 95 °С, у сополимера стирола с акрилонитрилом — с 83 до 94 °С, а у полиметилметакрилата — с 65 до 75 °С.

Плотность поликарбоната после тепловой обработки при 120 °С уменьшается³⁰, предел текучести³¹ повышается с 67 до 80 МПа; предел прочности при растяжении изменяется в меньшей степени, а относительное удлинение при разрыве несколько уменьшается.

Отжиг кристаллических полимеров может приводить к изменению степени кристалличности, размеров сферолитов и морфологии полимера. В ряде случаев отжиг при температуре немного ниже температуры плавления приводит к увеличению степени кристалличности и размеров сферолитов. С увеличением степени кристалличности и размеров сферолитов теплостойкость и стабильность размеров изделия повышаются. Так, при тепловой обработке полиэтилена высокой плотности, как это видно из рис. V.24, с ростом температуры отжига повышается предел текучести³², причем изменение предела текучести имеет такой же характер, как и изменение плотности этого же полиэтилена при отжиге³³. С повышением температуры отжига предел прочности при растяжении вначале изменяется мало, а затем заметно падает. Это сопровождается значительным уменьшением относительного удлинения при разрыве.

Таким образом, изменяя плотность полиэтилена, а следовательно, и его степень кристалличности при тепловой обработке, можно от хорошо деформируемых и прочных образцов перейти к очень хрупким образцам, не способным к большим деформациям. Следовательно, подбирая соответствующие температуры отжига, можно получать из полиэтилена высокой плотности изделия с разнообразными свойствами — от вязких и эластичных до жестких и хрупких. Во избежание хрупкости не следует применять высокие температуры при отжиге полиэтилена высокой плотности.

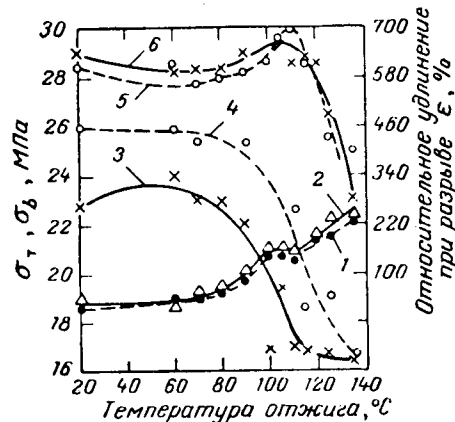


Рис. V.24. Зависимость предела текучести σ_t (1, 2), предела прочности при растяжении σ_b (3, 4) и относительного удлинения при разрыве ϵ (5, 6) полиэтилена высокой плотности от температуры отжига при температуре литья 213 °С, давлении литья 37,5 МПа, температуре формы 25 °С и выдержке под давлением 10 с (2, 3, 6) и 40 с (1, 4, 5).

Толстостенные литьевые изделия из кристаллических термопластов часто подвергают отжигу с целью уменьшения внутренних напряжений. У тонкостенных изделий из полиамида, изготовленных литьем под давлением, отжиг служит в основном для повышения прочности, твердости и сопротивления истиранию. Полиамиды при литье под давлением легко переохлаждаются, а в переохлажденном состоянии они склонны ко вторичной кристаллизации. В результате термообработки повышается их плотность; изменений в структуре кристаллов не отмечается³⁵.

Наиболее важными параметрами, влияющими на процесс тепловой обработки, являются температура и продолжительность обработки. Теоретически чем выше температура тепловой обработки и чем она продолжительнее, тем большая степень релаксации напряжений может быть достигнута.

Например, из рис. V.25 видно, что теплостойкость ударопрочного полистирола зависит как от температуры отжига, так и его продолжительности²⁴. Температура и продолжительность отжига зависят не только от свойств полистирола, но и от условий литья, толщины, размеров и формы детали, подлежащей отжигу. Условия отжига могут также значительно изменяться в зависимости от назначения детали.

Температура отжига для аморфных термопластов теоретически должна быть выше температуры стеклования:

в этом случае релаксация напряжений должна происходить очень быстро. Однако при таких температурах происходят очень большие деформации изделия, вызывающие коробление детали. Поэтому на практике используют отжиг при температурах ниже температуры стеклования.

Для аморфных полимеров следует проводить отжиг при максимально возможной температуре, когда еще не наблюдается деформация изделия. В этом случае сокращается продолжительность отжига и достигается значительное уменьшение внутренних напряжений.

Температура отжига зависит от ориентационных напряжений и поэтому должна быть определена предварительно для каждого вида изделий.

В табл. V.3 приведены условия тепловой обработки различных типов термопластов. Необходимо учитывать, что эти данные следует рассматривать как ориентировочные, которые должны быть уточнены для определения рабочих условий отжига конкретной детали из термопласта.

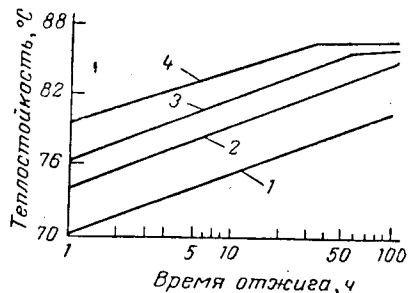


Рис. V.25. Зависимость теплостойкости ударопрочного полистирола от продолжительности отжига при различных температурах отжига: 1—55 °С; 2—60; 3—66; 4—70 °С.

Таблица V.3. Условия тепловой обработки термопластов

Термопласт	Среда	Температура обработки, °С	Толщина изделия, мм	Продолжительность обработки, мин
Полистирол	Воздух или вода	60—70	≤ 6	30—60
		70—77	> 6	120—360
Сополимер стирола с акрилонитрилом	То же	77	≤ 3	1
			3—6	3
			> 6	4—25
Сополимер стирола с акрилонитрилом и бутадиеном	—	80—100	—	16—20
Полиметилметакрилат	—	75	—	240—360
Поликарбонат *	Воздух или масло	125—130	1	30—40
Полисульфон		165	—	60—240
Полиамид 6,6	Масло	150	3	15
Полиамид 6	То же	130	12	15
Полиформальдегид **	Воздух или масло	160	2,5	30 (масло) 60 (воздух)
Сополимеры на основе формальдегида **			1	15
Полипропилен	Воздух	150	1	5
			≤ 3	30—60
Полиэтилен	Вода	100	≤ 6	60
			≤ 6	15—30
			> 6	60

* Скорость охлаждения 30—40 °С/ч.

** Медленное охлаждение.

Обычно температуру отжига определяют выдерживая изделие в определенной среде и постепенно повышая температуру на 3—5 °С до тех пор, пока не будет наблюдаться изменение формы и размеров детали. Температура отжига принимается на 5 °С ниже той температуры, при которой наблюдается искажение формы и размеров изделия.

Продолжительность отжига при выбранной температуре должна изменяться в зависимости от толщины и конфигурации детали, а также от требуемой степени уменьшения внутренних напряжений. В продолжительность отжига часто включается время, необходимое для прогрева детали до одинаковой температуры по всему объему, поскольку продолжительность отжига для толстых деталей больше, чем для тонких. Оптимальные температура и продолжительность отжига определяются экспериментально для отдельных типов литьевых деталей.

Допустимые скорости охлаждения после отжига также зависят от толщины детали³⁶. Тонкие изделия охлаждаются с большей скоростью — около 60 °С/ч, в то время как толстые изделия охлаждаются очень медленно (около 2—5 °С/ч). Скорость охлаждения должна быть малой при температуре, близкой к температуре стек-

лования, а ниже температуры стеклования скорость охлаждения может быть увеличена.

Среда, в которой происходит отжиг, также влияет на время, необходимое для проведения тепловой обработки. Когда используют в качестве среды жидкость, то требуется более короткое время для нагрева, так как скорость передачи тепла в жидкой среде намного больше, чем в воздухе. Это, конечно, зависит от теплофизических свойств жидкости и обрабатываемой детали. Другим преимуществом жидкости по сравнению с воздухом является более равномерное распределение температур при отжиге. Однако использование жидкой среды связано и с некоторыми неудобствами. Так, при использовании масла на литьевых изделиях часто появляются пятна, которые трудно ликвидировать.

Горячий воздух широко используется при отжиге, но во многих случаях использование подходящей жидкости дает лучшие результаты. Некоторые термопласты, такие, как полиамиды и полиформальдегид, не могут подвергаться термообработке горячим воздухом из-за окисления, и их тепловую обработку обычно проводят в масляной ванне.

Жидкости, применяемые для отжига, должны иметь соответствующие интервалы нагревания и стабильности, а также быть инертными по отношению к обрабатываемому материалу. Вода является очень хорошей средой для проведения отжига, но ее применение ограничено из-за невысокой температуры кипения. При проведении отжига в воде в нее добавляют небольшие количества детергента для ускорения смачивания и быстрого осушения детали от воды после удаления.

Об эффективности отжига можно судить, определяя теплостойкость или химическую стойкость в растворителе. Так, теплостойкость по Мартенсу для литьевых образцов из высокомолекулярного полистирола, не подвергавшихся отжигу³⁷, составляет 77 °С; после отжига при 90 °С в течение 0,5 ч она достигает 93 °С, 96 °С — после 2-часового отжига, 100 °С — после 4-часового и 102 °С — после 6-часового.

Испытание на растрескивание путем погружения в соответствующий растворитель проводят также для определения потребности в отжиге. Обычно испытание растворителем выполняется путем погружения литьевой детали в растворитель или путем смачивания этим растворителем ее поверхности. Растворители подбираются индивидуально. Например, детали из полистирола испытывают погружением на 1 мин в *n*-гептан или керосин. Затем детали удаляют, не вытирая, и осматривают через 30 мин. Обычно если в деталях из полистирола имеются большие напряжения, то детали растрескиваются. Детали из поликарбоната испытывают путем погружения в четыреххлористый углерод, и если в них имеются значительные напряжения, то трещины появляются немедленно³⁸. Детали из полисульфона погружают на 3 с в этилацетат или ацетон³⁹.

Испытание растворителем не только полезно для определения величины внутренних напряжений, оно позволяет выявить наиболее напряженные области в литьевых деталях. Другой возможный метод качественного визуального контроля напряжений заключается в рассмотрении картины двойного лучепреломления в изде-лии, помещенном между двумя поляроидами. Такая информация в совокупности с данными по растрескиванию может быть полезна для корректирования условий литья под давлением или конструкции детали и литьевой формы с целью снижения или перераспределения остаточных напряжений в изделии.

ЛИТЕРАТУРА

1. В сб. «Новое в переработке полимеров». Под ред. Роговина З. А. и Кербер М. Л., «Мир», 1969. См. с. 135.
2. ГОСТ 11262—68, Метод испытания на растяжение; ГОСТ 4651—68, Метод испытания на сжатие; ГОСТ 4648—71, Метод испытания на статический изгиб; ГОСТ 9550—71, Метод определения модуля упругости; ГОСТ 4647—69, Метод испытания на ударный изгиб.
3. Hansel H., Pietzher W., Thermoplaste, Anwendung in der Elektronischen Industrie. VE Verlag Technik, Berlin, 1969. 219 S.
4. Vieweg R., Daumiller G., Polystyrol, Kunststoff-Handbuch. Bd. V. Hanser, München, 1969. 876 S.
5. Herz A., Kunststoffe, 53, № 9, 625 (1963).
6. Taprogge R., Kunststoff-Rdsch., 15, № 8, 389 (1968).
7. Kunststoff-Berater, 11, № 5, 372 (1966).
8. Fischer F., Gummi, Asbest, Kunststoffe, 21, № 2, 112 (1968).
9. Weber A., Konstruieren mit Kunststoffe, Haus der Technik-Vortragsveröffentlichungen. Heft 113. Vulkan-Verlag, Essen, 1967. 81 S.
10. Materials in Design Eng., 51, № 9, 122 (1964).
11. Morward K., Kunststoff-Rdsch., 9, № 1, 8 (1962).
12. Jarrett J., Brit. Plast., 39, № 5, 290 (1966).
13. Гринблат В. Н., Лапшин В. В., Пласт. массы, № 10, 21 (1970).
14. Robinson J. D., Plastics, 32, № 354, 446 (1967).
15. Gastrow H., Beispielsammlung für den Spritzguss — Werkzeugbau. Hanser, München, 1966. 189 S.
16. Davis R. L., Ashley H. W., Plast. World, 21, № 10, 38 (1963).
17. Adamek K., Plastverarb., 10, № 9, 329 (1959).
18. Serle A. G., Plast. Technol., 14, № 3, 67 (1968).
19. Ballman R. L., Kruse R. L., Taggart W. P., Polymer Eng. Sci., 10, № 3, 154 (1970).
20. Larsen H. A., DeHoff G. R., Todd N. W., Mod. Plast., 36, № 8, 89 (1959).
21. Ricour B., Brit. Plast., 40, № 7, 122 (1967).
22. Koda H., Chem. High Polymers, Tokyo, 23, № 254, 464 (1966).
23. Woebcken W., Kunststoffe, 56, № 5, 337 (1966).
24. Ogorkiewicz R. M. Thermoplastics: Effects of processing. Iliffe, London, 1969. 252 p.
25. Paschke E., Zimmer K. P., Kunststoffe, 59, № 9, 578 (1969).
26. Leitch A. C., Brit. Plast., 42, № 9, 118 (1969).
27. Briers D. G., Burgess D., Brit. Plast., 33, № 4, 100 (1960).
28. Boundy R. H., Boyer R. F., Styrene, its Polymers, Copolymers and Derivatives, New York, 1952, 1300 p.
29. Melchore J. A., Mark H. F., Mod. Plast., 31, № 3, 50 (1953).

30. Kodo H., J. Appl. Polymer Sci., 12, 2257 (1968).
31. Лапшин В. В., Поспелова Н. А., Никольской Н. М., Синюхина А. А. Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон. М., НИИТЭХИМ, № 2, 141 (1970).
32. Квятковская Г. Ф., Лапшин В. В., Пласт. массы, № 4, 30 (1964).
33. Квятковская Г. Ф., Лапшин В. В., Пласт. массы, № 3, 26 (1964).
34. Кристаллические полиолефины. Под ред. Раффа Р. А. и Дока К. В., Т. 2, М., «Химия», 1970. 470 с.
35. Müller A., Pfluger R. P., Kunststoffe, 50, 203 (1960).
36. Jastrzebski Z. D., Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 2. Interscience, New York, 1965. 871 p.
37. Beck H., Spritzgießen. Hanser, München, 1963. 219 S.
38. Christopher W. F., Fox D. W. Polycarbonates, Reinhold, New York, 1962. 182 p.
39. Basset H. D., SPE Journal, 23, № 5, 45 (1967).

ЛИТНИКОВЫЕ СИСТЕМЫ ЛИТЬЕВЫХ ФОРМ

В литевой форме после заполнения ее расплавом термопласта должно образовываться изделие требуемой геометрической формы, заданных размеров, с поверхностью хорошего качества и определенными физико-механическими свойствами. Конструкция литевой формы оказывает большое влияние на эффективность работы литевой машины и качество литевых изделий. Так, получение гладкой и блестящей поверхности литевых изделий определяется качеством обработки поверхности формы и, в первую очередь, тщательностью полировки. Очень устойчивый глянец имеют изделия, отлитые в стальных формах, на полированную поверхность которых нанесен тонкий слой хрома. Этот слой предохраняет также поверхность литевой формы от коррозии.

Проектирование и изготовление литевых форм является сложной проблемой, при решении которой приходится одновременно учитывать множество факторов: прочность и жесткость отдельных частей формы, способ удаления отливки из формы, удобство обслуживания, отделку и размеры оформляющих частей и т. п. В связи с огромным многообразием изделий, изготавливаемых методом литья под давлением, эти вопросы обычно решают, исходя из конкретных требований к изделию, что приводит к очень большому разнообразию конструкций литевых форм.

В то же время в различных конструкциях литевых форм встречаются одинаковые элементы, которые имеют одно и то же назначение и оказывают решающее влияние на процесс формирования термопластов при литье под давлением. К таким важнейшим элементам литевых форм относится литниковая система, посредством которой осуществляется соединение формы с литевым цилиндром машины и заполнение формы. От конструкции литниковой системы зависит качество поверхности изделий, их размеры и физико-механические свойства. Тип литниковой системы оказывает большое влияние на конструкцию и особенности работы литевой формы. Конструкция литевой формы получается наиболее простой при заполнении полости формы через центральный литник, имеющий форму усеченного конуса (рис. VI. 1, а). Такой тип литниковой системы часто применяется в одногнездных формах для изготовления изделий типа стаканов, чашек, ящиков и т. п.

Наиболее распространенная литниковая система состоит из центрального литника, разводящих каналов и впускных каналов (рис. VI.1, б). Такая система позволяет отливать в одной форме сразу много изделий и применяется при изготовлении самых различных типов изделий.

При литье через точечный литник и безлитниковом литье, схемы которых показаны на рис. VI.1, а, г, возможно отделение литника от изделия в процессе разъема формы. Как правило, место отрыва литника не требует последующей механической обработки. При литье по этим схемам сечение впуска делается достаточно малым. Однако конструкция литневой формы в этих случаях получается более сложной, поскольку при точечном отрывном литнике в форме, как правило, имеется дополнительная промежуточная плита для отрыва литника.

При безлитниковом литье предусматриваются специальные конструкции сопел или обогреваемые литниковые каналы, т. е. конструкция литневой формы еще больше усложняется.

Для некоторых термопластов, имеющих узкий температурный интервал литья, например для полиамидов, а также для материалов, недостаточно термостабильных при высоких скоростях сдвига (в частности, непластифицированный поливинилхлорид), применение малых сечений впуска также не могут ограничивать уплотнение расплава термопласта в форме.

Литниковые каналы

Чрезвычайно важной проблемой конструирования литневых форм является расчет и оформление литниковых каналов. Литниковая система сопло — канал — впуск должна обеспечить заполнение полости формы при соблюдении условий литья данного термопласта, а также получение изделия с удовлетворительным внешним видом и требуемыми физико-механическими свойствами. Поэтому к литниковой системе предъявляются очень разнообразные требования. Так, литниковая система должна обеспечивать минимальные потери давления, незначительную ориентацию в литневых изделиях, минимальный расход материала на заполнение литниковой

системы, легкость отделения литника от изделия, определенное соотношение между поверхностью и объемом для уменьшения потерь тепла в стенки формы от расплава полимера и т. п.

Конечно, одновременное выполнение всех этих требований в ряде случаев осуществить трудно. Например, уменьшение размеров впуска для облегчения удаления литника, как правило, приводит к увеличению потерь давления, причем уменьшение толщины литника при литье полистирола всего в 2 раза (с 1 мм до 0,5 мм) приводит к увеличению потерь давления почти в 3 раза¹. При увеличении размеров впуска, наоборот, уменьшаются потери давления, возрастают ориентационные напряжения, а также затрудняется отделение литника от изделия.

Литниковая система и изделие составляют единое целое и обычно удаляются вместе из формы в конце цикла литья.

Литниковая система представляет собой систему каналов, по которой расплав полимера подается из литневого цилиндра машины в оформляющую полость формы.

Основными элементами литниковой системы являются (рис. VI.2) центральный литник, разводящий литниковый канал и впускной канал.

Различные конструкции литниковых систем по их технологическому назначению можно разделить на два типа. Первый тип — так называемая «холодноканальная» система, при которой температура стенок литниковых каналов поддерживается ниже температуры стеклования или плавления термопласта. Такая литниковая система является наиболее распространенной и широко применяется в одно- и многогнездных формах при переработке всех термопластов. Вторым типом является так называемая «горячеканальная» система, конструкция которой обеспечивает температуру стенок литниковых каналов выше температуры текучести термопластов. Эта литниковая система применяется реже и только для определенных термопластов.

При выборе типа литниковой системы следует учитывать, что обычная литниковая система по сравнению с горячеканальной более проста в изготовлении и при эксплуатации, но при ее использовании образуются отходы в виде литников, которые необходимо утилизировать. Кроме того, если продолжительность охлаждения литников больше продолжительности охлаждения изделия, то это приводит к уменьшению производительности при литье по сравнению с горячеканальной системой.

В то же время при горячеканальной системе с несколькими впусками трудно избежать образования застойных зон, где может происходить разложение термопластов с низкой термостабильностью. Горячеканальные конструкции литников выгодно применять

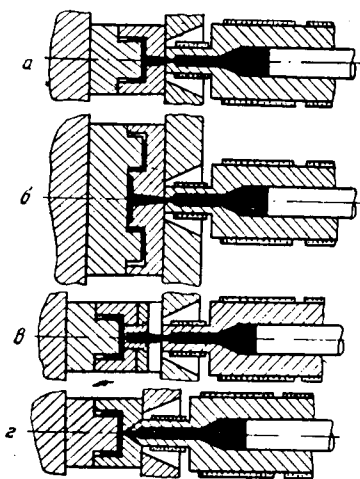


Рис. VI.1. Схема основных видов литниковых систем при литье термопластов под давлением:

а — литье через центральный литник; б — литье через центральный литник и разводящие каналы; в — литье через точечный литник; г — безлитниковое литье.

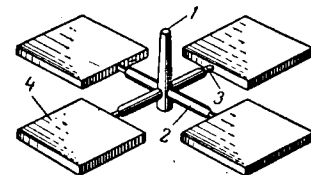


Рис. VI.2. Схема литниковой системы:

1 — центральный литник; 2 — разводящий литниковый канал; 3 — впускной канал; 4 — изделие.

в тех случаях, когда для снижения потерь давления приходится делать разводящий литниковый канал с высотой (или диаметром) намного большей толщины изделия (например, при литье тонкостенных изделий с большой протяженностью одной из сторон). В этих случаях продолжительность цикла литья в формах с холодноканальной конструкцией определяется продолжительностью охлаждения литниковой системы, а в формах с горячеканальной конструкцией — продолжительностью охлаждения изделия.

Центральный литник

Для понимания принципов рационального конструирования литниковых каналов при холодноканальной системе следует вначале остановиться на некоторых особенностях течения и охлаждения расплава термопласта в каналах формы.

Продолжительность охлаждения материала в канале формы зависит от так называемого поверхностного фактора, который характеризует отношение поверхности канала к его объему². Чем больше это отношение, тем быстрее охлаждается расплав в канале. Таким образом, поверхностный фактор может служить критерием при сравнении условий охлаждения в различных литниковых каналах: если два канала имеют различное значение поверхностного фактора, то времена охлаждения расплава в этих каналах относятся как квадраты поверхностного фактора.

Расплав термопласта, соприкасаясь с поверхностью канала, образует слой затвердевшего материала, что уменьшает реальное сечение канала на величину оболочки. Толщина этой оболочки³, например, для канала 4 × 6 мм при обычных условиях литья полистирола составляет 0,4 мм. Толщина оболочки зависит от свойств полимера, температуры формы и расплава полимера, а также от скорости течения.

Свойства термопласта влияют на допустимый интервал температур литья. Известно, например, что для полиамидов характерен узкий интервал температур переработки. Незначительное понижение температуры расплава полиамида может привести к преждевременному его затвердеванию. Поэтому при литье полиамидов, если не предусмотрены исключительно короткие каналы, требуются литниковые каналы несколько большего сечения, чем при литье полистирола в тех же условиях. У полиамида толщина оболочки в ряде случаев может достигать примерно 1,0—1,5 мм. Это можно легко установить по поперечному разрезу литника: снаружи видна почти прозрачная зона, поскольку при быстром охлаждении образуется слой с аморфной структурой, а внутри — молочно-мутная зона, имеющая кристаллическую структуру вследствие более медленного охлаждения.

Как известно, время охлаждения зависит от теплопроводности полимера; чем больше теплопроводность, тем быстрее охлаждается полимер в канале и тем больше толщина затвер-

девшего слоя во время течения при прочих равных условиях. Например, полистирол обладает меньшей теплопроводностью, чем полиэтилен высокой плотности, следовательно, размеры литников у него могут быть меньше.

Центральный литник является наиболее простой формой литниковой системы, при которой литниковый канал непосредственно соединяется с полостью формы в месте его наибольшего сечения. При применении литника такого типа возникают незначительные сопротивления при течи расплава термопласта. Поэтому он преимущественно используется для форм, полости которых трудно заполняются, или при переработке высоковязких термопластов и термопластов с низкой термостабильностью расплава. Для толстостенных деталей, которые должны иметь точные размеры, следует также применять центральный литник. Главным недостатком этого типа литника является то, что после его удаления и обработки детали на ней остаются заметные следы.

Центральный литник, в который материал поступает непосредственно из сопла литьевого цилиндра, представляет собой усеченный конус с углом у вершины от 2 до 4° (рис. VI.3, а). Наименьший диаметр центрального литника должен быть больше диаметра отверстия сопла на 0,5—1,0 мм. Радиус закругления R равен 1—2 мм; максимальный диаметр литника $d_m \approx S_m + 1,5$ мм (S_m — максимальная толщина изделия).

Диаметр центрального литника обычно выбирается равным или несколько большим толщины изделия. Размеры наименьшего диаметра центрального литника зависят от массы литьевой детали и ориентировочно могут быть выбраны, исходя из данных, приведенных ниже:

Масса изделия, г	Наименьший диаметр литника, мм
< 10	2,5—3,5
10—20	3,5—4,5
20—40	4,0—5,0
40—150	4,5—6,0
150—300	4,5—7,5
300—500	5,0—8,0
500—1000	5,5—8,5
1000—5000	6,0—10,0

В том случае, когда центральный литник переходит в разводящий литниковый канал, он имеет продолжение в виде отверстия

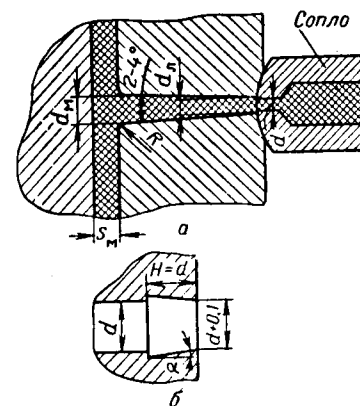


Рис. VI.3. Схема центрального литника. Пояснения в тексте.

с обратным конусом (рис. VI, 3, б), а также отверстие с Z-образной толкающей шпилькой. Благодаря этому образуется поднутрение, которое обеспечивает извлечение центрального литника из литниковой втулки во время раскрытия формы. Угол у вершины обратного конуса α для полистирола составляет 2° , для полиамида — 4° и для полиэтилена — 5° .

Разводящий литниковый канал

Форма и размеры разводящих литниковых каналов должны обеспечивать минимальные потери давления и тепла при течении расплава полимера. Эксперименты показали, что увеличение длины литникового канала приводит к значительным потерям давления. Например, при литье полистирола⁴ увеличение длины литникового канала в 2 раза приводило к возрастанию потерь давления примерно на 35%. Резкие повороты литниковых каналов также значительно увеличивают потери давления в литниковых системах.

Исследование образцов из полистирола, отлитых в многогнездной форме при различной длине литниковых каналов, показало, что ориентационные напряжения в образцах, полученных при более длинных литниковых каналах, больше³. Этот результат может быть объяснен только понижением температуры полистирола при прохождении более длинного литникового канала. Поэтому при конструировании разводящих каналов необходимо предусматривать, чтобы путь течения материала не был слишком длинным, и избегать резких поворотов. Критерием правильного конструирования разводящего канала является обеспечение максимальной поперечной площади для улучшения передачи давления и минимальной боковой поверхности для уменьшения передачи тепла от расплава. Чем выше отношение площади поперечного сечения канала к его периметру, тем лучше конструкция канала.

Значения отношения площади поперечного сечения канала к его периметру для разных типов канала приведены ниже:

Тип канала	Отношение площади к периметру
Круглый с диаметром d	$0,25 d$
Квадратный со стороной d	$0,25 d$
Полукруглый с радиусом $0,5 d$	$0,153 d$
Прямоугольный со сторонами $d \times 0,5 d$	$0,166 d$
$d \times 0,25 d$	$0,1 d$
$d \times 0,167 d$	$0,071 d$

Круглый и квадратный каналы имеют большее отношение площади к периметру, чем полукруглый и прямоугольный, применение которых, очевидно, является нежелательным. Однако при квадратном типе канала его литник трудно удалять из формы. Поэтому на практике применяют трапециевидный тип канала (рис. VI. 4, в).

с углом около 10° , объем которого приблизительно на 25% больше объема круглого канала при соответствующих размерах.

Наилучшим типом канала, конечно, является круглый. Но его нужно делать в обеих половинах формы, что не всегда осуществимо. Может быть применен канал, имеющий трапециевидальное сечение с некоторым скруглением (рис. VI. 4, б). Объем такого канала всего на 14% больше объема круглого канала⁵. Самыми простыми в изготовлении, конечно, являются каналы с трапециевидальным сечением, поскольку они выполняются только в одной половине формы.

Наиболее трудным является определение размеров поперечного сечения разводящего литникового канала. При решении этого вопроса приходится учитывать свойства термопласта; массу, толщину и размеры изделия; расстояние от полости формы до центрального литника; условия охлаждения каналов и т. п. Поперечное сечение каналов должно быть достаточным для заполнения формы, прежде чем материал затвердеет в канале, а также для уплотнения материала в форме. Исходя из этого, поперечное сечение каналов редко делается диаметром, меньшим 3 мм (этот размер применяется в основном при небольшой длине канала). Чем длиннее канал, тем больше сопротивление, а следовательно, тем больше должно быть поперечное сечение канала. Например⁵, при длине канала 25 мм и массе отливки 60 г диаметр канала может быть равным 4,8 мм, однако если длина канала будет составлять 100 мм, то диаметр канала должен быть увеличен до 6,3 мм.

В то же время поперечное сечение канала не должно быть таким большим, чтобы оно влияло на продолжительность цикла литья, хотя это и случается при литье очень тонких изделий. По этой причине нежелательно делать каналы диаметром более 10 мм. Только для жесткого поливинилхлорида и полиметилметакрилата в виде исключения применяют каналы диаметром до 12,5 мм, что связано с высокой вязкостью их расплавов при литье под давлением.

На рис. VI. 5 представлены практические данные для выбора диаметра канала в зависимости от его длины и массы изделия при

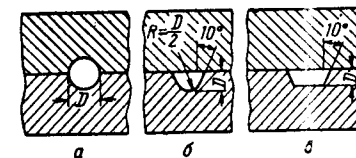


Рис. VI. 4. Типы разводящих литниковых каналов:
а — круглый; б — трапециевидальный со скруглением; в — трапециевидальный.

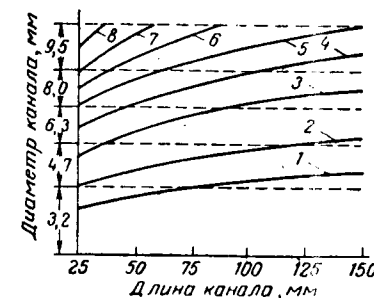
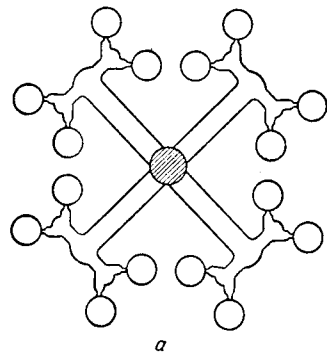


Рис. VI. 5. Диаграмма для ориентировочного выбора диаметра разводящего литникового канала в зависимости от его длины и массы изделия:
1—14 г; 2—28; 3—56; 4—84; 5—112; 6—140; 7—168; 8—196 г.

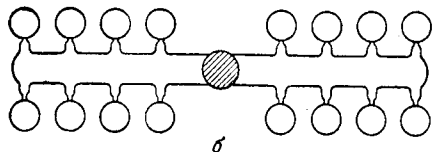
толщина стенки меньше 3,2 мм. Для жесткого поливинилхлорида и полиметилметакрилата⁵ рекомендуется увеличивать диаметр канала на 25%.

Расположение разводящих литниковых каналов

При конструировании многогнездных литьевых форм большое значение имеет оптимальное расположение разводящих литниковых каналов, которое зависит от ряда факторов: числа гнезд,



а



б

Рис. VI. 6. Схема сбалансированной (а) и несбалансированной (б) литниковых систем.

формы и размеров изделия, конструкции литьевой формы, типа впускного литникового канала. Правильное расположение литниковых каналов прежде всего должно обеспечивать минимальные потери давления, а это возможно, если длина каналов будет минимальной.

Гнезда в форме следует располагать так, чтобы условия течения расплава полимера от сопла ко всем гнездам формы и расстояния до всех гнезд формы были одинаковыми. Симметричное расположение гнезд в форме обеспечивает одновременное заполнение расплавом всех гнезд и одинаковые условия подпитки их во время выдержки под давлением⁶. Этому условию удовлетворяет схема расположения гнезд, показанная на рис. VI. 6, а. Схема расположения гнезд, показанная на рис. VI. 6, б, не может обеспечить одинаковые условия заполнения

полости изделия во всех гнездах без специальной балансировки впускных каналов. Изучение свойств образцов полистирола, полученных в многогнездной форме с одинаковыми впусками, но с различной длиной канала и в форме с тем же расположением гнезд, но сбалансированными по методу Джонса⁷ размерами впуска, показало, что балансировка размеров впуска облегчает заполнение формы, но не дает возможности получить образцы с одинаковыми свойствами³.

Ниже приведены данные о влиянии размеров впуска и длины литникового канала на теплостойкость и усадку брусков из полистирола (две последние строчки относятся к образцам, полученным при сбалансированных размерах впуска):

Молекулярный вес полистирола	Температура литья, °С	Толщина впуска при ширине 5 мм, мм	Длина литникового канала, мм	Теплостойкость, °С	Усадка при 130 °С, %
60 000	185	0,6	38	86,4	46,4
60 000	185	2,6	38	84,0	48,8
62 200	195	2,6	38	81,5	48,2
62 200	195	2,6	15	82,3	46,2
62 200	175	2,6	38	80,0	56,0
62 200	175	2,6	15	80,8	50,5
74 400	185	1,6	15	83,1	47,8
74 400	185	2,5	38	82,1	51,6

Для получения деталей с одинаковыми физико-механическими свойствами и размерами разводящие литниковые каналы ко всем гнездам в многогнездных формах должны иметь одинаковую длину. При разной длине литниковых каналов температура полимера и давление в полости одинаковых гнезд отличаются, и это приводит к получению изделий с неодинаковыми свойствами.

Соотношение размеров каналов в литниковой системе (см. рис. VI. 6, а), где путь течения расплава от сопла до любого гнезда одинаков, может быть определено по следующему соотношению⁸:

$$d = d_1 \left(\frac{l}{l_1} \right)^\alpha \left(\frac{N_1}{N} \right)^\beta \quad (VI. 1)$$

где d , l — диаметр и длина разводящего литникового канала, см; d_1 , l_1 — диаметр и длина литникового канала, предшествующего впускному каналу, см; N , N_1 — число каналов с диаметром d и d_1 ; α , β — коэффициенты, зависящие от материала.

Значения коэффициентов α и β приведены ниже:

	α	β
Полистирол	0,47	0,18
Поликарбонат	0,29	0,24
Полиэтилен высокой плотности	0,44	0,18
Сополимер на основе формальдегида	0,33	0,22
Полиформальдегид	0,45	0,18

В качестве примера рассмотрим, как следует для полиформальдегида изменять размеры поперечного сечения каналов в разветвленной литниковой системе, показанной на рис. VI. 6, а. При этом примем, что каждый последующий канал длиннее предыдущего (начиная с канала, предшествующего впуску) вдвое.

Вначале выбираем диаметр и длину каналов, предшествующих впускам. При этом можно исходить из того, что диаметр канала должен быть в 1,5—4 раза больше диаметра впускного канала. Число этих каналов равно 16. Тогда диаметр каналов, число которых равно восьми и длина которых l в 2 раза больше l_1 , будет равен $d_8 = d_1 \cdot 2^{0,45} \cdot 2^{0,18} \approx 1,55 d_1$. А диаметр каналов, число которых равно четырем, будет равен

$$d_4 = d_1 \cdot 4^{0,45} \cdot 4^{0,18} \approx 2,4 d_1$$

Переход от разводящего литникового канала к впуску

Очень важным элементом литниковой системы является переход от разводящего литникового канала к впускному литниковому каналу. Температура расплава, текущего в центральной части канала, сохраняется достаточно высокой вследствие низкой теплопроводности затвердевшего при соприкосновении с холодной поверхностью канала слоя термопласта. Поэтому идеальное расположение впускного канала — по линии центра разводящего канала (для обеспечения прохода расплава из центральной части канала

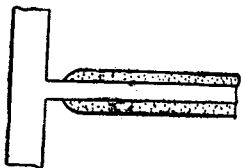


Рис. VI. 7. Схема образования затвердевшего слоя расплава термопласта в круглом разводящем канале.

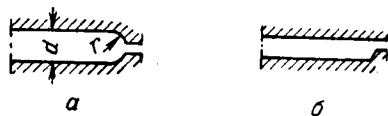


Рис. VI. 8. Переход от разводящего канала к впускному каналу: а — полукруглый; б — с резким уклоном.

Это может быть достигнуто только при круглом разводящем канале, как это видно из рис. VI. 7. Трапециевидный разводящий канал является неудовлетворительным с этой точки зрения, поскольку трудно расположить впуск по центру потока расплава.

Переход от разводящего канала к впуску в виде конуса нецелесообразен, поскольку при этом увеличиваются потери давления и скорость течения повышается прежде, чем расплав термопласта попадет во впускной канал. Наилучшей формой перехода является полукруглая, с радиусом, равным половине диаметра разводящего канала (рис. VI. 8, а). В зависимости от типа впускного канала и конфигурации изделия применяются и другие формы перехода от разводящего канала к впускному, как, например, показанная на рис. VI. 8, б.

Впускной литниковый канал

Наиболее важным элементом литниковой системы является впускной литниковый канал, т. е. тот канал относительно малого размера, через который расплав термопласта входит в полость формы. Размеры впуска зависят от многих факторов: свойств термопласта, толщины изделия, объема полости формы, температуры расплава и формы, точности размеров изделия и т. п. Поэтому определение оптимальных размеров впуска является очень трудной задачей.

При чрезмерном уменьшении размеров поперечного сечения впускного канала облегчается отделение литника от изделия, но

затрудняется заполнение расплавом полости формы в связи с увеличением потерь давления. Кроме того, чрезмерное уменьшение высоты впускного канала может вызвать затвердевание в нем расплава термопласта прежде, чем закончится необходимое для формирования монолитного изделия уплотнение полимера в форме во время выдержки под давлением. В этом случае трудно получить изделие без внутренних пузырей или наружных усадочных раковин.

При чрезмерном увеличении поперечного сечения впускного канала осложняется механическая обработка места впуска. Кроме того, чрезмерное увеличение высоты впускного канала может привести к удлинению цикла литья вследствие увеличения времени выдержки под давлением (при малом времени выдержки под давлением может происходить вытекание расплава термопласта из полости формы в сторону литниковой системы, что также приводит к дефектам изделий). Таким образом, размеры поперечного сечения впускного канала влияют на условия заполнения формы и время выдержки под давлением.

Размеры впуска оказывают влияние и на механические свойства литьевых изделий. Например, ударная вязкость полистирола при высоких температурах литья с увеличением размера впуска изменяется в небольшой степени, а при низких температурах литья — почти на 40%, как видно из приведенных ниже данных:

Толщина впуска, мм	Ударная вязкость (в кДж/м ²) при температуре литья (в °С)			
	155	165	175	185
1,25	14,3	13,0	10,6	9,4
1,5	17,4	16,8	10,7	9,9
2,6	20,2	18,2	15,6	10,9

Наибольшее распространение при литье термопластов получили впускные каналы с круглым и прямоугольным поперечным сечениями. Предпочтение следует отдать прямоугольным впускным каналам, так как их высота и ширина могут меняться независимо друг от друга. При этом изменяя высоту впуска, можно регулировать время выдержки под давлением, а изменяя ширину, — условия течения расплава при заполнении формы. Например, при увеличении ширины впуска можно снизить потери давления без заметного изменения продолжительности затвердевания полимера во впуске и, следовательно, времени выдержки под давлением. При увеличении диаметра круглого впуска происходит одновременно снижение потерь давления и увеличение продолжительности затвердевания полимера во впуске, а следовательно, и времени выдержки под давлением.

Общим правилом является то, что длина впускных каналов должна быть по возможности малой: чем короче впускные каналы, тем меньше потери давления при заполнении формы. Поэтому длину впускных каналов рекомендуется принимать в пределах 0,5—1,0 мм.

При определении размеров поперечного сечения впускного канала необходимо учитывать протекание двух процессов — заполнение формы и уплотнение расплава полимера в форме. При заполнении формы расплавом определяющим является скорость сдвига, которая во впуске литникового канала может достигать большой величины.

Увеличение скорости течения, как было показано ранее (см. гл. II), еще более сужает температурный интервал переработки полимера, который ограничен, с одной стороны, минимальной температурой литья, а с другой стороны, температурой разложения термопласта. Поэтому скорость сдвига при течении расплава термопласта должна быть тем меньше, чем уже температурный интервал переработки полимера.

Если известны скорости сдвига, при которых интервал переработки составляет не менее 40 °С, то можно рассчитать для допустимых скоростей сдвига при заполнении формы минимальные размеры впускных каналов.

Ниже приведены для ряда термопластов значения скоростей сдвига, при которых температурный интервал переработки составляет приблизительно 40 °С:

	Скорость сдвига, с ⁻¹
Полиформальдегид ($\eta \leq 1,5$)	$6 \cdot 10^3$
Полиамид П-68 и поликапролактан ($\eta_{уд} \leq 1$)	$4 \cdot 10^4$
Полиамид П-АК7 ($\eta_{уд} \leq 0,9$)	$5 \cdot 10^5$
Полиэтилен высокой плотности (индекс расплава 4—6 г/10 мин)	$5 \cdot 10^5$

Скорость сдвига при течении по каналам круглого сечения может быть определена по уравнению

$$\dot{\gamma} = \frac{8D^2V}{d^3n} \quad (VI. 2)$$

а при течении по каналам прямоугольного сечения — по уравнению

$$\dot{\gamma} = \frac{4,72D^2V}{bh^2n} \quad (VI. 3)$$

где D — диаметр поршня, см; V — скорость поршня, см/с; d — диаметр канала, см; n — число гнезд в форме; b, h — соответственно ширина и высота канала, см.

Подставив в уравнения (VI. 2) и (VI. 3) вместо $\dot{\gamma}$ ее максимальное значение, получим следующие выражения для определения минимальных размеров поперечного сечения впускных каналов и отверстий сопел:

$$d_{\min} = 2 \sqrt[3]{\frac{D^2V}{n\dot{\gamma}_{\max}}} \quad (VI. 4)$$

$$b_{\min} = \frac{4,72D^2V}{h^2n\dot{\gamma}_{\max}} \quad (VI. 5)$$

где d_{\min}, b_{\min} — минимальные размеры диаметра и ширины канала, см.

Конечно, при расчетах минимальных диаметра или ширины канала впуска можно принимать меньшие скорости сдвига, чем приведенные выше. Нужно учитывать, что с увеличением принятой для расчета скорости сдвига труднее подбирать и соблюдать режим литья ввиду уменьшения температурного интервала литья и труднее избежать поверхностных дефектов на изделиях в месте впуска. Изменением поперечного сечения впускного канала можно регулировать не только скорость течения, при которой расплав полимера входит в полость формы, но также и время, в течение которого расплав должен оставаться во впуске незатвердевшим, что необходимо для уплотнения полимера в форме. Время уплотнения зависит от толщины изделия, поэтому между размерами впуска и толщиной изделия должно существовать определенное соотношение:

$$h = aS \quad (VI. 6)$$

где h — глубина впускного канала; S — толщина изделия; a — постоянная, зависящая от материала.

Большая глубина впускного канала приводит к излишнему уплотнению расплава полимера, высокой степени ориентации в изделии и большим внутренним напряжениям в зоне впуска; при малой глубине впуска в результате недостаточного уплотнения могут возникать раковины на поверхности или пузыри внутри изделия. Поэтому необходимо найти нечто среднее. Например, для полиформальдегида такой компромисс достигается, если затвердевание расплава полимера во впуске происходит тогда, когда деталь затвердела на $2/3$ ее толщины¹⁰.

Теоретически каждому типу термопластов отвечает свое значение a в соотношении (VI. 6), однако для практических расчетов различные типы термопластов могут быть разделены на несколько групп⁵:

	a
Полистирол, полиэтилен	0,6
Полипропилен, поликарбонат, полиформальдегид	0,7
Ацетилцеллюлозный этрол, полиметилметакрилат, полиамиды	0,8
Поливинилхлорид	0,9

Для изделий с толстыми стенками проблема уплотнения очень важна, поэтому вначале следует выбирать глубину впускного канала, тогда ширина впускного канала становится определяющим размером для выбора скорости течения.

Балансирование размеров впускных литниковых каналов

В тех случаях, когда необходимо расположение гнезд в форме по типу, показанному на рис. VI. 6, б (например, при литье изделий, требующих сложного разъема формы), возникает проблема балансировки размеров впусков разных гнезд формы, цель которой состоит в обеспечении одинаковых условий заполнения формы при разной длине разводящих каналов.

Наиболее правильный способ балансировки состоит в изменении длины впускного канала при сохранении одинаковых размеров его поперечного сечения, особенно высоты впуска (при разной высоте впускных каналов полимер будет затвердевать в них в течение различного времени, т. е. время подпитки полостей гнезд будет неодинаковым, а это приводит к различию в свойствах изделий).

Изменение длины впускного канала круглого сечения рассчитывается по уравнению⁸

$$l = l_0 - \left(\frac{N_1}{N}\right)^\gamma \left(\frac{r_0}{L}\right)^\omega L \quad (\text{VI. 7})$$

а канала прямоугольного сечения по уравнению

$$l = l_0 - \left(\frac{N_1 b_0}{2\pi N h_0}\right)^\gamma \left(\frac{h_0}{R}\right)^\omega L \quad (\text{VI. 8})$$

где l — длина рассчитываемого впускного канала; l_0 , b_0 , h_0 — соответственно длина, ширина и высота впускного канала, ближайшего к рассчитываемому; r_0 — радиус цилиндрического впускного канала, ближайшего к рассчитываемому; R — радиус (или половина высоты) наиболее толстого разводящего канала; L — длина наиболее толстого разводящего канала от места разветвления, ближайшего к рассчитываемому впуску, до места рассчитываемого впуска; N — число наиболее толстых разводящих каналов; N_1 — число гнезд (или впусков); γ , ω — коэффициенты, зависящие от материала.

Ниже приведены значения коэффициентов γ и ω для некоторых термопластов:

	γ	ω
Полистирол	0,37	2,1
Полиформальдегид	0,40	2,2
Полиэтилен высокой плотности	0,42	2,25
Сополимер на основе формальдегида	0,67	3,0
Поликарбонат	0,83	3,5

В том случае, когда балансирование производится при различных объемах полостей формы, размеры впусков могут быть определены при заданном размере впуска одного из гнезд по следующей формуле¹¹:

$$d_2 = d_1 \frac{V_1}{V_2} \quad (\text{VI. 9})$$

где d_1 , d_2 — соответственно диаметр впуска первой и второй полостей; V_1 , V_2 — соответственно объем первой и второй полостей.

Однако этот расчет носит предварительный характер, и окончательную балансировку часто приходится проводить экспериментальным путем. Она заключается в том, что форму литьевой машины последовательно заполняют термопластом, дозу которого постепенно увеличивают, начиная от очень малой и кончая дозой, равной массе полной отливки. Если какие-либо гнезда заполняются медленнее, то впускные каналы в них обрабатывают с целью уменьшения их длины или увеличения размеров поперечного сечения. После обработки впускных каналов последовательное за-

полнение формы повторяют и снова отмечают те гнезда, которые заполняются медленнее, а затем вновь производят обработку впускных каналов. Эту операцию повторяют до тех пор, пока все гнезда не будут заполняться одновременно.

Операция балансировки впусков может быть исключена, если поперечные сечения литниковых каналов намного больше, чем поперечные сечения впускных каналов. Тогда условия заполнения разных гнезд будут отличаться в меньшей степени.

Точечные впускные каналы

Внутреннее трение в высоковязком расплаве термопласта, проходящего через впуск при относительно высокой скорости, приводит к повышению температуры расплава, которое может быть рассчитано теоретически¹² и измерено экспериментально (см. гл. II). Нагрев термопласта используется в так называемых точечных впусках, т. е. впускных литниковых каналах малого сечения.

Поскольку сечение впуска мало, то охлаждение расплава и его затвердевание в этом впуске происходят очень быстро. Благодаря этому устраняется излишнее переуплотнение полимера в форме, и получаются изделия с меньшими внутренними напряжениями. Кроме того, вследствие быстрого затвердевания полимера во впуске снижается остаточное давление в форме в момент ее разъема, что облегчает извлечение изделия из формы. Отделение литника от изделия происходит очень легко и в большинстве случаев может осуществляться автоматически во время разъема формы.

В то же время применение точечных впусков может приводить к деструкции термопласта или образованию в полости формы тонкой изогнутой струи, нарушающей равномерность заполнения формы и приводящей к дефектам поверхности изделия (см. гл. V). Применение точечных впусков обычно ограничено толщиной изделия, и они используются, как правило, при толщине изделия не более 3 мм.

Размеры точечных впусков выбираются в зависимости от массы изделия¹³:

Масса изделия, г	Диаметр впуска, мм
< 10	0,6—0,8
10—20	0,8—1,2
20—40	1,0—1,8
40—150	1,2—2,5
150—300	1,5—2,6
300—500	1,8—2,8

Очень важным размером точечного впуска является его длина; она должна быть минимальной, чтобы потери давления во впуске не были высоки. Как правило, длина впуска равна 0,8 мм.

Впуск должен быть расположен точно по центру разводящего канала, чтобы охлажденные внешние слои термопласта во впуск не попадали.

В случае прямоугольного сечения впуска ширина его должна быть на 1,5 мм меньше ширины или диаметра разводящего канала. При прямоугольном сечении впуска его минимальная высота составляет 0,65 мм; при высоте 0,75—1,2 мм обеспечивается лучшее заполнение формы и достаточно быстрое затвердевание впуска. Не следует использовать впуски с высотой более 1,3 мм.

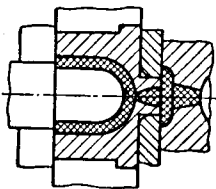


Рис. VI.9. Схема конструкции точечного отрывного литника.

Для удаления точечных отрывных литников в формах предусматривается промежуточная плита. На рис. VI.9 показана конструкция точечного впуска¹⁴, который применяется при литье различных по массе и размерам изделий из полистирола (табл. VI.2).

Ниже приведены размеры точечных впускных каналов* при литье изделий из полистирола:

Масса изделия, г	Толщина изделия, мм	Площадь литья, см ²	Диаметр впуска, мм	Длина впуска, мм
30	1,5	70	0,8	0,8
45	1,5—1,8	150	1,0	1,0
120	2,0	300	1,1	1,0
240	2,5	600	1,2	1,1
300	3,5	600	1,3	1,2
500	2—3	1100	2,0	1,2
480	3,0	1100	2,0	1,3
850	2,5	1600	2,5	1,3

* Угол конуса равен 30°.

Экспериментально установлено¹⁴, что для более вязкого материала диаметр точечного впуска должен быть больше, а длина впускного канала меньше, чем для менее вязкого. Так, для полиамидов диаметр впуска должен быть на 10% меньше диаметра впуска для полистирола, для сополимеров стирола и ударопрочного полистирола — на 20—30% больше, а для полиметилметакрилата — на 40% больше.

Безлитниковые системы

При безлитниковом литье применяется «горячеканальная» конструкция литников, при которой в каналах поддерживается температура, обеспечивающая текучесть расплава в центральной части литникового канала. Безлитниковое литье имеет определенные достоинства: меньше отход термопласта, поскольку отсутствуют литники; не требуется операция удаления литника; в некоторых случаях уменьшаются внутренние напряжения в изделиях. Безлитниковое литье может использоваться при любых литьевых формах, но не для всех типов термопластов.

Для использования безлитниковой системы необходимо, чтобы термопласт обладал хорошей текучестью при низких температурах, низкой удельной теплоемкостью и перерабатывался в широком температурном интервале. Этим требованиям лучше всего удовлетворяют полиэтилен и полистирол. Полипропилен, полиметилметакрилат, полиамиды также используются при безлитниковом литье, но в меньшей степени.

При безлитниковых системах трудно избежать образования «застойных зон» в местах поворота каналов. В этих зонах в результате длительного нагрева может происходить разложение термопласта. Поэтому безлитниковые системы не следует приме-

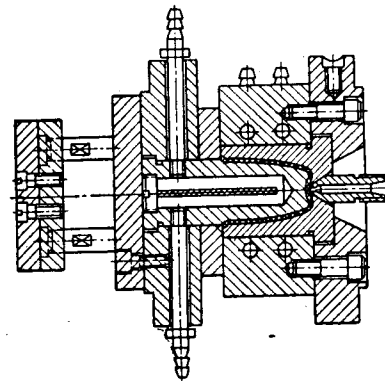


Рис. VI.10. Схема безлитникового литья с удлиненным соплом.

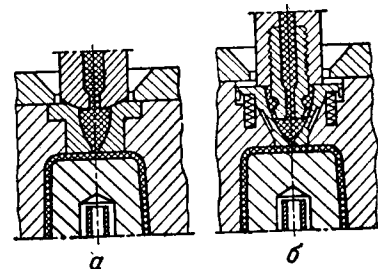


Рис. VI.11. Схемы безлитникового литья с форкамерой. Пояснения в тексте.

нять для полимеров с низкой термостабильностью (например, полиформальдегид, сополимеры на основе формальдегида, полиамид 6,6 и др.).

Безлитниковая система может быть выполнена в двух вариантах. В первом (рис. VI.10) расплав термопласта подается в полость формы через удлиненное сопло, плотно прилегающее к форме, и через точечный впуск с круглым поперечным сечением. Во втором варианте (рис. VI.11) расплав, прежде чем попасть в точечный впуск, проходит через форкамеру, предварительно заполненную термопластом. При этом уменьшается поверхность соприкосновения сопла и формы, в результате чего достигается более стабильная температура расплава, чем в первом варианте.

Наиболее целесообразно применение форкамеры при литье тонкостенных изделий, когда время цикла литья мало. В этом случае удается предотвратить затвердевание термопласта в форкамере. Увеличение объема форкамеры (рис. VI.11, а) позволяет избежать затвердевания материала. Опасность затвердевания становится еще меньше, если во время пребывания литьевой формы в раскрытом состоянии материал остается на сопле (рис. VI.11, б). В этом случае уменьшается время контакта термопласта с относительно холодными стенками формы.

Применение сопел из бронзы, обладающей большей теплопроводностью, позволяет уменьшить толщину слоя термопласта в форкамере (рис. VI.12, а). При этом частично затвердевший тонкий слой термопласта, оставаясь на сопле, успеваеt размягчиться за время нахождения формы в раскрытом состоянии.

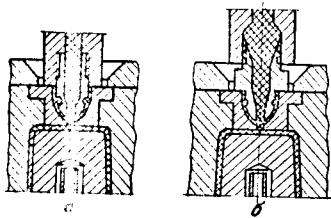


Рис. VI.12. Схема безлитникового литья с форкамерой и соплом из бронзы: а — неподвижным соплом; б — с подвижным соплом.

В конструкциях с неподвижным соплом (рис. VI.12, а) из бронзы изготавливают только наконечник сопла, а переходник, на который передается нагрузка, — из стали. Сопла, целиком изготовленные из бронзы, можно применять в конструкциях с подвижным соплом (рис. VI.12, б).

Конструкция с несколькими впусками находит применение при литье тонкостенных изделий в многогнездных формах с несколькими впусками в полость формы (рис. VI.13).

От литейного цилиндра к соплам расплав подводится через каналы, расположенные в плите, температура которой равна темпе-

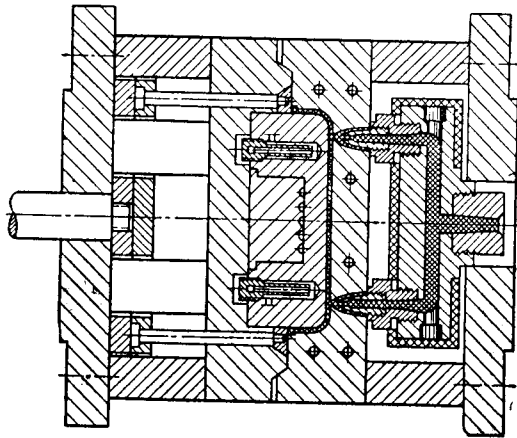


Рис. VI.13. Конструкция формы для безлитникового литья с несколькими впусками.

ратуре цилиндра. Плита имеет электронагреватели, систему контроля температуры и изолируется от остальных частей формы.

Конструкции сопла и впускного канала аналогичны конструкциям, показанным на рис. VI.11 и VI.12. Однако конструкция сопла с форкамерой позволяет лучше осуществлять теплоизоляцию формы и допускает менее точное сопряжение сопла с форкамерой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tallman L. E., Maxson O. G., West Plast., 4, № 3, 43 (1957).
2. Eulitz W., Plastverarb., 7, № 10, 377 (1956).
3. Лапшин В. В., Козлов П. М., Хим. пром., № 4, 18 (1958).
4. Басов Н. И., Казанков Ю. В., Фелипчук И. И. Труды МИХМ. Машины для переработки полимерных материалов. Вып. 27. М., «Машиностроение», 1964. 210 с.
5. Pye R. G., Injection mould design for thermoplastics. Iliffe London, 1968, 417 p.
6. Гринблат В. Н., Лапшин В. В., Пласт. массы, № 10, 21 (1970).
7. Jones D. A., Mod. Plast., 32, № 4, 134 (1954).
8. РТМ. Конструирование литниковых систем форм. НИИПМ, 1970.
9. Гринблат В. Н., Лапшин В. В. Пластические массы. Сборник трудов НИИПМ. М., «Химия», 1970. 344 с.
10. Bruten J. D., Filbert W. C., Mod. Plast., 39, № 7, 127 (1962).
11. Walker J. S., Martin E. R., Injection Mouldings of Plastics. Iliffe, London, 1966. 227 p.
12. Глухов Е. Е., Шапенков М. П., Пласт. массы, № 9, 28 (1962).
13. Seyfang R., Gäbel W., Die Technik, 22, № 5, 309 (1967).
14. Видгоф Н. Б., Точечное литье термопластов. Л., Изд-во ЛДНТП, 1961. 48 с.

ФОРМУЕМОСТЬ ТЕРМОПЛАСТОВ ПРИ ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Оценка формуемости (способности к переработке) является основной проблемой в области технологии переработки пластмасс. Обычные методы измерения текучести расплавленных полимеров не дают надежных сведений об их формуемости, так как при литье под давлением формуемость полимеров определяется комплексом его реологических, теплофизических и физико-механических свойств. Кроме того, на формуемость полимеров оказывает влияние конструкция литьевой машины, размеры и форма изделия, а также конструкция литьевой формы¹.

Следовательно, формуемость полимеров связана с большим количеством переменных факторов. Поэтому при разработке методов определения формуемости возникают большие трудности. Вряд ли возможно создание универсальных методов, охватывающих полностью вопросы формуемости полимеров при литье под давлением.

Оценка формуемости

Формуемость можно оценивать, пользуясь различными показателями. При литье под давлением формуемость полимеров предложено определять скоростью и легкостью, с которой полимер может быть переработан при заданных требованиях². Эти требования зависят как от типа полимера, так и от назначения изделия, поэтому они подлежат уточнению в каждом конкретном случае. Слово «легкость» означает малое регулирование литьевой машины при широком возможном диапазоне регулировки, а «скорость» — высокую производительность при удовлетворительном качестве изделий.

Основная цель при производстве изделий методом литья под давлением — это получение качественных изделий с максимальной производительностью. В связи с этим необходимо рассмотреть требования к готовым изделиям.

Первое требование: отсутствие коробления, серебристых и черных полос, трещин, пузырей, «утяжин» и других внешних дефектов (их число и размеры не должны превышать определенного минимума). Второе требование: минимальная величина «заморожен-

ных» ориентационных напряжений, определяющих механические свойства, стойкость к растрескиванию, температуру коробления, изменение размеров изделия после литья и другие характеристики. Третье требование: соответствие между геометрическими размерами полости формы и размерами изделия, т. е. точность размеров готовых изделий. Другие требования имеют специальный характер и на практике предъявляются к изделиям редко.

Необходимость оценки формуемости может возникать при решении многих проблем в области технологии получения и переработки пластмасс, например при разработке новых типов полимеров и модификации их свойств, определении условий переработки материала (предельных температуры, давления) и возможностей применения этого материала для изготовления различных изделий (определение минимальной толщины, конфигурации изделия и т. п.). Необходимость оценки формуемости полимера возникает и при испытании литьевых машин и форм новых конструкций или модификации пластикационного узла.

Для того чтобы установить, как влияют свойства полимера на формуемость, можно использовать уравнение, характеризующее зависимость между свойствами полимера и продолжительностью цикла формования, включающего время заполнения и время охлаждения⁴:

$$\tau_{\text{ц}} = \beta \eta_0 e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \cdot (1 - \gamma)^{-\alpha} p_{\text{п}}^{-\alpha} + \frac{h^2}{\pi^2 a} \ln \left(\frac{4}{\pi} \cdot \frac{T_0 - T_{\Phi}}{T_c - T_{\Phi}} \right) \quad (\text{VII. 1})$$

где β — константа формы; η_0 — вязкость при напряжении сдвига, равно нулю, и температуре T ; E — энергия активации вязкого течения; R — газовая постоянная; γ — относительная потеря давления; $p_{\text{п}}$ — давление на поршне литьевой машины; α — показатель, характеризующий степень отклонения поведения полимера от ньютоновского; h — толщина изделия; a — коэффициент температуропроводности; T_c — температура стеклования полимера; T_{Φ} — температура формы; T_0 — начальная температура полимера.

С помощью этого уравнения можно оценить влияние, например, вязкости расплава на время заполнения формы, а также температуропроводности и температуры стеклования на время охлаждения. Минимальная суммарная продолжительность заполнения и охлаждения соответствует максимальной производительности, так как продолжительность холостого хода поршня литьевой машины и пауза между циклами обычно невелики.

Однако в этом уравнении не учтены два существенных момента: охлаждение полимера, происходящее при заполнении формы, и его влияние на время заполнения, а также возникающая в процессе заполнения ориентация и ее влияние на время охлаждения.

Известно, что для предотвращения коробления изделия его необходимо охлаждать в литьевой форме до температуры, близкой к теплостойкости. Однако, как было показано В. В. Лапшиным и П. М. Козловым³ для полистирола, на теплостойкость литьевых изделий существенное влияние оказывает уровень ориентационных напряжений, зависящий от многих факторов: молекулярного веса

полимера, температуры литья, давления в форме, времени выдержки под давлением, конфигурации изделия и размеров литникового канала. Все эти факторы сказываются на короблении изделий. Например, для полистирола с молекулярным весом 60 000 теплостойкость в зависимости от толщины изделия и условий литья менялась от 71 до 86°C. Это должно влиять на допустимую температуру охлаждения изделия в форме.

При литье тонкостенных изделий влияние степени охлаждения в процессе заполнения и возникающей ориентации намного больше, чем при литье толстостенных изделий. Поэтому при оценке формуемости полимера при литье тонкостенных изделий это необходимо учитывать.

Методы определения формуемости

Оценка формуемости полимеров производится так, чтобы условия испытаний как можно больше приближались к условиям переработки полимера в литьевой машине. Определяются два показателя — скорость и легкость формования. Наилучший метод определения скорости формования — это нахождение минимального цикла литья. При определении легкости формования устанавливаются температура и давление, требуемые при заполнении формы, и строится диаграмма формования.

Минимальный цикл литья, а также значения давления и температуры, необходимые для формования изделия при данной продолжительности цикла литья, определяются независимо друг от друга. Поэтому результаты этих двух испытаний могут не согласовываться между собой. Например, для охлаждения полимера, который легко заполняет форму, иногда требуется много времени, и получается более длинный цикл, чем для полимера с большей вязкостью, трудно заполняющего форму.

Диаграмма формования

Диаграмма формования строится в координатах температура цилиндра — давление поршня путем нанесения на график точек, соответствующих тем значениям давления и температуры, при которых получают изделия хорошего качества⁵. При этом испытании изменяются только температура и давление, а все остальные параметры — время цикла литья, температура формы и др. — остаются постоянными.

Эксперимент состоит в постепенном повышении давления при постоянной температуре цилиндра до тех пор, пока форма не заполнится, и в дальнейшем его повышении до образования грата или прилипания изделия к форме. Таким образом получают две точки, соответствующие давлению заполнения и давлению прилипания или образования грата. Затем температуру цилиндра повышают и опыт повторяют снова. Последовательное повышение тем-

пературы производят до некоторого предела, выше которого литье данного полимера невозможно.

В результате получают точки, соответствующие минимальному и максимальному давлению литья. Соединив соответствующие точки, находят границы диаграммы формования. Область, заключенная между этими границами, — это область формования, так как при любых значениях давления и температуры в пределах этой области можно получить изделия хорошего качества. Типичная диаграмма формования для поливинилхлорида представлена на рис. VII. 1.

Изделия можно контролировать и по другим дефектам, например по появлению пузырей, полос, трещин и т. п. Такие дефекты

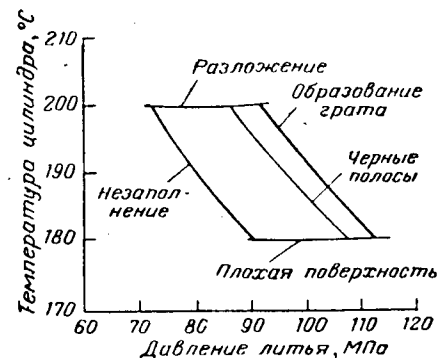


Рис. VII. 1. Диаграмма формования поливинилхлорида.

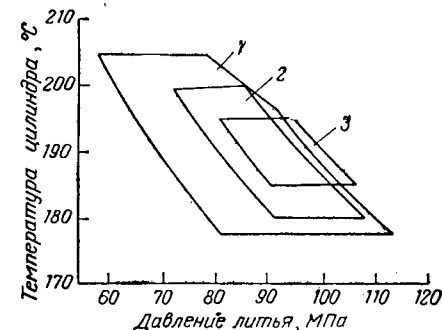


Рис. VII. 2. Сравнение диаграмм формования термопласта на основе поливинилхлорида марок: 1 — НС; 2 — Р700; 3 — Р800.

могут быть отмечены на диаграмме формования при соответствующих температуре и давлении (см. рис. VII. 1). Если эти дефекты соответствуют определенным областям диаграммы, то они могут явиться дополнительным ограничением при выборе условий формования.

Диаграммы формования различных полимеров можно сопоставлять путем совмещения их друг с другом (рис. VII. 2) или же путем сравнения площадей области литья и ее расстояний от «идеальной точки»⁵. Под «идеальной точкой» подразумевается точка, которой соответствуют минимальные температура и давление, обеспечивающие получение качественного изделия.

На рис. VII. 2 представлены для сравнения диаграммы формования трех материалов на основе поливинилхлорида⁶. Из рисунка видно, что пластифицированный поливинилхлорид марки НС по сравнению с непластифицированным поливинилхлоридом марок Р700 и Р800 обладает более широкой областью формования и, следовательно, более широким диапазоном режимов переработки при литье под давлением.

Диаграмма формования очень полезна при оценке перерабатываемости полимера, но необходимо помнить, что она получена лишь при одних значениях продолжительности цикла и температуры формы.

Минимальный цикл литья

Второй вид испытаний для оценки формуемости — это определение минимального цикла литья, при котором удается отлить изделие хорошего качества. За первоначальное время цикла обычно выбирается та продолжительность цикла, при которой получена диаграмма формования. Минимальное время этого цикла определяется при наименьшей температуре по диаграмме формования.

Вначале определяют минимальную продолжительность пребывания поршня в переднем положении, т. е. время выдержки под давлением. При этом суммарную продолжительность цикла сохраняют неизменной, компенсируя уменьшение времени выдержки под давлением увеличением времени охлаждения формы в закрытом состоянии. Минимальная продолжительность пребывания поршня в переднем положении устанавливается по появлению недоброкачественных изделий.



Рис. VII.3. Диаграмма минимального цикла литья:

1 — минимальный цикл; 2 — область формования; 3 — неполное заполнение формы; 4 — линия термической стабильности.

После определения минимальной продолжительности пребывания поршня в переднем положении уменьшают продолжительность охлаждения формы в закрытом состоянии, уменьшая одновременно общую продолжительность цикла до появления брака. Таким образом устанавливают минимально допустимую продолжительность цикла литья при заданной температуре цилиндра и формы. Аналогичные опыты проводят при нескольких значениях температуры формы.

После этого температуру цилиндра повышают и проводят следующую серию опытов при разных значениях температуры формы. Как правило, при низкой температуре цилиндра должна быть установлена высокая температура формы, и наоборот, при высокой температуре цилиндра — низкая температура формы. При каждой заданной температуре цилиндра определяют минимально допустимую продолжительность цикла.

При некоторых температурах минимальной продолжительности цикла может соответствовать целая серия условий. Так, на рис. VII.3 показана зависимость минимального цикла от температуры цилиндра⁷. Нижняя линия соответствует границе неполного заполнения формы, а верхняя — линии термической стабильности расплава полимера. Область, заключенная между линиями,

характеризует допустимые условия формования. Крайняя левая точка соответствует минимальной продолжительности цикла.

Методики, применяемые для получения диаграмм формования и определения минимального цикла, могут показаться слишком трудоемкими и дорогими, однако получаемые при этом сведения позволяют точнее выбрать полимер и подобрать экономически наиболее выгодные условия литья под давлением.

Выбор форм для определения формуемости

Для оценки формуемости не следует использовать очень сложные формы, например с металлической арматурой, с резким изменением толщины полости и т. п., так как процесс их заполнения сложен и обычно требует специального изучения. При выборе литейной формы определяющими являются два фактора.

Первый фактор — это отношение массы отливаемого изделия к максимально возможной массе отливки, получаемой на данной литейной машине. Если масса изделия приближается к максимальной массе отливки или производительность в единицу времени приближается к пластикационной производительности нагревательного цилиндра литейной машины, то определение формуемости может быть затруднено из-за колебаний количества полимера, требуемого для заполнения формы, и температуры расплава. Поэтому масса изделия должна составлять не более 75% от максимально возможной массы отливки.

Второй фактор — это отношение толщины изделия к его поверхности (h/s). По этому признаку формы можно разделить на три типа⁴: формы для литья тонкостенных изделий с отношением $h/s \approx 0,0004$; формы для изделий со средней толщиной при $h/s \approx 0,001$ и формы для толстостенных изделий при $h/s \approx 0,003$.

При литье очень тонкостенных изделий продолжительность заполнения формы и продолжительность охлаждения изделия приблизительно одинаковы. Охлаждение в основном происходит во время заполнения формы, и поэтому давление и температура, требуемые для заполнения формы, сильно зависят от степени охлаждения полимера в форме. Большое влияние на продолжительность охлаждения оказывают ориентационные напряжения, поскольку они снижают теплостойкость изделий. Продолжительность заполнения формы составляет большую часть цикла литья, поэтому минимальное время цикла литья характеризует способность полимера легко заполнять форму.

Для изделий средней толщины условия заполнения сходны с условиями заполнения при литье тонкостенных изделий и в определенной степени зависят от охлаждения полимера во время заполнения формы. Продолжительность минимального цикла литья также зависит главным образом от охлаждения. Ориентационные напряжения и процесс заполнения формы оказывают некоторое влияние на продолжительность минимального цикла.

В случае литья толстостенных изделий условия заполнения формы определяются по диаграмме формования. Охлаждение во время заполнения формы незначительно. Продолжительность минимального цикла определяется в основном продолжительностью охлаждения изделия; влияние продолжительности заполнения и ориентационных напряжений незначительно.

Изучение формуемости полимеров по длине спирали, получаемой в литьевой форме

Для оценки формуемости полимеров наиболее выгодна форма, по длине заполнения которой можно прямо определить поведение полимера в условиях литья под давлением. Такая форма может быть выполнена с полостью в виде простого канала большой длины с градуировкой, позволяющей сразу определять длину заполнения этого канала при заданных условиях литья под давлением. Наиболее подходящей формой такого канала является спираль, которая позволяет при небольших габаритах формы получить достаточно длинный канал⁸.

Длина спирали, получаемая при литье полимера, зависит от всех факторов, определяющих его течение и передачу тепла, и по ней очень удобно судить о поведении полимера при неустановившемся и неизотермическом течении. Длина спирали, по существу, характеризует реологические свойства полимера в широком интервале напряжений сдвига и температур⁹.

При использовании такой формы помимо изучения течения полимера в условиях литья под давлением можно непосредственно определить интервалы температур и давлений для литья полимера, что особенно важно при испытании полимеров новых типов, а также влияние молекулярного веса и смазок на течение полимера при литье под давлением.

Методика проведения испытаний

Для оценки течения полимеров при литье под давлением обычно применяют форму с полукруглым вентилируемым каналом (радиус 2,5 мм), расположенным в виде спирали Архимеда¹⁰. Полимер поступает в форму через конусный литник диаметром от 5 до 7 мм и длиной 35 мм. В форме предусмотрены каналы для охлаждения или нагрева формы и отверстия под термомпары для контроля температуры формы.

Используются также формы с другими размерами или иным сечением канала. Например, применяют форму с каналом прямоугольного сечения^{11,12} размером 11 × 2,5 мм или 16 × 2,0 мм, имеющим прямолинейные участки, что позволяет использовать образцы для проведения механических испытаний исследуемого полимера¹³. Применяют формы, имеющие каналы с сечениями, воз-

растающими в геометрической прогрессии¹⁴, или с разной глубиной¹³.

В целях более равномерного прогрева полимера в нагревательном цилиндре литьевой машины и достижения стабильной температуры расплава цикл литья для уменьшения колебаний длины получаемой спирали выбирают обычно в пределах 90—120 с. Температура цилиндра устанавливается в зависимости от типа полимера.

Наиболее важной операцией является нахождение максимальной длины спирали при выбранных условиях литья. Для этого при заданных условиях литья экспериментально находят оптимальную дозировку материала, постепенно увеличивая дозу до тех пор, пока не будет достигнута максимальная длина спирали. С увеличением дозы материала длина спирали последовательно увеличивается и достигает максимума, а затем медленно уменьшается.

При проведении испытаний обычно получают 10 образцов спирали и определяют среднее значение ее длины¹⁰.

Ниже приведены результаты определения длины спирали из полиэтилена низкого давления:

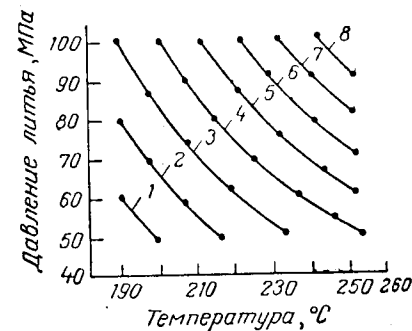


Рис. VII.4. Зависимость давления литья от температуры расплава полистирола при получении спиралей длиной:

1—30 см; 2—40; 3—50; 4—60; 5—70; 6—80; 7—90; 8—100 см.

№ образца	Длина спирали (в см) при температуре цилиндра (в °C)							
	180	190	200	215	230	245	260	
1	40,5	42,3	45,0	48,5	53,1	59,0	72,2	
2	40,5	41,5	45,2	48,6	54,2	59,3	72,6	
3	40,7	41,5	46,3	48,6	53,2	58,5	71,1	
4	40,3	42,0	45,7	48,8	54,6	59,8	72,4	
5	40,7	41,5	46,3	48,7	54,5	58,7	72,6	
6	40,5	41,8	45,8	48,5	52,6	58,1	71,2	
7	40,5	42,0	46,2	48,4	53,5	60,2	71,0	
8	40,5	42,0	46,0	48,2	51,8	59,5	72,5	
9	40,3	41,7	46,2	48,8	53,2	59,1	72,1	
10	40,3	41,5	46,2	47,6	53,2	58,6	72,8	

Пределы колебаний	40,3—40,7	41,5—42,3	45,0—46,3	47,6—48,8	51,8—54,6	58,1—60,2	71,0—72,8
Среднее значение	40,5	41,8	45,9	48,5	53,4	59,1	72,0

Существуют следующие варианты испытаний: 1) при постоянном давлении, продолжительности цикла литья и температуре формы определяется длина спирали в широком интервале изменения температуры цилиндра литьевой машины; 2) при постоянных

температуре цилиндра, продолжительности цикла литья и температуре формы определяется длина спирали при различных давлениях на поршне; 3) при постоянных давлении литья, продолжительности цикла литья и температуре цилиндра определяется длина спирали при разных температурах формы.

Результаты испытаний могут быть представлены¹³ в виде диаграммы формования, как показано на рис. VII. 4.

Влияние технологических параметров процесса литья на длину спирали

Температура цилиндра

Изменение длины спирали в зависимости от температуры цилиндра литьевой машины является важным показателем, характеризующим возможный температурный интервал переработки

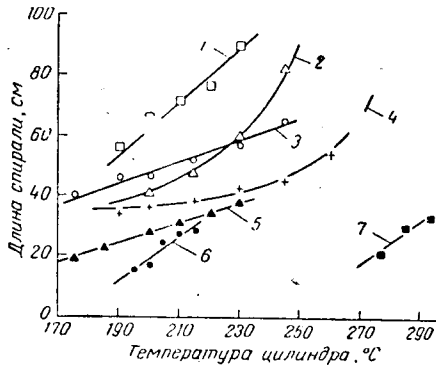


Рис. VII. 5. Зависимость длины спирали от температуры цилиндра при давлении на поршне 120 МПа и температуре формы 25 °С:

1—блочный полистирол; 2—полипропилен; 3—полиэтилен низкой плотности; 4—полиэтилен высокой плотности; 5—ударопрочный полистирол; 6—полиметилметакрилат; 7—поликарбонат.

данного полимера литьем под давлением. На рис. VII. 5 показано изменение длины спирали для различных термопластов¹⁰. Значения изменения длины спирали (см) на 1 °С, полученные разными авторами^{10, 14, 15}, колеблются в пределах: для полистирола — 0,63—0,90, ударопрочного полистирола — 0,54—0,60, сополимера АБС — 0,27—0,36, полиметилметакрилата — 0,60—0,85, полиэтилена н. п. — 0,34—0,44, полиэтилена в. п. — 0,34—0,68.

Температура формы

Изменение температуры формы мало влияет¹⁰ на длину спирали⁴ блочного полистирола (рис. VII. 6). Однако для полиметилметакрилата¹⁴ длина спирали с повышением температуры формы увеличивается при определенных условиях литья (температура литья 230 °С, давление 130 МПа и продолжительность цикла 2 мин); например, при изменении температуры формы с 25 до 100 °С длина спирали увеличивается с 40 до 56 см. У кристаллических полимеров, например у полиэтилена высокой плотности, повышение температуры формы также приводит к заметному уве-

личению длины спирали (см. рис. VII. 6). Аналогичные результаты были получены для полиэтилена низкой плотности и полипропи-

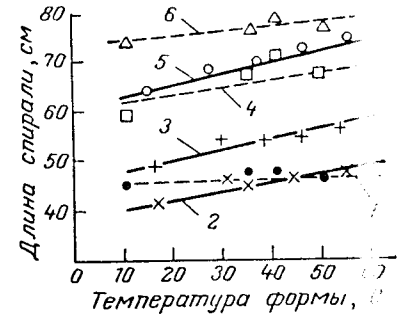


Рис. VII. 6. Зависимость длины спирали от температуры формы при давлении на поршне 120 МПа и различных температурах цилиндра:

1, 4, 6—190 °С, 210 °С и 230 °С соответственно (для блочного полистирола); 2, 3, 5—200 °С; 230 °С и 260 °С соответственно (для полиэтилена высокой плотности).

лена¹². Очень большое увеличение длины спирали с повышением температуры формы¹⁷ отмечается у полиамида 6 и полиамида 11.

Давление

Изменение давления на поршне литьевой машины, как показали многочисленные исследования, оказывает значительное влияние на длину спирали. Повышение давления и температуры ци-

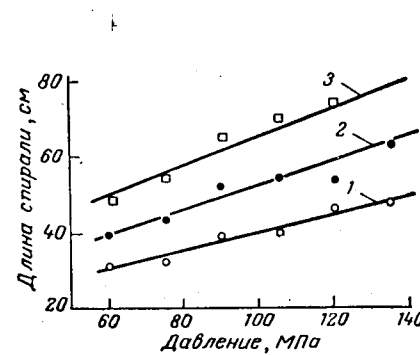


Рис. VII. 7. Зависимость длины спирали блочного полистирола от давления на поршне при температуре формы 25 °С и различных температурах цилиндра:

1—190 °С; 2—210 °С; 3—230 °С.

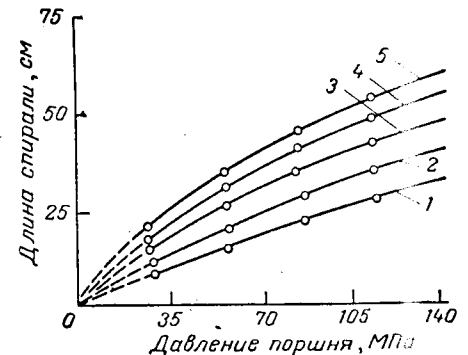


Рис. VII. 8. Зависимость длины спирали полиэтилена низкой плотности от давления при различных температурах литья:

1—130 °С; 2—160; 3—190; 4—220; 5—250 °С.

линдра приводит к увеличению длины течения полистирола¹⁰ (рис. VII. 7).

Аналогичные результаты были получены для полиэтилена низкой плотности¹⁵ (рис. VII. 8).

Интересно отметить, что при высоких давлениях прирост длины спирали становится меньше и кривые отклоняются от прямой зависимости. Это было обнаружено для полипропилена и

полистирола¹² при очень высоких давлениях — около 210 МПа. Объясняется это тем, что с увеличением длины спирали происходит большее охлаждение расплава полимера и увеличивается вязкость с ростом статического давления¹⁹. Действие этих двух факторов приводит к значительному отклонению от линейного соотношения между длиной спирали и давлением.

Скорость впрыска

Скорость впрыска, как показали эксперименты, оказывает значительное влияние на увеличение длины течения полистирола в форме¹¹ при изменении скорости впрыска с 20 до 60 см³/с. Однако при испытании полиметилметакрилата¹⁴ с повышением скорости впрыска в 6,5 раза длина спирали увеличилась с 12 до 27 см. При этом увеличение длины спирали не пропорционально повышению скорости впрыска.

Продолжительность цикла литья

Продолжительность цикла литья влияет на продолжительность пластикации полимера в нагревательном цилиндре, литьевой машины и должна влиять на длину спирали. Действительно, эксперименты с полиметилметакрилатом при разных циклах литья показали, что длина спирали возрастает с увеличением длительности цикла до определенной величины¹⁴, после достижения которой остается постоянной при данных условиях пластикации полимера.

Влияние конструкции формы

На длину течения полимера в литьевой форме оказывают влияние как геометрические размеры изделия (например, толщина), так и размеры литниковой системы. Целесообразно рассмотреть влияние этих факторов на течение полимера в литьевой форме.

Размеры поперечного сечения спирали

Размеры сечения спирали, как показано в некоторых работах¹⁴, оказывают значительное влияние на ее длину при заданных условиях литья. Так, на рис. VII.9 показана зависимость длины спирали¹² от ее толщины при постоянной ширине спирали, равной 16 мм. Испытания проводились при температуре литья 232 °С, температуре формы 43 °С и давлении литья 91 МПа.

Как видно из рисунка, зависимость длины спирали от ее толщины очень близка к линейной. Однако наклон прямых различен для разных типов полимеров. Наибольший наклон отвечает полиэтилену низкой плотности, затем следует полиэтилен высокой плотности и ударопрочный полистирол; наименьший наклон имеет кривая для ударопрочного полистирола типа АВС. Наклон, характе-

ризующий чувствительность течения к толщине полости формы, уменьшается, когда повышается тенденция полимера к затвердеванию при течении¹².

При уменьшении толщины спирали кривые для разных материалов стремятся к сближению. Так, при толщине спирали 2 мм

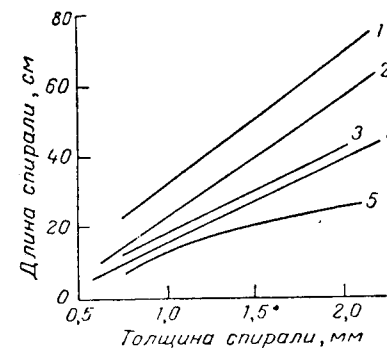


Рис. VII.9. Зависимость длины спирали от ее толщины для различных материалов:

1 — полиэтилен плотностью 0,923 г/см³, индекс расплава 23 г/10 мин; 2 — полиэтилен плотностью 0,920 г/см³, индекс расплава 4,5 г/10 мин; 3 — ударопрочный полистирол; 4 — полиэтилен плотностью 0,950 г/см³, индекс расплава 2 г/10 мин; 5 — ударопрочный полистирол АВС.

длина течения разных полимеров сильно различается, а при толщине спирали 0,75 мм различие в длине течения становится наибольшим.

Размеры литниковой системы

При увеличении диаметра впуска литниковой системы возрастает длина течения, как показано, например, для полипропилена¹⁸ (рис. VII.10). Однако это возрастание незначительно, если

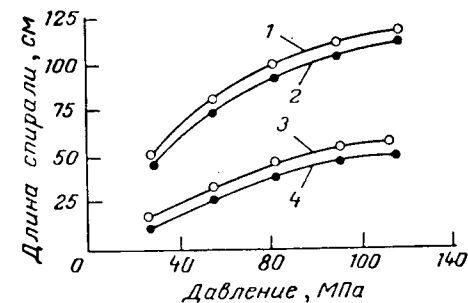


Рис. VII.10. Зависимость длины спирали от давления литья для полипропилена при температуре цилиндра 260 °С, температуре формы 28 °С, продолжительности цикла литья 40 с, индексе расплава 27 (1, 2) и 1,3 (3, 4) и диаметре впуска 2 мм (2, 4) и 3,2 мм (1, 3).

принять во внимание, что при изменении диаметра впуска с 2 до 3 мм сечение впуска увеличилось более чем в 2 раза.

Влияние свойств полимера

Изучение формуемости полимеров путем измерения длины спирали позволяет сравнивать полимеры различного химического строения, изучать влияние молекулярного веса, полидисперсности,

разветвленности на формуемость химически сходных полимеров, влияние пластификаторов и смазок на течение при литье под давлением.

Молекулярный вес и полидисперсность

Высокий молекулярный вес полимера обуславливает значительную вязкость расплава и в связи с этим низкую текучесть его, что может создавать трудности при изготовлении изделий методом

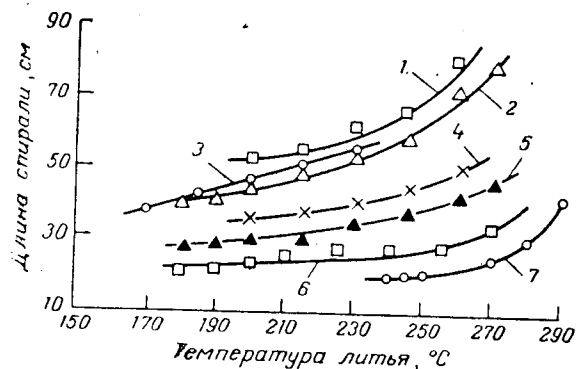


Рис. VII. 11. Зависимость длины спирали от температуры литья для полиэтилена высокой плотности с разным молекулярным весом: 1—7—номера партий, характеристики которых приведены в тексте.

литья под давлением. Поэтому при выборе материала, наиболее пригодного для переработки литьем под давлением, очень полезно знать зависимость длины спирали от температуры литья для полимера с разным молекулярным весом¹⁰ (рис. VII. 11). Индекс и вязкость расплава разных партий полиэтилена высокой плотности, данные для которых имеются на рис. VII. 11, приведены ниже:

Номер партии	Индекс расплава при 190 °С и нагрузке 5Н	Вязкость расплава $\times 10^{-5}$ при 170 °С, Па·с
1	122	0,02
2	56	0,08
3	23	0,19
4	10	0,22
5	9	0,4
6	3,1	0,6
7	0,5	4,4

Из рис. VII. 11 видно, что с увеличением молекулярного веса полиэтилена (с уменьшением индекса расплава) длина спирали

значительно уменьшается. Однако следует заметить, что длина спирали изменяется слабее, чем вязкость и индекс расплава. Например, при 230 °С для полиэтилена партий 1 и 2 длина спирали отличается всего на 8 см, в то время как индекс расплава отличается в 2 раза, а вязкость расплава — в 4 раза. Очевидно, по вязкости и индексу расплава нельзя судить о возможной длине спирали.

Полиэтилен высокого молекулярного веса (партия 3) может иметь большую длину спирали, чем низкомолекулярный полиэтилен (партия 2), что связано с различной степенью полидисперсности полиэтилена. Текучесть полиэтилена с широким распределением по молекулярным весам, т. е. с большей полидисперсностью, как правило, при низких скоростях сдвига (обычно применяемых при определении индекса и вязкости расплава) ниже текучести полиэтилена с меньшей полидисперсностью²⁰. При высоких скоростях сдвига (в литьевой машине) полиэтилен с высокой степенью полидисперсности имеет большую длину спирали, чем полиэтилен с малой полидисперсностью²¹. Таким образом, по данным сравнительных испытаний можно судить о полидисперсности полиэтиленов, имеющих близкий индекс расплава.

Интересно отметить, что спираль из полиэтилена D с индексом расплава 1,2 при температуре цилиндра 232 °С имеет длину одинаковую с длиной спирали из полиэтилена F, имеющего индекс расплава 3,5, что связано с различной полидисперсностью этих полиэтиленов. Поэтому при заполнении одной и той же литьевой формы для полиэтилена D требовалась температура 190 °С, а для полиэтилена F — температура 232 °С, в то время как индекс расплава полиэтилена F больше индекса расплава полиэтилена D почти в 3 раза²¹. Ниже приведены значения длины спирали для полиэтилена высокой плотности с различной полидисперсностью:

	Полиэтилен D	Полиэтилен E	Полиэтилен F
Индекс расплава г/10мин	1,2	1,4	3,5
Характеристическая вязкость	1,89	1,86	1,57
Молекулярный вес			
средневековой	139 000	136 000	104 000
среднечисловой	19 600	26 800	21 900
Полидисперсность	7,1	5,1	4,7
Длина спирали (в см) при температуре цилиндра			
232 °С	32,5	23,8	32,5
260 °С	34,0	26,0	36,6
288 °С	34,0	26,4	37,4

Температура плавления полимера

Температура плавления кристаллических полимеров или температура перехода в вязкотекучее состояние также оказывает влияние на течение полимера в спиральной форме. Изменения в химической структуре полимера приводят к повышению температуры

плавления и уменьшению длины спирали при литье под давлением, как показано ниже на примере полиолефинов¹²:

	Температура плавления кристаллов, °С	Индекс расплава при 190 °С, г/10 мин	Длина спирали, см
Полиэтилен низкой плотности (0,92 г/см ³)	118	1,6	56
Полиэтилен высокой плотно- сти (0,95 г/см ³)	128	2,0	43
Полипропилен	176	1,4	36

Хотя полиолефины имеют очень близкий индекс расплава при 190 °С, длина спирали для них значительно различается, что связано с различием в температурах плавления. При повышении температуры плавления растет тенденция к затвердеванию, что и приводит к уменьшению длины спирали.

Пигменты и смазывающие вещества

На течение полимера в форме при литье под давлением могут оказывать влияние и различные добавки, вводимые в полимер с той или иной целью. Например, после введения в полиамид 6 различных пигментов длина течения уменьшается²²:

Пигмент	Длина течения полиамида 6 (в см) при концентрации пигмента	
	0,35%	0,7%
Без пигмента	62	62
Зеленый	59	57
Черный	—	54
Голубой	52	54
Красный	54	51
Белый	52	56
Серый	52	49

Введение смазывающих веществ, например 0,2—0,5% силиконового масла или 0,2—0,5% стеарата цинка в полиамид 6, приводит к небольшому увеличению длины спирали²².

Связь между длиной спирали и минимальными давлением и температурой при литье

В разделе «Методы определения формуемости» было показано, что диаграмма формования позволяет определить минимальные давление и температуру для формования изделия при определенной продолжительности цикла литья. Поэтому интересно сопоставить длину спирали определенных полимеров с минимальными давлением и температурой при литье одинаковых изделий из этих полимеров. На рис. VII.12 представлены результаты сопоставления²³ длины спирали различных марок ударопрочного полистирола типа АБС с минимальным давлением литья при формовании

диска диаметром 150 мм и толщиной 3,2 мм. Как видно из рисунка, имеется довольно хорошая корреляция между длиной спирали и минимальным давлением при литье изделия для всех марок полистирола (за исключением одной). Удовлетворительная

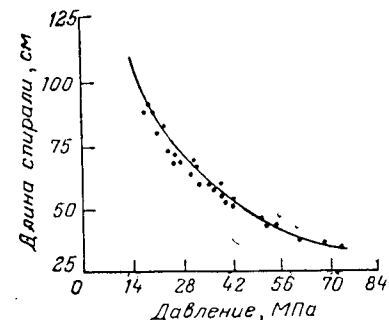


Рис. VII.12. Зависимость длины спирали от минимального давления литья при формовании диска из ударопрочного полистирола.

корреляция между длиной спирали, минимальными давлением и температурой литья при формовании изделий из различных марок полистирола отмечена и в другой работе²⁴.

Изучение формуемости полимеров с помощью кривых давление — температура

Температурная область вязкотекучего состояния термопластов ограничена, с одной стороны, температурой текучести, а с другой — температурой начала разложения. Температура текучести T_T может быть определена по термомеханической кривой²⁵, а температура разложения — при помощи методов, основанных на определении газовой выделения или изменения массы полимера при нагревании²⁶. Однако условия испытаний при использовании этих методов отличаются от условий формования полимера при литье под давлением. Большой интерес представляло бы нахождение путей для определения температурного интервала течения полимера в условиях, характерных для литья под давлением. Оказалось, что для определения температурного интервала переработки полимеров при литье под давлением можно использовать непосредственно литьевую машину²⁷.

По предлагаемой методике при выбранной продолжительности цикла производят выдавливание полимера через сопло определенного размера при плавном нагревании или охлаждении и регистрируют максимальное давление на поршне и температуру полимера на выходе из сопла. Применяя сопла с отверстиями разных диаметров или изменяя скорость движения поршня, можно провести испытания полимера при различных скоростях сдвига.

При представлении результатов испытаний в виде графика логарифм давления — обратная абсолютная температура получают

Z-образную кривую, по которой можно определить температуры текучести и разложения.

Получаемые в этом случае значения температуры текучести полимеров отличны от значений температуры текучести, определяемых по термомеханическим кривым, так как соответствуют условиям деформирования полимеров на определенной литьевой машине в критическом месте (отверстие сопла). Но такие испытания дают возможность точнее определить температурный интервал переработки того или иного полимера в условиях литья под давлением, что позволяет судить о формуемости полимера: чем шире интервал переработки, тем легче перерабатывается данный полимер.

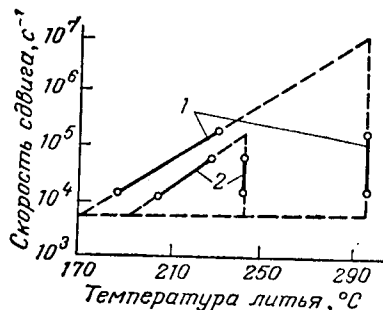


Рис. VII. 13. Диаграмма температур литья для полиэтилена (1) и полиформальдегида (2).

Проведение испытаний полимера при различных скоростях сдвига позволяет получить зависимость температуры текучести от скорости сдвига и построить диаграмму для определения области температур литья²⁸. На рис. VII. 13 представлены диаграммы для полиэтилена высокой плотности с индексом расплава 5 и полиформальдегида с относительной вязкостью 1,5 и индексом расплава 3 (при 190 °C и 21,6 Н). Сплошными линиями, ограниченными на концах точками, обозначены исследованные интервалы скоростей сдвига.

Максимальной температурой литья на диаграмме является температура разложения полимера. Как видно из рисунка, с ростом скорости сдвига быстро уменьшается возможный температурный интервал переработки полимеров. Кроме того, из рисунка следует, что температурные интервалы переработки полиэтилена и полиформальдегида сильно различаются. Отсюда понятно, почему полиформальдегид на литьевых машинах перерабатывается труднее, чем полиэтилен.

Таким образом, ясно, что определение температурного интервала переработки по кривым давление — температура очень важно для характеристики формуемости полимеров при литье под давлением. Методика определения кривых давление — температура может быть применена также для испытания и оценки конструкции нагревательного цилиндра литьевой машины²⁹.

Соотношение между реологическими свойствами полимеров и их формуемостью при литье под давлением

Рассмотренные методы испытания полимеров на формуемость являются довольно сложными и требуют значительного времени для их проведения. Поэтому усилия многих исследователей были

направлены на нахождение более простых и быстрых методов предсказания поведения полимера при литье под давлением.

Для решения этой задачи может быть целесообразным изучение реологических свойств расплавов полимеров³⁰, однако в настоящее время еще не существует простых способов интерпретации технологического смысла реологических свойств полимеров. Это связано с тем, что скорость сдвига и температура полимера все время изменяются чрезвычайно сложным образом в процессе заполнения литьевой формы. Поэтому, конечно, нельзя ожидать, что реологические свойства (например, вязкость расплава в зависимости от скорости сдвига и температуры), определенные в результате лабораторных испытаний, могут быть непосредственно использованы для определения поведения полимера при литье под давлением. Очевидно, сначала нужно установить определенные связи между реологическими свойствами полимеров и их поведением в условиях литья под давлением.

Показатели текучести расплавов полимеров и формуемость

Наиболее простыми методами оценки текучести расплавов является определение индекса расплава³¹ и температуры текучести³².

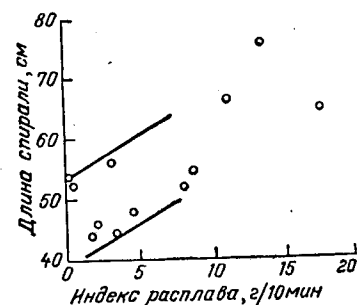


Рис. VII. 14. Соотношение между длиной спирали и индексом расплава для 12 разных марок (разные точки) полистирола определенного при 220 °C и давлении 0,3 МПа (температура литья 220 °C).

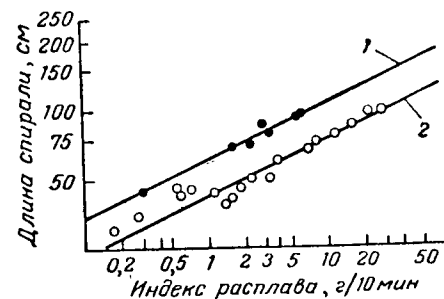


Рис. VII. 15. Зависимость длины спирали от индекса расплава полипропилена при температуре литья 288 °C, давлении 70 МПа, температуре формы 38 °C. Индекс расплава определен при 190 °C (1) и 250 °C (2).

В первом случае измеряют количество полимера, выдавленного в течение определенного времени через калиброванное отверстие при заданных температуре и давлении. Во втором случае измеряют температуру, при которой полимер достигает определенной степени текучести под действием заданного давления за установленный промежуток времени.

Во многих работах сделаны попытки использования этих показателей для оценки формруемости полимеров при литье под давлением. Из большинства опубликованных данных следует, что индекс расплава не дает хорошей корреляции с параметрами процесса литья под давлением, например с минимальным давлением при заполнении формы³³. Также не наблюдается хорошей корреляции между длиной спирали и индексом расплава³⁴ или температурой текучести³⁵.

Так, из рис. VII.14 видно, что между длиной спирали и индексом расплава 12 разных марок полистирола существует слабое согласование³⁰. На рис. VII.15 показана зависимость¹⁸ между длиной спирали и индексом расплава полипропиленов при 190 и 250 °С, полученная при температуре литья 288 °С, температуре формы 38 °С и давлении литья 70 МПа.

Плохое согласование между температурой текучести и длиной спирали характерно и для ряда других полимеров³⁶, как видно из приведенных ниже данных:

Полимер	Температура текучести °С	Длина спирали, см
Ударопрочный полиметилметакрилат	138	30,2
Полиметилметакрилат ХТ 500 *	134	41,4
Полиметилметакрилат ХТ 250 . . .	129	43,7
Сополимер стирола с акрилонитрилом и бутадиеном	135	42,0
Полиметилметакрилат ХТ 150	127	46,2
Ацетобутиратцеллюлозный этрол . .	146	67,8

* ХТ — прозрачный модифицированный полиметилметакрилат.

Комплексный реологический параметр полимеров и их формимость

Была сделана попытка³⁷ использовать зависимость вязкости от скорости сдвига и температуры для предсказания поведения полимера при литье под давлением. При этом предполагалось, что в процессе заполнения формы вязкость полимера уменьшается с повышением скорости сдвига, как показано на рис. VII.16, а затем она увеличивается из-за снижения скорости сдвига и температуры. В то же время среднее значение вязкости при этом процессе зависит от наклона кривых вязкость — скорость сдвига и от близости этих кривых, определенных при разных температурах друг к другу. Чем круче наклон кривой вязкость — скорость сдвига, тем более низкая вязкость достигается в процессе заполнения формы, и чем ближе кривые при разных температурах, тем более низкая вязкость сохраняется во время заполнения формы.

Если кривые на рис. VII.16, особенно при высоких скоростях сдвига, считать приблизительно параллельными, можно получить выражение для средней текучести при заполнении формы:

$$\frac{1}{\eta} = \alpha_s M(\gamma, T) \quad (\text{VII. 2})$$

где первая функция α_s зависит только от текучести полимера, а вторая — $M(\gamma, T)$ — от характеристик литьевой машины.

Функция α_s определяется следующим выражением:

$$\alpha_s = \frac{1}{\eta_0} \cdot \frac{d \ln \eta / d \ln \gamma}{d \ln \eta / d \ln (1/T)} \quad (\text{VII. 3})$$

где η_0 — кажущаяся вязкость при температуре T и скорости сдвига $\gamma = 10 \text{ с}^{-1}$.

Числитель характеризует чувствительность вязкости полимера к изменению скорости сдвига, а знаменатель отражает изменение вязкости полимера с температурой. Испытания полипропилена на

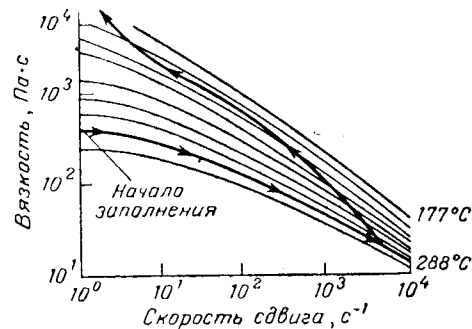


Рис. VII.16. Зависимость вязкости расплава полипропилена от скорости сдвига. Разные кривые соответствуют различным температурам расплава. Стрелками показано изменение вязкости в процессе заполнения формы.

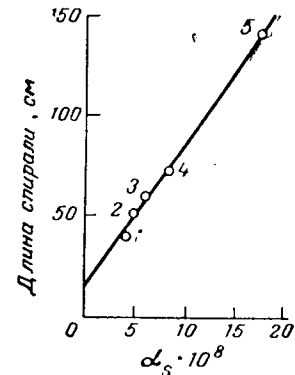


Рис. VII.17. Соотношение между длиной спирали и показателем α_s для различных типов полимеров:

1 — ударопрочный полиметилметакрилат УПМ; 2 — 4 — прозрачный модифицированный полиметилметакрилат марок ХТ500, ХТ250, ХТ150; 2 — сополимер стирола с акрилонитрилом и бутадиеном АБС; 5 — ацетобутиратцеллюлозный этрол САВ.

ряде литьевых форм, для которых определяли температуру минимального цикла литья и диаграмму формования, показали³⁸ достаточно хорошую корреляцию длины спирали со значением α_s .

Значения α_s могут быть использованы только при сравнении полимеров одинакового химического строения и не могут применяться³⁷ для сравнения разных по химическому составу полимеров, так как показатель α_s не учитывает некоторые свойства полимеров, влияющие на их поведение при литье под давлением, например сжимаемость расплава, теплопроводность, теплоемкость и др.

Несмотря на это, между длиной спирали и α_s получено хорошее согласование³⁶ и для ряда материалов, различных по химической структуре, например полиметилметакрилата, ударопрочного полистирола типа АБС и ацетобутиратцеллюлозного этрола (рис. VII.17).

Вязкость расплавов и формуемость

Течение полимера в форме должно в значительной степени определяться вязкостью полимера при температуре литья. Если это верно, то изменение температуры полимера при литье должно влиять на длину спирали, и поэтому у разных материалов с одинаковой вязкостью должна быть одинаковая длина течения. Однако сопоставление вязкости полимера, определенной при постоянном напряжении сдвига³⁰ (для полистирола при 0,07 МПа) или

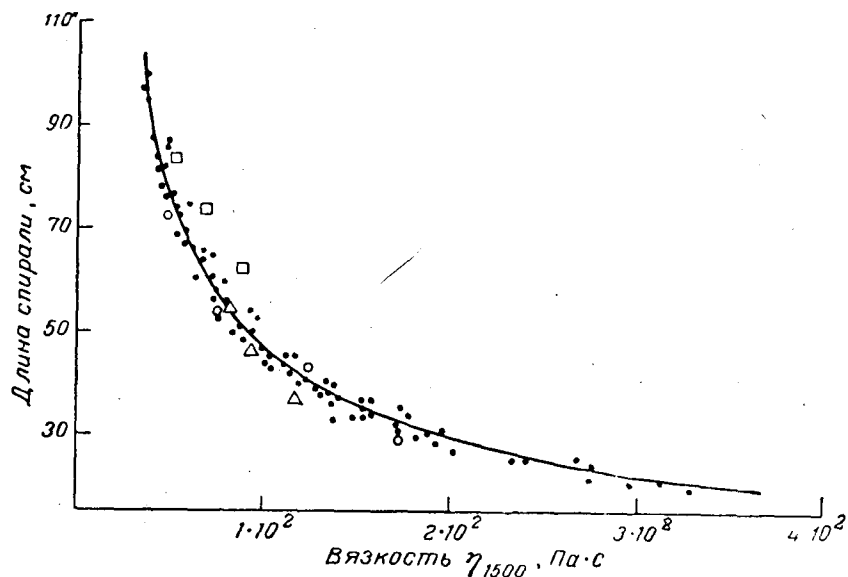


Рис. VII. 18. Зависимость между длиной спирали и вязкостью при скорости сдвига 1500 с^{-1} :

● — полистирол; □ — полиэтилен; ○ — полиметилметакрилат; △ — полипропилен.

при постоянной низкой скорости сдвига, с длиной спирали не дает удовлетворительной корреляции.

В одной из работ²⁴ была получена удовлетворительная корреляция между длиной спирали для большого числа полистиролов и вязкостью при средней скорости сдвига (140 с^{-1}), очевидно, из-за сравнительно большого диаметра спирали в форме. При высоких скоростях сдвига (1500 с^{-1}) было получено хорошее согласование между длиной спирали и вязкостью при этой скорости сдвига³⁰ (рис. VII. 18).

Если зависимость между длиной спирали L и вязкостью η_{1500} представить в логарифмических координатах, то получается прямая линия, соответствующая уравнению

$$L = 2,5 (\eta_{1500})^{-0,70} \quad (\text{VII.4})$$

Подобная корреляция между длиной спирали и вязкостью при высоких скоростях сдвига (2000 с^{-1}) получена и для других полимеров, например полиметилметакрилата³⁵. По мнению Пезина³⁰, хорошая корреляция между длиной спирали и вязкостью при высоких скоростях сдвига объясняется тем, что значения энергии активации вязкого течения полимеров близки к значениям энергии активации при течении по спирали. Так, для энергии активации течения полимеров в форме получены следующие значения³⁰: 16,8—21 кДж/моль для полиэтилена и полипропилена; 33,5—38 кДж/моль для полиметилметакрилата; 21—29,5 кДж/моль для поливинилхлорида и 12,6—25 кДж/моль для полистирола. В то же время для полистирола энергия активации вязкого течения при скорости сдвига 3 с^{-1} , полученная из реологических измерений, находится в пределах 42—84 кДж/моль, а с увеличением скорости сдвига уменьшается, и при скорости сдвига 1500 с^{-1} она составляет 14,3—29,5 кДж/моль, приближаясь к значениям энергии активации при литье спирали.

Поскольку кроме вязких свойств расплава на процесс литья под давлением должны, очевидно, влиять и теплофизические свойства полимеров, определяющие скорость охлаждения расплава в форме, то интересно сопоставить длину спирали с вязкостью расплавов полимеров, имеющих различные теплофизические свойства, например полистирола, полиметилметакрилата, полиэтилена и полипропилена. Как видно из рис. VII. 18, кривая длина спирали — вязкость расплава, полученная для полистирола, по существу, описывает также и поведение полипропилена, полиэтилена и полиметилметакрилата.

Полученные результаты указывают на то, что главным фактором при заполнении формы, очевидно, является текучесть полимера в форме, а хорошая корреляция для разных полимеров — следствие того, что коэффициенты температуропроводности расплавов этих полимеров различаются очень мало³⁹.

ЛИТЕРАТУРА

- Spenser R. S., Gilmore G. D., Mod. Plast., 27, № 4, 143 (1950).
- Beyer C. E., Spenser R. S. Rheology, Theory and Applications. V. III. Ed. F. R. Eirich. Academic Press, New York — London, 1960. 680 p.
- Лапшин В. В., Козлов П. М., Хим. пром., № 4, 18 (1958).
- Seyfarth P., Plaste u. Kautschuk, 9, № 11, 553 (1962).
- Semeyn D. B., SPE Journal, 12, № 5, 15 (1956).
- Ohtsuka S., Yoshikawa S., Hoshi Y., SPE Journal, 22, № 5, 75 (1966).
- Северс Э. Т. Реология полимеров. М., «Химия», 1966. 200 с.
- Campbell G., Griffiths L. L., Plastics Progress 1955. Iliffe. London, 1956. 432 p.
- Ballman R. L., Shusman T., Toog H. L., Mod. Plast., 37, № 1, 105 (1969).
- Лапшин В. В., Синюхина А. А., Королева Н. А., Пласт. массы, № 6, 29 (1961).
- Inoue M., Yamada H., Fukami T., Takagi M., Chem. High Polymers, Tokyo, 20, № 219, 395 (1963).

12. Staub R. B., SPE Technic. Papers, v. 8, 9—3 (1962).
13. Inoue M., Yamada H., Fukami T., Takagi M., Chem. High Polymers, Tokyo, 22, № 237, 17 (1965).
14. Ronzoni I., Materie Plastiche, 26, № 3, 193 (1960).
15. Griffiths L., Mod. Plast., 34, № 12, 111 (1957).
16. Канавец И. Ф., Баталова Л. Г., Пласт. массы, № 10, 27 (1962).
17. Goldenberg N., Onel M., Materiale Plastice., 3, № 6, 302 (1966).
18. Heumann W. E., SPE Technic. Papers, 6, 47 (1960).
19. Maxwell B., Jung A., Mod. Plast., 35, № 3, 174 (1957).
20. Metzger A. P., Hamilton C. W., Rubb. Age, 87, № 4, 635 (1960).
21. Zabusky H. H., Heitmiller P. F., SPE Technic. Papers, 9, 17 (1963).
22. Hechelhammer W., Backofen W., Kunststoffe, 47, № 7, 389 (1957).
23. Keskkula H., Simpson G. M., Dicken F. L., SPE Technic. Papers, 12, XV—2 (1966).
24. Skinner S. J., Taylor W., Trans. Plast. Inst., 28, № 78, 237 (1960).
25. Соголова Т. И., Слонимский Г. Л., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, № 4, 389 (1961).
26. Старение и стабилизация полимеров. Под ред. Неймана М. Б., М., «Наука», 1964. 330 с.
27. Гринблат В. Н., Гладышева Л. А., Лапшин В. В., Пласт. массы, № 11, 1 (1965).
28. Гринблат В. Н., Гладышева Л. А., Лапшин В. В., Пласт. массы, № 8, 35 (1966).
29. Ловецкая А. И., Гринблат В. Н., Лапшин В. В., Пласт. массы, № 12, 34 (1966).
30. Pezzin G., SPE Trans., 3, № 4, 260 (1963).
31. ASTM D1238.
32. ASTM D569.
33. Staub R. B., SPE Technic. Papers, 6, 21 (1960).
34. Martinovich R. J., Bocke P. J., McCord R. A., SPE Technic. Papers, 6, 30 (1960).
35. Gouza J. J., Freygang G. G., SPE Technic. Papers, 7, 15—1 (1961).
36. Deeley C. W., Terenzi J. F., Mod. Plast., 42, № 12, 111 (1965).
37. Weir F. E., SPE Trans., 3, № 1, 32 (1963).
38. Weir F. E., Doyle M. E., Narton D. G., SPE Trans., 3, № 1, 37 (1963).
39. Shoulberg R. H., J. Appl. Polymer Sci., 7, № 5, 1597 (1963).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Соотношение единиц международной системы (СИ)
с единицами других систем

Величина	Единицы измерения		Переводные коэффициенты в единицы СИ
	СИ	другие системы	
Плотность	кг/м ³	г/см ³	10 ³ кг/м ³
Удельный объем	м ³ /кг	см ³ /г	10 ⁻³ м ³ /кг
Сила	Н	кгс	9,80665 Н
Работа	Дж	кгс·м	9,80665 Дж
Давление, напряжение, модуль сдвига	Па	кгс/см ²	98066,5 Па
Напряжение сдвига, модуль высокоэластичности	Па	дин/см ²	0,1 Па
Ударная вязкость	кДж/м ²	кгс·см/см ²	0,980665 кДж/м ²
Прочность на удар	Н·м	кгс·см	0,0980665 Н·м
Вязкость	Па·с	пз	0,1 Па·с
Энергия активации	кДж/моль	ккал/моль	4,1868 кДж/моль
Удельная теплоемкость	кДж/(кг·К)	кал/г·°С	4,1868 кДж/(кг·К)
Энтальпия	кДж/кг	ккал/кг	4,1868 кДж/кг
Теплопроводность	Вт/(м·К)	ккал/ч·м·°С	1,163 Вт/(м·К)